

**L. LANCELLOTTI, E. BOBEICO, P. DELLI VENERI**

Dipartimento Tecnologie Energetiche  
Divisione Fotovoltaico e Smart Network  
Laboratorio Dispositivi innovativi  
Centro Ricerche Portici, Napoli

**N. LISI**

Dipartimento Tecnologie Energetiche  
Divisione Produzione, Conversione e Uso Efficienti dell'Energia  
Laboratorio Ingegneria Processi e sistemi per l'Energia  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

## **SVILUPPO DI CELLE SOLARI SCHOTTKY BASATE SULLA GIUNZIONE GRAFENE/SILICIO**

RT/2016/40/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

L. LANCELLOTTI, E. BOBEICO, P. DELLI VENERI

Dipartimento Tecnologie Energetiche  
Divisione Fotovoltaico e Smart Network  
Laboratorio Dispositivi innovativi  
Centro Ricerche Portici, Napoli

N. LISI

Dipartimento Tecnologie Energetiche  
Divisione Produzione, Conversione e Uso Efficienti dell'Energia  
Laboratorio Ingegneria Processi e sistemi per l'Energia  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

## SVILUPPO DI CELLE SOLARI SCHOTTKY BASATE SULLA GIUNZIONE GRAFENE/SILICIO

RT/2016/40/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina <http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

## SVILUPPO DI CELLE SOLARI SCHOTTKY BASATE SULLA GIUNZIONE GRAFENE/SILICIO

L. Lancellotti, E. Bobeico, P. Delli Veneri, N. Lisi

### Riassunto

La cella solare Schottky, basata sulla giunzione metallo/semiconduttore, ha il vantaggio di presentare costi più contenuti ed una maggiore semplicità di produzione rispetto alla più nota ed utilizzata giunzione p-n, la cui realizzazione richiede lavorazioni ad alta temperatura e implica l'utilizzo di processi complessi. Nelle convenzionali celle solari basate sulle giunzioni Schottky, però, il film continuo di metallo assorbe e/o riflette la maggior parte della radiazione incidente, limitando l'efficienza di conversione dei dispositivi. Un modo per superare questo inconveniente è quello di rimpiazzare il metallo con ossidi trasparenti e conduttivi, come, ad esempio, l'ossido di indio stagno (ITO), che però è poco stabile chimicamente e meccanicamente oltre ad essere molto costoso. L'Indio è inoltre tossico e di reperibilità dubbia in quantità elevate. Il grafene è un materiale bidimensionale formato da atomi di carbonio disposti in una struttura esagonale, e grazie alle sue affascinanti proprietà fisiche, quali la struttura elettronica a gap nulla, l'altissima conducibilità elettrica e termica, le elevate mobilità dei portatori di carica, resistenza meccanica e trasparenza ottica, trova numerose possibili applicazioni nel campo delle celle solari. L'attività sperimentale descritta in questo lavoro è stata focalizzata alla fabbricazione e caratterizzazione, presso i laboratori dell'ENEA, di celle fotovoltaiche di tipo Schottky basate sull'eterogiunzione grafene-silicio. Il grafene viene cresciuto mediante tecnologia CVD (Chemical Vapor Deposition) e poi trasferito sui substrati di silicio opportunamente processati al fine di ottenere le dimensioni e la geometria di cella desiderate. Al fine di aumentare le prestazioni delle celle si procede, poi, ad effettuare un drogaggio molecolare del grafene e a realizzare sul lato frontale del dispositivo un doppio strato antiriflesso. In questo documento vengono descritti i processi di crescita e di drogaggio del materiale; vengono inoltre presentate le caratterizzazioni strutturali ed elettriche del grafene e del dispositivo finito. L'analisi critica dei risultati finora raggiunti (che in termini di efficienza di conversione fotovoltaica si attestano, per il momento, all'8.54%) apre la strada ad ulteriori indagini finalizzate sia al miglioramento delle prestazioni di questo tipo di dispositivo sia ad una maggiore comprensione delle potenzialità del grafene in ambito fotovoltaico.

**Parole chiave:** grafene, cella solare, giunzione Schottky

### Abstract

*Schottky barrier solar cells, based on the rectifying junction which forms between a metal and a semiconductor, offers the advantage of an easier and cheaper fabrication process with respect to other well-established technologies such as the typical p-n junction cell, which requires high-temperature diffusion processes. However in the conventional Schottky junction solar cell the conductive metal layer absorbs and reflects most of the solar radiation and hence limits the energy conversion efficiency. A way to overcome this disadvantage is to replace the metal layer with transparent conductive oxides such as indium-tin oxide (ITO). Conversely ITO has a low chemical and mechanical stability and presents high production costs. Graphene is a new material consisting of a two-dimensional carbon conjugated honeycomb lattice and opens new perspectives in the field of Schottky junction solar cells owing to its fascinating physical properties: near-zero band-gap, high electrical conductivity, ultrahigh mobility, high elasticity and high optical transparency. Our experimental activity has been focused on the fabrication and characterization of graphene/silicon Schottky barrier solar cells. Graphene films were grown by chemical vapor deposition (CVD) and transferred onto pre-patterned n-type crystalline silicon wafers. In order to improve the performances of this type of cells and increase the conversion efficiency we have employed molecular doping for increasing graphene's conductivity and an antireflection treatment on the top of the cell to reduce the reflection of sunlight. In this report the optimal CVD growth and doping conditions are reported; the structural and electrical characterization of graphene and of the final solar cell are presented and discussed. The critical analysis of our graphene/silicon solar cell performance (which, in terms of power conversion efficiency reached 8.54%) paves the way to further exploration aimed at improving the solar cell performances and to a better understanding of graphene's potentiality in the photovoltaic field.*

**Keywords:** Graphene, Schottky junction, antireflection coating, solar cell



## INDICE

Introduzione	7
Fabbricazione del grafene mediante tecnologia CVD	8
Trasferimento del grafene	9
Caratterizzazione del materiale	11
Fabbricazione della cella solare grafene/silicio	12
Drogaggio molecolare del grafene	14
Realizzazione del doppio strato antiriflesso	15
Caratterizzazione delle celle solari e risultati	16
Conclusioni	19
Riferimenti bibliografici	20



## **Sviluppo di celle solari Schottky basate sulla giunzione grafene/silicio**

### Introduzione

Il grafene trova numerosi impieghi in ambito fotovoltaico grazie alle sue eccezionali proprietà elettriche e meccaniche come band-gap quasi nulla [1], alta conducibilità elettrica [2], elevate mobilità elettronica [3], alta flessibilità [4] e trasparenza ottica [5]. Le celle solari Schottky sono basate sulla giunzione rettificante che si forma tra un metallo ed un semiconduttore. Questa tipologia di cella è stata ampiamente studiata già a partire dagli anni '70, principalmente perché il processo di fabbricazione è più semplice e meno costoso rispetto ad altre tecnologie, in particolare a quella relativa alla classica giunzione p-n al silicio [6, 7]. In ogni caso, l'efficienza di conversione di una cella Schottky convenzionale è limitata dal fatto che lo strato metallico, abbastanza spesso da formare un film continuo, assorbe gran parte della radiazione incidente. L'utilizzo del grafene come strato trasparente e conduttivo risulta vantaggioso, rispetto ad altri elettrodi trasparenti come l'ITO, sia da un punto di vista economico sia da un punto di vista di stabilità e flessibilità del materiale [8]. Tongay et al. [9] furono i primi a teorizzare celle solari basate sul grafene "monostrato" in diretto contatto con un semiconduttore; successivamente, la formazione di una barriera Schottky grafene/semiconduttore fu verificata sperimentalmente, aprendo la strada allo studio delle celle solari al grafene [10, 11]. Uno studio approfondito dell'eterogiunzione grafene/silicio (G/Si) è di grande interesse e, data la semplicità della struttura, una comprensione del comportamento e delle potenzialità di tale dispositivo è il banco di prova ideale per lo studio delle applicazioni del grafene nel fotovoltaico. Inoltre, l'analisi dell'interfaccia grafene/semiconduttore e delle proprietà di trasporto può essere estesa ad altre eterostrutture realizzate con geometrie diverse o con altri materiali bidimensionali emergenti.

Il grafene utilizzato per le celle solari Schottky viene principalmente fabbricato per deposizione chimica da fase vapore (chemical vapor deposition, CVD) [12], che consente la crescita su larga area di film altamente conduttivi, successivamente trasferiti sui substrati di interesse.

Diversi trattamenti e processi sono stati proposti in letteratura per l'ottimizzazione di una cella solare basata sulla giunzione Schottky G/Si: particolare attenzione è stata dedicata all'ottimizzazione del numero di strati di grafene [13-15], al drogaggio del materiale [16, 17] e all'introduzione di trattamenti antiriflesso [14, 18, 19]. Nel 2013, un'efficienza di conversione del 14.5% è stata riportata per una cella solare realizzata con grafene mono-strato e silicio con un trattamento antiriflesso in  $\text{TiO}_2$  [18]. La realizzazione di una cella con un ossido nativo all'interfaccia tra silicio e grafene avrebbe consentito di raggiungere un'efficienza del 15.6% [20].

Nel presente lavoro viene descritto il processo di realizzazione di celle solari Schottky G/Si messo a punto in ENEA. I risultati raggiunti, in termini di efficienza e stabilità del dispositivo, sono stati ottenuti grazie allo

sviluppo di passi di processo innovativi compatibili sia con la tecnologia del silicio che con quella del grafene.

#### Fabbricazione del grafene mediante tecnologia CVD

Per la realizzazione di celle solari Schottky grafene/silicio è necessario fabbricare e studiare il grafene di tipo “few layers”, ossia formato da 2-4 strati [13-15], con elevata cristallinità, bassa resistività elettrica ed alta trasmittanza ottica. Tale è il grafene ottenuto mediante processi di tipo CVD, dove la ricerca mira ad ottenere la crescita controllata ed il trasferimento geometricamente controllato su un substrato di utilizzo.

La fabbricazione del grafene per CVD avviene tramite la pirolisi di un gas precursore contenente carbonio (tipicamente metano; vapori di etanolo nel nostro caso) su fogli sottili (25 $\mu$ m) di un metallo catalizzatore, il rame nel nostro caso, in presenza di elevate temperature (circa 1000 °C). Gli atomi di carbonio contenuto nel gas precursore, che si dissocia per l'elevata temperatura a contatto del catalizzatore, vengono adsorbiti dalla superficie per poi aggregarsi a formare il reticolo di grafene. Il processo di crescita è simile a quello utilizzato per ottenere la grafite pirolitica: la differenza principale sta nella presenza del catalizzatore che abbassa la temperatura di dissociazione e la limita alla prima prossimità della superficie metallica, dando luogo ad una grafite talmente sottile da essere composta da pochi strati di grafene. Per le elevate temperature in gioco e per la necessità di evitare contaminazioni, dovute ad elementi diversi dal carbonio, si utilizza come camera del forno un tubo in quarzo nel quale viene fatto fluire del gas inerte (per esempio argon). I parametri sui quali intervenire per ottimizzare le condizioni di crescita del materiale sono: 1) la temperatura; 2) la concentrazione di gas precursore; 3) la concentrazione di gas idrogeno; 4) il tempo di crescita. Tutti questi parametri concorrono a definire lo spessore e la qualità cristallina del materiale ottenuto.

Presso i laboratori dell'ENEA di Casaccia è stata messa a punto un sistema CVD per la crescita di grafene su substrati di rame. In Fig.1 viene mostrato uno schema dell'apparato sperimentale sviluppato, descritto in dettaglio in [21, 22]. La sintesi del grafene utilizzato per le celle solari avviene usando come gas precursore vapori di etanolo, diluiti con argon e idrogeno: l'etanolo contenuto in fase liquida in un termostato a 0 °C viene evaporato facendo gorgogliare nel liquido l'argon ad una pressione di circa 3bar (regolando la pressione ed il flusso dell'argon si può controllare la quantità di etanolo presente nella miscela); la miscela di gas è poi fatta fluire in un tubo di quarzo con un'estremità inserita nella fornace e l'altra collegata ad una pompa da vuoto. I substrati vengono alloggiati su una navicella (in quarzo) per consentire un rapido spostamento dalla zona calda alla zona fredda della fornace a tubo senza l'interruzione del vuoto. Questo sistema consente di arrestare la crescita del grafene, estrarre i campioni dalla camera ed inserire nuovi substrati di crescita senza dover spegnere la fornace, resa così disponibile per altri cicli di crescita. Fuori dalla zona calda infatti i substrati si raffreddano molto rapidamente e possono essere esposti all'atmosfera senza problemi. In Fig. 2 è mostrata una fotografia del sistema.

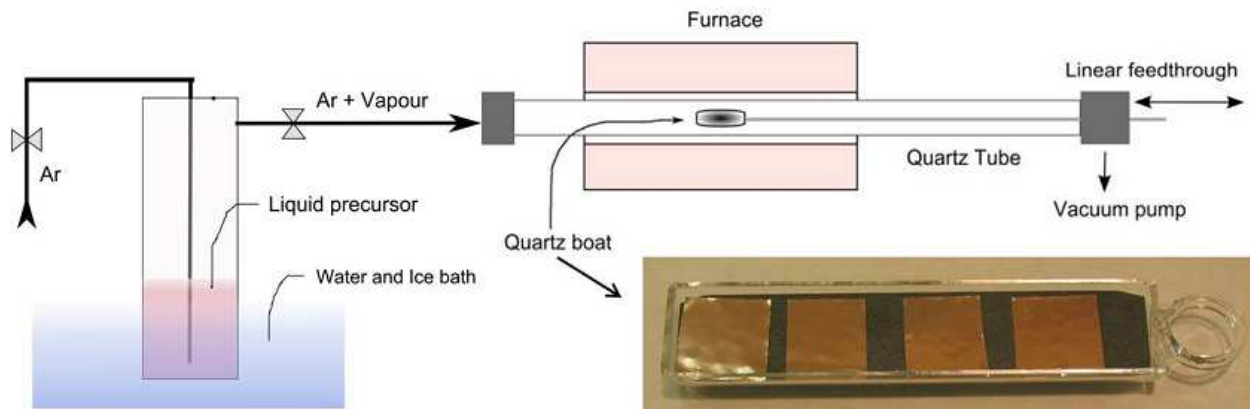


Figura 1: Schema del sistema CVD.

Descrizioni estese e dettagliate riguardo l'influenza dei parametri di processo sulle caratteristiche dei film vengono riportate in [23, 24].

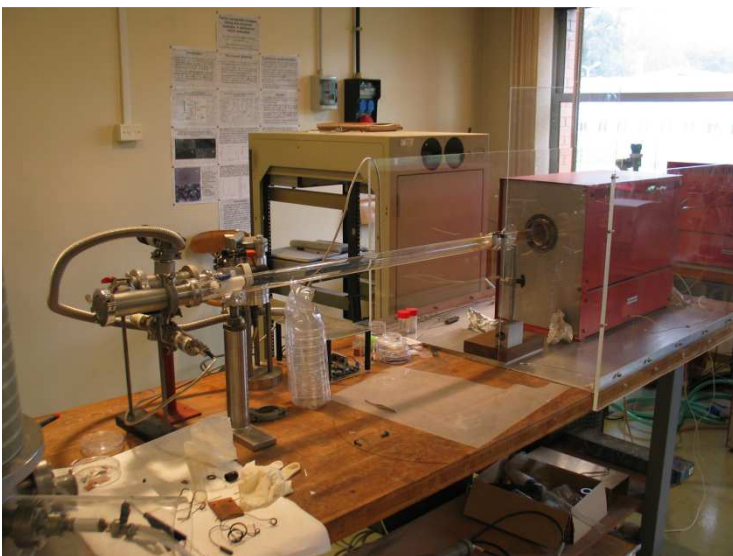


Figura 2: Fotografia del sistema CVD dell' ENEA.

### Trasferimento del grafene

Alla crescita del film segue il trasferimento dal substrato di crescita ad un substrato di supporto idoneo all'utilizzo del materiale. Per liberare il grafene dal substrato di rame occorre rimuovere il metallo con un bagno in soluzione di acido o di un sale corrosivo. Generalmente si lascia galleggiare il rame, con il grafene sulla faccia superiore, in un bagno di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$  al 70%) diluito in acqua ( $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1:3$ ), o in una soluzione di Persolfato di Ammonio (PSA, 30g/l) per circa 2 ore a temperatura ambiente. Con la rimozione del metallo, il grafene perde il sostegno del substrato di crescita e resta nella soluzione come pellicola fluttuante (*free floating*) che deve essere raccolta, utilizzando il substrato di destinazione. In questa

fase il film è molto delicato e può frammentarsi o strapparsi, ma è comunque possibile raccogliere un materiale non alterato. Per ridurre il rischio di danneggiare il materiale, si usa di solito un film sottile in polimero, depositandolo sul grafene prima di effettuare la rimozione del rame; questo permette anche un maggior controllo nel posizionamento del film sul substrato di destinazione. D'altro canto, il polimero va successivamente rimosso a sua volta, esponendolo ad un opportuno solvente. Questa operazione però non garantisce la completa pulizia del grafene dai residui di polimero, i quali possono alterarne le proprietà ed introdurre inquinanti indesiderati.

Nel corso della nostra sperimentazione è stata messa a punto una tecnica di trasferimento innovativa, alternativa sia all'uso del polimero che alla delicata procedura *free floating*, che ci ha consentito di migliorare le prestazioni delle celle solari [25, 19]. Tale tecnica si basa sull'utilizzo del ciclododecano ( $C_{12}H_{24}$ , CD) come film di supporto. Il metodo di trasferimento basato sul CD è più semplice e lascia meno residui rispetto ai metodi convenzionali basati su fotoresist quali, ad esempio, il polimetilmetacrilato (PMMA) [26]. Il CD è un composto idrofobico che sublima in condizioni standard senza lasciare residui; può essere diluito in alcuni solventi a-polari, fonde a  $62.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e viene frequentemente utilizzato dagli archeologi e restauratori come materiale sigillante, protettivo ed idrorepellente temporaneo. Per il trasferimento dei film di grafene, una soluzione al 40% di CD in cicloesano viene deposta mediante la tecnica di *spin coating* sui campioni di grafene/rame. Il rame viene poi rimosso per etching e i film di CD/grafene vengono raccolti con il substrato di interesse. La Fig.3 illustra l'intero procedimento. Un trattamento a  $60\text{-}70\text{ }^{\circ}\text{C}$  dopo il trasferimento del film di CD/grafene consente di accelerare la sublimazione del CD, di minimizzare la possibile formazione di *crack* del grafene e di favorire la formazione di un'interfaccia pulita.

Sono state confrontate le efficienze di conversione (PCE) di celle solari realizzate con la tecnica di trasferimento basata sull'uso del CD con le efficienze di celle solari realizzate con la tecnica di trasferimento *free floating* [21] senza applicare un film protettivo. Nel primo caso si è trovato un incremento della PCE del 53% rispetto al secondo caso.

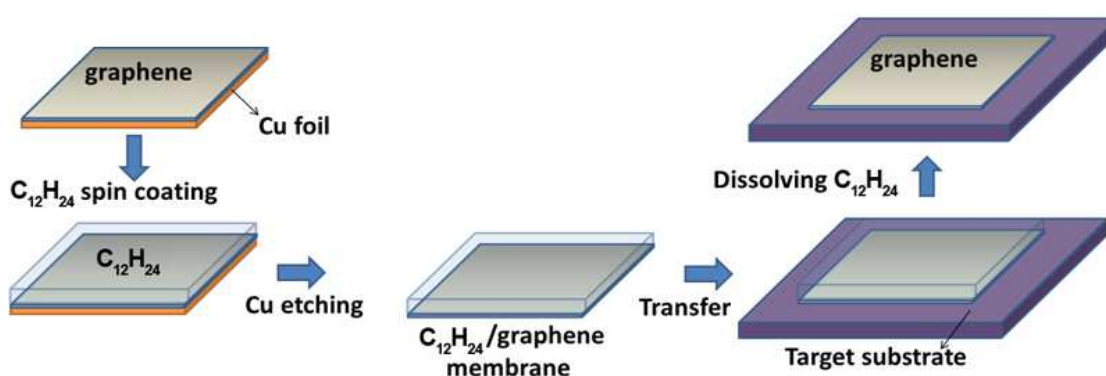


Figura 3: Illustrazione schematica del processo di trasferimento del grafene basato sull'utilizzo del ciclododecano.

## Caratterizzazione del materiale

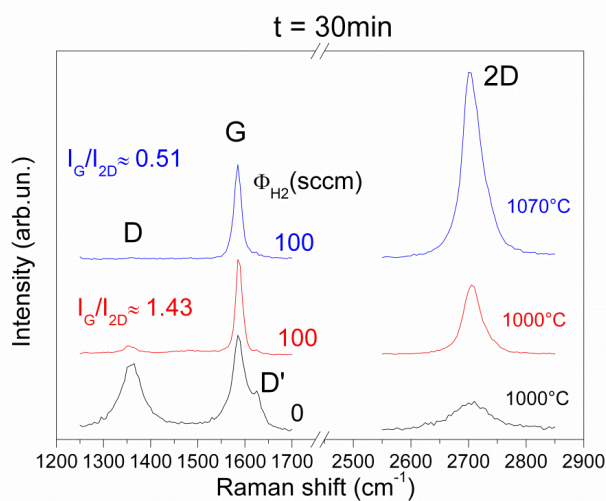
La caratterizzazione dei film di grafene richiede il trasferimento su substrato opportuno: Si/SiO<sub>2</sub> 300 nm per le caratterizzazioni Raman, substrati in quarzo per la misura della resistenza di superficie e della trasmittanza ottica e in silicio per la riflettanza.

**La spettroscopia Raman** è stata realizzata con uno spettrometro Raman della Renishaw usando una sorgente di eccitazione laser a 514.5 nm.

L'acquisizione degli spettri Raman consente di valutare le proprietà strutturali del grafene, di distinguere il grafene dalla grafite e di stabilirne la cristallinità, oltre allo spessore [27, 28].

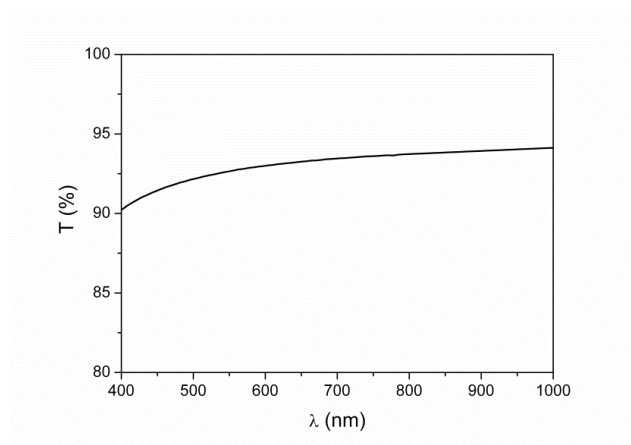
Riassumendo, lo spettro Raman dei materiali grafatici si caratterizza per la presenza di una banda G della grafite a 1580cm<sup>-1</sup>, le bande D e D' del "disordine" rispettivamente a 1360 e 1580cm<sup>-1</sup>, la banda 2D a 2730cm<sup>-1</sup> caratteristica del grafene. Una banda G stretta ed alta con bande D e D' assenti indica materiale grafatico di elevata cristallinità, inoltre una banda 2D maggiore (di un fattore >1.5) della D indica grafene monostrato o *single layer*. Vari tipi di drogaggio e la presenza di difetti specifici possono influenzare lo spettro Raman alterando la posizione dei picchi e la loro larghezza.

In Fig. 4 vengono mostrati spettri Raman ottenuti con il processo CVD al variare di alcuni parametri di processo: la crescita effettuata alla temperatura di 1070°C porta alla realizzazione di un film più sottile e più cristallino (essendo il picco 2D più alto e il picco D più basso rispetto a quelli relativi agli altri campioni). Il film relativo alla curva Raman in blu (100 sccm di flusso di H<sub>2</sub>, temperatura di processo di 1070 °C e durata di 30') è un "few layer" con elevata cristallinità e pochi difetti, esibendo una banda D bassa (basso disordine) ed un rapporto tra le bande G e 2D ( $I_G/I_{2D}$ ) di circa 0.5, valore tipico di un grafene composto, in media, da 2–4 strati ideale per l'applicazione alle celle solari Schottky. I film cresciuti in assenza di idrogeno, mostrano minore cristallinità (picco D più alto e presenza del picco D').



**Figura 4:** Spettri Raman relativi ad un processo di crescita di 30 minuti a 1070°C con 100 sccm di idrogeno (curva blu), a 1000°C con 100 sccm di idrogeno (curva rossa) e a 1000°C senza idrogeno (curva nera).

**La misura di trasmittanza** (Fig.5), effettuata trasferendo il film di grafene su un vetrino in quarzo, viene realizzata con uno spettrometro Lambda 900 della Perkin Elmer.



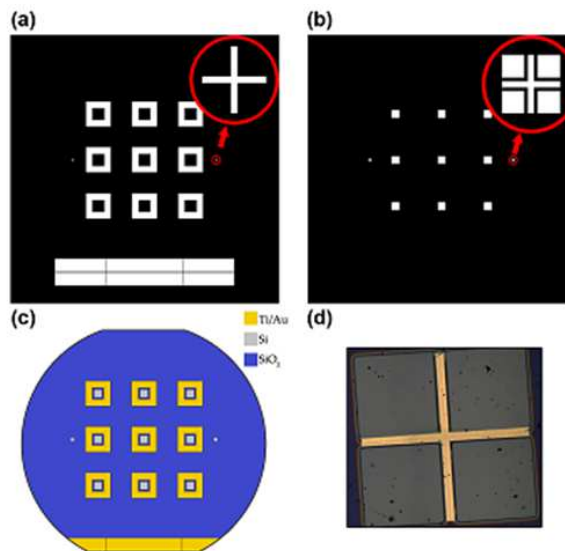
**Figura 5: Spettro di trasmissione del grafene utilizzato per le celle solari.**

I valori di trasmittanza del 90-94% nel range di lunghezze d'onda tra 400 e 1000 nm confermano che il film risulta composto da 2-4 strati, considerando una diminuzione di trasmittanza del 2.3% per ogni strato o *layer* [29].

**La resistenza di superficie** del grafene è stata misurata utilizzando un tester a 4 punte ed applicando la tecnica di Van der Paw.

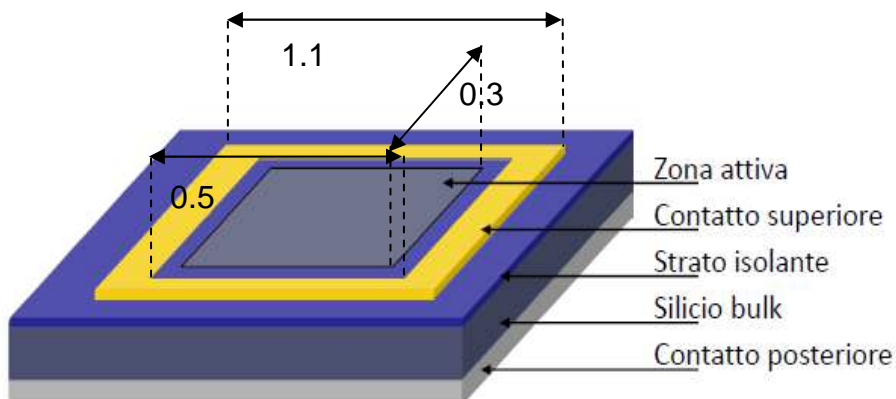
#### Fabbricazione della cella solare grafene/silicio

Per la fabbricazione delle celle solari vengono utilizzati wafer commerciali di silicio cristallino di tipo float-zone, bilappati, con drogaggio di tipo n, orientazione [100], resistività 1-5 ohm cm e con uno strato di 300nm di ossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ) cresciuto termicamente su entrambe le superfici. Inizialmente si elimina da un lato del wafer lo strato di ossido con un bagno di acido fluoridrico (HF al 10%) per 5 minuti; l'altro lato viene protetto mediante deposizione preventiva di un fotoresist. Una volta eliminato l'ossido, si procede con la deposizione per evaporazione da e-beam del contatto posteriore formato da un triplo strato Ti/Pd/Ag. Il fotoresist sul lato frontale viene rimosso con un bagno in acetone e successivamente il wafer subisce un trattamento termico di 20 minuti ad una temperatura di 450 °C in azoto, allo scopo di ridurre la resistenza di contatto tra il triplo strato metallico ed il silicio. La geometria sul lato frontale del wafer viene realizzata mediante fotolitografia con la tecnica del lift off utilizzando due maschere fotolitografiche disegnate e realizzate presso i nostri laboratori (Fig. 6).



**Figura 6:** (a) e (b) Maschere utilizzate per la fotolitografia e (c) aspetto del wafer dopo i processi effettuati. La prima maschera (a) è necessaria alla realizzazione delle cornici metalliche che faranno da contatto superiore; l'allineamento con il wafer si effettua con la griglia nella parte inferiore. La seconda maschera (b) è necessaria alla realizzazione dell'area attiva; viene allineata alla prima utilizzando le croci di allineamento sui lati; in (d) micrografia delle croci di allineamento a processo effettuato.

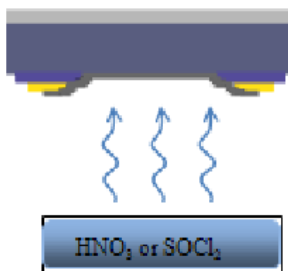
La finestra quadrata centrale misura  $0.09 \text{ cm}^2$  (Fig. 6(c)) e rappresenta l'area attiva in cui si forma la giunzione Schottky tra il silicio ed il grafene; quest'ultimo viene trasferito in modo da ricoprire parzialmente anche il contattato elettrico frontale depositato tramite evaporazione da e-beam di un doppio strato Au/Ti (corrispondente alla cornice di colore giallo in Fig.6(c)). La struttura della cella è schematizzata in Fig. 7.



**Figura 7:** Schema della cella solare Schottky basata sulla giunzione grafene/silicio.

## Drogaggio molecolare del grafene

Il drogaggio molecolare del grafene avviene esponendo il lato frontale della cella a vapori di acido nitrico,  $\text{HNO}_3$ , (provenienti da una soluzione al 70% diluita con un rapporto pari a 1:3 in acqua deionizzata) [30] o di cloruro di tionile,  $\text{SOCl}_2$ , a temperatura ambiente per 3 minuti (Fig. 8). I dispositivi, prima del processo di drogaggio, subiscono un trattamento termico a  $200^\circ\text{C}$  per 20 minuti in modo da favorire il desorbimento dei residui del transfer e la rimozione dell'acqua intrappolata all'interfaccia tra il grafene ed il silicio.



**Figura 8:** Diagramma schematico del drogaggio del grafene in una cella solare G/Si mediante vapori di acido nitrico o di cloruro di tionile.

La Fig. 9 mostra uno spettro Raman di un film di grafene prima del trattamento con acido nitrico (“*pristine graphene*”, indicato come PG) e dopo tale trattamento (“*doped graphene*”, indicato come DG). Le caratteristiche bande D, G e 2D sono chiaramente visibili. Dal confronto dei due spettri mostrato in figura il PG mostra una banda D a  $1352\text{ cm}^{-1}$ . Le bande G e 2D sono posizionate rispettivamente a  $1582\text{ cm}^{-1}$  e  $2706\text{ cm}^{-1}$ , e il rapporto tra le intensità,  $I_G/I_{2D} \sim 0.5$  conferma la presenza di una struttura di tipo “few layers” [31]. Nel caso del DG si osserva uno spostamento verso il blu ( $\sim 9\text{ cm}^{-1}$ ) relativo alla banda G, attribuito, in letteratura, alla fluttuazione dovuta al doping di tipo p del grafene [32]. Inoltre, nello spettro relativo al DG, si osserva un lieve *blue-shift* del picco ( $2709\text{ cm}^{-1}$  rispetto a  $2706\text{ cm}^{-1}$  del PG), in accordo con quanto rilevato da altri gruppi e riportato in letteratura [33].

La misura di resistenza di superficie, mostra una variazione da  $500$  a  $200\ \Omega/\text{sq}$  dopo il processo di drogaggio.

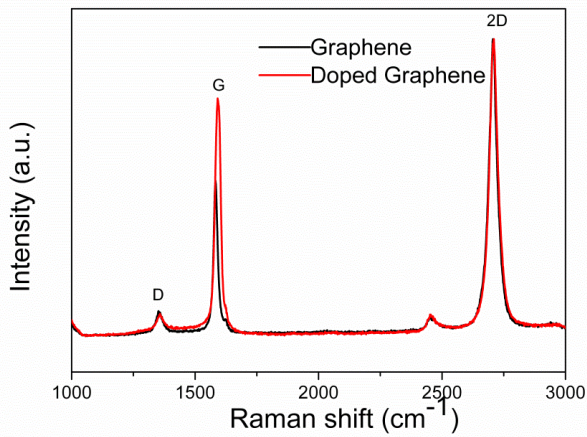


Figura 9: Confronto tra gli spettri Raman di un film di grafene prima e dopo il drogaggio mediante acido nitrico.

### Realizzazione del doppio strato antiriflesso

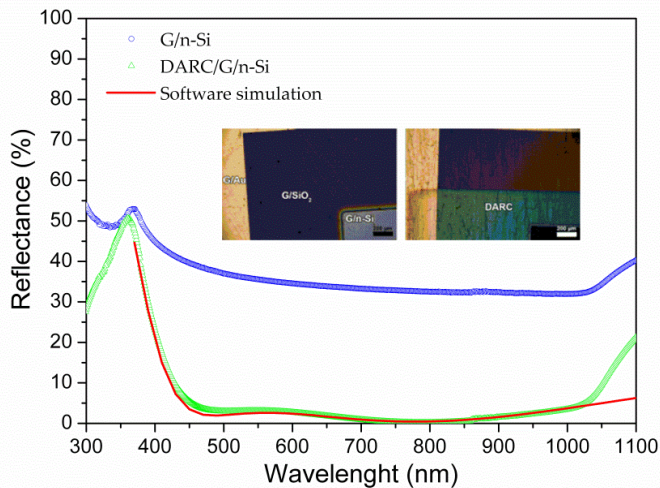
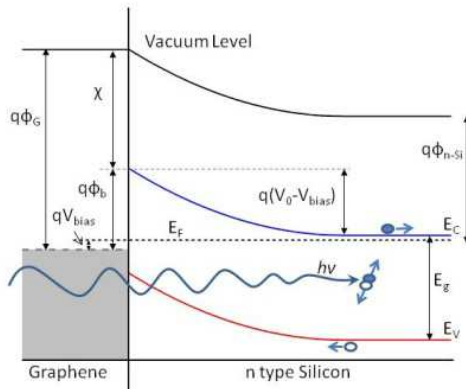


Figura 10: Spettri di riflettanza di una struttura G/n-Si prima (cerchi blu) e dopo (triangoli verdi) la realizzazione del DARC e simulazione con il software Essential Macleod (linea continua). Inset: Immagini al microscopio di una porzione della parte frontale del dispositivo finito prima (immagine a sinistra) e dopo (immagine a destra) la deposizione del DARC.

L'ultimo passo di fabbricazione del dispositivo è la deposizione, sulla parte frontale della cella, di un doppio strato antiriflesso (double antireflection coating, DARC) realizzato mediante l'evaporazione termica di 59.5 nm di ZnS e 104.7 nm di MgF<sub>2</sub>. L'ottimizzazione dello spessore di ogni strato è stata effettuata mediante il software Essential Macleod. Dopo la deposizione del doppio strato antiriflesso la cella viene sottoposta ad un nuovo processo di drogaggio del grafene. L'effetto antiriflesso del coating MgF<sub>2</sub>/ZnS è evidenziato dall'analisi e dal confronto tra gli spettri di riflettanza effettiva di strutture G/n-Si e strutture DARC/G/n-Si (Fig. 10). Nel caso di strutture DARC/G/n-Si la riflettanza effettiva misurata nel visibile è circa il 3%. Il grosso vantaggio, apportato dalla struttura antiriflesso formata da un doppio strato rispetto al singolo strato

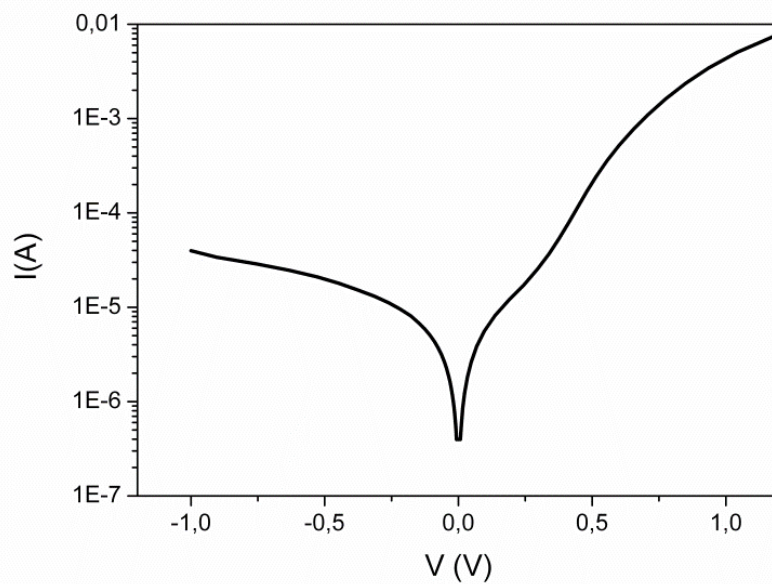
[18] è che, nel primo caso, è possibile raggiungere due minimi nello spettro di riflettanza e ciò porta ad una minore riflettanza pesata sullo spettro. La Fig. 10 mostra anche il perfetto accordo tra spettro di riflettanza sperimentale e quello simulato per lunghezze d'onda inferiori a 1000 nm; la discrepanza trovata a lunghezze d'onda maggiori è dovuta al fatto che il software di simulazione considera il silicio come substrato semi-infinito. In Fig. 10 vengono mostrate immagini al microscopio ottico della parte frontale del dispositivo prima e dopo la realizzazione del DARC.

### Caratterizzazione delle celle solari e risultati



**Figura 11: Diagramma delle bande di energia della giunzione G/n-Si in polarizzazione diretta e sotto illuminazione.**

Come mostra il diagramma delle bande di energia in Fig. 11, all'interfaccia tra il grafene drogato con acido nitrico ed il silicio con drogaggio n si forma una giunzione di tipo Schottky, con una tensione di *built-in*  $V_0$  ed una regione di carica spaziale nel silicio in prossimità dell'interfaccia G/n-Si. Questo sta ad indicare che il grafene agisce sia come elettrodo trasparente e conduttivo che consente alla luce di arrivare al silicio e dar luogo alla fotogenerazione di carica sia come strato attivo per la separazione elettrone/lacuna ed il trasporto di lacune. Le proprietà rettificanti dei dispositivi elettrici basati sulla giunzione G/n-Si vengono verificate inizialmente attraverso l'acquisizione delle caratteristiche corrente/tensione in condizioni di buio (IV dark). Una tipica caratteristica corrente/tensione in scala semilogaritmica di una cella Schottky G/Si in condizioni di buio è mostrata in Fig. 12: in tale grafico, è chiaramente visibile il carattere rettificante della giunzione.



**Figura 12:** Caratteristica corrente/tensione in condizioni di buio di una cella solare basata sulla giunzione Schottky grafene-silicio.

I dispositivi realizzati vengono caratterizzati mediante l'acquisizione delle curve Corrente-Tensione,  $J(V)$ , in condizioni di illuminazione e le curve di efficienza quantica esterna, EQE. Per le caratterizzazioni  $J(V)$  sotto luce viene utilizzato un simulatore solare WACOM con una lampada a 1000W allo Xenon ed una lampada alogena a 400W e la misura viene effettuata in condizioni standard (25 °C, AM1.5G, 1000W/m<sup>2</sup>). L'acquisizione delle EQE avviene mediante un apparato sperimentale della Bentham. In Fig. 13 viene mostrato l'effetto sulla EQE e sulla  $J(V)$  in presenza di illuminazione (*inset*) del doping con acido nitrico e del *coating* antiriflesso.

Subito dopo il trasferimento del grafene la cella "*pristine*" (prima del processo di drogaggio e prima della deposizione dell'antiriflesso) mostra una tensione di circuito aperto piuttosto bassa ( $V_{oc} < 0.3$  V) e la caratteristica  $J(V)$  è quasi completamente dominata dalla resistenza serie ( $R_s$ ). Il doping molecolare indotto dall'esposizione ai vapori di HNO<sub>3</sub> della cella ne migliora notevolmente le prestazioni. La  $V_{oc}$  cresce da 285 mV a 442 mV, mentre il *fill factor* (FF) aumenta dal 31.3% al 38.6%. Il risultato è un incremento dell'efficienza di conversione dall' 1.99% della cella *pristine* al 4.02% del dispositivo con grafene drogato. L'influenza del doping sulla densità di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ) è trascurabile, in accordo con quanto presente in letteratura [17, 18].

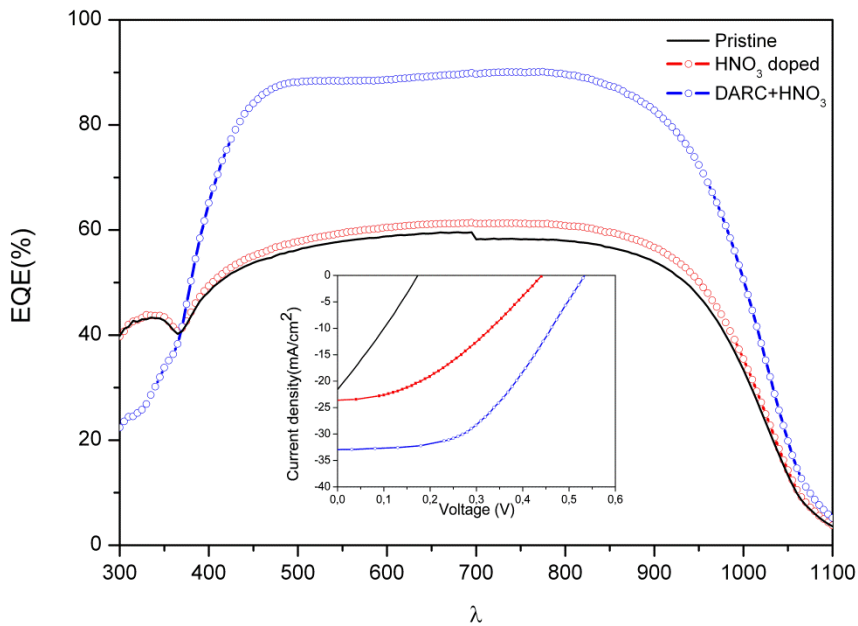


Figura 13: EQE della cella G/n-Si di tipo “*pristine*” (linea continua), dopo il drogaggio del grafene (cerchi rossi) e dopo la deposizione del DARC con successiva esposizione all’HNO<sub>3</sub> (cerchi blu). Inset: caratteristiche corrente-tensione sotto illuminazione della cella G/n-Si di tipo “*pristine*” (linea continua), dopo il drogaggio del grafene (cerchi rossi) e dopo la deposizione del DARC con successiva esposizione all’HNO<sub>3</sub> (cerchi blu).

Tabella 1: Parametri fotovoltaici calcolati dalle curve riportate nell’inset di Fig.13.

Process step	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF(%)	EFF(%)
Pristine	22.32	285	31.34	1.99
HNO <sub>3</sub> doping	23.61	442	38.60	4.02
DARC+ HNO <sub>3</sub>	32.95	534	48.56	8.54

I valori dei parametri fotovoltaici ottenuti per la cella solare G/n-Si *pristine* e dopo il processo di drogaggio, sono compatibili con i parametri teorici [13, 14] e sperimentali [14, 15, 17] riportati per le celle solari *few-layer* G/n-Si. Gli incrementi dei valori dei parametri fotovoltaici dovuti all’esposizione ai vapori di HNO<sub>3</sub> possono essere attribuiti a tre fattori principali, di seguito elencati. i) L’aumento della workfunction del grafene dovuto al drogaggio p-type [34]. Questo aumento di workfunction ha come conseguenza un miglioramento della caratteristica J(V) di una cella G/n-Si poiché porta ad un incremento della barriera Schottky (SBH) tra il grafene ed il silicio. Una barriera Schottky più alta implica una tensione di *built-in* maggiore [35], che a sua volta si riflette in una maggiore V<sub>oc</sub>. ii) Il doping causa una diminuzione della resistenza superficiale del grafene. Le misure effettuate con il tester a quattro punte confermano questo

effetto poiché la resistenza superficiale del film cambia da 500 a 200  $\Omega/\text{sq}$  dopo il processo di doping. La diminuzione della resistenza superficiale del grafene porta ad una diminuzione della  $R_s$  della cella e ad un aumento concomitante del suo FF. iii) Un trattamento ossidante come l'esposizione a vapori di  $\text{HNO}_3$  migliora la giunzione Schottky poiché satura i difetti all'interfaccia grafene/silicio. Questo effetto contribuisce alla riduzione della  $R_s$  della cella aumentandone ulteriormente il FF [17]. La deposizione del DARC e un'esposizione ulteriore all' $\text{HNO}_3$  migliorano notevolmente le caratteristiche fotovoltaiche delle celle. La  $J_{sc}$  cresce in maniera significativa da 23.6 a 33  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (un incremento superiore al 40%), ma migliorano anche la  $V_{oc}$  ed il FF, raggiungendo valori di 534 mV e 48.56%, rispettivamente. L'efficienza finale della cella è pari all' 8.54%, con un incremento di circa un fattore 4 rispetto al dispositivo *pristine*. La deposizione del DARC e l'ulteriore esposizione all'acido nitrico portano anche ad un incremento della  $V_{oc}$  e del FF: ciò indica che il DARC non blocca i vapori di  $\text{HNO}_3$  ma è completamente permeabile ad essi, consentendo un post-trattamento delle celle. L'acquisizione della EQE prima e dopo la deposizione del DARC consente di apprezzare l'effetto di tale deposizione sul funzionamento della cella (Fig. 13). La cella *pristine* G/n-Si raggiunge una EQE pari al 60% nel range 400-850 nm: ciò indica la presenza di una significativa foto generazione elettrone-lacuna combinata con un'efficiente separazione di carica e raccolta agli elettrodi. Grazie all' aumento dell' assorbimento di luce da parte del silicio, la cella con il DARC ha una EQE del 90% superando, specie alle alte lunghezze d'onda, i valori ottenuti in letteratura per le celle con un singolo strato antiriflesso [18] (Shi et al., 2013). La EQE mostrata in Fig. 13 è, al momento, la migliore EQE mai riportata per questa tipologia di cella solare. Sulle celle realizzate è stato anche valutato l'effetto dell'invecchiamento dovuto alla conservazione in atmosfera ambiente dei dispositivi. La caratterizzazione dei dispositivi dopo tre settimane ha mostrato un peggioramento della  $V_{oc}$  e del FF. Tale effetto è dovuto all'instabilità del doping ottenuto mediante esposizione ai vapori di acido: tale doping risulta, infatti, volatile e tende a svanire nel tempo causando un abbassamento della barriera Schottky e una conseguente diminuzione della  $V_{oc}$  [17, 18]. La corrente di corto circuito  $J_{sc}$  e la EQE restano, invece, inalterate dall'invecchiamento, a dimostrazione del fatto che il DARC è stabile nel tempo. Un recupero completo dell'efficienza si ottiene ripetendo l'esposizione all'  $\text{HNO}_3$ , grazie alla permeabilità del DARC ai vapori e al fatto che l'esposizione all'acido e l'invecchiamento non ne alterano le proprietà antiriflesso.

## Conclusioni

Il nostro lavoro ha finora mostrato la compatibilità di tutti i diversi passi di processo messi a punto per la realizzazione di una cella solare basata sulla giunzione G/Si. In particolare il trattamento antiriflesso utilizzato, risulta compatibile con il procedimento innovativo di trasferimento del grafene basato sull'utilizzo del CD, con la giunzione Schottky formata tra il film di grafene ed il silicio e con il processo di doping del grafene. Per utilizzare al meglio gli step di processo innovativi sviluppati, l'intero procedimento di

fabbricazione dovrà essere ottimizzato al fine di ottenere un miglioramento del FF attraverso la riduzione degli effetti di resistenza ed il miglioramento degli altri parametri elettrici.

Riferimenti bibliografici:

- [1] A. H. Castro Neto, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
- [2] Xu. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colomba, R.S. Ruoff, *Nano Lett.* 9, 4359 (2009).
- [3] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Solid State Commun.* 146, 351 (2008).
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* 321, 385 (2008).
- [5] S. De, J.N. Coleman, *ACS Nano* 4, 2713 (2010).
- [6] W.G. Townsend, *IEE Journal on Solid-State and Electron Devices*, 2, S31 (1978).
- [7] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of semiconductor device*, third ed. Murray Hill, New Jersey (2007).
- [8] K. Ruan, K. Ding, Y. Wang, S. Diao, Z. Shao, X. Zhang, J. Jie, *J. Mater. Chem. A* 3, 14370 (2015).
- [9] S. Tongay, T. Schumann, A.F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* 95, 1 (2009).
- [10] C. Chen, M. Aykol, C. Chang, A.F.J. Levi, S.B. Cronin, *Nano Lett.* 11, 1863 (2011).
- [11] Xu. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li, D. Wu, *Adv. Mater.* 22, 2743 (2010).
- [12] Y. Ye, L. Dai, *J. Mater. Chem.* 24224 (2012).
- [13] L. Lancellotti, T. Polichetti, F. Ricciardella, O. Tari, S. Gnanapragasam, S. Daliento, G. Di Francia, *Thin Solid Films* 522, 390 (2012).
- [14] Y. Lin, X. Li, D. Xie, T. Feng, Y. Chen, R. Song, H. Tian, T. Ren, M. Zhong, K. Wang, H. Zhu, *Energy Environ. Sci.* 6, 108 (2013).
- [15] Y.F. Li, W. Yang, Z.Q. Tu, Z.C. Liu, F. Yang, L.Q. Zhang, R. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.* 104, 043903 (2014).

- [16] X. Miao, S. Tongay, M.K. Petterson, K. Berke, A.G. Rinzler, B.R. Appleton, A.F. Hebard, *Nano Lett.* 12, 2745 (2012).
- [17] T. Cui, R. Lv, Z.H. Huang, S. Chen, Z. Zhang, X. Gan, Y. Jia, X. Li, K. Wang, D. Wu, F. Kang, J. *Mater. Chem. A* 1, 5736 (2013).
- [18] E. Shi, H. Li, L. Yang, L. Zhang, Z. Li, P. Li, Y. Shang, S. Wu, X. Li, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Y. Fang, A. Cao, *Nano Lett.* 13, 1776 (2013).
- [19] L. Lancellotti, E. Bobeico, A. Capasso, E. Lago, P. Delli Veneri, E. Leoni, F. Buonocore, N. Lisi, *Solar Energy* 127, 198 (2016).
- [20] Y. Song, X. Li, C. Mackin, X. Zhang, W. Fang, T. Palacios, H. Zhu, J. Kong, *Nano Lett.* 15, 2104 (2015).
- [21] G. Faggio, A. Capasso, G. Messina, S. Santangelo, T. Dikonimos, S. Gagliardi, R. Giorgi, V. Morandi, L. Ortolani, N. Lisi, *J. Phys. Chem. C* 117, 21569 (2013).
- [22] N. Lisi, F. Buonocore, T. Dikonimos, E. Leoni, G. Faggio, G. Messina, V. Morandi, L. Ortolani, A. Capasso, *Thin Solid Films* 571, 139 (2014).
- [23] S. Santangelo, G. Messina, A. Malara, N. Lisi, T. Dikonimos, A. Capasso, L. Ortolani, V. Morandi, G. Faggio, *Diam. Relat. Mater.* 41, 73 (2014).
- [24] A. Capasso, T. Dikonimos, A. Tamburrano, G. De Bellis, M.S. Sarto, G. Faggio, G. Messina, N. Lisi, *Beilstein J. of Nanotech.* 6, 1, 2028 (2015).
- [25] A. Capasso, M. De Francesco, E. Leoni, T. Dikonimos, F. Buonocore, L. Lancellotti, E. Bobeico, M.S. Sarto, A. Tamburrano, G. De Bellis, N. Lisi, *Appl. Phys. Lett.* 105, 113101 (2014).
- [26] Y.C. Lin, C.C. Lu, C.H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, P.W. Chiu, *Nano Lett.* 12, 414 (2012).
- [27] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 (2006).
- [28] L.M. Malard, M.S. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Reports* 473, 51 (2009).
- [29] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science* 320, 1308 (2008).

- [30] L. Lancellotti, E. Bobeico, A. Capasso, M. Della Noce, T. Dikonimos, N. Lisi, P. Delli Veneri, Photonics Technologies, Fotonica AEIT Italian Conference on, IEEE, (2014).
- [31] A. Das, B. Chakraborty, A.K. Sood, Bull. Mater. Sci., 31, 579 (2008).
- [32] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Phys. Rev. Lett., 97, 187401 (2006).
- [33] S. Das, P. Sudhagar, E. Ito, D. Lee, S. Nagarajan, S.Y. Lee, Y.S. Kang, W. Choi, J. Mater. Chem., 22, 20490 (2012).
- [34] T. Feng, D. Xie, Y. Lin, H. Zhao, Y. Chen, H. Tian, H. Zhu, Nanoscale, 4, 6, 2130 (2012).
- [35] T. Cui, R. Lv, Z.H. Huang, H. Zhu, Y. Jia, S. Chen, K. Wang, D. Wu, F. Kang, Nanoscale Res. Lett. 7, 453 (2012).

ENEA  
Servizio Promozione e Comunicazione  
[www.enea.it](http://www.enea.it)

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati  
dicembre 2016