

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
VALPARAÍSO – CHILE



**GRAFENO COMO ELECTRODO TRANSPARENTE EN
CELDAS SOLARES DE SILICIO DE HETEROJUNTURA**

Diego Edmundo Lauer Zegarra

PROYECTO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA.

PROFESOR GUÍA:

Dra. Valeria del Campo

COMITÉ DE PROYECTO:

Dra. Valeria del Campo

Dr. Eric Suarez

Dr. Ricardo Henríquez

Dr. Tomás Corrales

Agradecimientos

Le agradezco profundamente a la doctora Valeria del Campo por darme la oportunidad de participar en su laboratorio experimental y por su colaboración en mi proyecto de investigación como profesora guía.

Resumen

La energía solar fotovoltaica es una de las energías renovables más populares dado su precio y su facilidad de instalación. Las celdas solares comerciales y con mayor proyección son las celdas de silicio, entre las cuales se destacan las celdas solares de heterojuntura (SHJ) por su mayor eficiencia, y menor costo de manufactura en comparación con las celdas de silicio tradicionales. Además, pueden fabricarse de manera que sean bifaciales, es decir, que la luz se absorba tanto por la cara frontal como por la cara posterior. Para la propagación de corriente, el conductor transparente más común en estas celdas es el óxido de indio y estaño (ITO). Este material es caro, está compuesto por elementos raros y es tóxico para las personas. Esto motivó a buscar otro conductor transparente que no sólo sea más amistoso para el medio ambiente y menos riesgoso para las personas, sino que reduzca los costos y mejore la eficiencia de la celda. El material elegido como potencial reemplazo es el grafeno.

Desde su auge en 2004, el grafeno ha sido uno de los materiales más interesantes de estudiar dada sus propiedades ópticas y eléctricas únicas en su clase, con una velocidad de portadores de $15000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, una brecha de energía sintonizable, una transmitancia del 97.5% y una síntesis simple y de bajo costo. Estas propiedades lo hacen un candidato muy prometedor para su uso como electrodo propagador de corriente (CSE) en celdas de colorante. Estudios teóricos demuestran que el reemplazo del electrodo en celdas SHJ por grafeno no es sólo posible, sino que puede llegar a tener eficiencias mayores que con el ITO.

En este trabajo se presenta una revisión bibliográfica de grafeno como CSE en celdas de colorante, de silicio cristalino y heterojuntura. A partir de estos antecedentes se propone un proyecto de investigación cuyo objetivo es estudiar de forma experimental el efecto del grafeno no dopado, como reemplazo del ITO, en el transporte de corriente en celdas SHJ. Esto se realizará a través de un análisis estructural, óptico y eléctrico del grafeno y de la interfaz grafeno/celda. Estos resultados se compararán con las celdas con ITO como CSE.

La hipótesis de esta propuesta es que la cantidad adecuada de capas de grafeno tiene propiedades comparables e incluso superiores a las del ITO en términos de movilidad de cargas, transparencia y resistencia de hoja. Por lo tanto, se propone reemplazar el semiconductor transparente más común en celdas solares de heterojuntura, ITO, por láminas de grafeno para mejorar la eficiencia y disminuir el costo de las celdas.

La metodología de trabajo propuesta consiste en sintetizar grafeno por el método deposición química de vapor (CVD), caracterizar el grafeno para comprobar su calidad y transferirlo a celdas SHJ proporcionadas por el Instituto Nacional de Energía Solar (INES, Francia). Estas celdas se evaluarán con y sin grilla metálica para demostrar si el grafeno es un candidato que puede competir e incluso reemplazar al ITO. Es importante destacar que la celda de silicio tiene una estructura texturada con micropirámides, por lo que uno de los desafíos va a ser depositar el grafeno de manera exitosa sobre este arreglo.

Abstract

Photovoltaic solar energy is one of the most popular renewable energies given its price and ease of installation. The commercial solar cells with the greatest projection are silicon cells, among which the heterojunction solar cells (SHJ) stand out for their higher efficiency and lower manufacturing cost compared to traditional silicon cells. In addition, they can be manufactured in such a way that they are bifacial, that is, that the light is absorbed by both the front and rear sides. For current spreading, the most common transparent conductor in these cells is indium tin oxide (ITO). This material is expensive, made up of rare elements and toxic to people. This motivated the search for another transparent conductor that is not only better for the environment and for people, but also reduces costs and improves the efficiency of the cell. The material chosen as a potential replacement is graphene.

Since its increase in popularity in 2004, graphene has been one of the most interesting materials to study given its one-of-a-kind electrical and optical properties, with a carrier velocity of $15000 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$, a tuneable energy gap, a 97.5% transmittance and a simple and low-cost synthesis. These properties make it a very promising candidate for use as a current spreading electrode (CSE) in dye cells. Theoretical studies show that the replacement of the electrode in SHJ cells by graphene is not only possible but can also have higher efficiencies than with ITO.

This work presents a bibliographic review of graphene as CSE in dye cells, crystalline silicon and heterojunction solar cells. Based on this background, a research project is proposed whose goal is to study the effect of undoped graphene, as ITO replacement, on the current transport in SHJ cells. This will be done through a structural, optical and electrical analysis of graphene and the graphene/cell interface. These results will be compared to cells with ITO as CSE.

The hypothesis of this proposal is that the appropriate amount of graphene layers has properties comparable and even superior to those of ITO in terms of charge mobility, transparency and sheet resistance. Therefore, we propose to replace the most common transparent electrode in heterojunction solar cells, ITO, with graphene sheets to improve efficiency and lower the cost of the cells.

The methodology of the proposed work consists of synthesizing graphene by the chemical vapor deposition method (CVD), characterizing the graphene to check its quality and transferring it to SHJ cells provided by the National Institute of Solar Energy (INES, France). These will be evaluated with and without a metallic grid to show if graphene is a candidate that can compete and even replace ITO. It is important to highlight that the silicon cell has a textured structure with micro-pyramids, so one of the challenges will be to successfully deposit the graphene on this configuration.

Índice

Antecedentes	5
Estado del Arte.....	8
Objetivo General	16
Objetivos Específicos.....	17
Hipótesis	18
Metodología propuesta.....	19
Trabajo avanzado	20
Discusión final	22
Referencias.....	23

Antecedentes

La energía solar fotovoltaica es uno de los candidatos líderes dentro de las energías renovables dado su bajo impacto ambiental, bajo costo y fácil implementación. Desde el descubrimiento del efecto fotovoltaico en el año 1839 hasta el 2020, la eficiencia de las celdas solares ha llegado a un récord de 47.1% para celdas de cuatro o más junturas [1]. Estas últimas son complejas y costosas, por lo que su desarrollo aún está a nivel de laboratorio. Las celdas de silicio corresponden al 94% del mercado porque son baratas y en general no necesitan una gran cantidad de elementos raros para construirse. Su eficiencia ha alcanzado 26.1% para las celdas de silicio cristalino y 26.7% para las celdas de silicio de heterojuntura [2]. Para mejorar estas celdas de silicio se busca optimizar la superficie para absorber más fotones y aumentar el transporte de corriente. A esto se suma la implementación de celdas bifaciales para recolectar luz por ambos lados.

Las celdas de silicio cristalino son esencialmente junturas np, es decir, diodos que se activan con la incidencia de fotones. El fotón incide en la oblea de silicio generando un par electrón-hueco. El electrón se dirige al material semiconductor de tipo n mientras que el hueco se mueve al material semiconductor de tipo p. Esto crea una diferencia de potencial en la celda. Las actuales celdas de silicio cristalino (Figura 1) se basan en una oblea de silicio dopado como material activo. Para generar la juntura, el material se expone a un dopante del grupo V de la tabla periódica para generar una superficie tipo n llamada emisor. Lo mismo se hace con un dopante del grupo III en la parte posterior generando una superficie de campo trasera (*back surface field*) dopada tipo p. Luego se coloca una capa pasivante y antirreflejo sobre el emisor. Finalmente se depositan los contactos eléctricos, una grilla metálica en la parte superior y una película metálica en el lado posterior. Se suele texturizar la oblea de silicio para que la absorción de fotones sea mayor.

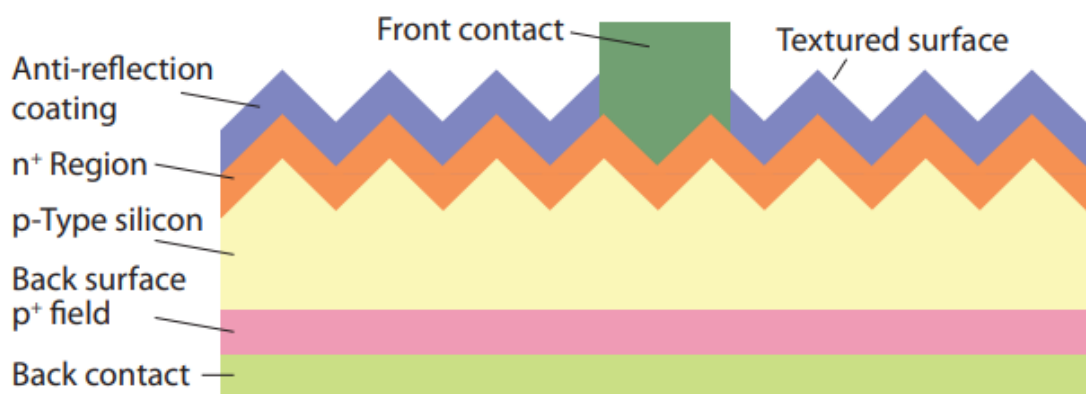


Figura 1: Sección transversal simplificada de una celda de silicio monocristalino comercial. [3]

Las celdas de silicio de heterojuntura, SHJ (silicon heterojunction), han ido aumentando en popularidad dada su alta eficiencia. Éstas se componen de una oblea de silicio cristalino de tipo n rodeado por un pasivante intrínseco de silicio hidrogenado, un emisor de silicio amorfo (tipo p) a un lado y en el otro lado una superficie de campo trasera (*back surface field*) de silicio

amorfo de tipo n. Ambas caras son luego cubiertas por capas de óxido conductor transparente que, en conjunto con una grilla metálica, forman los electrodos para propagar corriente CSE (*current spreading electrode*) (Figura 2a, 2b). Para mejorar la absorción de fotones en el silicio (absorción integral) se texturiza la superficie de la oblea con micropirámides para disminuir la reflexión de luz (Figura 2c). Esto hace que todas las capas siguientes tengan la misma morfología, mejorando la absorción integral sustancialmente.

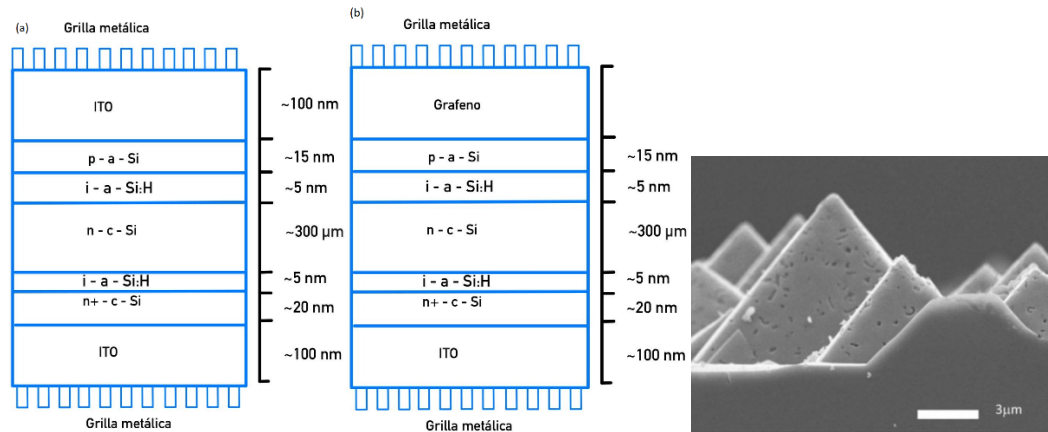


Figura 2: (a) Celda de heterojuntura a base de ITO como CSE. (b) Celda de heterojuntura con grafeno como CSE frontal. (c) Silicio texturizado con micropirámides. [4]

Dentro de los óxidos conductores transparentes, TCO (*transparent conductive oxide*), los más comunes para celdas de heterojuntura son óxido de indio y estaño, ITO (*indium tin oxide*) y óxido de zinc dopado con aluminio, AZO (*aluminium doped zinc oxide*). El ITO es el más utilizado con una transmitancia de ~80% para espesores con buen rendimiento eléctrico, esto es, entre 150 y 250 Ohm/sq y una velocidad de portadores de hasta ~50 $\text{mc}^2/(\text{Vs})$ [5]. Una importante desventaja del ITO es la escasez de indio, su alto costo y su toxicidad [6], por lo tanto, a través de la investigación científica se busca reemplazar este material como conductor transparente.

El grafeno es un material dos dimensional formado por átomos de carbono ordenados en forma de hexágonos. El grafeno sintetizado por CVD tiene la capacidad de superar los problemas que impone el ITO como CSE en celdas solares de heterojuntura dado que tiene una mayor transmitancia (97.5%) y menor resistencia de hoja (750 Ohm/sq pero se puede bajar a 30 Ohm/sq aumentando el número de capas o en combinación con una grilla metálica) [7], [8], [9], [10], [11].

El grafeno es un material dos-dimensional de una sola capa de átomos de carbono ordenados en una red hexagonal. En los años 1970 se intentó sintetizar grafeno depositando capas finas de grafito en la superficie de metales de transición y a través de métodos de deposición química, pero no se pudo caracterizar sus propiedades eléctricas por problemas de síntesis incompleta o la falta de instrumentos adecuados. La publicación del trabajo de Novoselov et al, donde se reporta por primera vez las propiedades eléctricas de manera experimental, fue el punto de inflexión y la popularidad del grafeno se disparó [12]. El grafeno ha atraído un interés tremendo gracias a sus propiedades como alta movilidad de cargas, transparencia, resistencia mecánica y flexibilidad [13]–[20].

Las propiedades eléctricas del grafeno son una de las razones por la que el material tuvo un auge de popularidad en 2004. Dicho material tiene una relación energía-momento lineal que hace que los electrones en él se comporten como partículas sin masa [4]–[6]. En 2007 se midió la velocidad de cargas en el grafeno a temperatura ambiente la cual es de $15000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ [16]. Además tiene brecha de energía sintonizable (*tunable band gap*) [21], transporte balístico con un camino libre medio entre 300-500 nm [22].

Ahora bien, para obtener una baja absorción de luz se tiene que limitar la cantidad de capas de grafeno. Con 5 capas la transmitancia baja de 97.5% a 88.5% [7]. Al bajar el número de capas puede ser necesario doparlas para no perder las características eléctricas [23].

La síntesis de grafeno necesita menos recursos que la de ITO. La primera vez que se sintetizó fue con el método clivaje micromecánico. Este método consiste en usar cinta adhesiva scotchTM para delaminar. Pero, el grafeno de mayor calidad es sintetizado por deposición química de vapor, CVD (*chemical vapor deposition*), en láminas de cobre. Éste tiene una resistencia de hoja de un orden de magnitud menor que grafeno sintetizado por otros métodos [24]–[32]. Para aislar el grafeno se elimina la lámina de cobre comenzando con una solución de ácido nítrico (HNO_3) y luego se coloca en una solución de nitrato de hierro (III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Por último, se enjuaga en una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 2%. Una o más capas de grafeno pueden luego depositarse en la celda solar para que cumpla la función de CSE.

Experimentos han demostrado que el grafeno sintetizado por CVD tiene propiedades superiores comparado con los electrodos conductores transparentes más comunes en términos de resistencia eléctrica y transparencia [32]. Además, se ha reportado que el crecimiento de grafeno a grandes escalas no solamente es posible [33], sino que también se ha usado exitosamente como electrodo transparente en celdas fotovoltaicas orgánicas y en celdas solares de colorante [34], [35]. Esto, junto con sus propiedades ópticas y eléctricas, hace que el grafeno tenga un potencial enorme como sustituto de ITO en celdas solares de heterojuntura.

Estado del Arte

El grafeno ha mostrado ser un candidato muy prometedor como electrodo propagador de corriente (CSE) en celdas de colorante, DSSC (dye sensitized solar cells); lo que ha motivado estudios para reemplazar al ITO e incluso la grilla metálica como CSE para celdas de silicio cristalino y de heterojuntura. Se destacan los trabajos de Pei Dong, et al. [8], Behura, et al. [36], Vaianella, et al. [37] y Lancelotti, et al. [7]

Las celdas de colorante (Figura 3a) transforman la energía solar en energía eléctrica aprovechando el principio de la fotosíntesis de los colorantes vegetales para la absorción de luz. Estas celdas están compuestas por un sustrato con una lámina de óxido transparente conductor (TCO). Éste puede ser ITO u óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Luego se cubre con un semiconductor poroso que se compone de TiO_2 o ZnO en el cual se absorbe el colorante, llamado sensibilizador. Este último tiene la tarea de absorber la luz. En conjunto el TCO, el semiconductor y el colorante forman el fotoánodo de la celda. Luego un electrolito se usa para regenerar las cargas del colorante. Por último, la celda se completa con un cátodo compuesto por TCO con una capa conductora de platino. Pei Dong, et al. [8] estudió experimentalmente el reemplazo del TCO en el fotoánodo de celdas DSSC por una capa de grafeno con una grilla de platino, como se muestra en la Figura 3b.

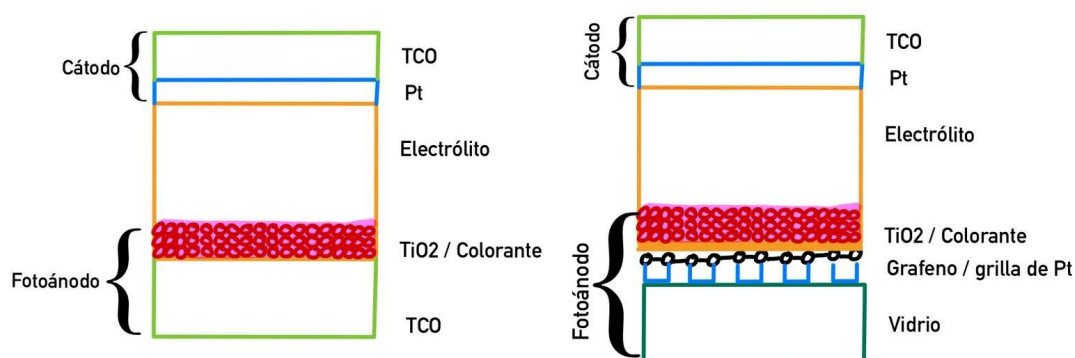


Figura 3: Esquema ilustrativo de la celda de colorante. (a) Celda tradicional. (b) Celda con grafeno y grilla de platino.

Pei Dong, et al. utilizó un vidrio para depositar grafeno sintetizado por CVD, añadió la grilla de platino para luego depositar el TiO_2 y coloró este último. De este modo, el grafeno forma parte del fotoelectrodo en celda DSSC. Finalmente, se completó la celda con el electrolito y contra electrodo (Figura 4). La resistencia de hoja (*sheet resistance*) del CSE conformado por grafeno y la grilla de Pt fue de hasta 3 Ohm/sq y su transmitancia fue de 80%.

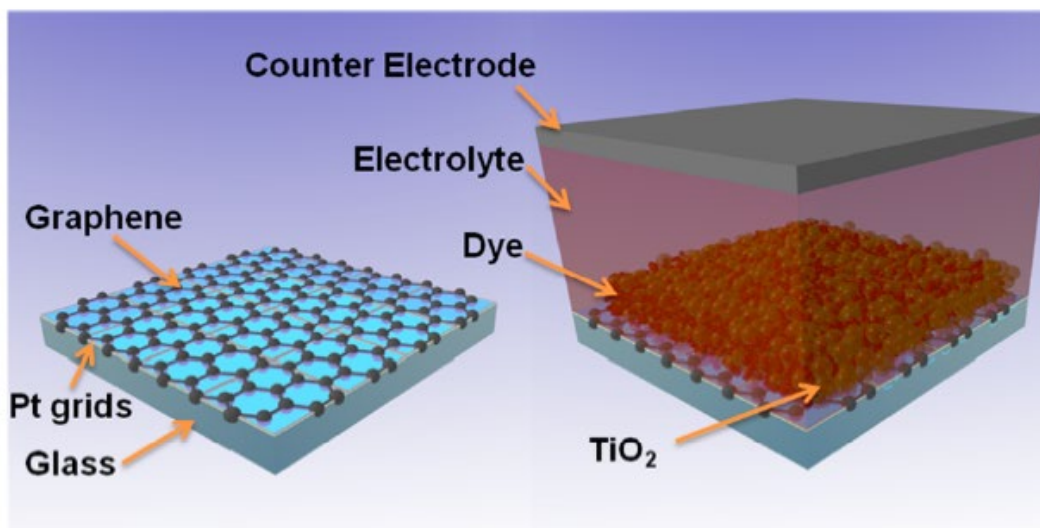


Figura 4: Esquema ilustrativo del electrodo transparente y celda de colorante. Izquierda: grafeno sobre grilla de platino. Derecha: Celda de colorante con grafeno. [8]

La celda con un TCO formado por una red de platino sin grafeno tuvo una eficiencia de 0,17%, mientras que la celda con una red de platino y grafeno tuvo una eficiencia de 0,4%, una mejora de 1,4 veces. Además, esta última celda tiene una corriente de cortocircuito mayor que la de únicamente platino, lo que indica que el grafeno ayuda a colectar una mayor cantidad de electrones.

Los resultados descritos muestran que, por la buena combinación de propiedades ópticas y eléctricas, celdas con grafeno y redes de metal como CSE pueden contribuir al desarrollo de las celdas solares.

Behura, et al. [36] estudió el efecto de una doble capa de grafeno en la eficiencia de celdas de silicio cristalino, usándolo como CSE en reemplazo de la grilla de plata que comúnmente se usa en estas celdas (Figura 5a). Las simulaciones fueron basadas en la caracterización de grafeno.

Para la fabricación de grafeno se utilizó clivaje micromecánico de grafito pirolítico altamente orientado, HOPG (por sus siglas en inglés). La bicapa fue caracterizada por microscopía de fuerza atómica, AFM (*Atomic force microscopy*), y espectroscopía Raman para medir sus propiedades estructurales.

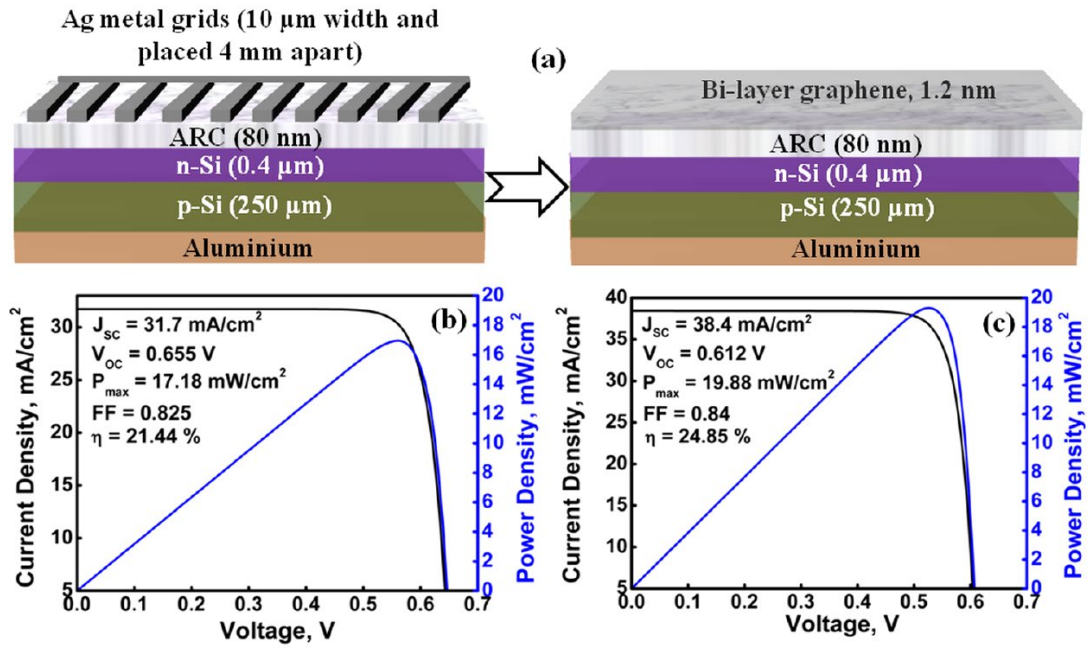


Figura 5: Esquema ilustrativo de la celda. (a) Izquierda: Celda de silicio cristalino con grilla metálica. Derecha: Celda de silicio cristalino con grafeno como CSE. (b) Grilla de plata como CSE. (c) Grafeno como CSE transparente. [36]

Las celdas de grafeno simuladas tuvieron una eficiencia del 24.85%, comparado con el 21.44% de las celdas con red de plata. Se observó que la densidad de corriente de cortocircuito es mayor en la celda con grafeno que en la celda basada en plata, con valores de 38.4 mA/cm^2 y 31.7 mA/cm^2 , respectivamente (Figura 5b y 5c). Este resultado se puede deber a la alta transparencia y conductividad de la celda con grafeno, lo que permite una alta absorción integral de fotones en el silicio. Esto se confirma por la mayor tasa de fotogeneración observada en la simulación para la celda con grafeno. Asimismo, se observó que la tasa de recombinación es menor para esta misma celda.

Por otro lado, la eficiencia cuántica interna para la celda basada en grafeno es aproximadamente 64.8% para la luz azul y verde. Esto indica una alta distancia de difusión de cargas minoritarias y confirma además que la superficie frontal está bien pasivada y que la recombinación en la superficie trasera es baja (Figura 6).

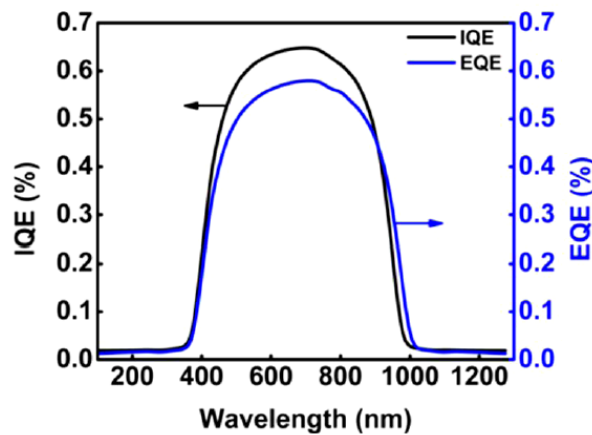


Figura 6: Eficiencia cuántica interna y externa de la celda con grafeno. [36]

En conclusión, las simulaciones de Behura muestran que la bicapa de grafeno puede reemplazar la grilla de plata como CSE en una celda de silicio cristalino. Hasta donde sabemos, esto no se ha probado experimentalmente para este tipo de celdas.

Vaianella, et al. estudió con simulaciones el potencial óptico del grafeno como CSE para celdas solares basadas en silicio amorfo, en reemplazo del ITO (Figura 7). Para esto calcula la absorbancia integral en el material activo de la celda (silicio amorfo) cubierto con una capa de ITO y la compara con una película de grafeno cubierta con un recubrimiento antirreflectante de SiO_2 .

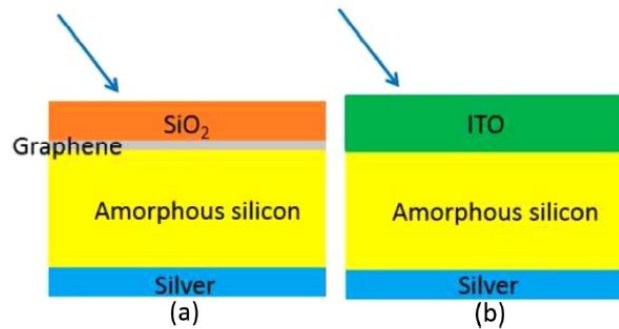


Figura 7: Esquema ilustrativo de la celda de silicio. (a) Celda con grafeno como CSE con capa antirreflectante de SiO_2 . (b) Celda con ITO como CSE. [37]

En primer lugar, analizó distintos espesores de ITO como CSE para luego comparar estos resultados con los que se obtuvieron al utilizar grafeno (Figura 8). Encontró que el grosor con mayor rendimiento óptico para el ITO es alrededor de 60nm, pero otros estudios han demostrado que a 100nm de espesor se tiene mejor rendimiento por la menor resistencia de hoja [9], [10]. Por lo tanto, Vaianella utilizó ITO de 100 nm de espesor, con el que obtuvo una absorbancia integral de 30.9% en el material activo de la celda.

Vaianella, et al. [37] examinó la estructura con el grafeno como electrodo y demostró que las propiedades ópticas del grafeno no dependen del dopaje para longitudes de onda entre 300-750nm. Al cambiar el número de capas, encontró que incluso con 10 capas de grafeno la absorbancia integral de la celda es mayor que con la estructura de ITO. Esto se debe a la alta transparencia del grafeno, pese al aumento del número de capas, ya que, según sus cálculos, cada capa de grafeno apilado absorbe sólo 0.3% de la luz, en contraste con el 2.3% cuando está rodeado de aire. El mejor rendimiento de la celda se logra con 4 capas de grafeno, con una absorbancia de 34.4% y una resistencia de hoja de 30 Ohm/sq [9]–[11].

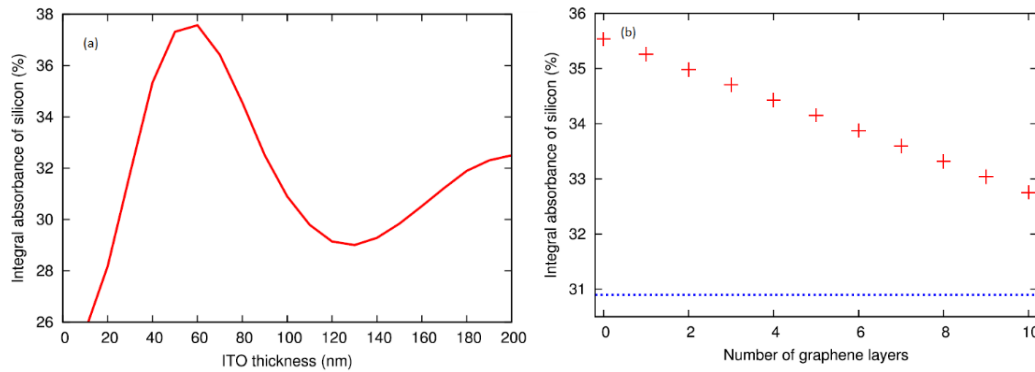


Figura 8: Gráfico absorbancia integral. (a) Celda con ITO como CSE. (b) Celda con grafeno como CSE. La línea punteada azul representa la absorbancia integral del ITO. Las cruces representan la absorbancia integral del grafeno por capas. [37]

Después de establecida la superioridad del grafeno para luz incidente normal, se investigó si se comporta de la misma manera para ángulos entre 0° y 90° . El ángulo de incidencia no tiene mucho efecto en la celda con grafeno hasta llegar a los 60° , mientras que con ITO la absorbancia integral incrementa hasta ser comparable con el uso de grafeno. En general, el grafeno es más eficiente para ángulos hasta 70° . Mientras que, para mayores ángulos de incidencia, ambos materiales tienen rendimiento similar.

Vaianella, et al. demuestra que las propiedades eléctricas y ópticas del grafeno son apropiadas como electrodo conductor transparente en celdas fotovoltaicas de silicio amorfo. El grafeno permite un aumento en la absorbancia integral de 3,5 puntos porcentuales respecto del electrodo de ITO. Además, la absorbancia de celda de grafeno es casi constante entre los ángulos 0 y 50° , permitiendo flexibilidad en la orientación del panel. Este resultado dependerá de la habilidad de fabricar estructuras con grafeno entre el silicio amorfo y la capa antirreflectante.

Lancelotti, et al. [7] estudió experimentalmente el reemplazo del zinc dopado con aluminio (AZO) con grafeno como CSE en celdas de heterojuntura monofaciales (Figura 9). Para esto, el grafeno fue sintetizado por CVD y depositado sobre el emisor de la celda. Finalmente, sobre el grafeno se depositó una grilla de aluminio y un revestimiento antirreflejo, DARC (*double anti reflective coating*).

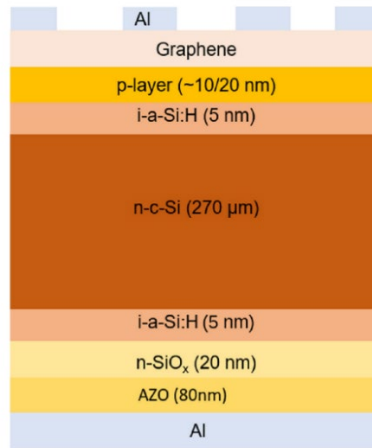


Figura 9: Esquema ilustrativo de la celda con grafeno como CSE. [7]

De acuerdo con la espectroscopía Raman de grafeno sobre la celda, Lancelotti observó que las láminas de grafeno podían apilarse sobre la celda (Figura 10a). Además, la casi ausencia de la banda D a 1350cm^{-1} indica que el material es de buena calidad, dado que este pico aumenta cuando hay defectos.

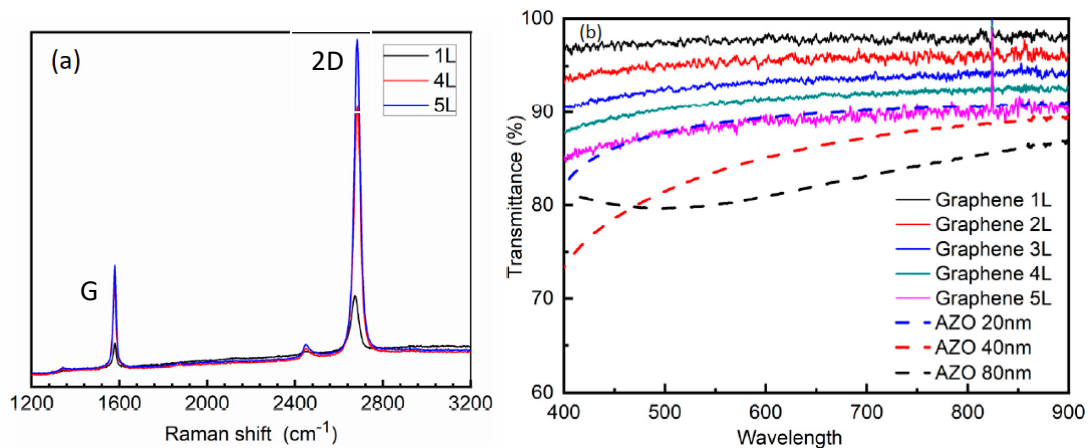


Figura 10: (a) Espectroscopía Raman de grafeno sobre la celda. (b) Transmitancia del grafeno y AZO en vidrio. [7]

Lancelotti comparó la transmitancia de grafeno y AZO sobre vidrio. Podemos observar en la Figura 10b que el grafeno tiene mejor transmitancia que el AZO, incluso con 5 láminas. Las transmitancias obtenidas fueron de 97.5%, 91% y 88.5% para 1, 4 y 5 láminas, respectivamente. La película de AZO de 20nm de espesor se acerca a la transmitancia del grafeno de 5 capas, pero este material pierde sus propiedades eléctricas mientras más se adelgaza.

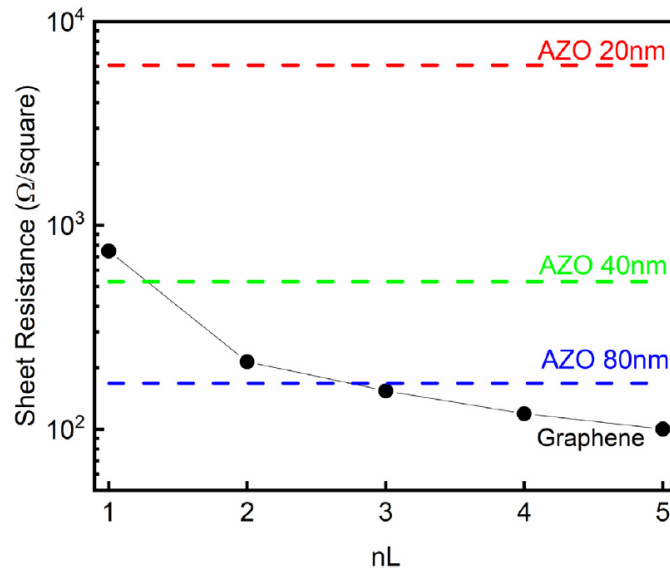


Figura 11: Resistencia de hoja del AZO de acuerdo con el grosor y grafeno por cantidad de capas. [7]

Lancelotti midió la resistencia de hoja de ambos materiales (Figura 11). Observamos que para la lámina de AZO de 20 y 40nm, la resistencia de hoja es de 5000 y 500 Ohm/sq, respectivamente. Esto hace que sea inadecuada para una celda solar. La resistencia de una capa de grafeno sigue siendo demasiado alta, pero cuando nos acercamos a 3 capas y más, ésta se compara y es incluso menor a la del AZO. Estos resultados, junto con los resultados de la transmitancia demuestran que el grafeno es un CSE con gran potencial.

Tabla 1: Parámetros fotovoltaicos de las celdas de AZO y grafeno sin DARC.

Front TCE	Cell	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF(%)	Eff(%)
4L graphene	A	603	25.3	58.9	8.98
	B	601	25.5	64.0	9.81
	C	606	25.6	55.4	8.61
5L graphene	D	612	24.9	61.5	9.38
	E	615	25.3	61.1	9.48
	F	618	25.1	64.2	9.95
80 nm AZO	G	657	32.1	72.1	15.21

Crear y depositar grafeno de alta calidad sobre una celda solar no es sencillo, pero como se observa en la Tabla 1, los valores de las distintas celdas son parecidos, es decir, el proceso es reproducible. La corriente de corto circuito es mayor en la celda con AZO dado que la celda con grafeno no tiene una capa antirreflejo. Luego de aplicarle el DARC podemos observar en la Figura 11 que el grafeno tiene mayor eficiencia cuántica. Esta diferencia se refleja en un aumento de la corriente de corto circuito del grafeno de $1.4mA/cm^2$ en comparación con el AZO.

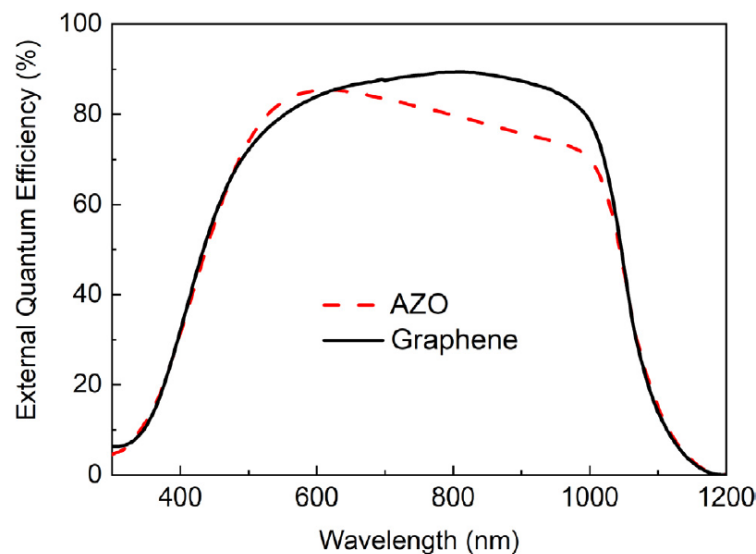


Figura 11: Eficiencia cuántica externa de la celda basada en grafeno con la capa antirreflectora y la celda basada en AZO. [7]

Lancelotti, et al. demostró que el método de transferencia de capa por capa (layer-by-layer) sobre la celda proporciona un material de buena calidad. Para las propiedades eléctricas y ópticas, la celda con 5 láminas de grafeno tiene una resistencia de hoja de 100 Ohm/sq, manteniendo una transmitancia relativamente alta, de más del 85%. Los mejores dispositivos con grafeno son aquellos con un DARC frontal, los cuales superan a los dispositivos de referencia con AZO como electrodo conductor transparente en pruebas de corriente de corto circuito, transmitancia y resistencia de hoja. Esto prueba que el grafeno puede competir con electrodos conductores tradicionales.

A partir de la literatura revisada, que indica que el grafeno puede lograr tener una resistencia de 30 Ohm/sq, una transmitancia de 97.5% y una absorbancia integral de hasta 34.4%, proponemos estudiar el uso de grafeno como CSE en celdas solares de heterojuntura (SHJ) en reemplazo de óxido de indio y estaño (ITO). A continuación, se presenta el proyecto de investigación que desarrolla la síntesis y depósito de grafeno en celdas SHJ; y caracterización de éstas para comprobar su viabilidad como CSE.

Objetivo General

El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto del grafeno en el transporte de corriente en celdas de silicio de heterojuntura (SHJ), cuando se coloca en reemplazo del ITO sobre el emisor de la celda, a través de un análisis estructural y eléctrico de la interface grafeno/silicio amorfo tipo p (Figura 2).

Objetivos Específicos

1. Conocer las propiedades ópticas y eléctricas del grafeno variando el número de capas.
2. Evaluar el depósito de grafeno sobre la celda SHJ a través de una caracterización
3. Estudiar el transporte de corriente en la superficie frontal de la celda a través de mediciones de transporte eléctrico y evaluación del desempeño de la celda.

Hipótesis

Basados en los antecedentes y el estado del arte expuestos en este trabajo, nuestra hipótesis es que el grafeno podría reemplazar al ITO como CSE en celdas de silicio de heterojuntura, optimizando la cantidad de capas y sin necesidad de dopar el grafeno si se utiliza una grilla metálica.

Metodología propuesta

Para lograr los objetivos propuestos, la metodología se separa en tres etapas: síntesis, depósito en celda y caracterización de la celda. La fase de síntesis se enfoca en crecer grafeno por depósito químico en fase de vapor (CVD). Este proceso se hace en un horno al vacío con un flujo constante de $\text{CH}_4:\text{H}_2$ como precursor. El grafeno crece en una lámina de cobre que luego se disuelve en una solución de nitrato de hierro, lo que permitirá transferir el grafeno al sustrato deseado. Para caracterizar sus propiedades ópticas y eléctricas se transferirá a vidrio y óxido de silicio (SiO_2). En primer lugar, se depositará el grafeno sobre SiO_2 para caracterizar sus propiedades estructurales con microscopía óptica, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido, SEM (por sus siglas en inglés). Luego se medirá el transporte eléctrico con el método de cuatro contactos. En segundo lugar, se depositará el grafeno sobre vidrio para caracterizar sus propiedades ópticas con espectrofotometría en el rango ultravioleta y visible. La segunda etapa consta en depositar el grafeno en la celda de silicio de heterojuntura (SHJ). Se caracterizará la celda con grafeno a través de microscopía óptica, espectroscopía Raman, SEM y microscopía de fuerza atómica, AFM (por sus siglas en inglés). Cabe destacar que la celda tiene una textura micropiramidal en la superficie, por lo que esta etapa es fundamental para determinar si el grafeno se logra depositar de manera exitosa sobre esta superficie. En la última etapa se medirá la curva V-I (Voltaje -Corriente) para obtener parámetros de V_{oc} (voltaje de circuito abierto), I_{sc} (corriente de corto circuito), factor de llenado, FF (*Fill Factor*) y eficiencia (η). Además de esta evaluación, se medirá la eficiencia cuántica externa de la celda. Con esto se obtendrá información de los efectos resistivos del grafeno en la celda que se complementará caracterizando transporte eléctrico del grafeno sobre la celda. Esta última etapa de evaluación de la celda se realizará antes y después de colocar la grilla de plata. Toda esta metodología se repetirá cambiando el número de capas de grafeno (entre 1 y 4). Con estos resultados se concluirá la cantidad de capas óptima para reemplazar el ITO en celdas SHJ.

Trabajo avanzado

Para sintetizar grafeno se introdujo una lámina de cobre de $\sim 10 \times 20$ cm en el tubo del horno CVD. Luego se hizo vacío con una bomba turbomolecular hasta alcanzar una presión de $\sim 10^{-5}$ hPa. Una vez alcanzado este vacío se comienza a aumentar la temperatura del horno hasta llegar a los 1000°C en un periodo de 90 min con un flujo constante de hidrógeno (H_2) de 20 sccm (*standard cubic centimeters per minute*). Cuando el horno llega a la temperatura deseada se disminuye el flujo de H_2 (10 sccm) y se comienza a introducir CH_4 (20 sccm). Este proceso se realiza con una temperatura constante de 1000°C por 3 horas. Al final de este tiempo se disminuye la temperatura de 1000°C a temperatura ambiente en un periodo de 2 horas. En esta última etapa se detienen los flujos de H_2 y CH_4 para luego introducir un flujo constante de argón de 20 sccm. Para caracterizar la muestra de cobre con grafeno se cortan cuadrados 1×1 cm a partir de la lámina de cobre.

El efecto Raman se debe a la incidencia de un fotón en una molécula y la consecuente interacción con los enlaces entre átomos, excitándolos a un estado virtual. Esta excitación se puede medir con espectroscopía Raman a través de la diferencia entre la longitud de onda incidente y la longitud de onda después del choque (*Raman shift*). Esta información es como una huella dactilar, dado que cada tipo de molécula tiene modos vibracionales propios. En el caso de grafeno, la espectroscopía Raman debe dar dos picos, correspondientes a las bandas G ($\sim 1537\text{ cm}^{-1}$) y 2D ($\sim 2688\text{ cm}^{-1}$). La banda G es altamente sensible a la cantidad de capas presente, por lo que la relación de alturas entre ambos picos permite conocer la cantidad de láminas de grafeno. Cabe mencionar que puede aparecer una banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), la cual está relacionada con el desorden y los defectos del material.

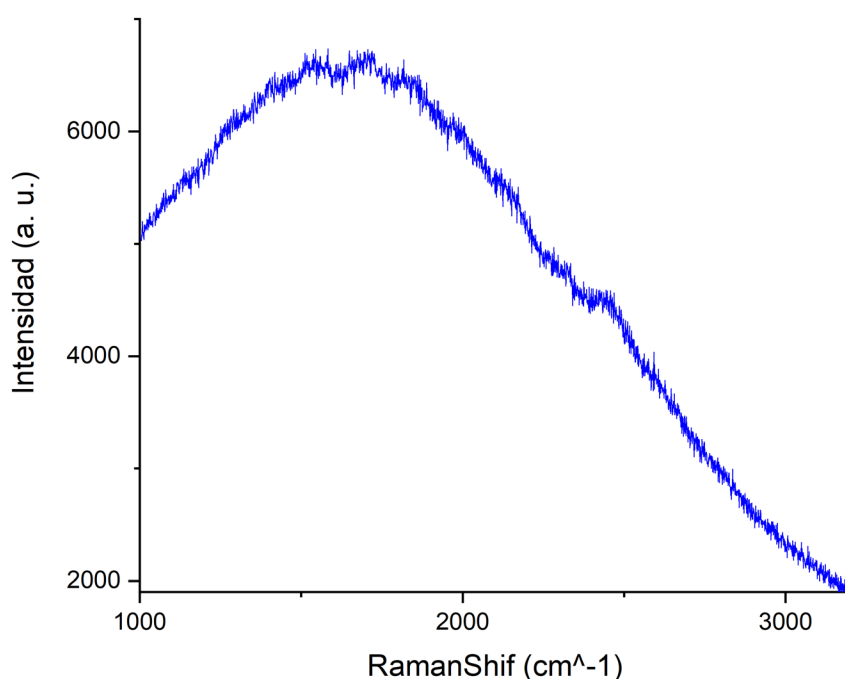


Figura 12: Espectroscopía Raman de cobre después de CVD.

Sabiendo esto, caracterizamos la muestra de grafeno con espectroscopía Raman. En la Figura 12 se observa que no se encuentra ningún pico propio del grafeno, sino que sólo la fluorescencia propia del cobre (intensidad de fondo en Figura 13a de Gergely [38]). Se obtiene este mismo resultado en todas las mediciones que hicimos, lo que indica que no creció grafeno sobre cobre durante el proceso de CVD. Creemos que el grafeno no logró depositarse en la muestra de cobre dado que el horno CVD contenía mucha contaminación de experimentos pasados. Para el futuro se sintetizará grafeno en un horno CVD nuevo y sin contaminación.

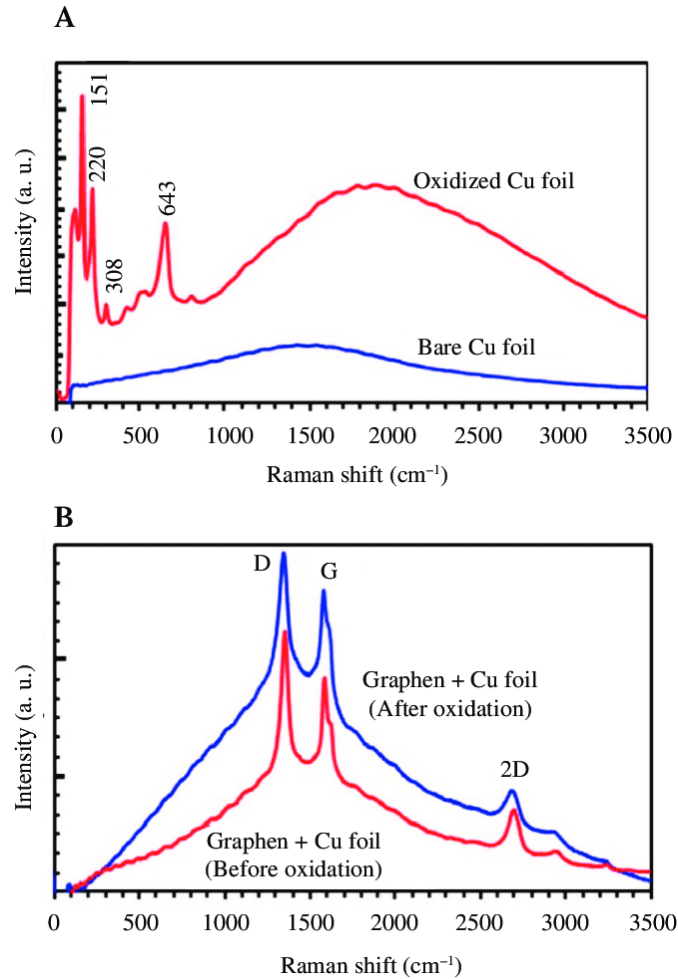


Figura 13: (a) Espectroscopía Raman una lámina de cobre. (b) Espectroscopía Raman de grafeno en cobre. [38]

Discusión final

En este trabajo de investigación se presentó el funcionamiento de celdas solares de silicio y silicio de heterojuntura (SHJ). Se demostró en el estado del arte que las propiedades del grafeno muestran que es un potencial electrodo propagador de corriente (CSE) para celdas solares. Se profundizó este tema en cuatro trabajos: Pei Dong, et al. investigó grafeno sobre celdas de colorante (DSSC), Behura, et al. presentó una bicapa de grafeno en celdas de silicio, mientras que Vaianella, et al. estudia el potencial óptico del grafeno con simulaciones en celdas de silicio. Por último, Lancelotti, et al. investiga el potencial del grafeno como CSE en celdas SHJ. Todo esto con el propósito de estudiar el efecto del grafeno en el transporte de corriente en celdas SHJ, en reemplazo del óxido de indio y estaño (ITO), a través de análisis estructural y eléctrico. Nuestra hipótesis es que el grafeno podrá reemplazar al ITO como CSE en celdas SHJ, optimizando la cantidad de capas y sin necesidad de dopar el grafeno al utilizar una grilla metálica. Para lograr los objetivos propuestos, la metodología se separó en tres etapas: síntesis, depósito en celda y caracterización de la celda. Finalmente se mostró el trabajo avanzado sobre crecimiento de grafeno y las opciones para poder mejorar este proceso.

Referencias

- [1] NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart,” 2020, [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] A. Blakers, N. Zin, K. R. McIntosh, and K. Fong, “High Efficiency Silicon Solar Cells,” *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 1–10, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2013.05.033.
- [3] T. Saga, “Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production,” *NPG Asia Materials*, vol. 2, no. 3. Nature Publishing Group, pp. 96–102, Jul. 22, 2010, doi: 10.1038/asiamat.2010.82.
- [4] D. Z. Dimitrov and C. H. Du, “Crystalline silicon solar cells with micro/nano texture,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 266, pp. 1–4, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.081.
- [5] S. Li, Z. Shi, Z. Tang, and X. Li, “Comparison of ITO, In₂O₃:Zn and In₂O₃:H transparent conductive oxides as front electrodes for silicon heterojunction solar cell applications,” *Vacuum*, vol. 145, pp. 262–267, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.VACUUM.2017.09.011.
- [6] K. Omae, M. Nakano, A. Tanaka, M. Hirata, T. Hamaguchi, and T. Chonan, “Indium lung-case reports and epidemiology,” *Int Arch Occup Env. Heal.*, vol. 84, pp. 471–477, 2011, doi: 10.1007/s00420-010-0575-6.
- [7] L. Lancellotti *et al.*, “Graphene as non conventional transparent conductive electrode in silicon heterojunction solar cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 525, no. May, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146443.
- [8] P. Dong *et al.*, “Graphene on Metal Grids as the Transparent Conductive Material for Dye Sensitized Solar Cell,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 45, pp. 25863–25868, 2014, doi: 10.1021/jp505735j.
- [9] W. S. Koh, C. H. Gan, W. K. Phua, Y. A. Akimov, and P. Bai, “The Potential of Graphene as an ITO Replacement in Organic Solar Cells: An Optical Perspective,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 1, pp. 36–42, 2014, doi: 10.1109/JSTQE.2013.2247976.
- [10] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. H. Kahng, and T. Lee, “The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 11, p. 112001, Mar. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/11/112001.
- [11] C. Xu, H. Li, and K. Banerjee, “Modeling, Analysis, and Design of Graphene Nano-Ribbon Interconnects,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 56, no. 8, pp. 1567–1578, 2009, doi: 10.1109/TED.2009.2024254.
- [12] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666 LP – 669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [13] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 206–209, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.58.
- [14] 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 LP – 388, Jul. 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [15] D. V Kosynkin *et al.*, “Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 872–876, 2009, doi: 10.1038/nature07872.
 - [16] 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.
 - [17] A. K. Geim, “Graphene: Status and Prospects,” *Science* (80-.), vol. 324, no. 5934, pp. 1530 LP – 1534, Jun. 2009, doi: 10.1126/science.1158877.
 - [18] I. V. G. and A. A. F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2016.
 - [19] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Özyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard, “Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 11, pp. 654–659, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.268.
 - [20] 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.
 - [21] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, “Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 20, p. 206805, May 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.206805.
 - [22] M. Dragoman and D. Dragoman, “Graphene-based quantum electronics,” *Prog. Quantum Electron.*, vol. 33, no. 6, pp. 165–214, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2009.08.001>.
 - [23] Y. Khatami, W. Liu, J. Kang, and K. Banerjee, “Prospects of graphene electrodes in photovoltaics,” in *Proc.SPIE*, Sep. 2013, vol. 8824, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1117/12.2026581>.
 - [24] 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, Mar. 2008, doi: 10.1021/nn700375n.
 - [25] P. Blake *et al.*, “Graphene-Based Liquid Crystal Device,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1704–1708, Jun. 2008, doi: 10.1021/nl080649i.
 - [26] 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, pp. 0–6, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/17/175201.
 - [27] 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.
 - [28] A. Reina *et al.*, “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 30–35, Jan. 2009, doi: 10.1021/nl801827v.

- [29] 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.
- [30] 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, May 2009, doi: 10.1021/nl9001525.
- [31] 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 LP – 1314, Jun. 2009, doi: 10.1126/science.1171245.
- [32] 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.
- [33] M. F. Abdullah and A. M. Hashim, “Review and assessment of photovoltaic performance of graphene/Si heterojunction solar cells,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 911–948, 2019, doi: 10.1007/s10853-018-2947-3.
- [34] L. La Notte, G. V. Bianco, A. L. Palma, A. Di Carlo, G. Bruno, and A. Reale, “Sprayed organic photovoltaic cells and mini-modules based on chemical vapor deposited graphene as transparent conductive electrode,” *Carbon N. Y.*, vol. 129, pp. 878–883, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.001>.
- [35] N. N. Rosli, M. A. Ibrahim, N. Ahmad Ludin, M. A. Mat Teridi, and K. Sopian, “A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 99, pp. 83–99, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.011>.
- [36] S. K. Behura, P. Mahala, S. Nayak, and O. Jani, “Graphene as transparent and current spreading electrode in silicon solar cell,” *AIP Adv.*, vol. 4, no. 11, 2014, doi: 10.1063/1.4901913.
- [37] F. Vaianella, G. Rosolen, and B. Maes, “Graphene as a transparent electrode for amorphous silicon-based solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 24, 2015, doi: 10.1063/1.4923232.
- [38] A. Gergely, “A review on corrosion protection with single-layer, multilayer, and composites of graphene,” *Corros. Rev.*, vol. 36, Jan. 2017, doi: 10.1515/corrrev-2017-0016.