

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



SCUOLA POLITECNICA DELLE SCIENZE DI BASE

Corso di processi chimici per il trattamento di acque contaminate

CELLE SOLARI SCHOTTKY BASATE SULLA GIUNZIONE  
GRAFENE/SILICIO

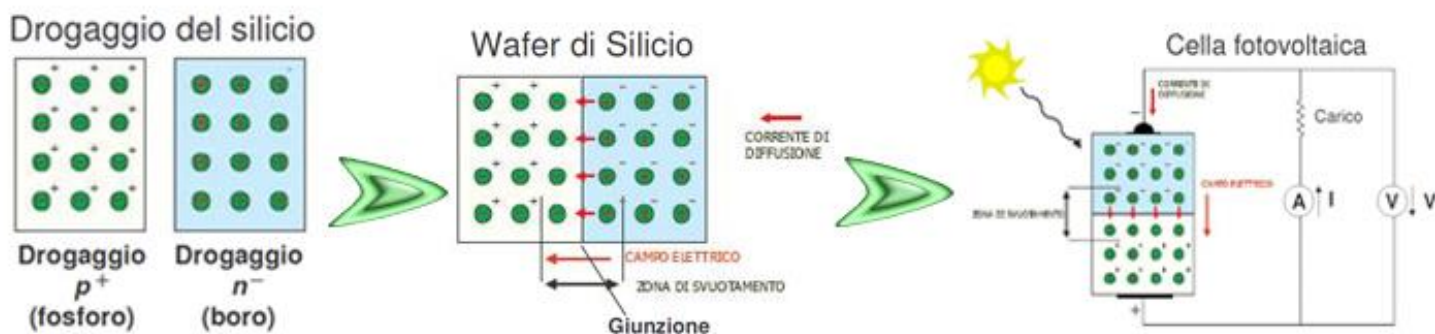
Allieva  
Laura Pennacchio  
M55/574

# CELLA FOTOVOLTAICA

Dispositivo capace di assorbire una radiazione luminosa e in grado di convertire l'energia della luce in energia elettrica sotto forma di corrente e voltaggio. (effetto fotovoltaico)

La caratteristica cruciale necessaria per l'effetto fotovoltaico è la presenza di un qualche tipo di campo elettrico interno. Infatti, la fotogenerazione avviene nella regione di giunzione, dove i portatori di carica possono essere trasportati dal campo elettrico  $E^{\rightarrow}$  stesso verso i contatti esterni.

Se si chiude il dispositivo su un carico esterno è possibile osservare un passaggio di corrente e quindi erogazione di potenza.



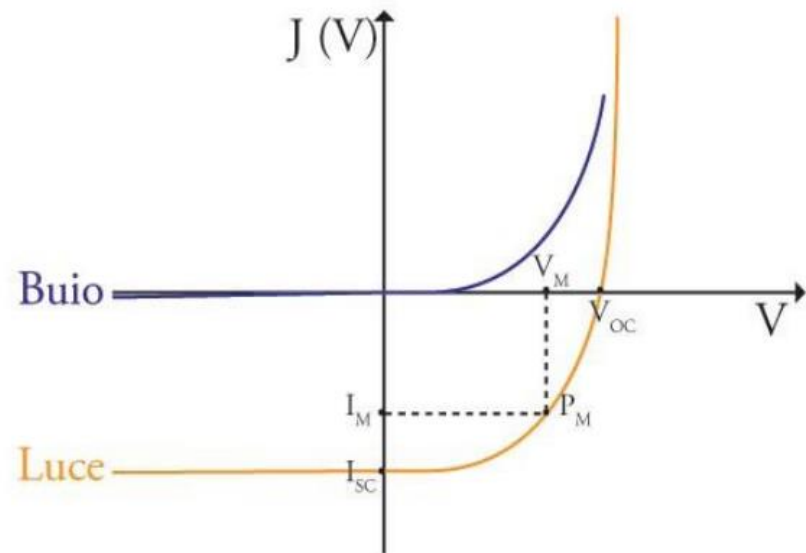
## CELLA FOTOVOLTAICA

L'equazione che lega la corrente che passa nella giunzione alla tensione è data da:

$$J(V) = -qG_{est}(L_n + L_p + W) + J_0(e^{\frac{qV}{KT}} - 1)$$

Riportandola in grafico, in condizione di buio e di luce, è possibile osservare la potenza massima erogabile,  $P_m = V_m * J_m$

Sperimentalmente tale valore si ricava costruendo tutti i rettangoli dati dai prodotti  $V * J$  e prendendo quello con area maggiore



## CELLA FOTOVOLTAICA

I parametri utilizzati per caratterizzare una cella solare sono:

❖ fattore di riempimento o fill factor

$$ff = \frac{V_M J_M}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{P_M}{V_{oc} J_{sc}}$$

❖ efficienza della cella solare

$$\eta = \frac{P_M}{P_{inc}} = ff * \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{inc}}$$

# BARRIERA SCHOTTKY

Quando un metallo e un semiconduttore, scelti opportunamente per avere  $\phi_m > \phi_s$ , vengono messi a contatto si ha un passaggio di elettroni dal semiconduttore al metallo, questo flusso genera una barriera di potenziale all'interfaccia, detta Schottky,  $\phi_B = \phi_m - \chi$

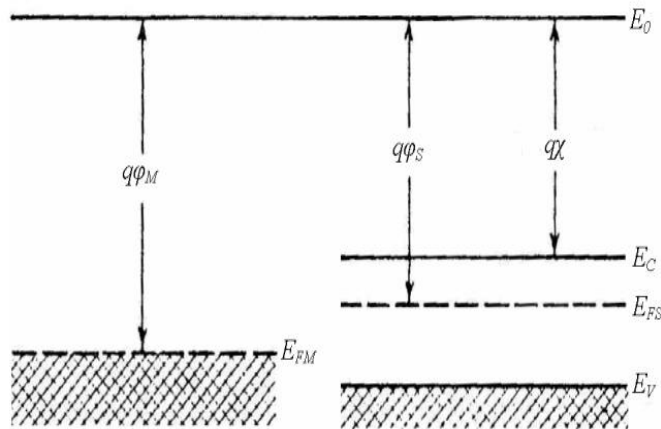
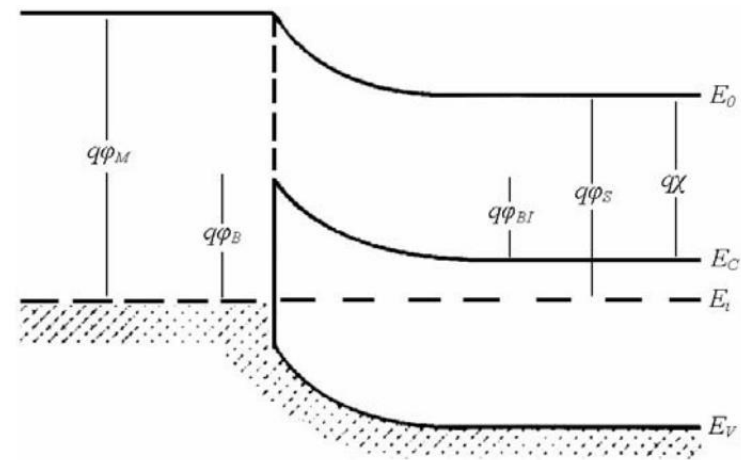


Diagramma a bande di un metallo e di un semiconduttore di tipo n, isolati

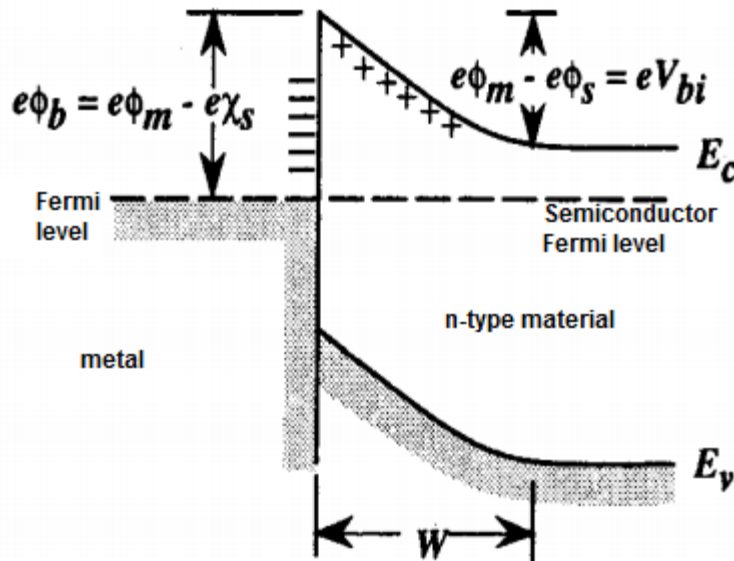


Bande energetiche all'equilibrio

## BARRIERA SCHOTTKY

La zona in cui si forma la barriera Schottky è detta zona di svuotamento,  $W$ , ed è carica positivamente.

Si impedisce così un ulteriore flusso di elettroni dal semiconduttore al metallo. Conseguentemente si genera un campo elettrico interno, condizione necessaria affinché all'interno della cella solare si generi l'effetto fotovoltaico.



## VANTAGGIO

Si riduce la ricombinazione buca- elettrone

## CELLA SOLARE SCHOTTKY

È un tipo di cella solare che sfrutta la barriera Schottky, che si forma all'interfaccia metallo- semiconduttore.

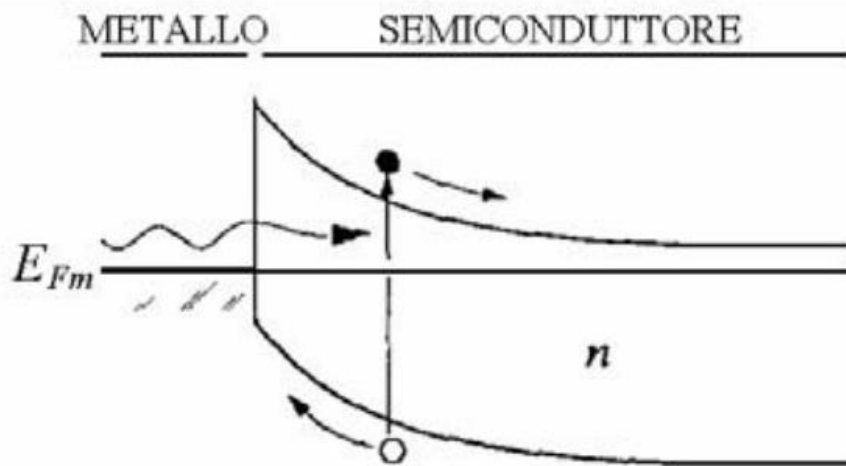
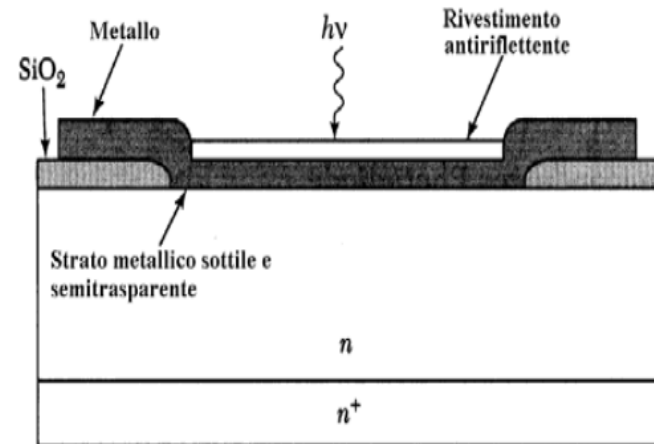


Diagramma a bande di energia che mostra la generazione di coppie elettrone-lacuna in una cella solare a barriera Schottky.



Struttura di una cella solare con giunzione schottky

# CELLA SOLARE SCHOTTKY

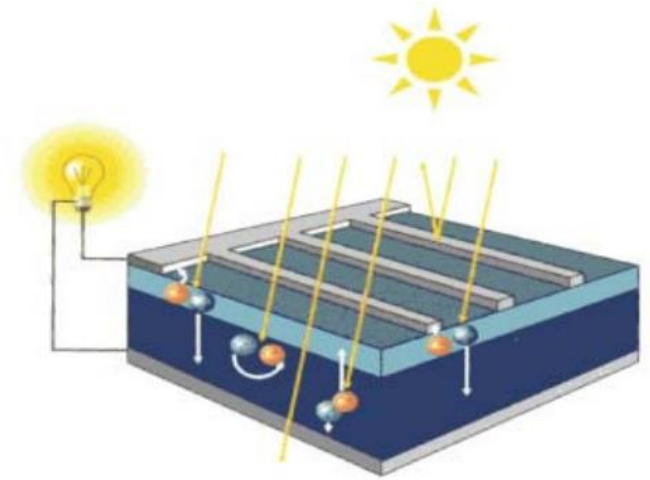
## VANTAGGI

- ❖ Processo tecnologico a bassa temperatura
- ❖ struttura adattabile a celle policristalline e a film sottile
- ❖ costi contenuti

## SVANTAGGI

- ❖ elevata corrente di buio
- ❖ assorbimento della radiazione solare incidente da parte del metallo

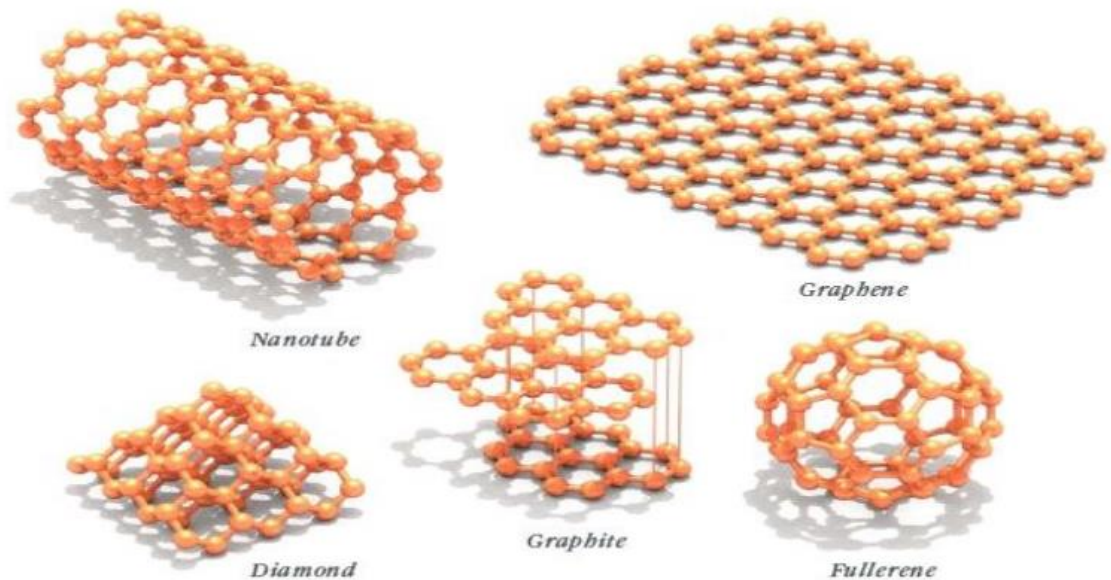
Per ridurre questa corrente di buio si usa un'opportuna forma della griglia che deve rappresentare un compromesso tra la resistenza in serie e l'area persa per l'esposizione alla luce. Per minimizzare la riflessione della luce incidente viene inoltre utilizzato un rivestimento antiriflettente



## IL GRAFENE

Il grafene è uno strato monoatomico di atomi di carbonio organizzati secondo una struttura cristallina a celle esagonali. Tale struttura di base ha conformazione planare e pertanto lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale.

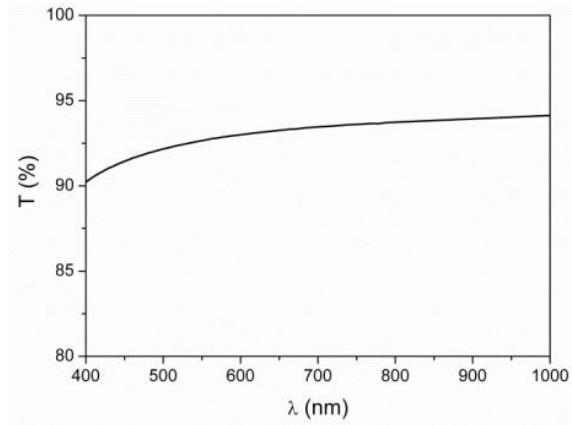
Il grafene, può essere considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli altri materiali grafatici noti come il fullerene, i nanotubi di carbonio, la grafite e il diamante.



# IL GRAFENE

## PROPRIETÀ ELETTRICHE E MECCANICHE

❖ elevata trasparenza ottica, con valori di trasmittanza  $> 90\%$



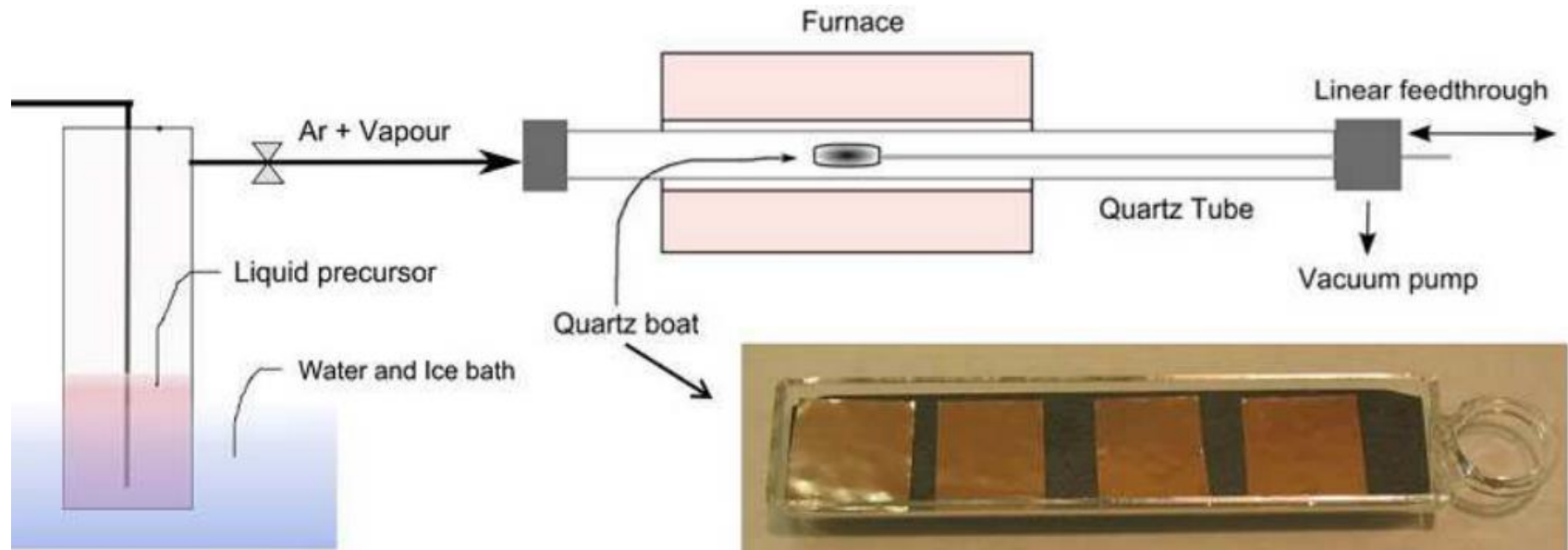
- ❖ band gap che varia tra 0 e 0.25 eV
- ❖ elevata flessibilità, può essere esteso fino al 20% della lunghezza iniziale
- ❖ durezza superiore a quella del diamante
- ❖ elevata mobilità elettronica, sono stati osservati valori compresi nel range  $[3,15] \cdot 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
- ❖ elevata conducibilità elettrica

## TECNOLOGIA CVD

Il grafene per le celle solari schottky viene fabbricato per deposizione chimica da fase vapore (CVD), che avviene per pirolisi di un gas precursore a contatto con un metallo catalizzatore, il carbonio dissociato si aggrega per formare il reticolo di grafene.

Si utilizza come camera del forno un tubo in quarzo, per le elevate temperature in gioco e per la necessità di evitare contaminazioni.

### SCHEMA DEL SISTEMA CVD



I substrati vengono alloggiati su una navicella, per consentire un rapido spostamento dalla zona calda alla zona fredda della fornace.

## TRASFERIMENTO DEL GRAFENE

Alla crescita del film segue il trasferimento dal substrato di crescita a quello di interesse.

Bisogna quindi liberare il grafene dal substrato di rame in un bagno in soluzione di acido o di un sale corrosivo.

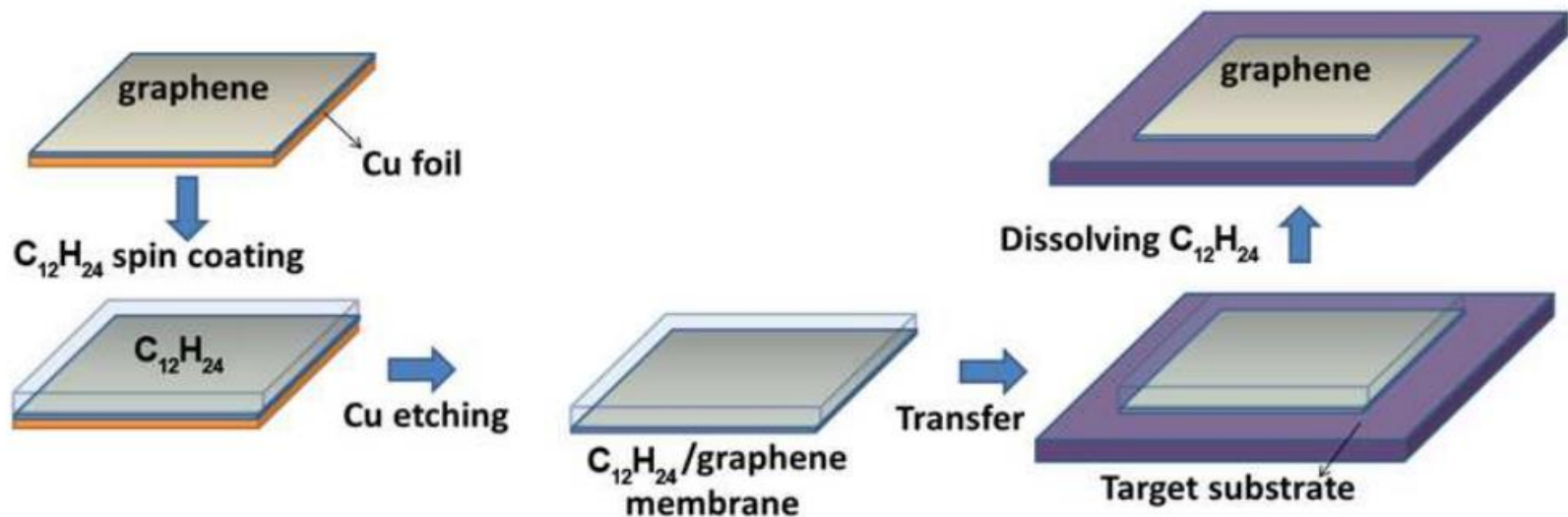
Ci sono tre possibili modi per farlo:

- ❖ free floating
- ❖ depositare il grafene su un film sottile in polimero prima di rimuovere il rame
- ❖ utilizzare il ciclododecano come film di supporto, CD

Confrontando le efficienze di conversione (PCE) di celle solari realizzate con la tecnica di trasferimento basate sull'uso del CD e le efficienze di quelle con la tecnica del free floating, nel primo caso si è trovato un incremento del 53% rispetto al secondo caso.

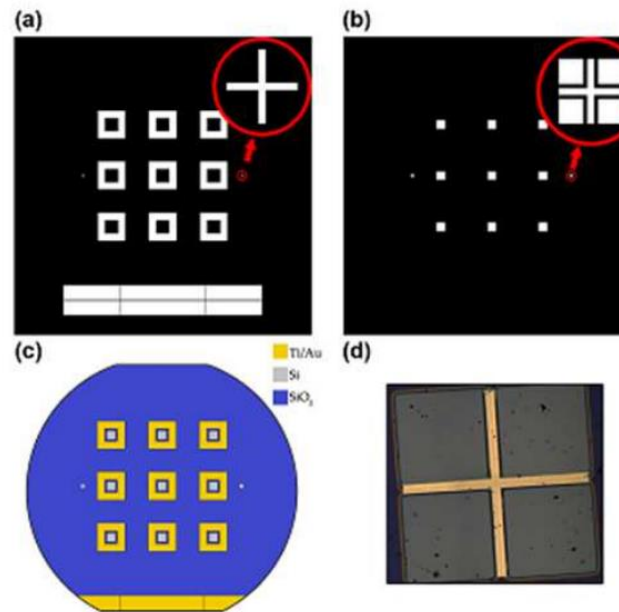
## TECNICA CD

Il CD è un composto idrofobico che sublima in condizioni standard senza lasciare residui.



# CELLA SOLARE SCHOTTKY BASATA SULLA GIUNZIONE GRAFENE/SILICIO

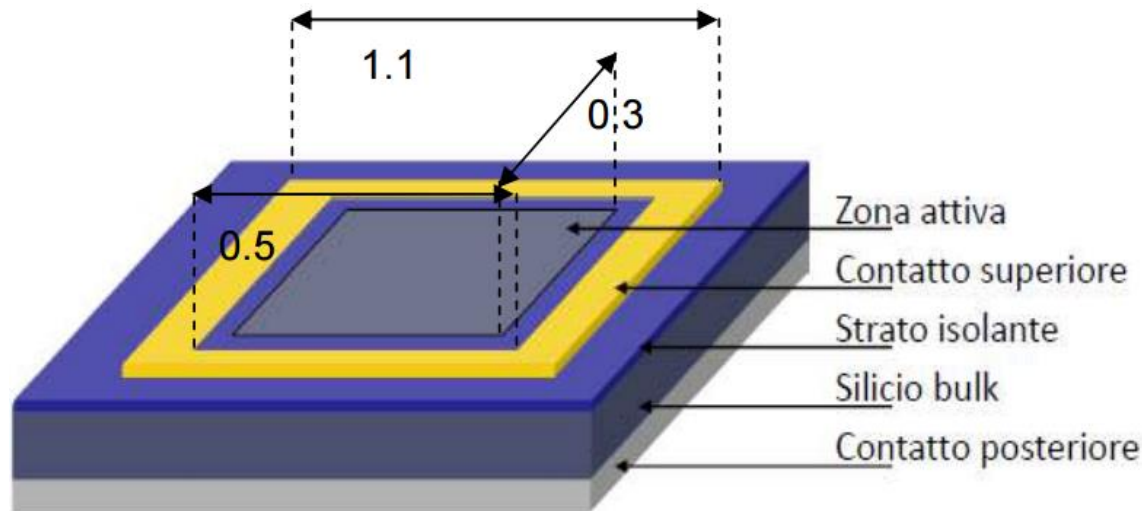
Vengono utilizzati wafer di silicio con drogaggio di tipo n con uno strato di 300 nm di  $\text{SiO}_2$ , il contatto posteriore è costituito da un triplo di Ti/Pd/Ag, mentre il contatto frontale è costituito da Au/Ti. La geometria del lato frontale viene realizzata mediante fotolitografia



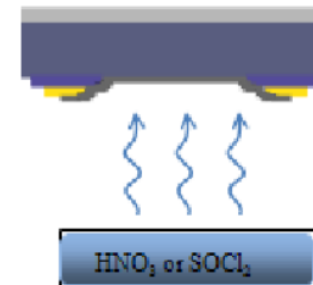
(a) e (b) Maschere utilizzate per la fotolitografia e (c) aspetto del wafer dopo i processi effettuati. La prima maschera (a) è necessaria alla realizzazione delle cornici metalliche che faranno da contatto superiore; l'allineamento con il wafer si effettua con la griglia nella parte inferiore. La seconda 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

# CELLA SOLARE SCHOTTKY BASATA SULLA GIUNZIONE GRAFENE/SILICIO

La finestra quadrata rappresenta l'area attiva in cui si forma la giunzione Schottky tra silicio e grafene.



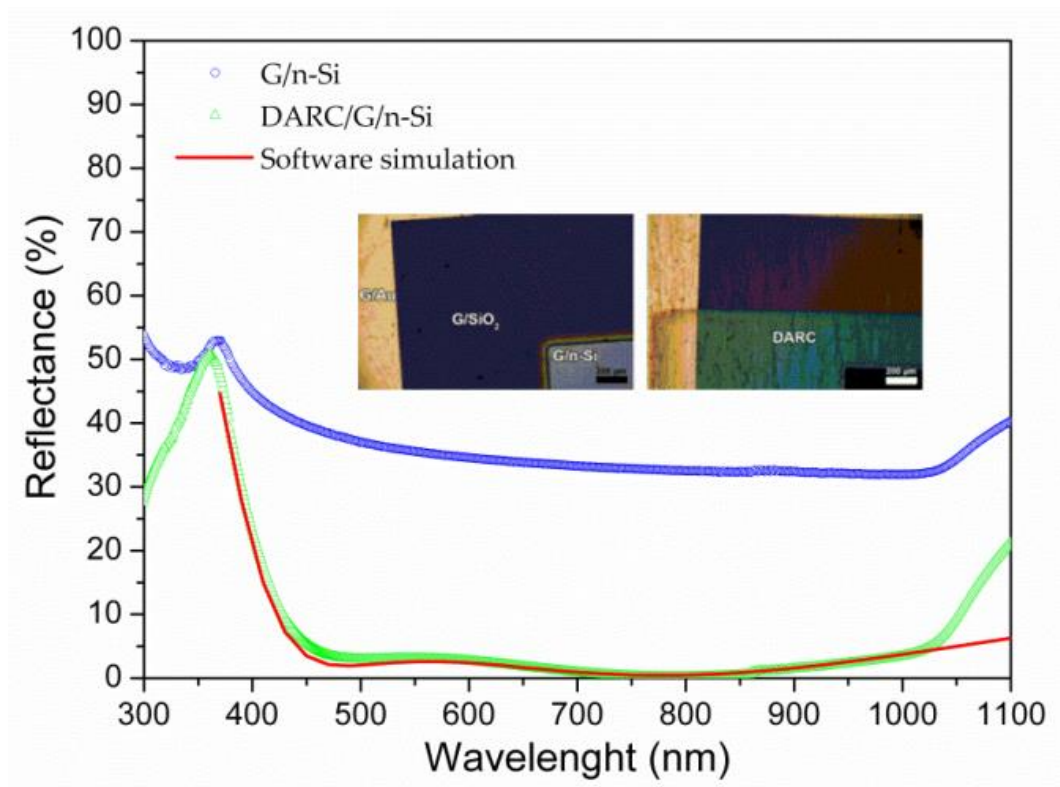
La cella viene poi esposta sul lato frontale a vapori di acido nitrico o cloruro di tionile a temperatura ambiente per 3 minuti, per drogare il grafene.



# CELLA SOLARE SCHOTTKY BASATA SULLA GIUNZIONE GRAFENE/SILICIO

L'ultimo passo è la deposizione di un doppio strato antiriflesso realizzato mediante evaporazione termica di ZnS e MgF<sub>2</sub>.

L'effetto dell'antiriflesso viene evidenziato dall'analisi e dal confronto di spettri di riflettanza.



# CELLA SOLARE SCHOTTKY BASATA SULLA GIUNZIONE GRAFENE/SILICIO

Il grafene agisce sia come elettrodo trasparente e conduttivo che consente alla luce di arrivare al silicio sia come strato attivo per la separazione buca/elettrone ed il trasporto di lacune.

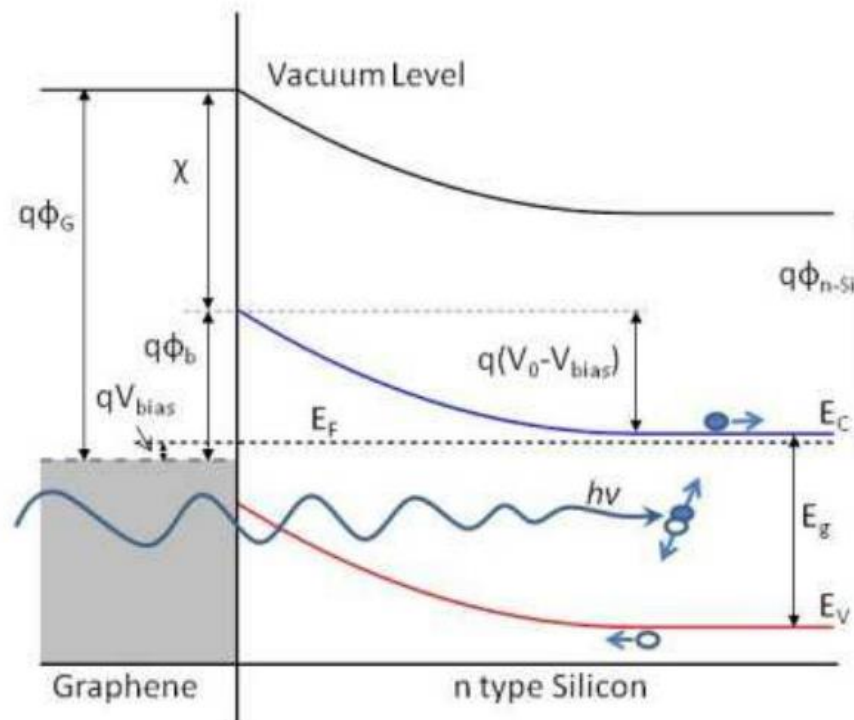
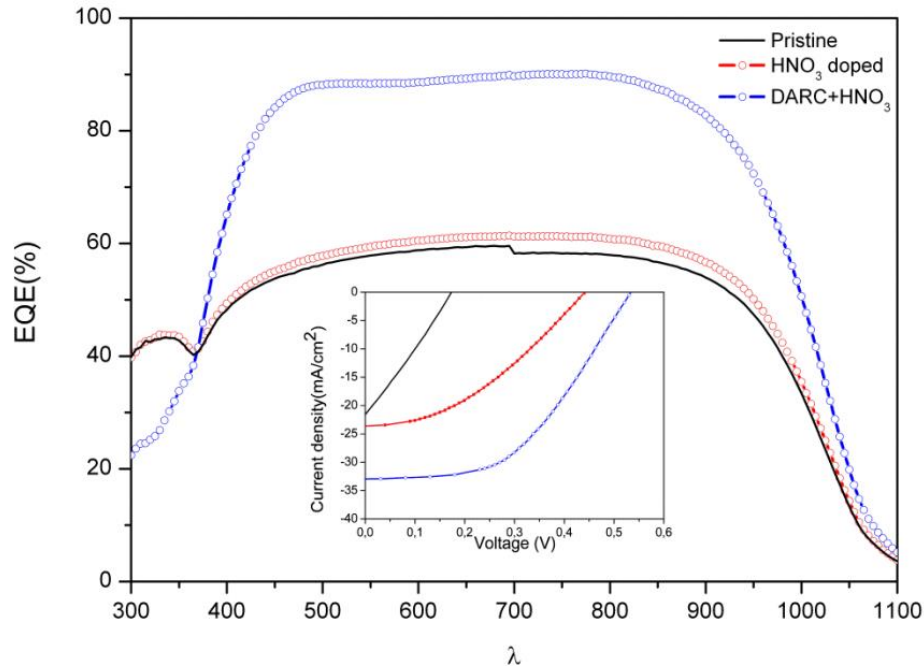


Diagramma delle bande di energia della giunzione G/n-Si in polarizzazione diretta e sotto illuminazione

# RISULTATI



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)

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

Parametri fotovoltaici calcolati dalla curve riportate nell’inset

# RISULTATI

VANTIGGI del trattamento ai vapori di  $\text{HNO}_3$ :

- ❖ aumento della workfunction del grafene dovuto al drogaggio p-type
- ❖ il doping causa una diminuzione della resistenza superficiale del grafene
- ❖ migliora la giunzione Schottky poiché satura i difetti all'interfaccia grafene/silicio

L'efficienza finale della cella è pari all' 8.54% con un incremento di circa un fattore 4 rispetto al dispositivo tradizionale.

La EQE è la migliore mai riportata finora per questa tipologia di cella solare Schottky.