

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**CIUDAD – CHILE**



**GRAFENO COMO PELÍCULA CONDUCTORA  
TRANSPARENTE EN CELDAS SOLARES  
FOTOVOLTAICAS**

**Amanda Merino Leiva**

**PROYECTO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIATURA EN CIENCIAS  
MENCIÓN FÍSICA**

**PROFESOR GUÍA:  
COMITÉ DE PROYECTO:**

**Dra. Valeria del Campo  
Dr. Claudio Dib  
Dr. Francisco Peña  
Dr. Patricio Haberle**

MARZO – 2022

## Agradecimientos

Agradezco profundamente a la doctora Valeria del Campo, por darme la oportunidad de participar en su proyecto, por todo su tiempo, su apoyo y confianza. Doy también las gracias al equipo de laboratorio que estuvo acompañándome y ayudándome durante este proceso.

Además, la autora de este trabajo agradece el apoyo financiero de los siguientes proyectos: “Graphene as transparent current spreading electrode in silicon heterojunction solar cells” proyecto ECOS210038 #C21E08; “Millennium Nucleus in NanoBioPhysics” proyecto NNBP # NCN2021\_021, “Glass nanopatterning for self cleaning photovoltaic modules” proyecto Fondecyt # 1210490; “Óxidos conductores nanoestructurados” proyecto PI\_LIR\_2020\_16, “Programa de Investigación y Desarrollo de Tecnologías Fotovoltaicas de alta Radiación y Climas Desérticos” proyecto 17PTECES-75830, CORFO y “Solar Energy Research Center” proyecto FONDAP # 15110019.

## Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesina a mi modelo a seguir, mi madre Joseline, quien me enseñó a nunca rendirme, me ha apoyado mucho durante este proceso y me ha inspirado en todas las etapas de mi vida.

## Resumen

Actualmente nos enfrentamos a una crisis ecológica, el calentamiento global se ha intensificado y junto al aumento de industrias, aumenta el requerimiento energético como sociedad. Hasta hoy, se han utilizado combustibles fósiles como fuente principal de energía. Sin embargo, estos recursos son limitados, y el aumento de consumo de energía nos obliga a buscar fuentes de energía renovables. Entre las energías renovables no convencionales más populares se encuentra la energía solar, captada mediante celdas solares. A pesar del gran avance que ha tenido el campo de estudio de energías limpias, sigue estando en sus fases iniciales. Esto se debe a que las opciones disponibles suelen tener un costo muy elevado.

Las celdas solares de heterojuntura se fabrican mayoritariamente con ITO como su película conductora transparente (TCF, *transparent conductive film*), un material costoso, dada la escasez de indio. Para propagar el uso de energías limpias se debe encontrar la manera de volverlas más accesibles; en el caso de las celdas solares, buscando un TCF alternativo y económico para el ITO. Un material económico y un buen candidato es el grafeno. Desde su descubrimiento, el grafeno ha sido un material muy llamativo en numerosos campos a causa de sus excelentes propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Su fabricación no es demasiado costosa y permite tener un gran control en la calidad del material resultante.

El presente trabajo propone estudiar la eficiencia de grafeno como una alternativa económica de TCF para celdas solares de silicio de heterojuntura. Desde la fabricación del grafeno hasta la medición de su eficiencia como TCF en comparación a su predecesor más popular, ITO. Con este fin, se sintetiza grafeno y, posteriormente, se caracteriza con espectroscopía Raman.

## Abstract (en inglés)

We are currently facing an ecological crisis, global warming has intensified and together with the increase in industries, the energy requirement as a society increases. Until today, fossil fuels have been used as the main source of energy. However, these resources are limited, and the increase in energy consumption forces us to look for renewable energy sources. Among the most popular non-conventional renewable energies is solar energy, captured by solar cells. Despite the great progress that the field of study of clean energies has had, it is still in its initial phases. This is because the options available are usually very expensive.

Heterojunction solar cells are mostly made with ITO as their transparent conductive film (TCF), an expensive material given the scarcity of indium. To spread the use of clean energies, a way must be found to make them more accessible; in the case of solar cells, looking for an alternative and economic TCF for the ITO. An inexpensive material and a good candidate is graphene. Since its discovery, graphene has been a very attractive material in many fields due to its excellent structural, optical and electrical properties. Its manufacture is not too expensive and allows great control over the quality of the resulting material.

The present work proposes to study the efficiency of graphene as an economical alternative to TCF for silicon heterojunction solar cells. From making graphene to measuring efficiency like TCF compared to its more popular predecessor, ITO. To this end, graphene is synthesized and subsequently characterized with Raman spectroscopy.

## Índice

Portada.....	1
Agradecimientos.....	2
Dedicatoria.....	3
Resumen .....	4
Abstract (en inglés).....	5
Índice .....	6
Antecedentes.....	7
Estado del arte .....	10
Producción de grafeno .....	10
Propiedades Optoelectrónicas de Grafeno.....	13
Películas Conductoras Transparentes a partir de Grafeno.....	15
Celdas Solares Orgánicas .....	17
Celdas Solares Híbridas.....	19
Celdas Solares Sensibilizadas de Colorante .....	20
Celdas de silicio de heterojuntura.....	21
Resumen y Perspectivas Futuras .....	23
Relevancia del proyecto.....	24
Objetivo general .....	24
Objetivos específicos.....	24
Hipótesis .....	24
Metodología propuesta .....	25
Trabajo avanzado.....	28
<i>Síntesis</i> .....	28
<i>Caracterización Raman</i> .....	29
Conclusiones preliminares.....	32
Referencias .....	33
Anexos.....	39
Algunas definiciones .....	39

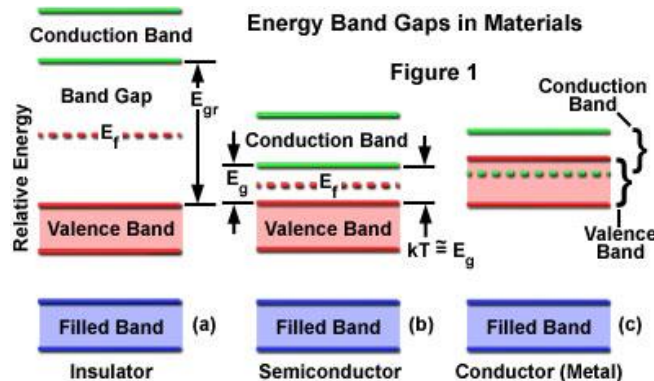
## Antecedentes

A partir de nuestros cursos de física aprendimos sobre los cuantos de energía. Los cuantos vibracionales para el campo electromagnético son los fotones. De manera similar, los cuantos vibracionales para las oscilaciones atómicas de un sólido se llaman fonones.

En un material, existe una brecha energética, llamada *bandgap*, que separa las bandas de valencia y de conducción. Es la energía mínima necesaria para que un electrón en la banda de valencia rompa el enlace covalente. Al alcanzar esta energía mínima, el electrón romperá el enlace covalente, y se irá a la banda de conducción, dejando un hueco detrás. Ambos participarán en la conducción, el electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia.

Al llegar fotones incidentes a un material, este podrá ser reflejado, absorbido o transmitido. Únicamente los fotones absorbidos generan energía, excitando un electrón y creando un par electrón-hueco.

En un metal, dado que sus bandas de valencia y conducción se superponen (Figura 1c), el rango de energía disponible para los electrones es continuo e ininterrumpido, permitiendo la absorción de fotones de energía arbitraria. Cuando el metal absorbe un fotón, excita un electrón a un nivel energético mayor. Éste eventualmente emitirá energía en forma de fonones, hasta volver a un estado base.



**Figura 1:** Esquema explicativo sobre las bandas energéticas en los materiales (a) Aislantes, (b) Semiconductores y (c) Conductores [1]

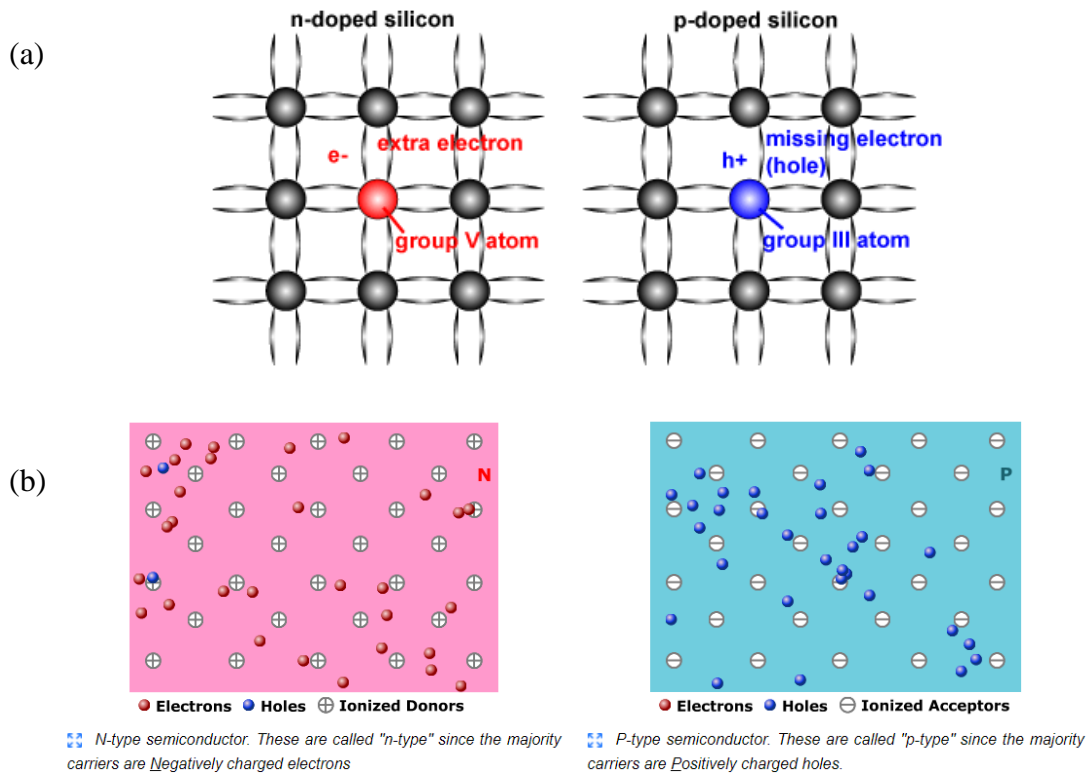
En un semiconductor, existe una brecha energética entre las bandas de valencia y conducción, como se aprecia en la Figura 1b. A causa de esta brecha, existe una energía mínima,  $\hbar\omega = \varepsilon_G$ , tal que el fotón absorbido excite un electrón a la banda de conducción. El electrón excitado eventualmente perderá el exceso de energía, de la misma forma que en los metales, generando fonones. Una vez que llega a la energía límite de la banda de conducción, no puede perder energía en pasos pequeños, debe perder  $\varepsilon_G$  de energía en un paso. Esto se puede lograr emitiendo un fotón o generando muchos fonones, aunque es mucho menos probable que la emisión de fonones paso a paso.

Una celda solar es un dispositivo electrónico que transforma la energía solar en electricidad, aprovechando este proceso, por lo tanto se requiere un material que logre excitar un electrón

a un estado mayor al absorber luz. En una celda solar, este electrón excitado es llevado a un circuito externo, para evitar que pierda su energía volviendo a la banda de valencia.

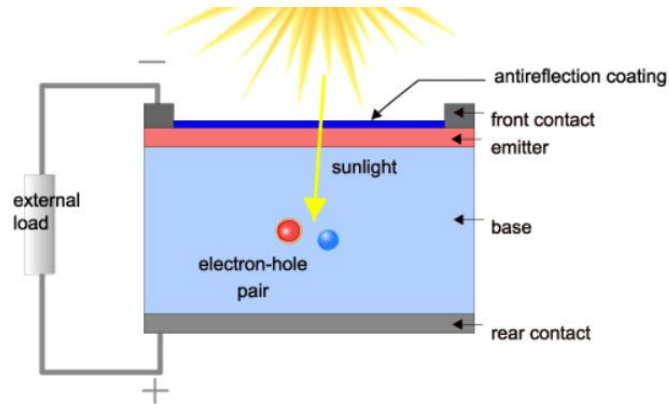
Los materiales más utilizados en celdas solares son los semiconductores, debido la facilidad para cambiar su conductividad mediante dopaje, incluso con una baja concentración de impurezas.

Dopaje es una técnica que, al integrar átomos de otro elemento en el cristal, llamados impurezas, permite variar el número de electrones y huecos en un semiconductor. Se pueden crear materiales de tipo n o tipo p, en los que se aumenta el número de electrones o huecos libres, respectivamente. En la Figura 2 se presenta un dibujo explicativo.



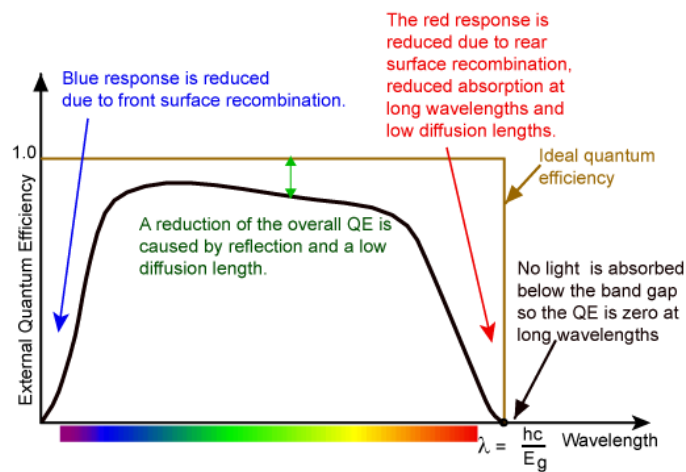
**Figura 2:** (a) Ejemplo de silicio dopado de tipo n y de tipo p. (b) Imagen explicativa de materiales dopados de tipo n y tipo p. [2]

A la unión entre un material dopado de tipo n y uno dopado de tipo p, se le conoce como juntura np. Con una juntura np se puede formar una celda solar básica, como se muestra en la Figura 3. Cuando incide luz en el material, se liberan electrones. Para generar una corriente se debe recolectar estos electrones y generar una diferencia de potencial a lo largo de la celda. Esta función la cumplen los contactos metálicos (*front and rear contact*, en la Figura 3).



**Figura 3:** Diagrama de una celda solar básica de juntura np.[2]

La eficiencia cuántica es la razón del número de portadores colectados en la celda por el número de fotones de una cierta energía incidentes en la celda. Puede ser función de la longitud de onda o de la energía. El tope es la unidad. La eficiencia cuántica de fotones con energía menor a la del band gap es cero. La curva ideal se presenta en la Figura 4.



**Figura 4:** Gráfico explicativo de eficiencia cuántica externa versus longitud de onda.[2]

Los parámetros característicos de una celda solar son la corriente de corto circuito,  $J_{SC}$ ; el voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$ ; el factor de llenado, FF, y la eficiencia,  $\eta$ , que se calcula a partir de los parámetros previamente mencionados.

## Estado del arte

El grafeno posee propiedades excepcionales, tales como alta movilidad de portadores de carga, resistencia mecánica y además es flexible y transparente [3]–[6]. Estas propiedades lo hacen un material muy prometedor para el desarrollo de diversas tecnologías [7]–[9]. Los electrodos transparentes son un elemento esencial en dispositivos tales como pantallas de cristal líquido (LCD; *liquid crystal displays*), celulares, diodos emisores de luz (LED; *light emitting diodes*) y dispositivos fotovoltaicos (PV por *photovoltaics*). El electrodo transparente más usado actualmente es óxido de indio y estaño (ITO) [9], [10]. Sin embargo, este material tiene sus desventajas. El indio es muy escaso, por lo que tiene un precio elevado [11], lo que se suma a las dificultades al generar un patrón (*patterning*) [11], [12], además de ser sensible tanto a ambientes ácidos como básicos. Es un material frágil y poco flexible, causando grietas al doblarlo [13].

Estas limitaciones han motivado la búsqueda de nuevos electrodos transparentes. Se han explorado variedad de materiales, tales como nanotubos de carbono (CNTs; *carbon nanotubes*) [14], [15], nanoalambres metálicos (*metal nanowires*) [16], grillas metálicas (*metal grids*) [17], óxidos metálicos (*metal oxides*) [12], polímeros conductores (*conducting polymers*), entre los que destaca PEDOT:PSS [18], [19] y láminas de grafeno [8], [20], [21]. Este último ha atraído especial atención al lograrse la síntesis por depósito químico en fase de vapor (CVD por *chemical vapor deposition*) [22]–[25] y transferencia de una lámina conductora de manera exitosa a gran escala. Además, posee mejores propiedades ópticas que otras alternativas como láminas de carbono de pared simple (SWNT; *single-walled carbon nanotube*) [15], [26] o películas delgadas de nanoalambres metálicos [17] y ITO [11], [27].

Dadas las buenas propiedades del grafeno como un electrodo transparente, se podría utilizar en variados dispositivos, incluyendo celdas solares [28]–[30]. Para garantizar su éxito en esta aplicación, se deben mejorar las propiedades electrónicas de las películas de grafeno mediante su síntesis [31]–[33], transferencia [24]–[40], dopaje [35], [37] y función trabajo [41], [42].

A continuación, se describen métodos de fabricación de grafeno, mediciones de sus propiedades optoelectrónicas, y la producción de películas conductoras transparentes (TCF; *transparent conductive films*) basadas en grafeno, especialmente para aplicaciones en el estudio de celdas solares.[43]

## Producción de grafeno

Debido al interés que generó el grafeno en los científicos, se han desarrollado varias técnicas para sintetizar grafeno. En esta sección se explican brevemente las técnicas: clivaje micromecánico (*micromechanical cleavage*), exfoliación líquida (*liquid-phase exfoliation*) [44], CVD [35] y reducción de óxido de grafeno (rGO; *reduction of Graphene oxide*).

### Clivaje Micromecánico

Este método consiste en deslaminar (*peeling off*) grafito pirolítico altamente orientando (HOPG, *highly oriented pyrolytic graphite*) con cinta adhesiva [3]. Permite fabricar

monocapas de grafeno (SLG; *Single Layer Graphene*) de un área del orden de  $100\mu\text{m}^2$  y de gran calidad [45]. Es el mejor en términos de pureza y propiedades electrónicas y optoelectrónicas [6], [46]. Hasta la fecha, se ha informado de una movilidad de cargas ultra alta de  $200000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}$  para monocapas de grafeno exfoliado suspendido entre contactos de oro [47]. A pesar de estos resultados, no se pueden fabricar a gran escala, por lo que se utiliza únicamente para realizar investigación.

#### *Exfoliación líquida*

Se pueden producir hojuelas de grafeno mediante ultra sonicación (*ultrasonication*) de grafito en solventes orgánicos, como N-metil-pirrolidona (NMP; *N-methyl-pyrrolidone*), N,N-dimetilformamida (DMF; *N,N-dimethylformamide*), y ortodichlorobenceno (o-DCB; *ortho-dichlorobenzene*).

Los solventes con una tensión superficial,  $\gamma$ , de  $\sim 40\text{mJm}^{-2}$ , como NMP, DMF y GBL son los mejores medios para exfoliación de grafito. Sin embargo, estos solventes son tóxicos y tienen un punto de ebullición alto, lo que limita su viabilidad para fabricar películas delgadas.

Se han realizado experimentos para producir grafeno mediante exfoliación en fase líquida con solventes de bajo punto de ebullición. Se reportaron resultados de exfoliación asistida por síntesis solvotermal de grafito expandido en acetonitrilo [48], un solvente orgánico polar, dado que las interacciones de dipolo inducido (*dipole induced interaction*, también conocida como *London Force*) entre grafeno y acetonitrilo facilitan la exfoliación y dispersión del grafeno, lográndose una producción del  $\approx 10\text{ wt}\%$ . La exfoliación de grafeno en agua es complicada por su alta tensión superficial y la naturaleza hidrofóbica de las láminas de grafeno. Sin embargo, se puede solucionar utilizando surfactantes aniónicos como dodecibenceno sulfonato sódico (SDBS; *sodium dodecyl benzene sulfonate*) [49], desoxicolato de sodio (SDC; *sodium deoxycholate*) [50] y colato de sodio (SC; *sodium cholate*) [51], [52]. Se logró una concentración de grafeno de  $0,3\text{ mgml}^{-1}$  utilizando este método. Sin embargo, la presencia de surfactante podría afectar la conductividad del grafeno.

En la búsqueda de nuevos solventes, los líquidos iónicos surgieron como una opción prometedora en la asistencia de exfoliación de grafito basada en sonicación. Los líquidos iónicos son sales en estado líquido bajo  $100^\circ\text{C}$  y suelen tener energías superficiales (tensión superficial) cercanas a la del grafeno. Se llevó a cabo exfoliación de grafito con líquido iónico 1-Butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida y 1 hora de exposición a sonicación. Se obtuvo una dispersión estable de grafeno de  $0,95\text{ mgml}^{-1}$ , en láminas mayoritariamente compuestas por 5 capas o menos [53]. En otro estudio, se llevó a cabo exfoliación de grafito expuesto a sonicación durante 24 horas en 1-Hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (HMIH), donde se obtuvo una dispersión estable de grafeno de  $5,33\text{ mgml}^{-1}$  [54]. Se han reportado exfoliaciones exitosas de grafeno en Sal tetrasódica del ácido 1,3,6,8-pirenetetrasulfónico (Py-(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) y amino metilpireno (Py-Me-NH<sub>2</sub>), fabricándose láminas conductoras transparentes [55], [56]. Sin embargo, los métodos de intercalar y exfoliar resultaron en una baja producción de capas delgadas.

### *Depósito químico en fase de vapor*

Se ha sabido acerca de la formación de estructuras gráficas sobre metales de transición durante casi 50 años [57]. El método CVD consiste en exponer un sustrato a un hidrocarburo en un ambiente de alta temperatura, de modo que los enlaces del hidrocarburo se rompan y el carbono se deposite en el metal de transición formando grafeno. El método llevado a cabo la primera vez que se obtuvo grafito sobre un material (año 1961) consistió en exponer níquel a hidrocarburos a alta temperatura, entre 1000°C y 1500°C [57], [58]. Luego de este experimento, se han llevado a cabo varios estudios de crecimiento de grafeno por CVD. El depósito de grafeno sobre níquel policristalino resultó en grafeno con una resistencia de hoja de  $\sim 280 \Omega sq^{-1}$  y transmitancia del 80% [22]. Sin embargo, la segregación de carbono ocurre a diferente ritmo en los granos de níquel y en sus bordes [59], causando que las capas de grafeno se obtengan sólo en regiones de unos 10 micrones [60]. A diferencia del níquel, el crecimiento de grafeno sobre cobre policristalino mediante CVD resultó en monocapas de grafeno de áreas mayores. Esto se debe a la baja solubilidad de carbono sobre cobre. El proceso sobre cobre es sencillo, directo y resulta en monocapas de grafeno de gran superficie y de buena calidad. Adicionalmente, el cobre es un material económico y se disuelve en ácido sin problemas, facilitando la transferencia. Para monocapas de grafeno de 30 pulgadas crecidas sobre cobre se obtuvo una resistencia de hoja de  $\sim 125 \Omega sq^{-1}$  y una transmitancia de 97,4% [35].

### *Grafeno a partir de Óxido de Grafito*

La reducción de óxido de grafito es un método económico para producción de grafeno a gran escala. El óxido de grafito es una estructura multicapa, donde cada capa se conoce como óxido de grafeno (GO; *Graphene Oxide*) [61]. Generalmente al GO de varias capas se le llama plaquetas (*platelets*), mientras que el GO de monocapa o pocas capas se denomina hojas (*sheets*) [62]. Estas últimas se pueden describir como grafeno con grupos funcionales de oxígeno por ambas caras y alrededor de sus bordes [63], [64]. La presencia de estos grupos causa una carga negativa y se puede estabilizar electrostáticamente para formar una suspensión coloidal en agua, alcoholes y solventes orgánicos sin surfactantes [65], [66]. El tamaño de las hojas dependerá del tamaño inicial del grafito, sin embargo, se puede ajustar levemente el tamaño mediante oxidación o ultra sonicación.

A causa de las interrupciones de las “redes de grafito”, GO se comporta como aislante eléctrico. Para restaurar las propiedades eléctricas del grafeno, se requiere de reducción química o térmica para remover los grupos funcionales. Se ha llevado a cabo reducción química con diferentes agentes reductores como hidracina ( $N_2H_4$ ) [67], borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ; *sodium borohydrate*) [68], dimetil hidracina [69] y ácido yodhídrico (HI) [70], [71], pero este método tiene desventajas, tales como la larga duración del proceso de reducción como la toxicidad química en el grafeno. La reducción térmica de GO a alta temperatura (900-1100°C) en ultra alto vacío demostró ser muy eficiente en producción de óxido de grafeno reducido (rGO). Sin embargo, este proceso limita los sustratos que se pueden utilizar en la fabricación de electrodos transparentes.

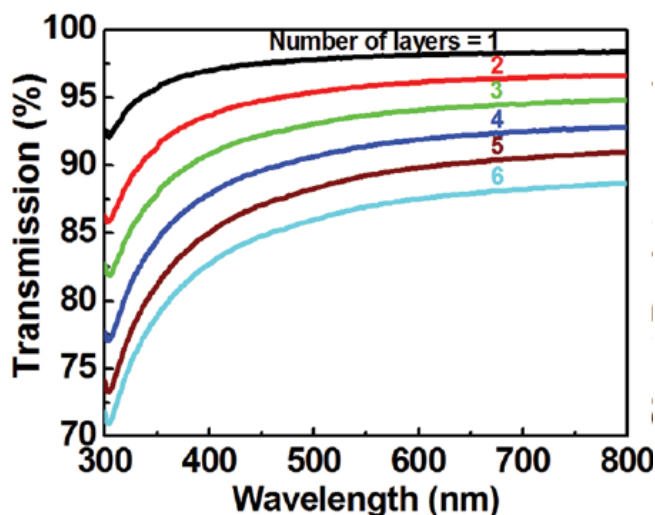
La desventaja de producir grafeno a partir de GO es la posibilidad de destruir de manera irreversible ciertos enlaces de carbono  $sp^2$ , dejando carbonos  $sp^3$  y vacantes que se comporten como trampas de electrones (*electron traps*). Por lo tanto, se siguen realizando intentos de mejorar las propiedades electrónicas de rGO.

#### Propiedades Optoelectrónicas de Grafeno

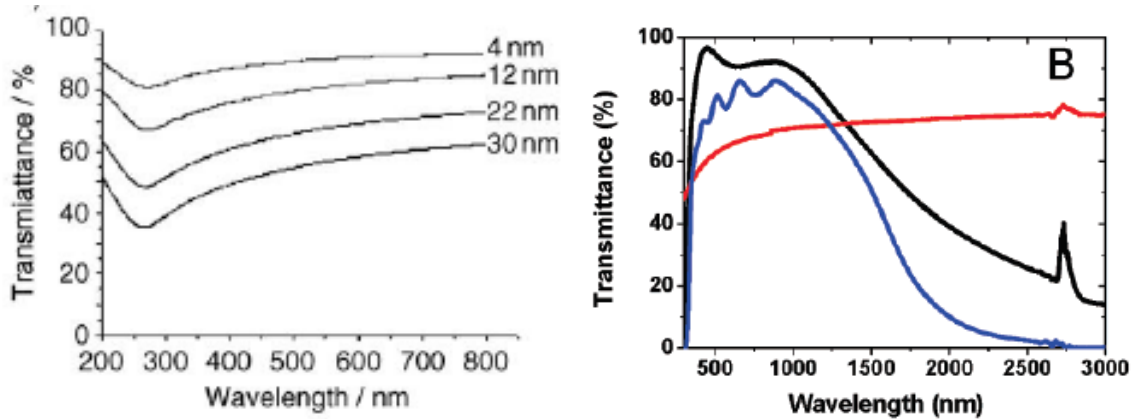
Las propiedades más importantes por estudiar al considerar el grafeno como candidato para aplicaciones optoelectrónicas son la resistencia de hoja y la transmitancia de luz visible. Su transmitancia teórica se puede obtener mediante las ecuaciones de Fresnel en el límite de capas delgadas [72].

Su transmitancia teórica es de  $T_{opt} \approx 97,7\%$ . Esto significa que transmite 97,7% de la luz incidente en el espectro visible y absorbe 2,3%. Se observó que a medida que se aumentan las capas, disminuye la transmitancia, obteniendo una transmitancia de 97.5%, 91% y 88.5% para 1, 4 y 5 capas, respectivamente [73].

Las mediciones de transmitancia para grafeno mecánicamente exfoliado, dan como resultado una transmitancia de 97,7%, concordando bastante con la teoría. Para grafeno fabricado mediante CVD [22], [35] se obtuvo una transmitancia de 97,4% disminuyendo ligeramente dada la contaminación en el proceso de transferencia. Una transferencia limpia resultó en una transmitancia de 97,7% [74]. Para las mediciones de grafeno exfoliado y CVD decrece linealmente la transmitancia al aumentar el número de capas (Figura 5).



**Figura 5:** Espectro de transmitancia óptica de varias capas de películas de grafeno depositadas en el sustrato de vidrio, transferidas utilizando la técnica CLT (clean lifting method) [74]



**Figura 6:** a) Espectro de transmitancia de películas transparentes construidas con grafeno de diferentes grosores [75] b) Transmitancia de una película de grafeno de aproximadamente 10 nm de grosor (rojo) en comparación a la de ITO (negro) y FTO (azul). [28]

Una resistencia de hoja baja es otro requerimiento importante. La resistencia de hoja,  $R_s$ , se obtiene mediante la expresión:

$$R_s = \frac{\rho}{t} = R \cdot \frac{\text{ancho}}{\text{largo}}$$

Donde  $\rho$  es la resistividad,  $t$  es el grosor de la película, y  $R$  es resistencia y se mide en unidades  $\Omega sq^{-1}$ . La resistencia de hoja depende de la morfología superficial y la calidad de cristal, por lo que su valor varía al fabricar grafeno mediante métodos diferentes. El grafeno fabricado mediante exfoliación líquida resulta en una resistencia de hoja de  $5 k\Omega sq^{-1}$  y una transmitancia de 90% [38], una  $R_s$  muy alta debido a la resistencia entre capas y por capas poco uniformes. El método de reducción térmica conduce a un nivel de rugosidad bajo y presenta impurezas, sin embargo, la resistencia de hoja es similar a la de exfoliación en estado líquido [76]. En el trabajo de Sun, et al, se obtuvo una  $R_s$  de  $1,2 k\Omega sq^{-1}$  y  $T = 97,1\%$  para monocapas de grafeno fabricadas por CVD sobre cobre transferida a óxido de Silicio con *poly(methyl methacrylate)* (PMMA) [77]. En trabajos posteriores de Bae, et al, se logró disminuir la resistencia de hoja a un valor de  $R_s=275 \Omega sq^{-1}$  para monocapa y  $R_s = 40 \Omega sq^{-1}$  para 4 capas de grafeno [35]. Este es el primer resultado en que se consigue una resistencia de hoja menor a la de ITO.

El dopaje de grafeno con moléculas orgánicas puede modificar su estructura electrónica [78], disminuyendo la  $R_s$  de las láminas. Se ha demostrado la posibilidad de dopar el grafeno sin disminuir su movilidad de portadores de carga [6], [79], [80]. El dopaje atómico u molecular puede modificar la concentración de portadores de carga en el grafeno [81]–[84]. Utilizar alcohol polivinílico (PVA; *polyvinyl alcohol*) para dopar grafeno (dopaje de tipo n) resulta en una disminución de  $R_s$  desde  $4 k\Omega sq^{-1}$  a  $400 \Omega sq^{-1}$ , sin afectar la transmitancia [38]. Utilizar  $HNO_3$  como agente dopante de tipo p [35], [78] resultó en una disminución de  $R_s$  desde 275 a  $125 \Omega sq^{-1}$  para monocapas de grafeno [35].

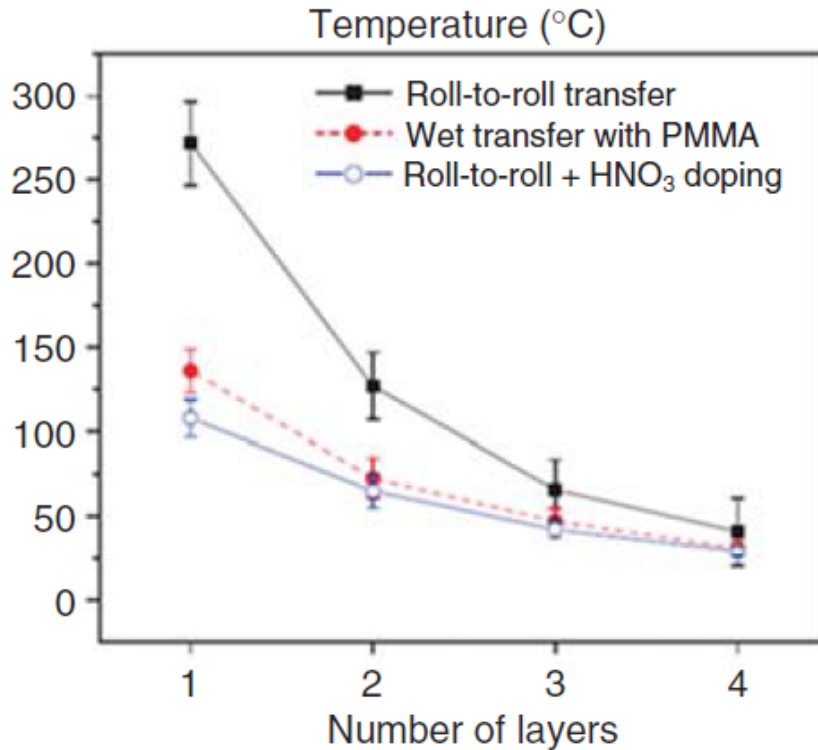
## Películas Conductoras Transparentes a partir de Grafeno

El procedimiento general para preparar películas conductoras transparentes, (TCF; *transparent conductive films*), de grafeno a partir de GO consiste en depositar las láminas de GO mediante recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) [85], [86], recubrimiento por inmersión (*dip coating*) [28], filtración al vacío (*vacuum filtration*) [87] o método de Langmuir-Blodgett (LB; *Langmuir-Blodgett assembly*) [88], seguido de reducción química o térmica [67]. Entre los primeros, recubrimiento por centrifugación es el más popular dada la capacidad de ajuste de grosor de láminas [8], [85], [89]. Al realizar el recocido (*annealing*) de las láminas transferidas mediante este se obtiene una  $R_s$  de  $100 - 1000 \Omega sq^{-1}$  y una transmitancia de 80% a  $550nm$  [85]. Al crecer una película utilizando el método de recubrimiento con aerosol (*spray coating*), se fabricó un TCF de nanoplaquetas de rGO ajustando anteriormente el pH a 10 mediante reducción con hidracina. Se obtuvo una  $R_s$  muy elevada de  $20M\Omega sq^{-1}$  y una transmitancia de 96% [90]. En un trabajo posterior se redujo la resistencia de hoja al fabricar láminas de grafeno por el mismo método, esta vez dispersadas en DMF, resultando en una  $R_s$  de  $5k\Omega sq^{-1}$  y una ligera disminución en la transmitancia, siendo de 90% [38]. Más adelante, se alcanzó una resistencia de hoja incluso menor al fabricar películas de gran área por el mismo método a partir de un híbrido de grafeno exfoliado electroquímicamente y PEDOT:PSS. Este último estudio resultó en una  $R_s$  mucho menor, de  $500\Omega sq^{-1}$ , sin embargo, la transmitancia también disminuyó a 80% [36].

Las técnicas de montaje LB y filtración al vacío permiten tener gran control en el grosor de la película de grafeno. Tres capas apiladas por el método de LB consistentes en plaquetas de grafeno superpuestas y modificadas químicamente resultaron en una  $R_s$  de  $8k\Omega sq^{-1}$  y una transmitancia de 83% en  $1000nm$  [88]. En otro trabajo, se usó la técnica de autoensamblaje en la interfaz de agua y cloroformo para preparar multicapas hidrofóbicas de grafeno lo que resultó en una película con  $R_s = 100\Omega sq^{-1}$  y  $T$  de 70% a los  $500nm$  [91]. La filtración al vacío en membrana de filtro de celulosa porosa y transferencia en vidrio o PET termina con un tratamiento con vapor de acetona para remover la membrana del filtro. Con este proceso se obtuvieron resultados de  $R_s = 330\Omega sq^{-1}$  y una  $T \sim 80\%$  [92]. Al utilizar grafeno a partir de sonicación y exfoliado electroquímicamente se obtienen  $R_s$  demasiado altas.

Se obtuvieron películas transparentes estirables transfiriendo grafeno crecido en níquel a polydimethylsiloxane (PDMS) [22], resultando un mínimo de  $R_s$ ,  $280 \Omega sq^{-1}$  y  $T = 76\%$  a  $550 nm$ . La  $R_s$  aumenta al estirar el material, sin embargo, se puede recuperar el valor original después de ser estirado hasta un 18,7%. El  $R_s$  de grafeno fabricado por CVD depende del proceso de transferencia [35]. Como se muestra en la Figura 7, la resistencia de hoja de SLG transferido en seco con método *roll-to-roll* es de  $\sim 275\Omega sq^{-1}$ , valor que resulta 2 o 3 veces mayor que por transferencia húmeda con PMMA. Con este último método se alcanzaron valores de  $R_s = 125\Omega sq^{-1}$  y una transmitancia  $T = 97,4\%$ . A medida que aumenta el número de capas, la  $R_s$  del grafeno transferido por método *roll-to-roll* disminuye. Se alcanza una resistencia de hoja de  $40 \Omega sq^{-1}$  y una  $T$  de 90% para grafeno de 4 capas. Al utilizar método de *roll-to-roll* sumado a un dopaje con  $HNO_3$ , la resistencia de hoja se puede disminuir hasta  $30 \Omega sq^{-1}$  [35]. El grafeno transferido por método *roll-to-roll* aguanta hasta 6% de tensión mientras ITO se rompe a 2 - 3%. Desafortunadamente este dopaje es

inestable y limita el desempeño del TCF en el tiempo [93]. Se pueden obtener TCF con  $R_s$  bajo y estable fabricando estructuras híbridas de grafeno y metal. Este método fue utilizado por , et al, reportando que el grafeno fabricado por CVD en láminas de nanohilos de  $Ag$  resulta en una  $R_s$  de  $64 \Omega sq^{-1}$  y una  $T = 93,6\%$  [94]. La integración de nanohilos minimiza la ruptura de las propiedades de transporte de electrones del grafeno en los bordes de grano. Para el grafeno por CVD transferido en una rejilla de cobre sobre vidrio se obtiene una  $R_s$  muy baja de  $3 \Omega sq^{-1}$  y una  $T = 80\%$  [25], la resistencia de hoja disminuye respecto de la plata, pero también decae la transmitancia.



**Figura 7:** Resistencia de hoja de las películas de grafeno transferidas utilizando método roll-to-roll y método asistido por PMMA. [35]

En la Tabla 1 se resumen los trabajos referenciados según el TCF y Método de síntesis utilizados, y los resultados obtenidos para resistencia de hoja y transmitancia.

**Tabla 1:** Resumen de trabajos realizados y sus resultados

TCF	Método fabricación	Resistencia de hoja ( $\Omega sq^{-1}$ )	Transmitancia (%)	Referencia
Grafeno y hojuelas de grafeno	Spray coating	5000	90	[38]
Película híbrida EG/PH1000	Spray coating	500	80	[36]
Láminas de grafeno	LB	8000	83	[88]
Nanoláminas de grafeno	Autoensamblaje interfaz agua cloroformo	100	70	[91]
Láminas de grafeno	Exfoliación electroquímica	330	80	[92]
Películas de grafeno	CVD	280	76	[22]
Películas de grafeno	CVD	125	97,4	[35]
Grafeno integrado con nanohilos	CVD	64	93,6	[94]
Grafeno sobre grilla metálica	CVD	3	80	[25]

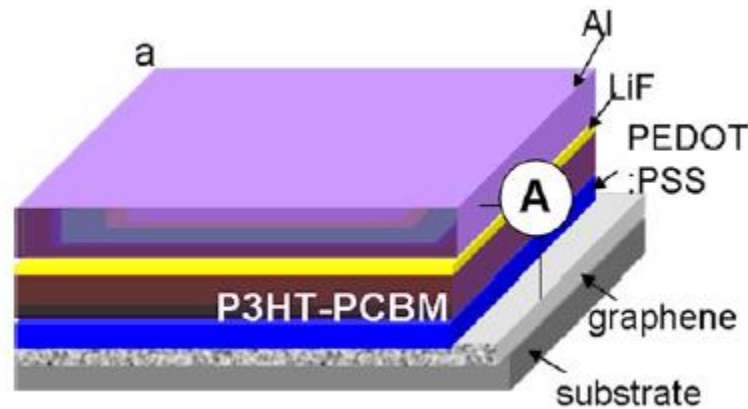
#### Celdas Solares Orgánicas

Una celda solar transforma luz solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Actualmente se encuentran disponibles celdas solares basadas en materiales inorgánicos, con una eficiencia,  $\eta$ , de 20%. Sin embargo, estos dispositivos son costosos, pesados y rígidos, a diferencia de las celdas solares orgánicas (OPV; *Organic Photo Voltaic*) que son livianas, económicas y flexibles.

Las propiedades ideales en un TCF para aplicaciones en energía fotovoltaica son una transmitancia mayor a 80% y una resistencia de hoja bajo  $100 \Omega sq^{-1}$ . El óxido conductor transparente ITO, que es el TCF dominante en la actualidad, es poco estable químicamente y es bastante rígido, a diferencia del grafeno.

Eda *et al.* [95] estudiaron una ruta económica utilizando rGO como TCF. En el estudio se utilizó GO reducido química y térmicamente como cátodo conductor transparente (TCC; *Transparent Conductive Cathode*) para celdas OPV con *poly-(3-hexylthiophene)* (P3HT) como donador de electrones y *phenyl-C61-butyric acid methyl ester* (PCBM) como el aceptor. El TCF fue fabricado por filtración de GO en vacío seguido de una combinación de vapor de hidracina y recocido a 200°C. Este proceso posee la ventaja de presentar una

deposición uniforme y controlada de rGO, desde monocapa hasta multicapa. Se dopó rGO con Cloro para disminuir el valor de  $R_s$ , obteniéndose un  $\eta$  de  $\sim 0,1\%$ . En otra investigación, Chen y sus colegas [96] estudiaron el mismo tipo de OPV, esta vez fabricando el TCF con recubrimiento por centrifugación, la estructura de la celda se presenta en la Figura 8. Se obtuvo una  $R_s = 17,9k\Omega sq^{-1}$  y una  $T = 69\%$ ,  $J_{sc} = 1,18 mAcm^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0,46V$  y  $FF = 0,25$ , resultando en un  $\eta$  de  $0,13\%$ . Este resultado es bastante menor a  $\eta = 3,59\%$  obtenido con el OPV de control fabricado con ITO. Para aumentar  $\eta$ , se debe disminuir la  $R_s$ , que aumentará la  $J_{sc}$  y la  $FF$ , resultando en un mayor  $\eta$ .

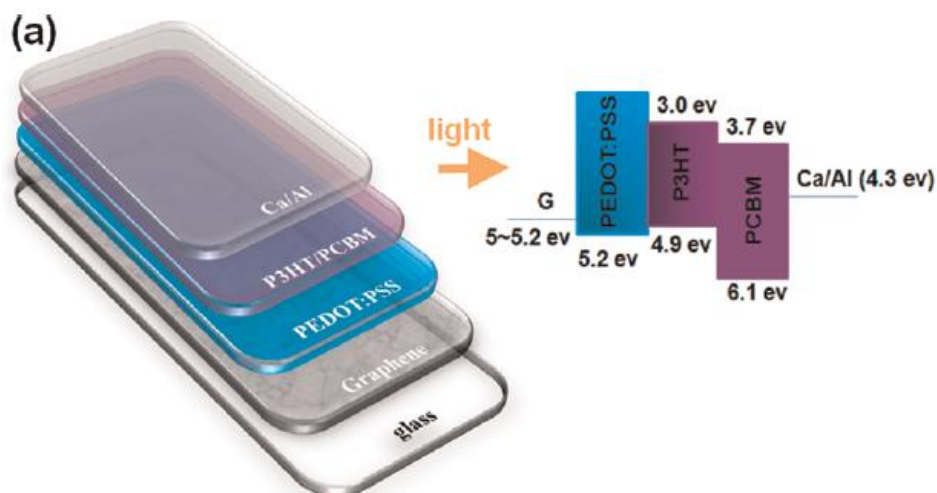


**Figura 8:** Estructura del dispositivo fabricado con cuarzo/grafeno/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al [96]

Una propuesta para lograrlo fue incorporar grafeno junto con un material altamente conductor para hacer un compuesto. En la publicación de Tung *et al.* [97] se estudia un compuesto híbrido entre grafeno y nanotubos de carbono (G-CNT; *Graphene-Carbon Nano Tubes*), lo que aumentó la conductividad, resultando una  $R_s$  de  $240 \Omega sq^{-1}$  y disminuyó la transmitancia ligeramente a  $86\%$ . Se fabricó una celda de heterojuntura con P3HT:PCBM y este compuesto como TCF, obteniendo un  $\eta$  de  $0,85\%$ . Sobre una celda del mismo tipo se depositaron multicapas de grafeno crecido en CVD como el TCF. Para esta medición se obtuvo una  $R_s$  de  $374 \Omega sq^{-1}$  y una  $T = 84,2\%$ , resultando en una  $\eta$  de  $1,17\%$ . La eficiencia de la celda de control fabricada con ITO resultó en un  $\eta = 3,43\%$  [98]. Sin embargo, el proceso de transferencia consiste en múltiples pasos y requiere bastante tiempo. Para evitar este proceso de transferencia, en trabajos posteriores se creció grafeno directamente en níquel por CVD [99], alcanzando una  $R_s$  de  $230 \Omega sq^{-1}$ ,  $T = 72\%$  y  $\eta$  de  $1,18\%$ . El valor de eficiencia es comparable a la obtenida para OPV de control basado en ITO, siendo de un  $\eta = 1,27\%$ .

El dopaje con químicos aumenta la concentración de portadores de carga en el grafeno, por lo que se ha investigado el dopaje de grafeno con especies orgánicas e inorgánicas como  $AuCl_3$  [93], [100], ácido [35], [101], [102] y moléculas orgánicas [78], [103]–[110]. Un OPV basado en P3HT:PCBM y grafeno dopado con  $HCl$  como TCF resulta en una  $R_s$  de  $80 \Omega sq^{-1}$ ,  $T = 90\%$  y una  $\eta$  de  $2,5\%$  [101], resultados comparables al dispositivo de control basado en ITO, que presentó una  $\eta = 3\%$ . Sin embargo, al dopar con ácidos se tiene una baja estabilidad [111] y una posible degradación del dispositivo, haciéndolo menos fiable.

Para resolver este problema, se estudió el dopaje con moléculas orgánicas. El grafeno dopado con *tetracyanoquinodimethane* (TCNQ) como TCF [103] aumentó la concentración de huecos en las capas, disminuyendo la  $R_s$  a  $140 \Omega s q^{-1}$  para 4 capas. Consecuentemente, aumentó la función trabajo (WF; *Work Function*) del grafeno desde  $5,0 eV$  a  $5,2 eV$ , dando como resultado una  $\eta$  de 2,58% (Figura 9). La celda de referencia basada en ITO resultó en un  $\eta = 4,1\%$ . En otro estudio, se dopó grafeno con PEDOT:PSS mediante recubrimiento por centrifugación [112], obteniendo una  $R_s = 72 \Omega s q^{-1}$  y una transmitancia de 85%. Esta baja  $R_s$  se puede mantener durante 934 horas, por lo que es un dispositivo estable. La  $\eta$  más alta obtenida para una celda convencional fue de 5,5%, un resultado comparable con el dispositivo fabricado con ITO que alcanzó  $\eta = 5,9\%$ .



**Figura 9:** Esquema para una celda solar con grafeno como ánodo sobre un sustrato y PEDOT:PSS es spun sobre el ánodo de grafeno para mejorar el transporte de huecos. Ca/Al se usa como cátodo reflectivo. También se presenta la estructura de bandas de la celda solar. [103]

Utilizar grafeno como TCF tiene la ventaja de flexibilidad, a diferencia del ITO [99], [113]. Se realizó un estudio de la flexibilidad de OPV con P3HT:PCBM y grafeno crecido en CVD como TCF, para el que se obtuvo una  $R_s$  de  $230 \Omega s q^{-1}$  y una  $T = 72\%$ , resultando en una  $\eta$  de 1,18% [99]. Este dispositivo es operativo incluso al doblarse en un ángulo de hasta  $138^\circ$ , a diferencia de los OPV basados en ITO que se degradan de manera irreversible al doblarse a  $60^\circ$ .

#### Celdas Solares Híbridas

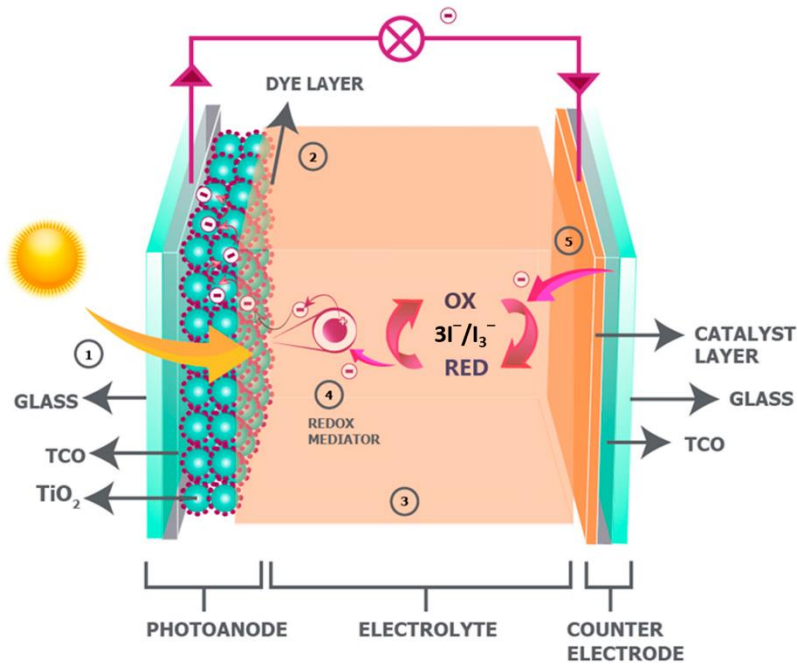
El grafeno es un material con una brecha (*bandgap*) igual a 0, considerado un semi metal. Al dopar el grafeno, sus propiedades pueden cambiar desde semimetal a semiconductor. El grafeno dopado tipo p (p-grafeno) en contacto con silicio dopado tipo n (n-Si) puede funcionar como una celda solar. En estos dispositivos, el grafeno no solo sirve como TCF si no que cumple rol de juntura Schottky para la separación de electrón-hueco y transporte de huecos [114]. Los electrones y huecos difunden a n-Si y p-grafeno. En este dispositivo se obtuvo una  $\eta$  de 1,65% y 1,34% para grafeno dopado de manera no intencional con áreas de juntura de  $0,1$  y  $0,5 cm^2$  respectivamente [114]. El dopaje de grafeno disminuyó la  $R_s$ , resultando un incremento en la eficiencia a  $\eta = 8,6\%$ . Dada la separación más eficiente de

cargas y colección causada por el aumento de potencial y disminución de  $R_s$ , aumentó la eficiencia cuántica externa.

Otra estrategia, fuera de dopaje, es disminuir la reflexión de grafeno cubriéndolo con una capa antirreflejante [115], por ejemplo, recubriendo por centrifugación con  $TiO_2$ . Esto, además de disminuir la reflexión, aumenta la  $J_{sc}$  y, en consecuencia, aumenta  $\eta$ .

#### Celdas Solares Sensibilizadas de Colorante

Las celdas solares sensibilizadas de colorante (DSSC; *Dye Sensitized Solar Cells*) poseen una alta eficiencia en conversión de energía, además de ser económicas. Una DSSC consiste en  $TiO_2$  nano cristalino, depositado sobre una TCF, y sensibilizado con colorante, un contra electrodo de  $Pt$  y un electrolito conteniendo pares redox  $I^-/I^{-3}$  en estado líquido. El proceso comienza al llegar radiación de luz, las moléculas de colorante se excitan, inyectando electrones en la banda de conducción de  $TiO_2$ . La molécula de colorante es regenerada por  $I^-$  que se oxida a  $I^{-3}$ . El electrón va al contra electrodo, generalmente basado en ITO o FTO, donde se reduce el ion  $I^{-3}$ . Estos dispositivos han mostrado una  $\eta$  de 12%, sin embargo, el contra electrodo de  $Pt$  es costoso y se debe evitar la recombinación de cargas. Debido a esto, se busca utilizar grafeno como un reemplazo en DSSC, ya sea como TCF, contra electrodo o aceptor de electrones.



**Figura 10:** Estructura de una celda solar sensibilizada de colorante [116]

Yang *et al.* [117] usó puentes de grafeno en la capa de  $TiO_2$  para aumentar la razón de transporte de cargas y la eficiencia en colección de luz. Con solo un 0,6 wt% de grafeno en  $TiO_2$  aumentó la eficiencia en un 39%. Esta mejora se debe a la baja recombinación de cargas y un transporte de electrones más rápido. En otro trabajo, se utilizó grafeno como una capa interfaz entre  $TiO_2$  y óxido de estaño dopado con flúor (FTO) para evitar el retroceso de

electrones, que afecta el voltaje de corto circuito y por ende  $\eta$ . Esta implementación de rGO resultó en un aumento de  $V_{oc}$  y un 8% de aumento en  $\eta$  [29].

Dada el alta área superficial, buena conducción y actividad electrocatalítica, se ha investigado grafeno funcionalizado como contra electrodo en reemplazo del platino, resultando en una eficiencia del 5% [118]. Esto se debe a la baja resistencia a transferencia de cargas y los grupos funcionales añadidos. Por otro lado, se ha realizado el estudio de grafeno dopado con heteroátomos como contra electrodo para mejorar la conductividad. Un ejemplo fue grafeno dopado con nitrógeno, resultando en una  $\eta$  de 7,07%. Este aumento en eficiencia se debe a la baja resistencia a transferencia de cargas, gran área superficial y actividad electrocatalítica.

Se utilizaron nano plaquetas de grafeno dopadas con nitrógeno (NGNP; *Nitrogen-doped Graphene NanoPlatelets*) como contra electrodo para evitar la recombinación de cargas en la celda [119], obteniéndose un  $\eta$  del 9,05%, con una baja resistencia a la transferencia de cargas y mejor estabilidad electroquímica.

#### Celdas de silicio de heterojuntura

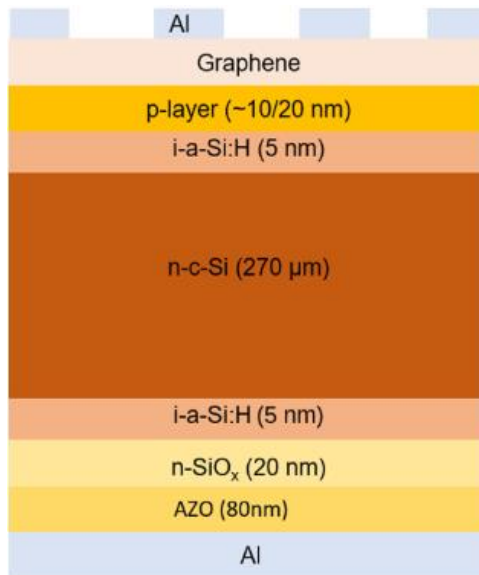
Las celdas solares de heterojuntura de silicio suelen utilizar como TCF materiales como ITO o AZO (*Aluminium doped Zinc Oxide*), que, si bien, cumplen su función, hay muchos factores que se pueden mejorar. Un ejemplo, es que tanto ITO como AZO causan ciertos problemas como toxicidad, baja flexibilidad, y su costo elevado.

En el último tiempo, el grafeno ha sido un material muy prometedor por sus propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas, etc. Una complicación que se presenta es verificar si es factible utilizar grafeno para áreas tan grandes como se requiere en una celda solar.

En el trabajo de Lancellotti, et al [73], se propone reemplazar la utilización de ITO o AZO como TCF por una capa de grafeno. Al fabricar grafeno mediante CVD y luego realizar la transferencia se presenta la ventaja de la reproducibilidad y alto control en el proceso. Se estudiarán las propiedades del grafeno al tener 1, 4 y 5 capas, sobre distintos tipos de silicio (Silicio Amorfo a-Si:H, Silicio Nanocristalino nc-Si:H y Óxido de Silicio Nanocristalino nc-SiOx:H) para realizar una comparación con los materiales utilizados anteriormente y verificar si realmente el grafeno es una opción factible como TCF, y bajo qué condiciones.

La fabricación de grafeno se llevó a cabo en un horno CVD sobre láminas de cobre. El proceso se llevó a 1000°C y se utilizaron metano ( $CH_4$ ) e hidrógeno ( $H_2$ ) como precursores con una presión total de 0,4 hPa. Una vez fabricado el grafeno se transfiere capa por capa sobre obleas de silicio dopado de tipo n utilizando el método de TRT (*thermal release tape*). Se presiona sobre la celda solar con un rollo de goma y se despega al alcanzar 100°C. Posteriormente se disuelve el cobre en una solución de APS 2%.

Las celdas solares se fabricaron con la estructura mostrada en la Figura 11, utilizando grafeno como TCF sobre distintos p-layer (a-Si:H, nc-Si:H, nc-SiOx:H). Las celdas finalmente se cubrieron con una capa antireflectante. También se fabricaron celdas de referencia utilizando AZO como TCF.



**Figura 11:** Estructura de una celda solar sensibilizada de colorante [73]

Las capas de grafeno fueron caracterizadas utilizando un espectrofotómetro, espectroscopía Raman y un *source meter* (dispositivo que se utiliza para medir la resistencia de hoja mediante la técnica de 4 puntas). Además se midió la función trabajo WF usando la técnica de sonda Kelvin.

A partir del espectro Raman resultante, se aprecia que los picos de las bandas 2D y G para 4 y 5 capas, aumentan 4 y 5 veces respecto del grafeno de 1 capa. Se nota, además, que el pico para la banda D es casi inexistente, lo que indica un grafeno de buena calidad (esta banda indica defectos en las capas).

Se observó que a medida que se aumentan las capas, disminuye la transmitancia, obteniendo una transmitancia de 97,5%, 91% y 88,5% para 1, 4 y 5 capas de grafeno, respectivamente. Al comparar con AZO, se aprecia que incluso para el grafeno de 5 capas, la transmitancia es ligeramente superior a la lámina de AZO más delgada (la de mayor transmitancia).

Respecto a las propiedades eléctricas, se busca una resistencia superficial alrededor de los  $100 \Omega \text{sq}^{-1}$ . Las láminas de AZO de 80nm presenta  $170 \Omega \text{sq}^{-1}$ , mientras que las láminas de 40 y 20nm presentan valores demasiado altos para ser incompatibles, al igual que las monocapas de grafeno, resultando en  $750 \Omega \text{sq}^{-1}$ . Sin embargo, se observó que al aumentar las capas alcanza una resistencia superficial incluso menor que AZO de 80 nm.

Dicho esto, las capas de grafeno presentan mejores propiedades ópticas y eléctricas que AZO, la tecnología utilizada mayoritariamente hasta ahora. El grafeno presenta una desventaja, no tiene efecto anti reflectante. Sin embargo, esto se puede solucionar aplicándole una capa anti reflectante y funciona bien.

Todas las pruebas de celdas con grafeno fueron operacionales, a pesar de haber una ligera mejoría al utilizar 5 capas. La ventaja es que tiene alta reproducibilidad.

Al aplicar una capa de anti reflectante, se vio una mejora en el desempeño de grafeno.

Para investigar el potencial de las celdas solares de heterojuntura de Silicio integradas con grafeno, se realiza un experimento aplicando pilas de grafeno sobre diferentes materiales dopados tipo p utilizados como emitters en las estructuras de heterojuntura de Silicio. Para esto, se aplicaron 5 capas de grafeno en 3 materiales dopados tipo p: a-Si:H, nc-Si:H y nc-SiOx:H. También se realiza una comparación con AZO aplicado sobre los mismos emitters.

Comparando entre materiales, los nanocristales de Silicio presentan un muy buen desempeño, mientras que el silicio amorfo demostró un desempeño extremadamente malo. Se especula que este bajo desempeño se debe a la alta densidad de defectos en su superficie, causando mayor dispersión de electrones y afectando la movilidad de los portadores de carga en la celda. A diferencia del silicio amorfo, los nanocristales de Silicio tienen una baja energía de activación y una mayor conductividad.

Se realizaron mediciones exitosas hasta celdas de 4 [cm<sup>2</sup>] de área. Dadas las características estructurales del grafeno fabricado, además de las buenas propiedades ópticas y eléctricas de las celdas de heterojuntura de Silicio utilizando grafeno como TCF, en comparación a AZO, se puede concluir que grafeno es un TCF bastante prometedor. Los inconvenientes encontrados pueden ser dado que aún no se optimiza el contacto entre grafeno y el emitter.

Este trabajo muestra la posibilidad de fabricar en un horno CVD capas de grafeno de alta calidad de hasta 4 cm<sup>2</sup> de área y su factibilidad como TCF, abriendo camino a variadas tecnologías a futuro.

#### Resumen y Perspectivas Futuras

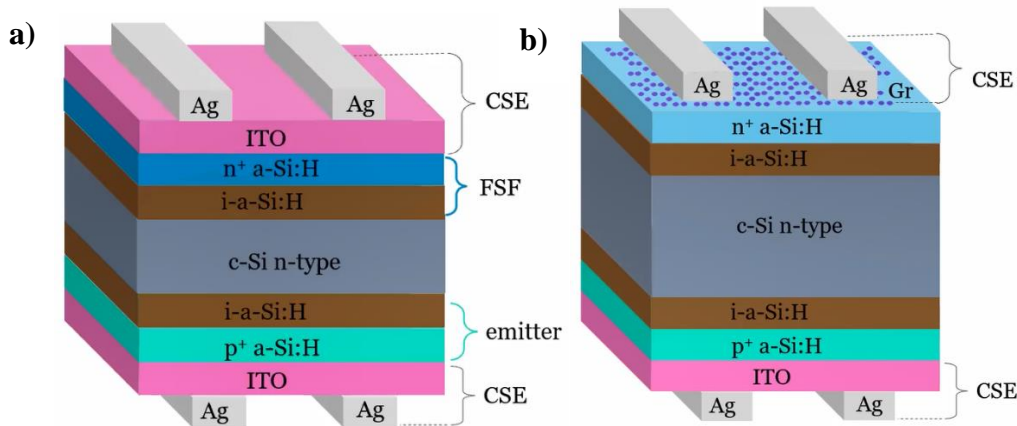
Se resumieron los métodos de síntesis y las propiedades optoelectrónicas y fabricación de TCF basados en grafeno, poniendo énfasis en su integración en celdas solares. Al utilizar grafeno resultó en mayor flexibilidad y estabilidad térmica y química. Se han usado de manera exitosa en celdas solares DSSC y OPV y de silicio heterojuntura.

Sin embargo, aún se deben superar algunos desafíos, dado que se requiere una alta conductividad eléctrica en los dispositivos. En las celdas OPV se requiere bastante ingeniería interfacial para superar la caída de voltaje y la recombinación de cargas. Esto se puede lograr variando la función de trabajo del grafeno o usando capas buffer entre grafeno y la capa orgánica inyectora de huecos. Se debe, además, controlar algunos parámetros en nanoestructuras de grafeno, como el tamaño lateral, morfología de las capas, estructura de bandas de energía, temperaturas de recocido, y sus efectos en OPV.

En celdas DSSC, a pesar de mostrar mejoría en la razón de transporte de cargas, se requiere un grafeno de alta calidad para un buen desempeño en el dispositivo. El grafeno como cátodo presentó gran área de superficie y alta actividad catalítica.

### Relevancia del proyecto

Este proyecto propone sintetizar grafeno por método de deposición química en fase de vapor y posteriormente caracterizarlo. Esto con el fin de ser utilizado como capa conductora transparente (TCF) en celdas de silicio de heterojuntura como una alternativa de mayor eficacia en comparación a ITO. La configuración propuesta se muestra en la Figura 12



**Figura 12:** Celda solar de silicio de heterojuntura (a) previa, con ITO, (b) propuesta, con grafeno.

### Objetivo general

En el presente trabajo se busca estudiar tanto la eficiencia como las características ópticas y eléctricas de una celda solar de silicio de heterojuntura utilizando grafeno como TCF en comparación al uso de ITO.

### Objetivos específicos

Fabricación de grafeno por método CVD utilizando diferentes protocolos y comprobar su eficacia.

Determinar las propiedades ópticas del grafeno para usarlo como TCF, esperando un resultado mayor o igual a la de una celda que utiliza ITO como TCF.

Determinar la resistencia de hoja de una y varias capas de grafeno fabricado para usarlo como TCF, esperando un resultado menor o igual a la de una celda que utiliza ITO como TCF.

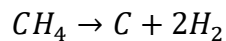
### Hipótesis

El grafeno crecido por CVD sobre cobre tiene propiedades ópticas y eléctricas comparables al ITO, con el adecuado número de capas y proceso de transferencia.

### Metodología propuesta

Dividiremos el trabajo en 3 etapas: síntesis, transferencia, y caracterización de grafeno.

Para sintetizar grafeno utilizaremos el método de deposición química en fase de vapor (CVD; *chemical vapor deposition*) en un horno CVD. Este método es un tipo de deposición al vacío en que, producto del vapor de una reacción química, se deposita un material en la superficie del sustrato. El material resulta en películas delgadas, polvos o cristales. En este trabajo utilizaremos cobre como sustrato, en un ambiente de  $H_2$  y  $Ar$ , y  $CH_4$  como reactor principal. El horno se calienta con un flujo de  $H_2$ , se mantiene la temperatura durante la deposición de grafeno, y se baja la temperatura en un flujo de  $Ar$ . Durante el depósito, la reacción se describe como



El carbono resultante se deposita en la superficie del cobre, formando las capas de grafeno.

Para contrarrestar la contaminación del cobre utilizaremos dos métodos. El primero consiste en intercalar etapas de depósito de carbono y de exposición a plasma de hidrógeno. El segundo consiste en realizar una limpieza previa del cobre y realizar el proceso de horneado con argón.

Una vez terminado el proceso de horneado se debe analizar el cobre mediante espectroscopía Raman, método que nos permitirá verificar la presencia de grafeno o defectos de carbono. Espectroscopía es el estudio de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética como función de la longitud de onda o la frecuencia de la radiación. La espectroscopía Raman es utilizada para determinar los modos vibracionales de las moléculas. Se dirige un láser a la muestra generando interacción entre los fotones incidentes y las moléculas del objetivo. Al interactuar con las moléculas, el fotón resultante tendrá una energía distinta a la energía del fotón incidente. Raman shift es la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía del fotón resultante. El espectro de Raman, un gráfico de intensidad versus Raman shift, se puede ver como una huella vibracional de las moléculas. En la Figura 13 se presenta una estructura simplificada de un espectrómetro Raman.

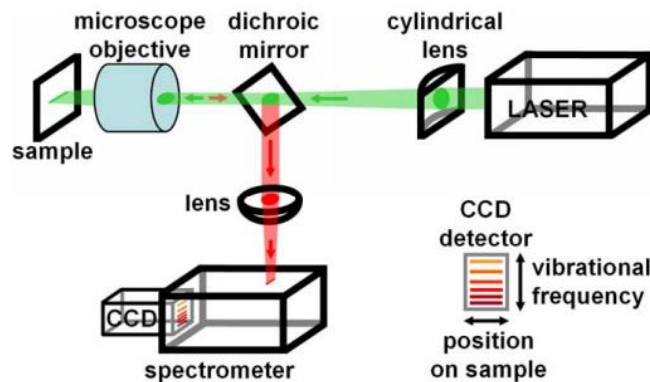
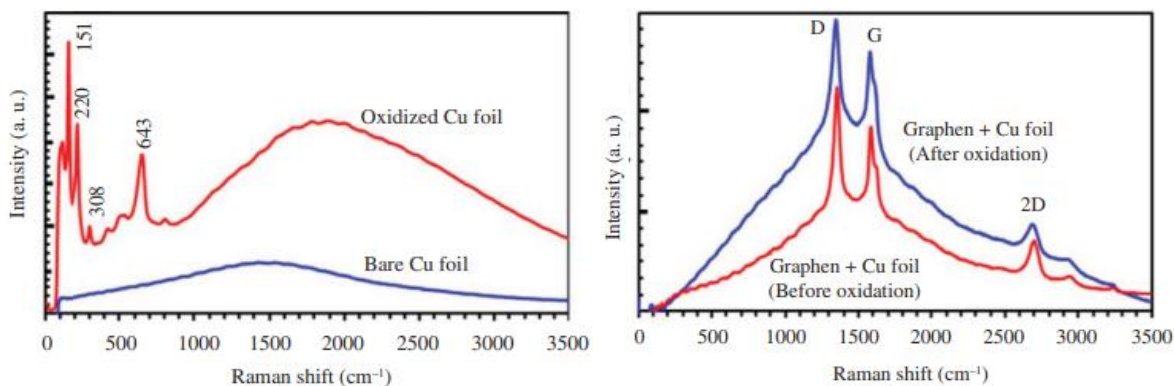


Figura 13: Estructura de Espectrómetro Raman.[120]

Al realizar espectroscopía Raman de una lámina de cobre se obtiene el gráfico de la Figura 14a. El gráfico presentado en la Figura 14b es la espectroscopía Raman de una lámina de cobre sobre la que creció grafeno.

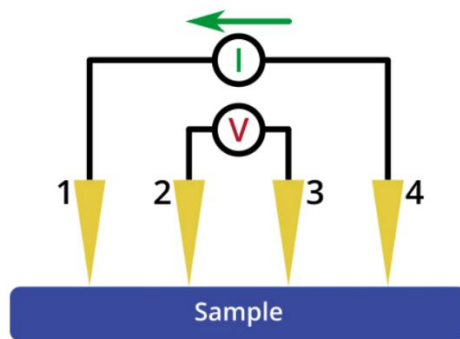


**Figura 14:** Gráfico resultante al realizar espectroscopía Raman en (a) una lámina de cobre normal y oxidada, y (b) grafeno sobre una lámina de cobre normal y oxidada..[121]

La siguiente fase consiste en la transferencia de grafeno desde la lámina de cobre a vidrio. Disolveremos el cobre en una solución de nitrato férrico en agua desionizada. Posteriormente se quita el exceso de ácido del grafeno, y se transfiere al vidrio o sustrato deseado.

Posteriormente caracterizamos la muestra. Mediremos la transmitancia del vidrio utilizando el espectrofotómetro y la resistencia de hoja utilizando el método de medición a 4 puntas (método de Kelvin).

El método de Kelvin consiste en conectar cuatro puntas equidistantes al material del que se desea conocer la resistencia de hoja, como se muestra en la Figura 15. Entre los puntos exteriores, 1 y 4 en la imagen, se mide la corriente con un amperímetro, y entre los puntos interiores, 2 y 3, se mide el voltaje.



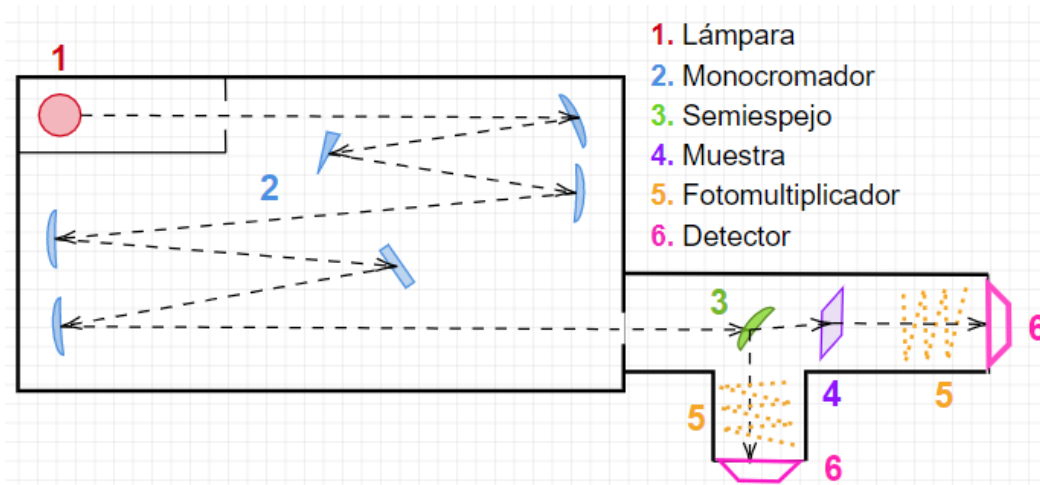
**Figura 15:** Configuración método de cuatro puntas.[122]

En las puntas exteriores se aplica una corriente, cuyo voltaje será medido en el voltímetro del circuito interno. La resistencia de hoja  $R_s$  se puede calcular con la expresión

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I}$$

Donde  $R_s$  es la resistencia de hoja medida en  $\Omega s q^{-1}$ ,  $\Delta V$  es la diferencia de voltaje medida en el voltímetro y  $I$  es la corriente aplicada.

La espectrofotometría consiste en comparar la transparencia de una muestra con una medición de referencia, por ejemplo, aire. Se emite luz desde una lámpara de tungsteno ultravioleta. La luz se dirige a la red de difracción, separándola por longitud de onda. La luz dividida pasa por un semiespejo que divide la señal en dos. Parte de la señal atraviesa el medio de referencia, en este caso aire, para llegar al detector de control, mientras la otra parte de la señal atraviesa la muestra para llegar al detector de muestra. Cada detector consiste en un fotomultiplicador, que, por efecto fotoeléctrico, desprenderá electrones generando una corriente, y consecuentemente una diferencia de potencial. Los datos resultantes son de voltaje versus longitud de onda,  $\lambda$ , que, luego de realizar cálculos en el software Origin, nos entrega un gráfico de Transmitancia versus  $\lambda$ . Para obtener un gráfico de transmitancia versus longitud de onda basta con calcular la razón entre el voltaje resultante en el detector de muestra y el de referencia. Posteriormente se obtiene el área bajo la curva que entrega la transmitancia total.

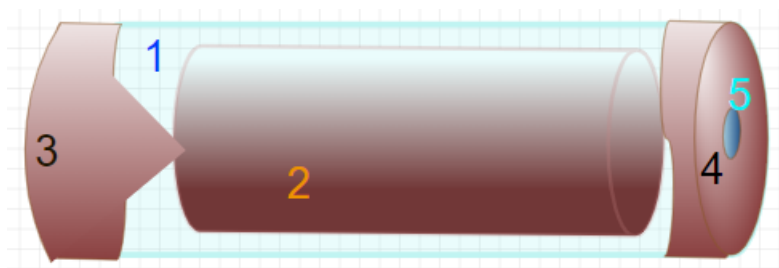


*Figura 16: Diagrama espectrofotómetro.*

## Trabajo avanzado

### Síntesis

Utilizamos el método de CVD para sintetizar grafeno. Para esto, colocamos láminas de cobre sobre el bote de cuarzo, que será ubicado en el horno. La configuración general consiste en un rollo de cobre dentro del tubo de cuarzo y 2 tapas de cobre, una a cada lado. Esta configuración se presenta en la Figura 17. Con la configuración lista, generamos vacío en el interior del horno utilizando una bomba turbo molecular para sustituir el flujo de aire con un flujo limpio de 20 *sccm* de  $H_2$  o  $Ar$ . Calentamos el horno en este ambiente hasta alcanzar los 1000°C en 90 minutos. Una vez alcanzada la temperatura, comenzamos el proceso de síntesis. En el trabajo presente llevamos a cabo el proceso de síntesis con 3 combinaciones de ambientes diferentes.



**Figura 17:** Configuración para sintetizar grafeno por método CVD. 1. Tubo de cuarzo. 2. Rollo de cobre dentro del tubo de cuarzo. 3, 4. Tapas frontal y trasera, respectivamente, hechas de cobre para el tubo. 5. A cada tapa se le hace un agujero en el centro para permitir el flujo de aire en el tubo.

La primera metodología consiste en 30 minutos iniciales a 1000°C en un ambiente de  $H_2$  para estabilizar. Posteriormente se intercala entre periodos de 10 *sccm* de  $H_2$  y 20 *sccm* de  $CH_4$  y periodos de 10 *sccm* de plasma de  $H_2$ , hasta alcanzar 4 ciclos completos. Se termina el proceso de crecimiento manteniendo 10 *sccm* de  $H_2$  y 20 *sccm* de  $CH_4$  durante 30 minutos. Finalmente, se baja la temperatura en un flujo de 20 *sccm* de  $Ar$ . Se usa este protocolo para crecer grafeno con dos configuraciones distintas. Llamaremos H1 al intento realizado con la configuración mostrada en la Figura 17, y H2.1 y H2.2 a los intentos realizados con la misma configuración, esta vez sin la tapa delantera (Figura 17.3).

En un intento de verificar la posibilidad de sintetizar grafeno prescindiendo de  $H_2$ , realizamos el mismo método descrito previamente, esta vez intercambiando  $H_2$  por  $Ar$ , medición que llamaremos A1. Se alcanzan los 1000°C en 90 minutos en un ambiente de 20 *sccm* de  $Ar$ . Durante 30 minutos se mantiene el flujo de  $Ar$ . Intercalamos periodos de 10 *sccm* de  $Ar$  y 20 *sccm* de  $CH_4$  y periodos de 10 *sccm* de plasma de  $Ar$ , hasta alcanzar 4 ciclos completos. Se termina el proceso en un ambiente de 10 *sccm* de  $Ar$  y 20 *sccm* de  $CH_4$  durante 30 minutos. Finalmente, se baja la temperatura en un flujo de 20 *sccm* de  $Ar$ .

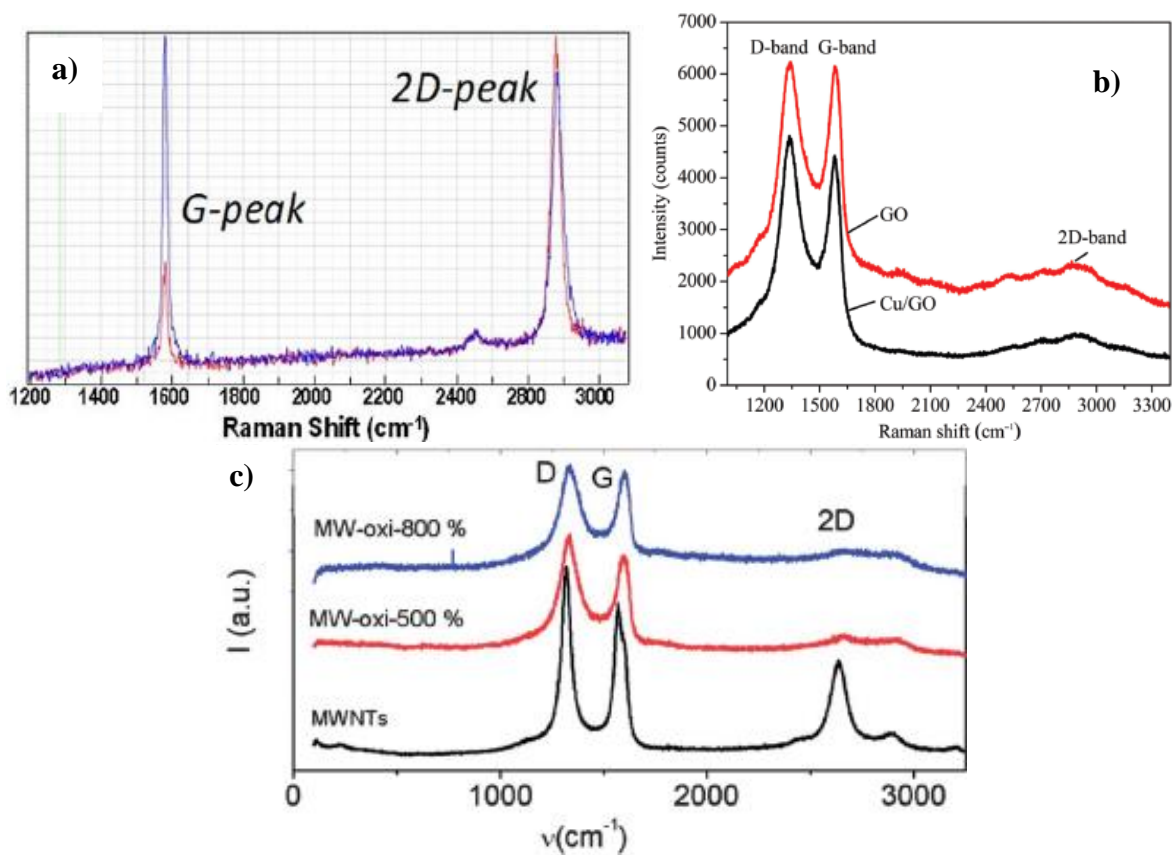
En un nuevo intento de síntesis prescindiendo de  $H_2$ , medición que llamamos A2, para evitar la limpieza de cobre durante el horneado, se realiza una limpieza previa del cobre con ácido acético. Para la limpieza, se sumerge el cobre a utilizar en ácido acético por aproximadamente 3 segundos. Una vez limpio, se ubica en el horno rápidamente para evitar contaminación. Se genera vacío y elevamos la temperatura hasta 1000 °C en 90 minutos en un ambiente de

10  $sccm$  de  $Ar$ . Una vez alcanzada la temperatura, se mantiene el flujo de  $Ar$  durante 30 minutos. Pasados los 30 minutos, se agrega un flujo de 10  $sccm$  de  $CH_4$  y se mantiene durante 40 minutos. Finalmente, se baja la temperatura en un ambiente de 10  $sccm$  de  $Ar$ .

#### Caracterización Raman

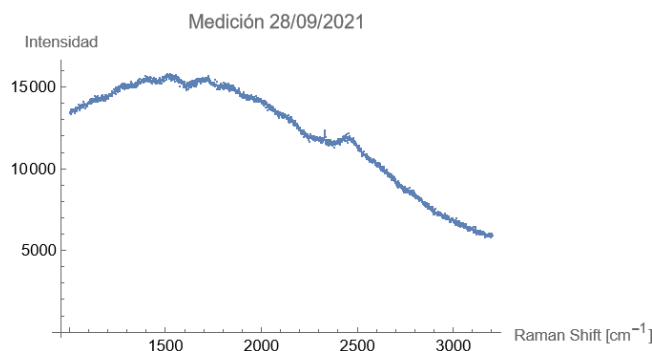
Una vez sacadas las muestras del horno, se puede caracterizar utilizando espectroscopía Raman. Se realizó un análisis de cada muestra en el rango de Raman Shift 1000 – 3200  $cm^{-1}$  con potencia de láser 5% y amplificación  $\times 50$ .

El espectro Raman de grafeno presenta 2 picos importantes, el primero siendo el de la banda G, alrededor de  $\sim 1600 cm^{-1}$ , y el segundo siendo la banda 2D, alrededor de  $\sim 2800 cm^{-1}$ , como se presenta en la Figura 18a. La banda G se asocia a las vibraciones en el plano de los átomos de carbono enlazados como  $sp^2$  (enlaces tipo C=C). La banda 2D se relaciona con los parámetros estructurales en la orientación del eje c (perpendicular al plano de grafeno), dado que es sensible al orden de apilamiento de grafito a lo largo del eje c. En ocasiones se presenta un pico alrededor de  $\sim 1300 cm^{-1}$ , siendo la banda D, que resulta de la presencia de impurezas en el material de grafito, como desorden en el ángulo o largo de enlace, vacancias, borde de granos, etc. Un ejemplo de esto se presenta en la Figura 18b, para una muestra de óxido de grafeno. Incluso, como se presenta en la Figura 18c, en ocasiones podría no verse la banda 2D al oxidar una muestra.



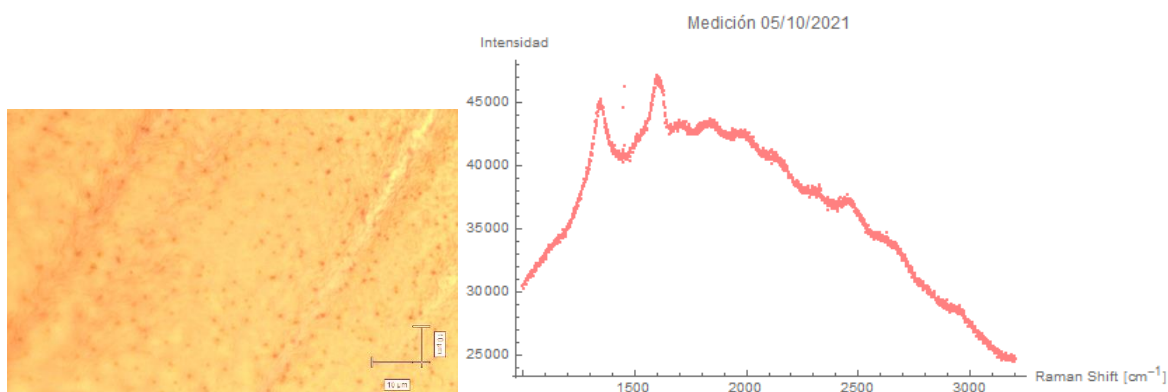
**Figura 18:** Caracterización por espectroscopía Raman de grafeno. (a) Grafeno [73] (b) Óxido de grafeno [123] (c) Nanocintas de óxido de grafeno [124].

La primera medición, H1, resultó en el espectro raman presentado en la Figura 19. Este gráfico es muy similar al espectro raman de la Figura 14a, lo que nos indica que en esta muestra no hay carbono. Esto puede ser consecuencia de que las tapas impiden el flujo de gases dentro del tubo de cuarzo.



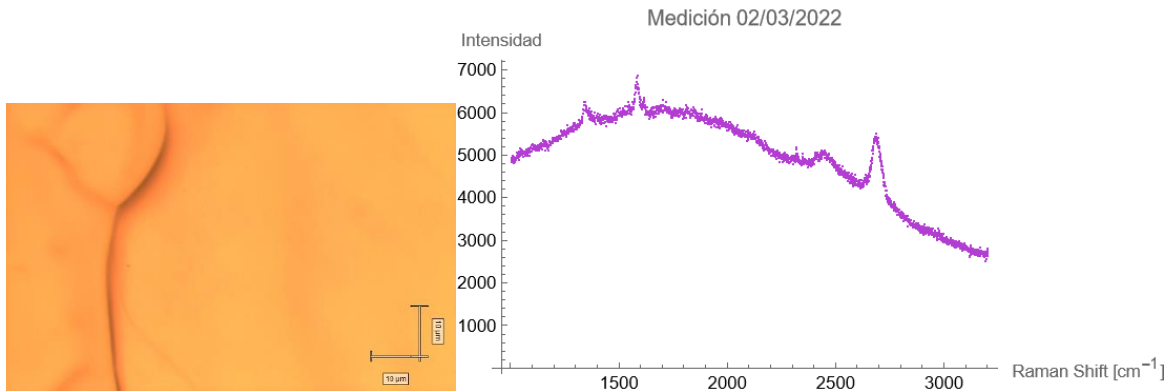
**Figura 19:** Caracterización por espectroscopía Raman de la muestra H1.

Para la siguiente medición, H2.1, obtuvimos el gráfico presentado en la Figura 20b, análisis hecho para la zona de la muestra presentada en Figura 20a. El espectro Raman de nuestra muestra tiene características similares a los presentados en la Figura 18c, presentando picos en las bandas D y G, y la ausencia del pico de la banda 2D. Esto nos indica que la muestra H1 presenta carbono. Por la similitud de los gráficos podría significar presencia de óxido de grafeno, grafeno amorfo, entre otras, sin embargo, falta mayor análisis de la muestra.



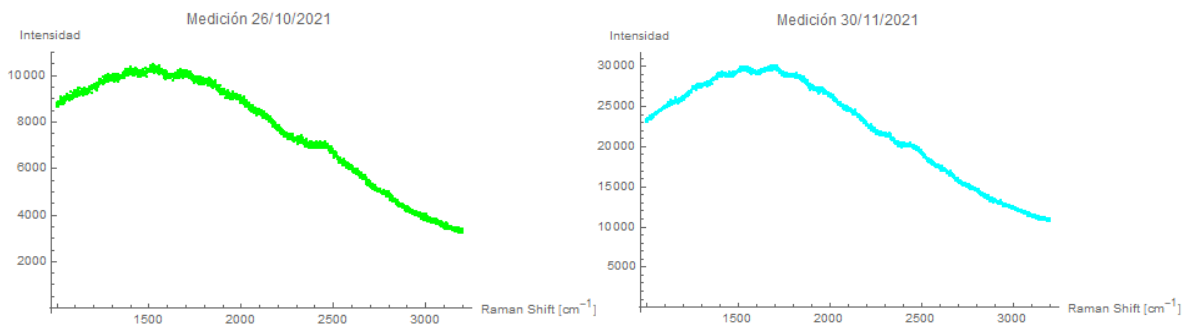
**Figura 20:** Caracterización por espectroscopía Raman de la muestra H1. (a) Sección medida de la muestra. (b) Gráfico de Intensidad versus Raman Shift obtenido mediante espectroscopía Raman.

Para la medición, H2.2, obtuvimos el gráfico presentado en la Figura 21b, análisis hecho para la zona de la muestra presentada en Figura 21a. El espectro Raman de nuestra muestra tiene características similares a los presentados en la Figura 14b, presentando picos en las bandas D, G y 2D, lo que indica que esta muestra si presenta grafeno.



**Figura 21:** Caracterización por espectroscopía Raman de la muestra H2. (a) Sección medida de la muestra. (b) Gráfico de Intensidad versus Raman Shift obtenido mediante espectroscopía Raman.

Para las mediciones A1 y A2, obtuvimos los gráficos presentados en la Figura 22a y Figura 22b, respectivamente. Como se aprecia en la figura, en este caso no hay picos representativos de las bandas D, G o 2D, por lo que se asume que no hay carbono en la muestra. La ausencia de carbono en la muestra probablemente se deba a la síntesis sin  $H_2$ .



**Figura 22:** Gráfico de Intensidad versus Raman Shift obtenido por espectroscopía Raman para las muestras (a) A1 y (b) A2.

### Conclusiones preliminares

En este trabajo, se buscó sintetizar y caracterizar grafeno. Se creció grafeno de manera exitosa sobre una lámina de cobre utilizando el método de horneado CVD a una temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ . El horneado se llevó a cabo siguiendo cuatro protocolos diferentes. Los primeros dos intentos se hicieron en un ambiente de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y plasma de hidrógeno, diferenciándose únicamente en que el primer intento, H1, presenta ambas tapas de cobre, y en el segundo, H2.1 y H2.2, se utilizó únicamente la tapa trasera. El tercer intento, A1, se llevó a cabo en un ambiente de  $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$  y plasma de  $\text{Ar}$ . Finalmente en el cuarto intento, A2, se limpió previamente el cobre con ácido clorhídrico, llevando a cabo el horneado en un ambiente de  $\text{Ar}$  y  $\text{CH}_4$ . Posteriormente se realizó una caracterización por espectroscopía Raman, para confirmar la presencia de carbono o grafeno, resultando en presencia de carbono en las muestras H2.1, grafeno en la muestra H2.2, y ausencia de ambas en las muestras H1, A1 y A2.

A partir de la espectroscopía raman resultante de las muestras A1 y A2, y la ausencia de picos en las bandas relevantes se puede concluir que no es factible sintetizar grafeno sobre cobre por horneado CVD sin un ambiente de  $\text{H}_2$ .

El horneado CVD en un ambiente de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y plasma de hidrógeno resultó en carbono y grafeno. De las muestras H2.1 y H2.2 se puede deducir que la configuración más eficiente a la hora de sintetizar grafeno mediante horneado CVD es prescindir de la tapa de cobre delantera en el tubo de cuarzo. Se infiere que este resultado se debe a una mayor facilidad de entrada de gases al tubo de cuarzo, con la misma dificultad de salida del tubo, que permite una interacción más prolongada.

Se espera en experimentos futuros transferir el grafeno horneado a la celda solar como TCF para poder realizar las mediciones respectivas de transmitancia y resistencia de hoja, y una comparación de sus características con una celda con ITO como TCF.

## Referencias

- [1] M. Davidson, "No Title," *Molecular Expressions*, 2015. [micro.magnet.fsu.edu](http://micro.magnet.fsu.edu).
- [2] C. Honsberg and S. Bowden, "No Title," *Photovoltaics Education Website*.  
<https://www.pveducation.org/>.
- [3] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field in atomically thin carbon films," *Science (80-. )*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [4] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, 2005, doi: 10.1038/nature04235.
- [5] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science (80-. )*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [6] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [7] J. K. Wassei and R. B. Kaner, "Graphene, a promising transparent conductor," *Mater. Today*, vol. 13, no. 3, pp. 52–59, 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70034-1.
- [8] S. Pang, Y. Hernandez, X. Feng, and K. Müllen, "Graphene as transparent electrode material for organic electronics," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 25, pp. 2779–2795, 2011, doi: 10.1002/adma.201100304.
- [9] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, "Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1482–1513, 2011, doi: 10.1002/adma.201003188.
- [10] M. Mann, "John Bennett Fenn, 1917-2010.," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 22, no. 3, pp. 602–603, 2011, doi: 10.1007/s13361-011-0098-8.
- [11] I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 11, 1986, doi: 10.1063/1.337534.
- [12] C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 17, pp. 1529–1598, 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.04.031.
- [13] C. D. Sheraw *et al.*, "Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 6, pp. 1088–1090, 2002, doi: 10.1063/1.1448659.
- [14] H. E. Unalan, G. Fanchini, A. Kanwal, A. Du Pasquier, and M. Chhowalla, "Design criteria for transparent single-wall carbon nanotube thin-film transistors," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 677–682, 2006, doi: 10.1021/nl052406l.
- [15] Z. Wu *et al.*, "Transparent, conductive carbon nanotube films," *Science (80-. )*, vol. 305, no. 5688, pp. 1273–1276, 2004, doi: 10.1126/science.1101243.
- [16] S. De *et al.*, "Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: Extremely high DC to optical conductivity ratios," *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1767–1774, 2009, doi: 10.1021/nn900348c.
- [17] J. Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, "Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 689–692, 2008, doi: 10.1021/nl073296g.
- [18] S. I. Na, S. S. Kim, J. Jo, and D. Y. Kim, "Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 4061–4067, 2008, doi: 10.1002/adma.200800338.
- [19] Y. M. Chang, L. Wang, and W. F. Su, "Polymer solar cells with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as transparent anode," *Org. Electron.*, vol. 9, no. 6, pp. 968–973, 2008, doi: 10.1016/j.orgel.2008.07.003.
- [20] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [21] C. X. Guo, G. H. Guai, and C. M. Li, "Graphene based materials: Enhancing solar energy harvesting," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 448–452, 2011, doi: 10.1002/aenm.201100119.
- [22] K. S. Kim *et al.*, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, 2009, doi: 10.1038/nature07719.
- [23] X. Li *et al.*, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils," *Science (80-. )*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009, doi: 10.1126/science.1171245.

- [24] Y. Lee *et al.*, “Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 490–493, 2010, doi: 10.1021/nl903272n.
- [25] Y. Zhu, Z. Sun, Z. Yan, Z. Jin, and J. M. Tour, “Rational design of hybrid graphene films for high-performance transparent electrodes,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 8, pp. 6472–6479, 2011, doi: 10.1021/nn201696g.
- [26] S. De and J. N. Coleman, “Are there fundamental limitations on the sheet resistance and transmittance of thin graphene films?,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2713–2720, 2010, doi: 10.1021/nn100343f.
- [27] T. Minami, “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, 2005, doi: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
- [28] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, “Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 323–327, 2008, doi: 10.1021/nl072838r.
- [29] S. R. Kim, M. K. Parvez, and M. Chhowalla, “UV-reduction of graphene oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back-transport reactions in dye-sensitized solar cells,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 483, no. 1–3, pp. 124–127, 2009, doi: 10.1016/j.cplett.2009.10.066.
- [30] M. Choe *et al.*, “Efficient bulk-heterojunction photovoltaic cells with transparent multi-layer graphene electrodes,” *Org. Electron.*, vol. 11, no. 11, pp. 1864–1869, 2010, doi: 10.1016/j.orgel.2010.08.018.
- [31] X. Li *et al.*, “Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 4328–4334, 2010, doi: 10.1021/nl101629g.
- [32] S. Thiele *et al.*, “Engineering polycrystalline Ni films to improve thickness uniformity of the chemical-vapor-deposition-grown graphene films,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 1, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/1/015601.
- [33] D. Wei and Y. Liu, “Controllable synthesis of graphene and its applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 30, pp. 3225–3241, 2010, doi: 10.1002/adma.200904144.
- [34] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 9, pp. 611–622, 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.186.
- [35] S. Bae *et al.*, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.132.
- [36] Z. Liu, K. Parvez, R. Li, R. Dong, X. Feng, and K. Müllen, “Transparent conductive electrodes from graphene/PEDOT:PSS hybrid inks for ultrathin organic photodetectors,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 669–675, 2015, doi: 10.1002/adma.201403826.
- [37] K. Parvez *et al.*, “Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 3598–3606, 2013, doi: 10.1021/nn400576v.
- [38] P. Blake *et al.*, “Graphene-based liquid crystal device,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1704–1708, 2008, doi: 10.1021/nl080649i.
- [39] J. M. Lee *et al.*, “Vertical pillar-superlattice array and graphene hybrid light emitting diodes,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 2783–2788, 2010, doi: 10.1021/nl100648y.
- [40] G. Jo *et al.*, “Large-scale patterned multi-layer graphene films as transparent conducting electrodes for GaN light-emitting diodes,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 17, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/17/175201.
- [41] C. Christodoulou *et al.*, “Tuning the work function of graphene-on-quartz with a high weight molecular acceptor,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 9, pp. 4784–4790, 2014, doi: 10.1021/jp4122408.
- [42] R. Li, Z. Liu, K. Parvez, X. Feng, and K. Müllen, “High-performance deformable photoswitches with p-doped graphene as the top window electrode,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 1, pp. 37–40, 2015, doi: 10.1039/c4tc02197e.
- [43] K. Parvez, R. Li, and K. Müllen, “Graphene as Transparent Electrodes for Solar Cells,” in *Nanocarbons for Advanced Energy Conversion*, Wiley, 2015, pp. 249–280.
- [44] Y. Hernandez *et al.*, “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.215.
- [45] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, “Honeycomb carbon: A review of graphene,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, 2010, doi: 10.1021/cr900070d.
- [46] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005, doi: 10.1073/pnas.0502848102.
- [47] K. I. Bolotin *et al.*, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.

- [48] W. Qian *et al.*, “Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality,” *Nano Res.*, vol. 2, no. 9, pp. 706–712, 2009, doi: 10.1007/s12274-009-9074-z.
- [49] M. Lotya *et al.*, “Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3611–3620, 2009, doi: 10.1021/ja807449u.
- [50] O. M. Maragó *et al.*, “Brownian motion of graphene,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7515–7523, 2010, doi: 10.1021/nn1018126.
- [51] A. A. Green and M. C. Hersam, “Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4031–4036, 2009, doi: 10.1021/nl902200b.
- [52] M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, and J. N. Coleman, “High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3155–3162, 2010, doi: 10.1021/nn1005304.
- [53] X. Wang *et al.*, “Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 25, pp. 4487–4489, 2010, doi: 10.1039/c0cc00799d.
- [54] D. Nuvoli *et al.*, “High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3428–3431, 2011, doi: 10.1039/c0jm02461a.
- [55] C. Vallés *et al.*, “Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 47, pp. 15802–15804, 2008, doi: 10.1021/ja808001a.
- [56] C. J. Shih *et al.*, “Bi- and trilayer graphene solutions,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 7, pp. 439–445, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.94.
- [57] B. C. Banerjee, T. J. Hirt, and P. L. Walker, “Pyrolytic carbon formation from carbon suboxide,” *Nature*, vol. 192, no. 4801, pp. 450–451, 1961, doi: 10.1038/192450a0.
- [58] S. D. Robertson, “Graphite formation from low temperature pyrolysis of methane over some transition metal surfaces [8],” *Nature*, vol. 221, no. 5185, pp. 1044–1046, 1969, doi: 10.1038/2211044a0.
- [59] J. Hou, Y. Shao, M. W. Ellis, R. B. Moore, and B. Yi, “Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: Fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 34, pp. 15384–15402, 2011, doi: 10.1039/c1cp21915d.
- [60] A. N. Obraztsov, E. A. Obraztsova, A. V. Tyurnina, and A. A. Zolotukhin, “Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 10, pp. 2017–2021, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.05.028.
- [61] S. Stankovich *et al.*, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [62] S. Stankovich, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 15, pp. 3342–3347, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.06.004.
- [63] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, “Structure of graphite oxide revisited,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [64] H. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf, “A new structural model for graphite oxide,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 287, no. 1–2, pp. 53–56, 1998, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00144-4.
- [65] D. Cai and M. Song, “Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents,” *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 35, pp. 3678–3680, 2007, doi: 10.1039/b705906j.
- [66] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, “Graphene oxide dispersions in organic solvents,” *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 10560–10564, 2008, doi: 10.1021/la801744a.
- [67] S. Park and R. S. Ruoff, “Chemical methods for the production of graphenes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 217–224, 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.58.
- [68] H. J. Shin *et al.*, “Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1987–1992, 2009, doi: 10.1002/adfm.200900167.
- [69] S. Stankovich *et al.*, “Graphene-based composite materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [70] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H. M. Cheng, “Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 15, pp. 4466–4474, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.08.006.
- [71] I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, and H. Lee, “Reduced graphene oxide by chemical graphitization,”

- Nat. Commun.*, vol. 1, no. 6, 2010, doi: 10.1038/ncomms1067.
- [72] Y. Liang *et al.*, “Transparent, highly conductive graphene electrodes from acetylene-assisted thermolysis of graphite oxide sheets and nanographene molecules,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 43, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/43/434007.
- [73] L. Lancellotti *et al.*, “Graphene as non conventional transparent conductive electrode in silicon heterojunction solar cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 525, no. April, p. 146443, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146443.
- [74] D. Y. Wang *et al.*, “Clean-lifting transfer of large-area residual-free graphene films,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 32, pp. 4521–4526, 2013, doi: 10.1002/adma.201301152.
- [75] X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Ž. Tomović, J. Li, and K. Müllen, “Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 16, pp. 2990–2992, 2008, doi: 10.1002/anie.200704909.
- [76] S. De *et al.*, “Flexible, transparent, conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized, oxide-free graphene dispersions,” *Small*, vol. 6, no. 3, pp. 458–464, 2010, doi: 10.1002/sml.200901162.
- [77] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, and J. M. Tour, “Growth of graphene from solid carbon sources,” *Nature*, vol. 468, no. 7323, pp. 549–552, 2010, doi: 10.1038/nature09579.
- [78] X. Dong, D. Fu, W. Fang, Y. Shi, P. Chen, and L. J. Li, “Doping single-layer graphene with aromatic molecules,” *Small*, vol. 5, no. 12, pp. 1422–1426, 2009, doi: 10.1002/sml.200801711.
- [79] F. Schedin *et al.*, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 652–655, 2007, doi: 10.1038/nmat1967.
- [80] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 206–209, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.58.
- [81] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, “Controlling the electronic structure of bilayer graphene,” *Science (80- )*, vol. 313, no. 5789, pp. 951–954, 2006, doi: 10.1126/science.1130681.
- [82] E. Bekyarova *et al.*, “Chemical modification of epitaxial graphene: Spontaneous grafting of aryl groups,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 4, pp. 1336–1337, 2009, doi: 10.1021/ja8057327.
- [83] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov, and A. Lanzara, “Metal to insulator transition in epitaxial graphene induced by molecular doping,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 8, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.086402.
- [84] M. Rein *et al.*, “Magnetoresistance and charge transport in graphene governed by nitrogen dopants,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1360–1366, 2015, doi: 10.1021/nn5057063.
- [85] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, “Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463–470, 2008, doi: 10.1021/nn700375n.
- [86] S. Pang, H. N. Tsao, X. Feng, and K. Mullen, “Patterned graphene electrodes from solution-processed graphite oxide films for organic field-effect transistors,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 34, pp. 3488–3491, 2009, doi: 10.1002/adma.200803812.
- [87] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, “Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp. 270–274, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.83.
- [88] X. Li *et al.*, “Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 538–542, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.210.
- [89] Z. S. Wu, K. Parvez, X. Feng, and K. Müllen, “Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities,” *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013, doi: 10.1038/ncomms3487.
- [90] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 101–105, 2008, doi: 10.1038/nnano.2007.451.
- [91] S. Biswas and L. T. Drzal, “A novel approach to create a highly ordered monolayer film of graphene nanosheets at the liquid-liquid interface,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 167–172, 2009, doi: 10.1021/nl802724f.
- [92] K. Parvez *et al.*, “Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 16, pp. 6083–6091, 2014, doi: 10.1021/ja5017156.
- [93] F. Güneş *et al.*, “Layer-by-layer doping of few-layer graphene film,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp.

- 4595–4600, 2010, doi: 10.1021/nn1008808.
- [94] I. N. Kholmanov *et al.*, “Improved electrical conductivity of graphene films integrated with metal nanowires,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 11, pp. 5679–5683, 2012, doi: 10.1021/nl302870x.
- [95] G. Eda, Y. Y. Lin, S. Miller, C. W. Chen, W. F. Su, and M. Chhowalla, “Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 23, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1063/1.2937846.
- [96] Y. Xu *et al.*, “Polymer photovoltaic devices with transparent graphene electrodes produced by spin-casting,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 11, pp. 3308–3311, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.05.017.
- [97] V. C. Tung *et al.*, “Low-Temperature solution processing of graphene-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 1949–1955, 2009, doi: 10.1021/nl9001525.
- [98] Y. Y. Choi, S. J. Kang, H. K. Kim, W. M. Choi, and S. I. Na, “Multilayer graphene films as transparent electrodes for organic photovoltaic devices,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 96, no. 1, pp. 281–285, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.09.031.
- [99] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, “Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2865–2873, 2010, doi: 10.1021/nn901587x.
- [100] H. Park, J. A. Rowehl, K. K. Kim, V. Bulovic, and J. Kong, “Doped graphene electrodes for organic solar cells,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 50, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/50/505204.
- [101] Y. Wang, S. W. Tong, X. F. Xu, B. Özyilmaz, and K. P. Loh, “Graphene: Interface Engineering of Layer-by-Layer Stacked Graphene Anodes for High-Performance Organic Solar Cells (Adv. Mater. 13/2011),” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1475–1475, 2011, doi: 10.1002/adma.201190044.
- [102] A. Kasry, M. A. Kuroda, G. J. Martyna, G. S. Tulevski, and A. A. Bol, “Chemical doping of large-area stacked graphene films for use as transparent, conducting electrodes,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 3839–3844, 2010, doi: 10.1021/nn100508g.
- [103] C. L. Hsu, C. Te Lin, J. H. Huang, C. W. Chu, K. H. Wei, and L. J. Li, “Layer-by-layer graphene/TCNQ stacked films as conducting anodes for organic solar cells,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5031–5039, 2012, doi: 10.1021/nn301721q.
- [104] H. Pinto, R. Jones, J. P. Goss, and P. R. Briddon, “P-type doping of graphene with F4-TCNQ,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 40, 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/40/402001.
- [105] X. Tian, J. Xu, and X. Wang, “Band gap opening of bilayer graphene by F4-TCNQ molecular doping and externally applied electric field,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 35, pp. 11377–11381, 2010, doi: 10.1021/jp102800v.
- [106] A. J. Samuels and J. D. Carey, “Molecular doping and band-gap opening of bilayer graphene,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 2790–2799, 2013, doi: 10.1021/nn400340q.
- [107] S. Tongay *et al.*, “Stable hole doping of graphene for low electrical resistance and high optical transparency,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 42, 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/42/425701.
- [108] D. Kim, D. Lee, Y. Lee, and D. Y. Jeon, “Work-function engineering of graphene anode by bis(trifluoromethanesulfonyl)amide doping for efficient polymer light-emitting diodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 40, pp. 5049–5055, 2013, doi: 10.1002/adfm.201301386.
- [109] S. Lee *et al.*, “Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 34, 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/34/344013.
- [110] G. X. Ni *et al.*, “Graphene-ferroelectric hybrid structure for flexible transparent electrodes,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 3935–3942, 2012, doi: 10.1021/nn3010137.
- [111] K. K. Kim *et al.*, “Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 28, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/28/285205.
- [112] B. H. Lee *et al.*, “Graphene-conducting polymer hybrid transparent electrodes for efficient organic optoelectronic devices,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 13, pp. 1847–1856, 2014, doi: 10.1002/adfm.201302928.
- [113] Z. Yin *et al.*, “Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 9, pp. 5263–5268, 2010, doi: 10.1021/nn1015874.
- [114] X. Li *et al.*, “Graphene-on-silicon schottky junction solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 25, pp. 2743–2748, 2010, doi: 10.1002/adma.200904383.
- [115] E. Shi *et al.*, “Colloidal antireflection coating improves graphene-silicon solar cells,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1776–1781, 2013, doi: 10.1021/nl400353f.
- [116] H. Iftikhar, G. G. Sonai, S. G. Hashmi, A. F. Nogueira, and P. D. Lund, *Progress on electrolytes*

- development in dye-sensitized solar cells*, vol. 12, no. 12. 2019.
- [117] N. Yang, J. Zhai, D. Wang, Y. Chen, and L. Jiang, “Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 887–894, 2010, doi: 10.1021/nn901660v.
  - [118] J. D. Roy-Mayhew, D. J. Bozym, C. Punckt, and I. A. Aksay, “Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 6203–6211, 2010, doi: 10.1021/nn1016428.
  - [119] M. J. Ju *et al.*, “N-doped graphene nanoplatelets as superior metal-free counter electrodes for organic dye-sensitized solar cells,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5243–5250, 2013, doi: 10.1021/nn4009774.
  - [120] A. Downes and A. Elfick, “Raman spectroscopy and related techniques in biomedicine,” *Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 1871–1889, 2010, doi: 10.3390/s100301871.
  - [121] A. Gergely, “A review on corrosion protection with single-layer, multilayer, and composites of graphene,” *Corros. Rev.*, vol. 36, no. 2, pp. 155–225, 2018, doi: 10.1515/correv-2017-0016.
  - [122] Ossila Ltd, “No Title,” *Sheet Resistance Measurements of Thin Films*. <https://www.ossila.com/>.
  - [123] J. Yu, X. Yang, and W. Feng, “Hydrogen Sulfide Gas Sensor Based on Copper/Graphene Oxide Composite Film-Coated Tapered Single-Mode Fibre Interferometer,” *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, 2019, doi: 10.1515/zna-2019-0169.
  - [124] E. Castillo-Martínez, J. Carretero-González, J. Sovich, and M. D. Lima, “High temperature structural transformations of few layer graphene nanoribbons obtained by unzipping carbon nanotubes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 1, pp. 221–228, 2014, doi: 10.1039/c3ta13292g.
  - [125] G. Amokrane, C. Falentin-Daudré, S. Ramtani, and V. Migonney, “A Simple Method to Functionalize PCL Surface by Grafting Bioactive Polymers Using UV Irradiation,” *Irbm*, vol. 39, no. 4, pp. 268–278, 2018, doi: 10.1016/j.irbm.2018.07.002.
  - [126] E. C. Nwanna, P. E. Imoisili, and T. C. Jen, “Fabrication and synthesis of SnOX thin films: a review,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 111, no. 9–10, pp. 2809–2831, 2020, doi: 10.1007/s00170-020-06223-8.
  - [127] Wikipedia, “No Title.” <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vacuum-filtration-diagram.png>.
  - [128] M. Celestin, S. Krishnan, S. Bhansali, E. Stefanakos, and D. Y. Goswami, “A review of self-assembled monolayers as potential terahertz frequency tunnel diodes,” *Nano Res.*, vol. 7, no. 5, pp. 589–625, 2014, doi: 10.1007/s12274-014-0429-8.

## Anexos

### Algunas definiciones

#### Exfoliación en estado líquida asistida con ultrasonido

Es un método en que, con la ayuda de ultrasonido, la interacción entre solvente y los materiales exfoliados supera la fuerza de Van der Waals entre capas y minimiza la energía superficial entre nanomateriales bidimensionales de tal manera que pueden ser dispersados de manera estable en el solvente sin aglomeraciones. La elección del solvente juega un rol crucial para la exfoliación del material y la estabilidad de las nano láminas de material.

Se irradia ultrasonido en suspensión de grafito con ondas densas y escasas, produciendo un gran número de burbujas pequeñas. Estas burbujas se forman y crecen en la región de presión negativa en la que las ondas de ultrasonido se propagan longitudinalmente y se cierran rápidamente en la región de presión positiva. Este efecto de cavitación genera una alta presión instantánea de sobre 100MPa. La continua alta presión (“pequeñas explosiones”) impacta con el grafito constantemente, causando la exfoliación de la lámina para formar grafeno con una o pocas capas. Dada la baja presión entre capas de grafito, es difícil que se exfolie y algunos solventes se deben añadir para asistir la exfoliación. Actualmente se utilizan solventes orgánicos o surfactantes.

#### Síntesis Solvotermal

Se define como una reacción química que ocurre en un solvente a temperatura mayor que su temperatura de ebullición en un recipiente sellado. Este método permite tener un control preciso en el tamaño de la partícula y la distribución de la forma mediante el ajuste de los parámetros de reacción.

#### Surfactante

Compuestos que disminuyen la tensión superficial entre líquido-líquido, gas-líquido o líquido-sólido. Los surfactantes aniónicos contienen grupos funcionales aniónicos en su “cabeza”, como sulfato, sulfonato, fosfato y carboxilos

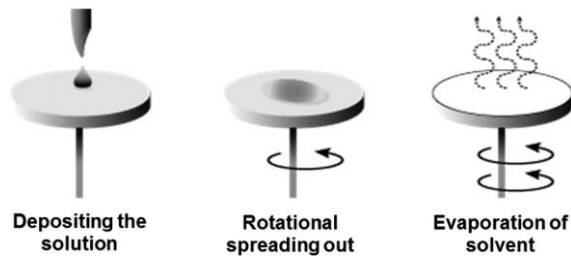
#### wt%

Porcentaje por masa. Mezcla de masa  $m_{tot}$ . La fracción de masa en la mezcla de una sustancia de masa  $m_i$  es  $w_i$ . Se expresa como porcentaje X wt%.

$$w_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$$

#### Recubrimiento por centrifugación

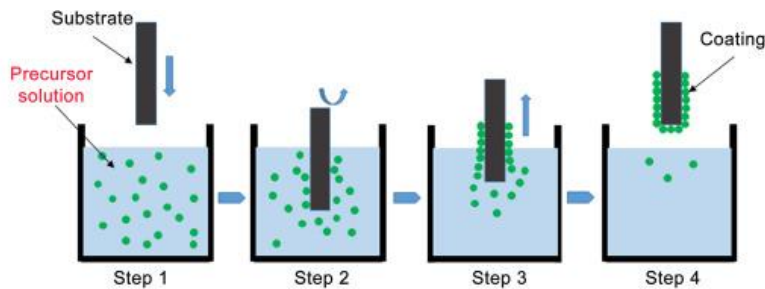
Procedimiento utilizado para depositar capas delgadas sobre sustratos planos. Se deposita un poco del material en el centro del sustrato. Se rota el sustrato para extender el material mediante fuerza centrífuga. La rotación continúa hasta obtener el grosor deseado. El solvente generalmente es muy volátil y se evapora durante el proceso.



**Figura A.1:** Diagrama explicativo de recubrimiento por centrifugación.[125]

### Recubrimiento por inmersión

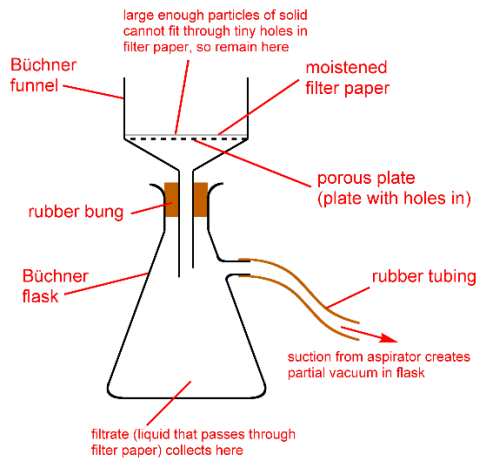
Sumergir el sustrato en el material de cobertura, se retira el sustrato y se deja escurrir. Luego, la pieza cubierta se puede secar mediante secado forzado o mediante horneado.



**Figura A.2:** Diagrama explicativo de recubrimiento por inmersión.[126]

### Filtración al vacío

Se utiliza para separar un sólido de un líquido, mediante “aspiración” que genera una diferencia de presiones. Esta diferencia de presiones forzaría al líquido a pasar por un filtro.

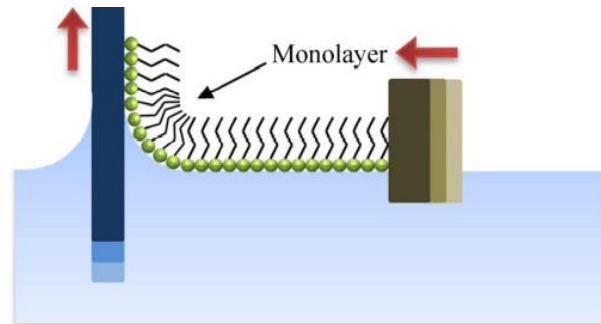


**Figura A.3:** Diagrama explicativo de método de filtración al vacío.[127]

### Método de Langmuir-Blodgett

Laminas de Langmuir se forman al tener moléculas anfífilas (‘cabeza’ hidrofílica; ‘cola’ hidrofóbica) esparcidas en la interfaz de agua-aire. Estas moléculas se ordenan verticalmente, disminuyendo la tensión superficial. Luego, se comprimen con barreras para transferir la

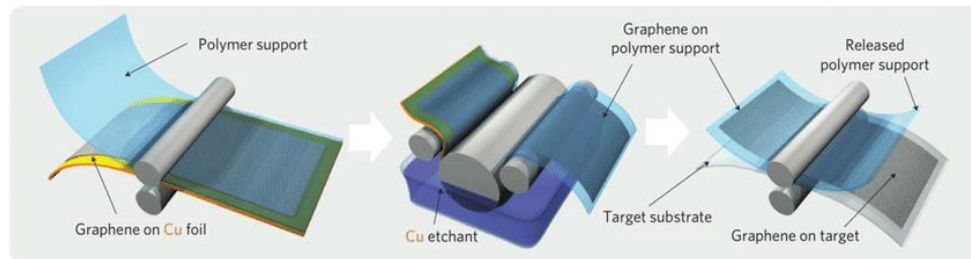
monocapa al sustrato. Este método se puede utilizar para depositar monocapa anfifílicas en sustratos (El óxido de grafeno GO es anfifílico).



**Figura A.4:** Diagrama de método de Langmuir-Blodgett[128]

#### *Método de Roll-to-roll:*

Este método se utiliza para adherir una lámina de material a un sustrato flexible enrollado. Se presenta un diagrama del método en la Figura A.5



**Figura A.5:** Diagrama explicativo de método roll-to-roll [35]

#### *Juntura Schottky*

Una barrera de energía potencial para electrones formada en la juntura entre metal y semiconductor. Cuando se juntan grafeno y silicio forman una juntura de Schottky, un camino de un solo sentido para electrones que, al ser iluminado con luz, actúa como zona de conversión de poder para la celda solar.