

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



**GRAFENO COMO CONDUCTOR  
TRANSPARENTE EN CELDAS SOLARES DE  
HETEROJUNTURA**

**AMANDA MERINO LEIVA**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS MENCIÓN  
FÍSICA**

**PROFESOR GUÍA:  
COMITÉ DE TESIS:**

**Dra. Valeria del Campo  
Dr. Ricardo Henríquez  
Dr. Daniel Ramírez**

SEPTIEMBRE – 2023

## Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de los proyectos ANID-Fondecyt 1210490; ANID-ECOS210038-C21E08; ANID-FONDAP-1522A0006 y ANID - Millennium Science Initiative Program - NNBP # NCN2021\_021.

Agradezco a la doctora Valeria del Campo por haberme apoyado y guiado durante todo este camino. Gracias a ella he aprendido y crecido como persona. Le debo esta tesis a mi profesora guía. Agradezco a mi madre, mi modelo a seguir, compañera, amiga, quien ha estado ahí en mis momentos más difíciles, más felices y me inspiró a lograr lo que me proponga. Gracias a mi familia por todo su apoyo y confianza. Agradezco a mis amigos por haberme acompañado, escuchado y hecho más ameno mi paso por la universidad, gracias, Sofía Flores, Pablo Reiser, Camilo Castro, Luciano Bravo, y muchos más que llevo en mi corazón. Gracias a las personas que me ayudaron con las mediciones, Valeria del Campo, Ricardo Henríquez, Macarena Moreno. Un agradecimiento especial a Ricardo Henríquez, un profesor que me ha inspirado, enseñado y apoyado durante todo este proceso.

## Dedicatoria

Esta tesis va dedicada a mi madre, Joseline, quien me ha dedicado su vida. Gracias a ella pude ser todo lo que soy ahora, y juntas llegaremos aún más lejos.

## Resumen

Actualmente nos enfrentamos a una crisis ecológica, el calentamiento global se ha intensificado y junto al desarrollo industrial, aumenta el requerimiento energético como sociedad. Hasta hoy, se han utilizado combustibles fósiles como la principal fuente de energía, sin embargo, estos recursos son limitados y altamente contaminantes, lo que 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.

Las celdas solares de heterojuntura se fabrican mayoritariamente con óxido de indio y estaño (ITO) como su película conductora transparente (TCF), 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 estas celdas solares, buscando un TCF alternativo y económico. Un material económico y un buen candidato es el grafeno. Desde su síntesis, el grafeno ha sido un material muy llamativo en numerosos campos a causa de sus excelentes propiedades estructurales, ópticas y eléctricas [1]. Su fabricación no es demasiado costosa y permite tener un gran control en la calidad del material resultante.

El presente trabajo propone estudiar el potencial del grafeno como una alternativa de TCF para celdas solares de silicio de heterojuntura. Con este fin, se sintetiza grafeno utilizando deposición química en fase de vapor. Posteriormente, se transfieren películas del grafeno sintetizado de  $\sim 1 \text{ cm}^2$  sobre vidrio, dióxido de silicio y sustratos recubiertos de ITO. La transferencia permite el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de grafeno como transmitancia y resistencia. La resistencia de hoja del grafeno sobre dióxido de silicio alcanzó un mínimo de  $\sim 9,1 \Omega \text{sq}^{-1}$ , menor a la resistencia de hoja de ITO sobre dióxido de silicio,  $\sim 95 \Omega \text{sq}^{-1}$ . Adicionalmente, la transferencia de grafeno sobre los sustratos recubiertos de ITO resultó en una disminución de la resistencia de hoja de  $\sim 95 \Omega \text{sq}^{-1}$  a  $\sim 42,9 \Omega \text{sq}^{-1}$ . Respecto a las propiedades ópticas, la transmitancia de las muestras de grafeno varía entre 84% y 77%, disminuyendo con el número de capas, pero siempre mayor que la de ITO, 75%.

## Abstract

We are currently facing an ecological crisis, global warming has intensified and, together with industrial development, the energy requirement as a society is increasing. Until today, fossil fuels have been used as the main source of energy, however, these resources are limited and highly polluting, which forces us to look for renewable energy sources. Among the most popular non-conventional renewable energies is solar energy, captured by solar cells.

Heterojunction solar cells are mostly made of indium tin oxide (ITO) as their transparent conductive film (TCF), an expensive material, given the scarcity of indium. To spread the use of clean energies, ways must be found to make them more accessible; in the case of these solar cells, looking for an alternative and inexpensive TCF. One inexpensive material and a good candidate is graphene. Since its synthesis, graphene has been an eye-catching material in many fields because of its excellent structural, optical, and electrical properties [1]. Its fabrication is not too expensive and allows to have a great control on the quality of the resulting material.

The present work proposes to study the potential of graphene as an alternative TCF for heterojunction silicon solar cells. To this end, graphene is synthesized using chemical vapor deposition. Subsequently,  $\sim 1 \text{ cm}^2$  films of the synthesized graphene are transferred onto glass, silicon dioxide and ITO coated substrates. The transfer enables the study of the optical and electrical properties of graphene such as transmittance and resistance. The sheet resistance of graphene on silicon dioxide reached a minimum of  $\sim 9,1 \Omega \text{sq}^{-1}$ , lower than the sheet resistance of ITO on silicon dioxide,  $\sim 95 \Omega \text{sq}^{-1}$ . Additionally, the transfer of graphene onto ITO coated substrates resulted in a decrease in sheet resistance from  $\sim 95 \Omega \text{sq}^{-1}$  to  $\sim 42,9 \Omega \text{sq}^{-1}$ . Regarding the optical properties, the transmittance of the graphene samples varied between 84% and 77%, decreasing with the number of layers, but always higher than that of ITO, 75%.

## Glosario

$I_{sc}$ : Corriente de corto circuito (*short circuit current*)

$R_w$ : Promedio de reflectancia

$V_{oc}$ : Voltaje de circuito abierto (*open-circuit voltage*)

a-Si: Silicio amorfo

AZO: Óxido de zinc dopado de aluminio (*Aluminum doped zinc oxide*)

c-Si: Silicio cristalino

CVD: Deposición química en fase de vapor (*chemical vapor deposition*)

GML: Monocapa de grafeno (*graphene monolayer*)

ITO: Óxido de indio y estaño (*indium tin oxide*)

OSC: Celdas solares orgánicas (*organic solar cells*)

SEM: Microscopía electrónica de barrido (*scanning electronic microscope*)

SHJ: Heterojuntura de silicio (*silicon heterojunction*)

TCE: Electrodo conductor transparente (*transparent conductive electrode*)

TCF: Película conductora transparente (*transparent conductive film*)

TCO: Óxido conductor transparente (*transparent conductive oxide*)

$\eta$  / PCE: Eficiencia de conversión de energía (*power conversion efficiency*)

$FF$ : Factor de llenado (*fill factor*)

$WF$ : Función trabajo (*work function*)

## Índice

Agradecimientos.....	2
Dedicatoria.....	3
Resumen .....	4
Abstract.....	5
Glosario .....	6
Índice .....	7
Introducción.....	9
Antecedentes.....	9
Semiconductores.....	9
Juntura np .....	11
Celdas de Silicio de Heterojuntura .....	13
Estado del Arte .....	16
TCF en celdas de SHJ.....	16
Grafeno como TCF.....	21
Discusión sobre el Estado del Arte.....	31
Relevancia del Proyecto .....	34
Objetivo General.....	34
Objetivos Específicos .....	34
Metodología.....	35
Síntesis.....	35
Transferencia .....	36
Caracterización .....	36
Espectroscopía Raman.....	36
Resistencia de Hoja .....	38
Transmitancia .....	39
Microscopía Electrónica de Barrido .....	40
Metodología Propuesta.....	41
Resultados.....	43
Caracterización de ITO.....	43
Caracterización de grafeno .....	43

Una película de grafeno .....	44
Dos películas de grafeno.....	46
Tres películas de grafeno .....	48
Una película de grafeno + Ag.....	49
Dos películas de grafeno + Ag .....	51
Caracterización de grafeno sobre ITO .....	52
Una película de grafeno sobre ITO.....	52
Múltiples películas sobre ITO .....	53
Discusión .....	54
Conclusiones.....	59
Referencias .....	61

## Introducción

En el contexto de la crisis ecológica que enfrentamos actualmente, se potencia el estudio de energías renovables no convencionales, entre ellas destaca la energía solar, captada con celdas solares. Esta es una fuente de energía de baja emisión de carbono que se encuentra disponible para todos dada la abundancia de la luz solar y está disminuyendo rápidamente su costo, haciéndola accesible para más regiones en el mundo [1]. Entre las celdas fotovoltaicas de silicio, destacan las celdas de heterojuntura (SHJ; *silicon heterojunction*) manteniendo el récord mundial de eficiencia de conversión de energía con un 26,81% a la fecha [2]. Entre las capas de las celdas de SHJ se encuentra la película conductora transparente (TCF; *transparent conductive film*), cuyo rol es facilitar el transporte de cargas desde la celda solar hacia los contactos metálicos. Como indica su nombre, los TCF deben ser materiales transparentes y buenos conductores. El óxido de indio y estaño (ITO) es el material más utilizado como TCF en celdas de SHJ, gracias a sus sobresalientes propiedades ópticas y eléctricas. Sin embargo, se busca sustituir parcial o totalmente el indio como TCF, dada su escasez y elevados costos. [3]

Un material que ha llamado la atención en tecnologías fotovoltaicas es el grafeno, un material transparente, flexible y con alta conductividad eléctrica, haciéndolo un candidato apropiado como TCF [4,5]. Entre los métodos de síntesis de grafeno, destaca el crecimiento por deposición química en fase de vapor, ya que permite crecer capas continuas, uniformes y de alta calidad y se tiene un gran control de las propiedades de las capas [6].

Este proyecto propone sintetizar grafeno por método de deposición química en fase de vapor y posteriormente estudiar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Esto con el fin de ser utilizado como capa conductora transparente (TCF) en celdas de silicio de heterojuntura como una alternativa a ITO.

## Antecedentes

### *Semiconductores*

En un material, existe una brecha energética, llamada *band gap*,  $E_g$ , 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 pueden participar 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. Esto es el efecto fotoeléctrico.

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.

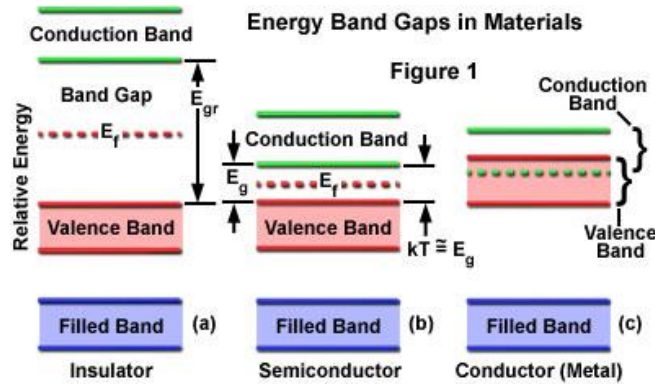


Figura 1: Esquema explicativo sobre las bandas energéticas en los materiales (a) Aislantes, (b) Semiconductores y (c) Conductores [7]

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,  $\hbar\omega = E_g$ , tal que el fotón absorbido excite un electrón a la banda de conducción. Dependiendo de la energía del fotón,  $E_{ph}$  y el *band gap* del material, pueden ocurrir tres situaciones. Si  $E_{ph} = E_g$ , el fotón absorbido genera un par electrón hueco sin pérdidas energéticas. Si  $E_{ph} < E_g$ , la energía del fotón no será suficiente para ser absorbido, perdiéndose su energía. Si  $E_{ph} > E_g$ , el fotón será absorbido y creará un par electrón hueco. Sin embargo, si la energía del fotón es muy grande comparada con el *band gap*, el proceso de termalización genera una pérdida energética.

La luz absorbida por el semiconductor no depende únicamente del *band gap*, también depende del espectro de luz. En el contexto de celdas solares, nos referimos al espectro solar. En la Figura 2 se presenta el espectro solar fuera de la atmósfera terrestre (AM0), y en la superficie de la Tierra (AM1.5). Este último se utiliza para los módulos solares terrestres.

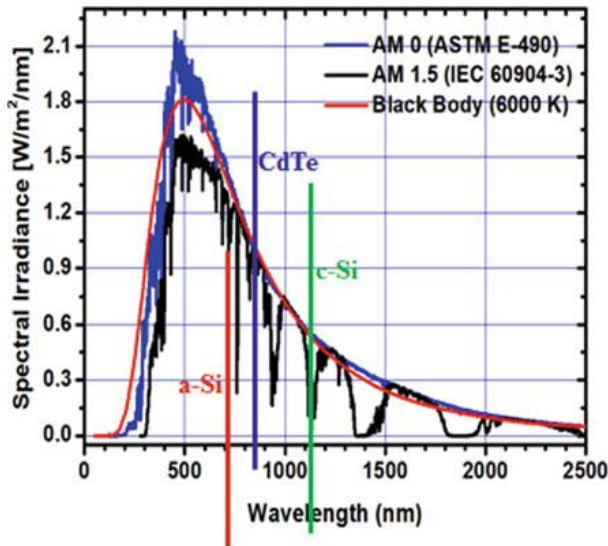


Figura 2: Espectro solar AM0, AM1.5. Además, se incluye el band gap de a-Si, CdTe y c-Si.[1]

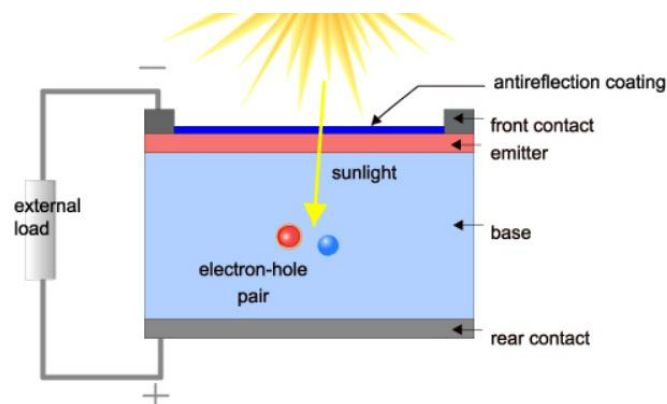
Un semiconductor con un *band gap* menor será capaz de absorber un rango del espectro solar mucho más amplio que un material de *band gap* mayor. Sin embargo, esto resultaría en una gran pérdida de energética vía termalización. Por otro lado, un material de *band gap* mayor absorbe un rango menor del espectro solar, pero con menos pérdidas energéticas. Dicho esto, podemos inferir que, para optimizar la conversión de energía, se necesita un material con un *band gap* intermedio. En este caso, nos referimos a un *band gap* aproximado al del silicio (1,12 eV).

### *Juntura np*

Cuando el semiconductor absorbe un fotón, se genera un par electrón hueco. Para generar electricidad, debemos separar los electrones de los huecos antes de su recombinación. La manera más simple de generar un campo eléctrico interno que separe las cargas en un semiconductor es creando una juntura np.

Una juntura np se forma uniendo un semiconductor dopado de tipo n y uno de tipo p. Al juntar ambos materiales, los portadores de carga mayoritarios en cada juntura tenderán a difundir al material opuesto. Al alejarse de su átomo de origen, éste se ioniza. En el lado tipo n de la juntura, quedan iones positivos, y, en el lado tipo p, quedan iones negativos. Estas cargas resultan en una diferencia de potencial intrínseca, llamada *built-in potential*,  $V_{bi}$ , resultando en un campo eléctrico interno. La zona afectada por este campo se llama zona de depleción. Ahora, tenemos dos tipos de transporte de cargas ocurriendo en la juntura: el transporte de difusión, en que los portadores mayoritarios intentan difundir por la juntura a la zona en que su densidad es menor, y el transporte de deriva, causado por el campo eléctrico moviendo a los electrones a la zona tipo n y los huecos a la zona tipo p.

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 que son acelerados al semiconductor tipo n y los huecos al semiconductor tipo p. Esto genera una diferencia de potencial en la celda, de la cual los electrones son colectados por contactos metálicos (*front and rear contact*, en la Figura 3).



**Figura 3:** Diagrama de una celda solar básica de juntura np.[8]

El parámetro más importante de una celda solar es la eficiencia,  $\eta$ . Para calcularla, primero debemos trabajar ligeramente la ecuación del diodo. La curva voltaje corriente característica del diodo en la oscuridad viene dada por la expresión

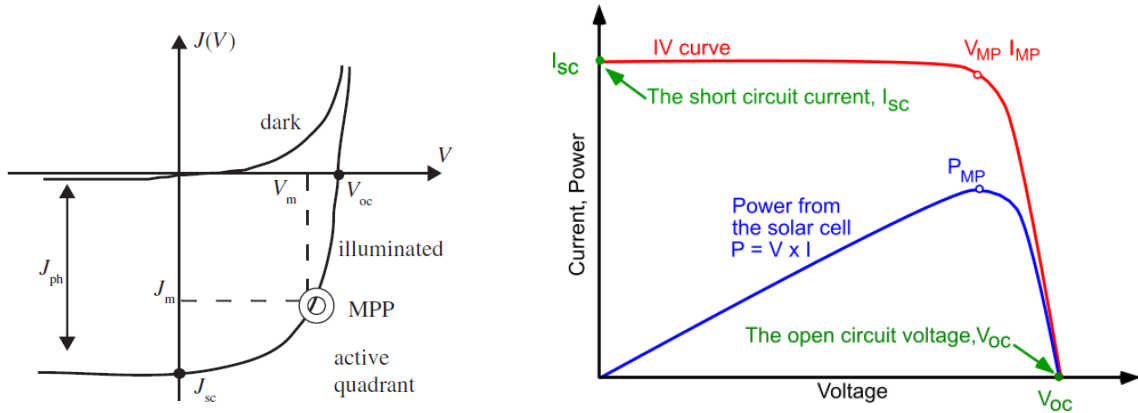
$$I = I_{dark} = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right],$$

donde  $q$  es la carga del electrón,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $n$  es el factor de idealidad del diodo,  $T$  es la temperatura, y  $I_0$  es la corriente de saturación. Esta última es la corriente causada por el transporte de difusión de los portadores de carga minoritarios en la juntura cuando se aplica un voltaje tal que se incrementa el campo eléctrico interno de la juntura. Este parámetro depende de la recombinación en el diodo y de la energía de *band gap* del material.

La curva voltaje corriente para un diodo iluminado viene dada por

$$I_{illum} = I_{ph} - I_{dark} = I_{ph} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right]$$

donde  $I_{illum}$  y  $I_{ph}$  son la corriente de un diodo iluminado y la corriente fotogenerada, respectivamente. En la Figura 4a se presentan ambas curvas voltaje corriente. Al reflejar el cuarto cuadrante del gráfico respecto al eje x, se obtiene la curva voltaje corriente clásica de un diodo o celda solar, como se muestra en la Figura 4b. En esta última además está graficada la potencia como  $P = IV$ .



**Figura 4:** curva voltaje corriente características de un diodo iluminado [1][8]

En este gráfico se presentan parámetros muy importantes. El punto de potencia máxima,  $MPP \equiv V_{MP} \cdot I_{MP} \equiv P_{MP}$ , como indica su nombre, es el máximo en la curva de la potencia. Tanto la curva de potencia como la de corriente cortan el eje x en el punto  $V_{oc}$ , es decir, el voltaje de circuito abierto. Este voltaje se puede obtener fijando  $I_{illum} = 0$  en la ecuación del diodo iluminado, y despejando el voltaje:

$$V_{oc} \approx \frac{nk_B T}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0}\right)$$

En curva de voltaje corriente, al fijar  $V = 0$ , se obtiene la corriente de corto circuito,  $I_{sc}$ . En caso de un diodo, esta es igual a la corriente fotogenerada.

A partir de los parámetros previamente definidos, se puede obtener el factor de llenado,  $FF$ :

$$FF = \frac{I_{MP}V_{MP}}{I_{sc}V_{oc}}$$

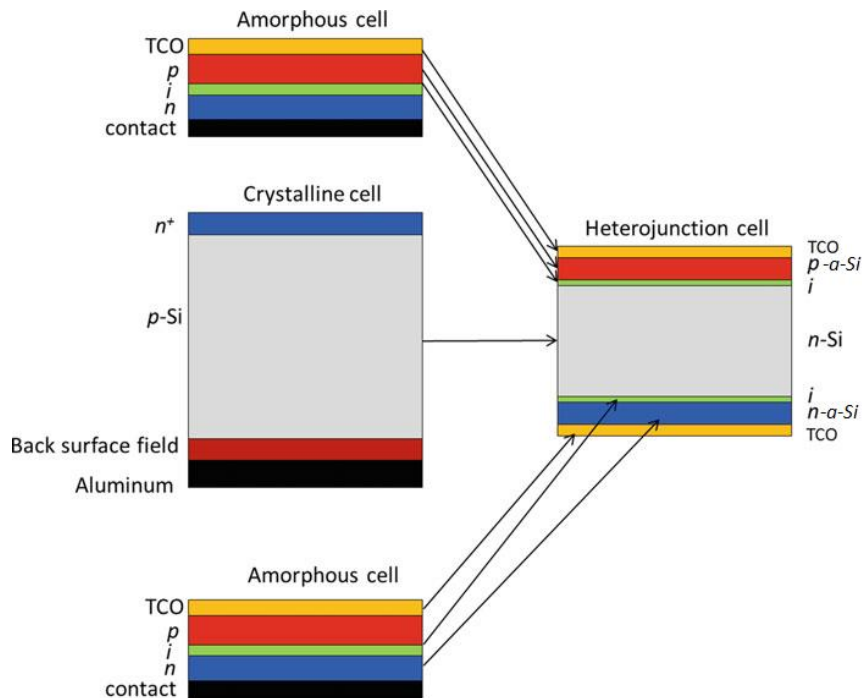
Y, finalmente, la eficiencia de la celda, que se define como la fracción de la potencia incidente que se convierte en electricidad:

$$\eta \equiv \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{sun}}$$

#### Celdas de Silicio de Heterojuntura

La base de la celda solar es la juntura np. A partir de esta base, se han generado y refinado distintas tecnologías solares, la mayoría utilizando silicio como semiconductor principal. El silicio ha sido ampliamente estudiado por numerosas razones. Es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, su *band gap* es muy cercano al valor óptimo para convertir energía solar en electricidad, se puede cristalizar, se puede modificar fácilmente su conductividad mediante dopaje y es un material fácil de manipular.

Entre las tecnologías solares basadas en silicio más relevantes se encuentran las celdas de silicio amorfo y las de silicio cristalino, y a partir de ambas surge la celda de silicio de heterojuntura. Una celda de heterojuntura es aquella que emplea dos semiconductores de *band gap* distinto, en este caso, silicio cristalino (1,12 eV) y silicio amorfo (1,7 eV).



**Figura 5:** Esquema de la estructura de una celda de SHJ. Contiene partes de la celda de silicio amorfo y de silicio cristalino. No está a escala [1]

En la Figura 5 se aprecia que la celda cuenta con más interfaces que únicamente la juntura. La juntura, en este caso, es p-i-n (pin), es decir, silicio amorfo dopado de tipo p (p-a-Si:H), intrínseco (i-a-Si:H) y silicio cristalino dopado de tipo n (n-c-Si). La razón de esta capa de silicio intrínseco adicional a la juntura es que el silicio amorfo carece de buenas propiedades electrónicas. Una juntura np de silicio amorfo resultaría en una zona de depleción muy delgada. Para aumentar la extensión de esta, se inserta una capa de silicio amorfo intrínseco en medio (Figura 6).

La celda, además, cuenta con un campo superficial posterior (BSF; *Back Surface Field*), que consiste en una capa altamente dopada para minimizar la recombinación en la superficie de la celda. La interfaz entre la capa dopada (n-c-Si) y la altamente dopada (n-a-Si:H) genera una barrera potencial para los portadores de carga, disminuyendo así la velocidad de recombinación.

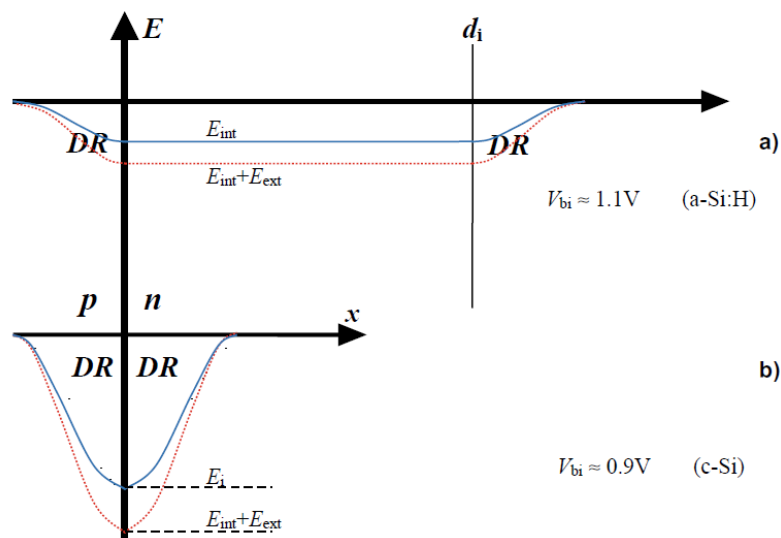


Figura 6: Potencial y campo eléctrico interno en una juntura a) pin y b) pn.[1]

Como mencionamos anteriormente, la juntura está formada por el emisor p-a-Si:H, i-a-Si:H y la base n-c-Si. La base de la celda es el silicio cristalino, cumple el rol de *absorber*, es decir, en esta capa se absorben los fotones creando pares electrón hueco. Una vez generado el par electrón hueco, los portadores de carga pueden movilizarse con facilidad a través de la base. Recordemos que el *band gap* del silicio cristalino se encuentra dentro del *band gap* del silicio amorfo. Al unir ambos materiales, los electrones en el silicio cristalino comenzarán a difundir al silicio amorfo, cargando negativamente el límite en el lado p de la juntura (emisor), y positivamente el límite en el lado n de la juntura. Esta difusión continúa hasta ajustar el nivel de Fermi de ambos materiales. Una vez alcanzado el equilibrio, existe un gradiente potencial causando un flujo de electrones hacia el lado n y de huecos hacia el lado p. Al cargarse el límite de la juntura, se genera un pico en la banda de valencia en la juntura. De manera análoga, se genera un pico en la banda de conducción entre los materiales c-Si(n) y a-Si:H(i) y a-Si:H(n). Este diagrama de bandas se presenta en la Figura 7.

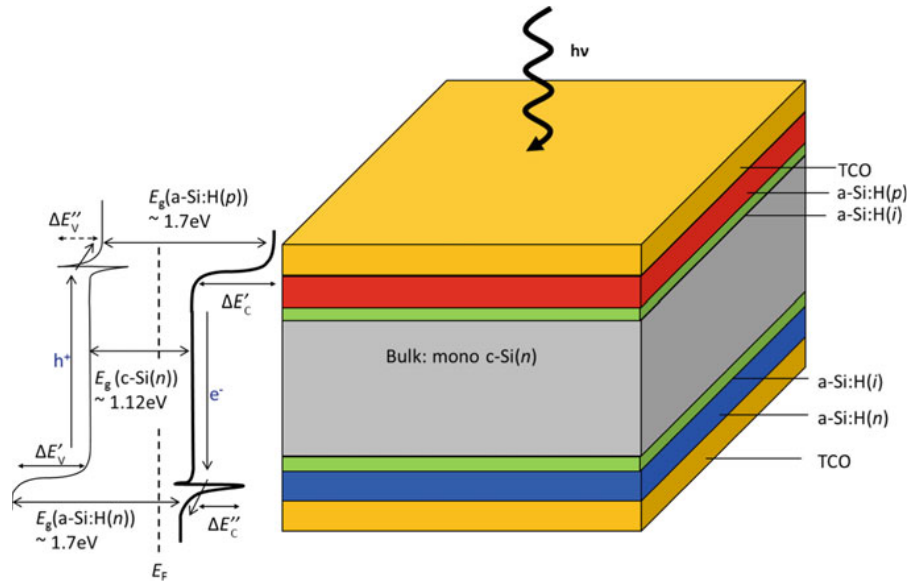


Figura 7: Estructura de una celda de SHJ y su estructura de bandas.[1]

A partir del diagrama de bandas de la celda, podemos inferir el comportamiento de los electrones y huecos a través de esta. Los electrones generados en el lado p de la juntura tenderán a fluir hacia el silicio cristalino, dado que es un estado de menor energía. Al llegar a la capa de silicio amorfo de tipo n, se encuentran nuevamente con un menor estado energético, esta vez obstaculizado por un pico de energía. En este caso, los electrones tienen alta probabilidad de atravesar el pico por efecto túnel, sin poder regresar. De manera análoga, esto ocurre para los huecos en la banda de valencia, pero en sentido opuesto. Este proceso evita la recombinación de los portadores de carga antes de su recolección.

Las capas p-i e i-n, entonces, cumplen el rol de pasivar el silicio cristalino, disminuyendo la recombinación en los contactos. Ahora, posterior a la generación y separación de los portadores de carga, falta la recolección en los contactos. Para esto, deben atravesar la capa de silicio amorfo, que, como mencionamos previamente, tiene baja conductividad. La movilidad vertical no es problema, dado que la capa es delgada. El desafío es la movilidad horizontal para recolectarlos en los contactos. Para facilitar la llegada de los portadores a los contactos, se aplica una capa de conductor transparente, TCF (*Transparent Conductive Film*).

La capa conductora transparente, además de tener una baja resistencia, cumple con la función de anti-reflejo de la luz. Por otro lado, sirve de protección para la capa de silicio amorfo que es bastante delgada y sensible. Cumplir todas las funciones al mismo tiempo no es sencillo. Una TCF de mayor grosor optimiza las propiedades conductoras, disminuyendo a su vez las propiedades ópticas. Una solución es mover la juntura al lado trasero de la celda. En este caso, el TCF frontal puede ser más delgado, aumentando el grosor del TCF trasero. En las celdas bifaciales, en cambio, esto no es posible, dado que se pierde la absorción de los fotones que reflejan del suelo (albedo). El material más utilizado para cumplir el rol de TCF es el óxido de indio y estaño (ITO).

La capa de ITO que se utiliza normalmente tiene un espesor de ~100 nm y se deposita por pulverización catódica sobre la celda. Esta capa tiene una resistencia del orden de  $15 \Omega \text{sq}^{-1}$  y transmitancia sobre 80 % [9].

## Estado del Arte

### *TCF en celdas de SHJ*

El mercado mundial de tecnologías fotovoltaicas está dominado actualmente por celdas solares basadas en silicio cristalino, ocupando aproximadamente el 95% de la cuota del mercado en 2019 [10,11]. Dada la alta recombinación en la superficie de silicio, a pesar de la aparición de tecnologías de campo superficial trasero de silicio dopado de aluminio (Al-BSF) y celdas de emisor y contacto trasero pasivado (PERC; *Passivated Emitter Rear Contact*), las celdas de silicio cristalino están alcanzando su límite de eficiencia, 20% y 24%, respectivamente [12]. Por otro lado, la técnica de incrustar una capa delgada de óxido de silicio sobre silicio cristalino (TOPCon; *Tunneling Oxide Passivated Contact*) está emergiendo como una alternativa prometedora, alcanzando un récord de 26,4% de eficiencia [13].

La tecnología de las celdas solares de silicio de heterojuntura (SHJ; *Silicon HeteroJunction*) es un acercamiento importante para la próxima generación de celdas solares de alta eficiencia [10,14,15]. Actualmente, el récord de eficiencia se encuentra en 26,81% en celdas de SHJ por Longi Co [16], acercándose al límite fundamental de celdas de única juntura de silicio (29,4%) [16]. Se predice, según “*International Technology Roadmap for Photovoltaic*” [11] que para 2025 las celdas de SHJ alcanzarán un 10% de la cuota de mercado.

Dada la baja conductividad lateral de las capas de silicio amorfo en celdas de SHJ, se requieren capas de TCF para llevar los portadores de carga a los contactos metálicos. De los materiales utilizados para TCF, los óxidos conductores transparentes (TCO; *Transparent Conductive Oxide*) son los candidatos ideales para cumplir este requerimiento. Los TCO son materiales que intrínsecamente presentan un *band gap* ancho y pueden ser dopados para cumplir el rol de conductores transparentes [17–22]. Dado que los TCO son materiales fundamentales para las celdas de SHJ, se requiere profundizar en la selección de material y caracterización. En este trabajo se reseñan los requerimientos generales y el estado de desarrollo de las películas de TCO para celdas de SHJ. En la primera sección se discuten las propiedades relevantes de TCO para su aplicación en SHJ, incluyendo conductividad, transparencia y resistencia de contactos en las interfaces. Además, también se aclaran los factores de influencia y las estrategias de control para el efecto perjudicial de pasivación durante la deposición de películas de TCO. En la segunda sección se resume la aplicación de varios TCO en celdas de SHJ y su influencia en la función trabajo (WF; *work function*), resistencia y transmitancia. En la tercera sección se presenta el estado actual y la tendencia de desarrollo de los TCO en la industrialización de celdas de SHJ.

### Transparencia, reflectancia y conductividad de películas de TCO

En las celdas de SHJ, los TCO requieren buenas propiedades ópticas y eléctricas, alta transmitancia y conductividad. Sin embargo, la mejora de propiedades ópticas resulta en una

reducción de las propiedades eléctricas, y viceversa. Es importante mantener el equilibrio entre ambas propiedades para obtener buen desempeño en las celdas de SHJ.

En dispositivos bifaciales, el desempeño de las celdas de SHJ es fuertemente influenciado por la transparencia y propiedades antirreflectoras del TCO, tanto en el lado frontal como trasero de la celda. Los materiales utilizados como TCO deben tener buena transmitancia en el rango visible y cercano al infrarrojo. Por esta razón, se utilizan generalmente materiales de *band gap* superior a 3 eV [23,24], como óxido de indio [25], óxido de estaño [26,27], y óxido de zinc [25,28]. Para mejorar su conductividad, los óxidos metálicos son dopados para desplazar el nivel de Fermi a la banda de conducción, aumentando la concentración de portadores libres,  $N_e$ , parámetro que afecta fuertemente la transmitancia del material.

Los TCO cumplen el rol de antirreflectores, requerimiento que determina el grosor de las películas. Existe una longitud de onda,  $\lambda_0$ , en que la reflectancia es mínima en la superficie de silicio [23]. Esta longitud de onda define el grosor del TCO, mediante la expresión:

$$d_{TCO} = \frac{\lambda_0}{4n}$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del TCO, y  $d_{TCO}$  es el grosor de la película. Para alcanzar un buen desempeño en términos de eficiencia, el mínimo de reflectancia debiese encontrarse en el espectro visible (400 – 760 nm). Por ejemplo, se utilizan películas de ITO de 70 – 80 nm de grosor en el lado frontal de la celda, dado que tiene un  $n$  de aproximadamente 1,9 en 580nm [29]. Para el TCO trasero, al no jugar un rol tan decisivo al momento de absorber fotones, se buscan películas ligeramente más gruesas para disminuir la resistencia de hoja, comprometiendo ligeramente su transmitancia. La resistencia de hoja  $R_{sheet}$  se define como  $R_{sheet} = \rho/d_{TCO}$ . Como el grosor de la película está determinado por sus propiedades antirreflejo, se busca incrementar la resistividad  $\rho$ , que se relaciona con  $N_e$  y la movilidad de portadores,  $\mu$ , como,

$$\rho = \frac{1}{eN_e\mu}$$

Un aumento en  $N_e$  o  $\mu$  resulta en una disminución de  $\rho$ , reduciendo así  $R_{sheet}$  [30]. La mayoría de los TCO son tipo n, y  $N_e$  está determinado principalmente por la concentración de dopante en el material. Como  $N_e$  afecta la transparencia del material, la mejor estrategia para reducir  $R_{sheet}$  es aumentar  $\mu$  y mantener  $N_e$ . En materiales tipo n, la movilidad se puede expresar como [23,31],

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

Donde  $\tau$  es el tiempo de relajación de cargas y  $m^*$  es la masa efectiva del electrón en la banda de conductividad. Las impurezas en el material y los bordes de grano afectan  $\tau$ , disminuyendo  $\mu$  [23,31].

### Transporte de portadores de carga en interfaces de TCO

En las celdas de SHJ, el TCO conecta las capas recolectoras de portadores y los contactos metálicos. La interfaz TCO/a-Si:H dopado tiene una gran contribución a las pérdidas resistivas [32,33]. De acuerdo con simulaciones, la función trabajo tiene gran influencia en la resistencia de contacto ( $\rho_c$ ). Los requerimientos de función trabajo son distintos en la interfaz tipo p y tipo n. Para un contacto ideal entre capas, la WF para la interfaz TCO/a-Si:H dopado de tipo n y tipo p debe ser 4,2 eV [34] y 5,3eV [35], respectivamente.

Los TCO utilizados generalmente son de tipo n con WF baja, como ITO (4,2 – 4,5 eV) [26,27] o AZO (3,4 – 4,5 eV) [36], no alcanzando los valores esperados para el contacto entre el TCO y la capa de tipo p. Para eliminar las pérdidas resistivas en la interfaz, se integran óxidos de metales de transición en la celda de SHJ para modificar los contactos. Para optimizar  $\rho_c$ , se requiere un dopaje suficientemente alto en las capas de a-Si:H(p) [33,37,38]. Sin embargo, una mayor concentración de dopantes aumenta la densidad de defectos [39,40], limitando la concentración de dopantes a un máximo permitido de  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Para manejar esto, se integran capas de silicio nano o microcristalino hidrogenado alternando las capas de silicio amorfo, elevando la concentración de dopantes máxima permitida a  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ .

El transporte en la interfaz TCO/a-Si:H dopado es mediante efecto túnel de los portadores de carga. En su mayoría, el transporte es mediante efecto túnel directo (DT). Sin embargo, el transporte por efecto túnel indirecto (IDT) también se está tomando en consideración en simulaciones recientes. En la interfaz TCO/a-Si:H(n) domina el transporte por DT, mientras que en la interfaz TCO/a-Si:H(p) domina el transporte IDT. El aumento de  $N_e$  es beneficioso para el transporte por DT, dado que disminuye la WF [41], pero afecta la función trabajo en la interfaz TCO/a-Si:H(p). Por otro lado, aumentar  $N_e$  beneficia el transporte por IDT en ambos lados de la celda [40–42]. Dicho esto, es importante encontrar un  $N_e$  óptimo para minimizar las pérdidas resistivas en la interfaz TCO/a-Si:H dopado sin exceder la densidad de defectos.

### Degradación de pasivación durante la deposición de películas de TCO

Recientemente se han investigado técnicas de deposición de TCO sobre las celdas con bajo impacto en la capa de silicio amorfo, como deposición de plasma reactivo (RPD) [43], deposición por capa atómica (ALD) [44–46] y pulverización catódica [47,48], siendo esta última la técnica más utilizada para la producción en masa de celdas de SHJ, dada su velocidad de deposición y escalabilidad. Durante la pulverización catódica, la luminiscencia de la luz ultravioleta en el proceso interactúa con el silicio amorfo rompiendo parcialmente los enlaces Si-Si y Si-H, afectando las propiedades pasivantes del sustrato [49]. La superficie pasivante del silicio amorfo se puede recuperar con un recocido de 180 – 200°C durante o después de la deposición [50–52].

Después de la deposición, el tiempo de vida media de los portadores minoritarios disminuye en un 90% a causa del bombardeo de iones [49,53–55]. Esta degradación se puede mitigar disminuyendo la potencia de los objetivos o aumentando la presión de la cámara durante la pulverización catódica (*sputtering*) [29].

### Clasificación de películas de TCO en celdas de SHJ

Dadas las propiedades optoelectrónicas sobresalientes del ITO, este se ha vuelto el material estándar para cumplir el rol de TCO en celdas de SHJ [10,15]. Sin embargo, dada su escasez, se buscan sustitutos de bajo costo con TCO basados en ITO. Los óxidos de indio [56–62] o de zinc [63–69] son las categorías más estudiadas como TCO en celdas de SHJ, pero cada uno tiene sus limitantes. En esta sección se reseñan distintos TCO y sus aplicaciones en celdas de SHJ.

#### Óxidos de indio dopados

Los TCO basados en indio son prometedores dada su buena conductividad y su transparencia al espectro solar [19]. Comúnmente se utilizan óxidos de indio dopados con hidrógeno, estaño, tungsteno, etc. como TCO. En esta sección se discuten distintos TCO basados en óxidos de indio.

#### ITO

La baja resistencia, alta transmitancia y su capacidad para producción de gran escala hacen a ITO un material adecuado para ser canal de transporte en ambos lados de las celdas de SHJ. De manera adicional, su estabilidad a largo plazo y fácil producción posicionan a ITO como el TCO dominante. El récord mundial de eficiencia, con 26,81%, utiliza ITO como TCO [16]. Sin embargo, el límite teórico de eficiencia es 28,5%, por lo que aún hay espacio para mejoras en los años próximos. La eficiencia en celdas de SHJ está limitada por la compensación entre propiedades ópticas y eléctricas. Las películas de ITO no son capaces de lograr alta transmitancia ( $> 80\%$ ) y baja resistencia ( $15 \Omega\text{sq}^{-1}$ ) al mismo tiempo [10,21,70,71], por lo que es necesaria la búsqueda de TCO alternativos.

#### Óxido de indio dopado de hidrógeno (IO:H)

Sustituir estaño por hidrógeno para formar óxido de indio hidrogenado (IO:H), cuya resistencia de hoja y transmitancia son  $\sim 30 \Omega\text{sq}^{-1}$  y  $\sim 80\%$  [72], resulta en una alta movilidad de cargas de  $\mu = 100\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . La incorporación de películas de IO:H aumenta  $I_{sc}$ , y, en consecuencia, aumenta la eficiencia. En la literatura, análisis detallados de las celdas solares revelan la aparición de átomos de hidrógeno como donantes de carga y su habilidad de pasivar defectos en los bordes de grano, resultando en: 1) Una disminución de las pérdidas por reflexión en la interfaz IO:H/a-Si:H y, 2) Menos absorción en las capas de IO:H [73–76].

Una desventaja de utilizar IO:H es su alta resistencia de contacto IO:H/grilla metálica. Este problema se puede evitar insertando una capa de ITO entre IO:H y Ag [74]. Se reporta una eficiencia de 22,5% para un dispositivo solar utilizando películas de IO:H [77], demostrando que es una alternativa atractiva para sustituir a ITO en las celdas de SHJ.

#### Óxido de indio dopado de tungsteno (IWO)

El óxido de indio dopado de tungsteno es un tipo de TCO que, en comparación a ITO, puede proporcionar más portadores de carga y reducir la concentración de defectos a la vez [78]. Las películas de IWO tienen una alta movilidad de cargas de  $50 - 80\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  [19], por lo que se integran tanto en el lado frontal como trasero de las celdas de SHJ. La resistencia

de hoja y transmitancia de IWO son  $32 \Omega sq^{-1}$  y 82%, para una concentración de W de 50% [79].

De manera similar a la interfaz a-Si:H/ITO, el contacto en la interfaz a-Si:H/IWO es uno de los factores limitantes para la eficiencia de las celdas SHJ. Una solución a este problema es aplicar  $MgF_2$  como una doble capa antirrefleтора sobre el dispositivo, resultando en una eficiencia de 22,9% y superando así a su contraparte, ITO [80]. Además, un proceso de recocido prolongado resulta en un incremento de la eficiencia a 23,3% [81].

Dadas sus propiedades eléctricas y ópticas, IWO es un material prometedor para la industria de celdas de SHJ. El consenso para la industrialización de IWO es una proporción entre indio y tungsteno de In:W=95:5. Esta proporción, dado el costo de producción elevado, se aleja de ser ideal [80–83]. Dicho esto, IWO presenta ventajas sobre ITO dada su baja absorción, pero aún queda espacio para mejoras en la eficiencia.

#### Óxido de indio dopado alternativo

A la fecha, hay TCO basados en indio dopado con otros metales, como cerio, titanio o zirconio, que se utilizan principalmente como electrodos transparentes frontales en las celdas solares. Se demuestra el gran potencial de  $In_2O_3:Ce:H$  (ICO:H) mejorando  $I_{sc}$  sin afectar las pérdidas resistivas en comparación a ITO [84]. Su resistencia de hoja es de  $61,6 \Omega sq^{-1}$  y su transmitancia 86,5% [85]. Dada la alta movilidad de este TCO ( $140 cm^2/V \cdot s$ ), su incorporación en las celdas de SHJ resulta en una eficiencia de 24,1% [43]. Las celdas de SHJ con TCO frontal basado en óxido de indio dopado de zirconio (IZrO) resultaron en una eficiencia de 23,4%, con una resistencia de hoja de  $25 \Omega sq^{-1}$  y transmitancia sobre 80% [86]. Además, se ha reportado una eficiencia de 23,59% utilizando una bicapa de ITO/IzrO [87]. Otro material de buenas propiedades ópticas y eléctricas es el óxido de indio dopado de hafnio (IHFO) con una resistencia de hoja de  $27,5 \Omega sq^{-1}$  y una transmitancia de 85% [88]. Al utilizar bicapas de IHFO disminuyen las pérdidas a causa de reflexión, alcanzando una eficiencia de 23,02% [89].

Con el desarrollo de celdas de SHJ, aumenta la preocupación sobre el uso de indio. Los datos disponibles indican que el suministro de indio será insuficiente en un futuro [3]. Dicho esto, se busca reducir el consumo de indio en los TCO para seguir impulsando las tecnologías fotovoltaicas de SHJ. Como una alternativa, se estudia el uso de TCO basados en capas delgadas de indio. Sin embargo, reducir el grosor de la película aumenta la resistividad. En adelante, se busca sustituir el ITO en parte o en su totalidad con una película transparente más económica, libre de indio.

#### Óxido de zinc dopado de aluminio

Una alternativa de TCO libre de indio en celdas de SHJ, es el óxido de zinc dopado de aluminio (AZO). Es un material de bajo costo, abundante y posee la capacidad de alcanzar eficiencias comparables a las celdas de SHJ basadas en ITO. En la literatura se reporta una resistencia de hoja de  $121 \Omega sq^{-1}$  para AZO [90].

Para estudiar el uso de TCO libres de indio, se usan tres configuraciones con AZO: AZO frontal (front-AZO), AZO trasero (back-AZO) y AZO en ambos lados de la celda (all-AZO)

[91]. En las etapas tempranas no se alcanzaba el 20% de eficiencia en celdas de SHJ con configuración de front-AZO, resultado que se atribuye a un mal contacto en la interfaz entre a-Si:H(p)/AZO, y a las propiedades ópticas y eléctricas deficientes de AZO. Al aplicar a-Si:H(p) dopado de trimetilboro ( $B(CH_3)_3$ ) como capa de transporte de huecos, se alcanzó una eficiencia de 23,6%, comparable a la eficiencia de celdas tradicionales utilizando ITO (23,7%) [92]. Las celdas de back-AZO y all-AZO resultaron en una eficiencia de 23,96% [66] y 23,0% [93], respectivamente. En general, AZO ha demostrado ser una alternativa prometedora para sustituir al ITO trasero utilizado en celdas de SHJ.

Para reducir el uso de indio, se estudió el uso de pilas de ITO50%/AZO50% y ITO25%/AZO50%/ITO25% en la parte trasera de celdas de SHJ, resultando en un mejor desempeño que usar únicamente AZO como TCO [68]. La diferencia en eficiencia al utilizar pilas de ITO y AZO, en comparación a solo ITO, es de 0,1%, demostrando la posibilidad de utilizar la estructura de ITO/AZO en las celdas de SHJ [68].

La sensibilidad de las películas de AZO a humedad y altas temperaturas sigue siendo un problema no resuelto. La exposición de celdas de SHJ con AZO como TCO a calor húmedo resultó en una disminución en 7% de su factor de llenado,  $FF$ , luego de 1000h [93].

#### *Grafeno como TCF*

El material basado en carbono más prometedor para cumplir el rol de TCF es el grafeno, una capa bidimensional de átomos de carbono enlazados de manera covalente en una estructura hexagonal. El grafeno ha llamado atención por sus sobresalientes propiedades electrónicas, ópticas, térmicas y mecánicas [94,95]. Se utilizan distintas técnicas para obtener películas de grafeno como exfoliación mecánica de cristales de grafito, exfoliación química y reducción de óxido de grafeno y crecimiento por deposición química en fase de vapor (CVD) [96–98]. El crecimiento por CVD ofrece varias ventajas para la fabricación de TCF, dada su facilidad de crecer capas uniformes, continuas y de alta calidad con baja resistencia de hoja, gran control de las propiedades de las capas y su transferibilidad a sustratos flexibles o rígidos [6,99]. El grafeno crecido por CVD presenta una resistencia de hoja de entre 500 – 1000  $\Omega sq^{-1}$  [100], resultados adecuados para otras aplicaciones electrónicas, pero bastante elevados para la aplicación como TCO en celdas solares [101]. Existen varios métodos para reducir la resistencia de hoja del grafeno, como dopantes químicos, exposición a  $UV/O_3$ , grillas metálicas, etc [102–105].

En las siguientes secciones se presentan reportes que utilizan TCF basados en grafeno. En la primera, se utiliza grafeno de una y varias capas como TCF, comparado a una celda de referencia con AZO. En la segunda sección se fabrican TCF híbridos de monocapas de grafeno sobre ITO. En la tercera sección, con el fin de disminuir la resistencia de hoja del grafeno, se deposita sobre una grilla metálica de níquel.

#### *Grafeno como TCF en celdas de SHJ*

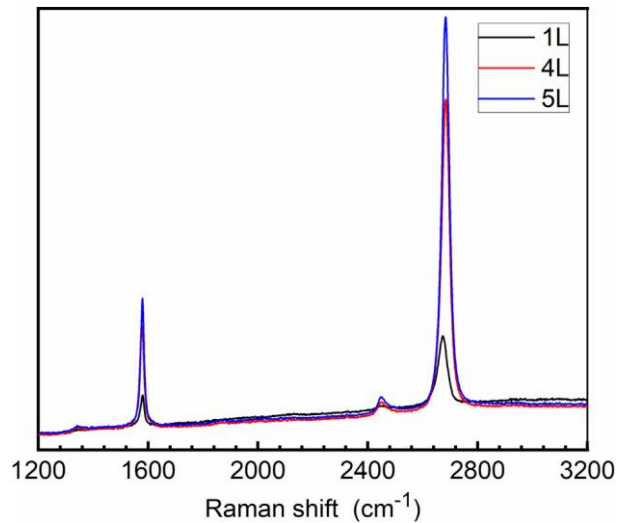
En el trabajo de Lancellotti *et al* [4] se utiliza grafeno crecido por CVD como TCF en celdas de SHJ y se compara con una celda de referencia utilizando AZO de 80 nm de espesor como TCF. En este trabajo se estudian las propiedades ópticas y eléctricas de grafeno de 1, 4 y 5

capas, transfiriendo una capa sobre la otra. La estructura de la celda estudiada en este trabajo se presenta en la Figura 8.



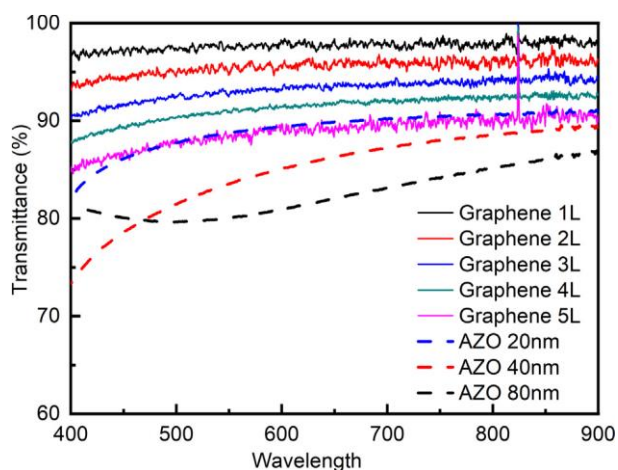
**Figura 8:** Esquema de la celda de SHJ con grafeno como TCF estudiada en [4]

Los espectros Raman para grafeno de una y varias capas se presenta en la Figura 9. La ausencia del pico en la banda D demuestra grafeno de alta calidad. La razón entre las capas 2D y G, en todos los casos, resulta  $\frac{2D}{G} > 2$ , sugiriendo la formación de estructuras multicapas.



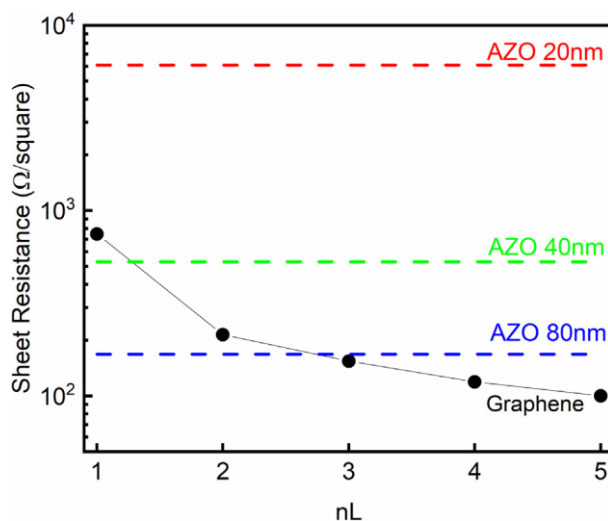
**Figura 9:** Espectro Raman de 1, 4 y 5 capas de grafeno [4]

Se midió la transmitancia para grafeno entre 1 y 5 capas mediante espectrofotometría. El espectro de transmitancia de las muestras se presenta en la Figura 10. Además, se presenta el espectro de transmitancia de AZO de 20, 40 y 80 nm de espesor como referencia. La transmitancia de grafeno disminuye gradualmente al aumentar el número de capas, desde 97,5% a 88,5% en 550 nm. Cabe resaltar que incluso para grafeno de 5 capas, la transmitancia es mayor que la de referencia de AZO de 80 nm, que es el grosor típico utilizado como TCF.



**Figura 10:** Espectro de transmitancia para grafeno de 1 hasta 5 capas y AZO de 20, 40 y 80 nm de espesor [4]

La resistencia de hoja de las muestras se midió mediante método de cuatro puntas. Los resultados para grafeno de una y varias capas se presentan en la Figura 11 junto a los valores de referencia de AZO de 20, 40 y 80 nm. Grafeno de 1 y 2 capas es insostenible como TCF, dada su alta resistencia de hoja, al igual que AZO de 20 y 40 nm. A partir de 3 capas de grafeno la resistencia de hoja es menor que la de referencia, haciéndolo una posible alternativa al AZO como TCF.



**Figura 11:** Resultados de resistencia de hoja para grafeno de 1 hasta 5 capas en comparación a AZO de 20, 40 y 80 nm de espesor [4]

Es importante un alineamiento de bandas adecuado entre la película conductora transparente y el emisor. En términos de función trabajo se buscan valores sobre 5 eV. Los valores de WF obtenidos para AZO de 80 nm y grafeno de 5 capas resultan en 4,4 y 4,65 eV, haciendo la multicapa de grafeno más favorable que su referencia.

Se fabricaron celdas de SHJ utilizando nc-Si:H dopado de tipo p como emisor y grafeno de 4 y 5 capas como TCF y se calcula su eficiencia. En la Tabla 1 se presentan los resultados de  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ ,  $FF$  y  $\eta$  para las celdas fabricadas con grafeno y una celda fabricada con AZO de

80 nm como referencia. De los resultados se aprecia que la celda con 5 capas de grafeno tuvo ligeramente mejor desempeño que la de 4 capas. Sin embargo, su eficiencia sigue encontrándose alejada de la obtenida con AZO. Esto se atribuye a la falta de una capa antirreflejo, dada la gran diferencia en resultados de  $I_{sc}$  entre grafeno y AZO.

**Tabla 1:** Resumen de resultados para una celda de SHJ con 4 y 5 capas de grafeno comparado con AZO de 80 nm

TCF frontal	$V_{oc}(mV)$	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
4L de grafeno	601	25,5	64	9,81
5L de grafeno	618	25,1	64,2	9,95
80 nm de AZO	657	32,1	72,1	15,21

Para investigar el potencial de las celdas solares de heterojuntura de silicio integradas con grafeno, se transfieren capas de grafeno sobre diferentes materiales dopados de tipo p como capa emisora en la celda. Se transfieren 5 capas de grafeno en 3 materiales dopados tipo p: a-Si:H, nc-Si:H y nc-SiO<sub>x</sub>:H. Los parámetros fotovoltaicos obtenidos para estas celdas se presentan en la Tabla 2. A partir de los resultados, se aprecia que los emisores basados en nanocristales de silicio presentan un mucho mejor desempeño que el de silicio amorfo. Este bajo desempeño se atribuye 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.

**Tabla 2:** Resumen de resultados para una celda de SHJ con 5 capas de grafeno como TCF utilizando distintos tipos de emisor: p-a-Si:H, p-nc-Si:H, p-nc-Si:O<sub>x</sub>.

Emisor	$V_{oc}(mV)$	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
p-a-Si:H	599	7,5	20	0,89
p-nc-Si:H	607	25,5	55,3	8,56
p-nc-SiO <sub>x</sub>	612	25,3	55,8	8,65

En el trabajo de Lancellotti se demuestra que grafeno multicapa crecido por CVD cumple los requerimientos eléctricos y estructurales necesarios para sustituir a AZO como TCF en SHJ. Sin embargo, es necesario aplicar una capa antirreflejo y optimizar la interfaz entre grafeno y la capa emisora de la celda para mejorar sus propiedades ópticas.

#### *Grafeno sobre ITO como TCF híbrido en celdas de SHJ*

Como se mencionó anteriormente, un TCF debe tener alta transmitancia y conductividad, características que se pueden encontrar en nanomateriales. Una manera de beneficiarse de los nanomateriales es fabricando electrodos híbridos, por ejemplo, ITO + grafeno. En esta sección se presenta el estudio por Torres *et al.* [5] del concepto de TCE híbridos entre ITO y monocapas de grafeno depositados vía CVD para el uso en SHJ.

Se utilizaron capas de grafeno crecido por CVD comprados de Graphenea S.A. Para asegurar condiciones óptimas, la transferencia se realizó directamente en Graphenea.

Sobre la estructura de la celda de SHJ, se deposita el TCO, 80 nm de ITO, y sobre él se depositan las capas de grafeno. Para este trabajo se depositan entre una y tres capas. Posterior a la deposición de grafeno, se evaporan los contactos metálicos de Ag y Ti como grilla en la parte superior y cubriendo toda el área en la parte trasera de la celda. En la siguiente Figura 12 se presenta la celda finalizada

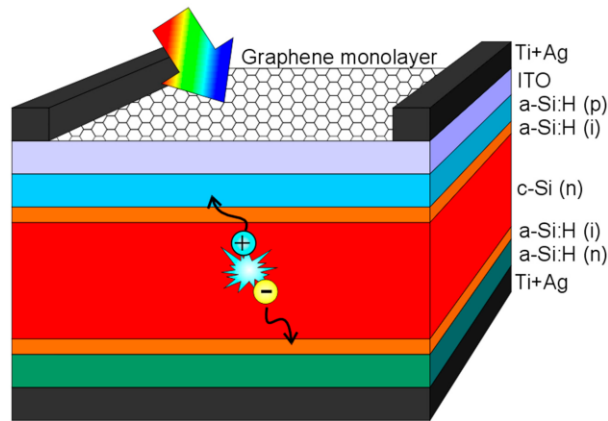
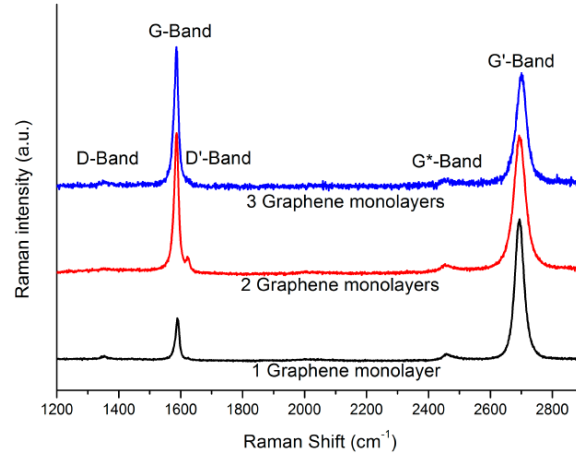


Figura 12: Esquema de la celda preparada con TCF híbrido.[5]

La caracterización de grafeno fue realizada sobre las celdas, previo a la evaporación de contactos metálicos. Se utilizó espectroscopía Raman para corroborar el número y calidad de las capas de grafeno. El efecto del grafeno en la reflectividad de la celda fue evaluado usando un espectrofotómetro. Finalmente, la resistencia de hoja fue medida utilizando un sistema de no-contacto y no destructivo, basado en espectroscopía THz-TDS.

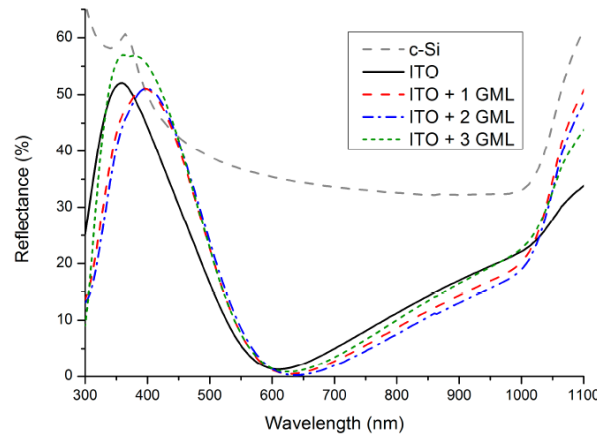
Las celdas finalizadas fueron caracterizadas con curvas voltaje corriente iluminadas en condiciones AM1.5G, usando un simulador solar. Adicionalmente, se evaluó la resistencia en serie mediante mediciones Suns- $V_{oc}$ .

Los espectros Raman para 1, 2 y 3 monocapas de grafeno transferidas sobre la celda se presentan en la Figura 13. En la literatura se encuentra que la razón entre los picos 2D y G para 1, 2 y 3 capas se encuentran entre  $\frac{2D}{G} > 2$ ,  $1 < \frac{2D}{G} < 2$  y  $\frac{2D}{G} < 1$ , respectivamente [106–108]. En este experimento la razón entre picos resulta en  $3,5 \pm 0,2$ ,  $0,99 \pm 0,02$  y  $0,82 \pm 0,03$  para 1, 2 y 3 capas, respectivamente. Esto es consistente con los resultados presentados en la literatura. Por otro lado, en el espectro Raman se aprecia un ligero pico en las bandas D y D', que requieren defectos tipo  $sp^3 - C$  para su activación.



**Figura 13:** Espectro Raman obtenido para 1, 2 y 3 monocapas de grafeno. [5]

Otros reportes muestran que la adición de cada monocapa disminuye aproximadamente 3% la transmitancia [109]. Sin embargo, en este trabajo no se realizaron mediciones de este tipo. Torres *et al* [5] midió la reflectancia de las muestras con 1, 2 y 3 monocapas de grafeno sobre ITO, además de una celda con ITO y de silicio cristalino (Figura 14).



**Figura 14:** Espectro de reflectancia para la muestra referencial (c-Si), ITO y ITO+1,2,3. [5]

En la Figura 14 se aprecia que la presencia de ITO disminuye notablemente la reflectancia del silicio pulido, especialmente en el rango 400 – 1000 nm. Al depositar grafeno, se aprecia cómo la reflectancia mínima se desplaza ligeramente a longitudes de onda mayores. Esto se puede entender con los índices de refracción de las películas involucradas. El grosor de la película de ITO se elige tal que el mínimo de reflectancia se encuentre a  $\lambda_0 \approx 600\text{nm}$ , a partir de la condición  $n \cdot d = \lambda_0/4$  [110]. El índice de refracción del grafeno en esa longitud de onda es aproximadamente  $n \approx 2.5$  [111], sobre ITO cuyo índice es  $n \approx 2$ , desplazando  $\lambda_0$  a longitudes de onda mayores. En el caso de tricapa, se pierde esta tendencia, desviando  $\lambda_0$  nuevamente a menores longitudes de onda.

Para evaluar las propiedades antirreflectoras del TCE, se puede calcular el promedio de reflectancia con el espectro AM1.5G,  $R_w$ , en el rango de longitud de onda de interés como:

$$R_w = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) G_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda}$$

Donde  $G_{AM1.5G}$  es el espectro solar (AM1.5). De acuerdo con los resultados de la Tabla 3, vemos que el TCE híbrido presenta mejores propiedades antirreflectoras en el rango 600 – 1050 nm. En todo el rango (430 – 1050 nm) ITO presenta una menor reflectancia. El 95% de la corriente  $I_{sc}$  está generada en el rango 430 – 1050nm, en que la diferencia de  $R_w$  para las 4 estructuras es despreciable. En el rango 600 – 1050 nm se genera aproximadamente el 80% de la  $I_{sc}$ , rango en que las TCE híbridas presentan un  $R_w$  aproximadamente un 2.8% menor. La Tabla 3 resume los resultados en estos rangos de longitud de onda.

*Tabla 3: Resumen de resultados para TCE híbrido*

TCE	$R_w$ 430 – 1050nm (~95% $I_{sc}$ )	$R_w$ 600 – 1050nm (~80% $I_{sc}$ )
ITO	12,05%	10,51%
ITO + 1 GML	12,76%	8,65%
ITO + 2 GML	12,56%	7,74%
ITO + 3 GML	13,62%	9,81%

La conductancia de las muestras se midió usando THz-TDS (Figura 15) y se obtuvieron resistencias de hoja de 60.2  $\Omega/sq$  para la celda que presenta solo ITO, y disminuye a 54,9, 47,2 y 37,7  $\Omega/sq$ , agregando 1, 2 y 3 capas de grafeno, respectivamente. Resultados previos muestran una resistencia de hoja de 59  $\Omega/sq$  para ITO, mientras que las capas de grafeno sobre silicio presentan un  $450 \pm 50 \Omega/sq$  [112].

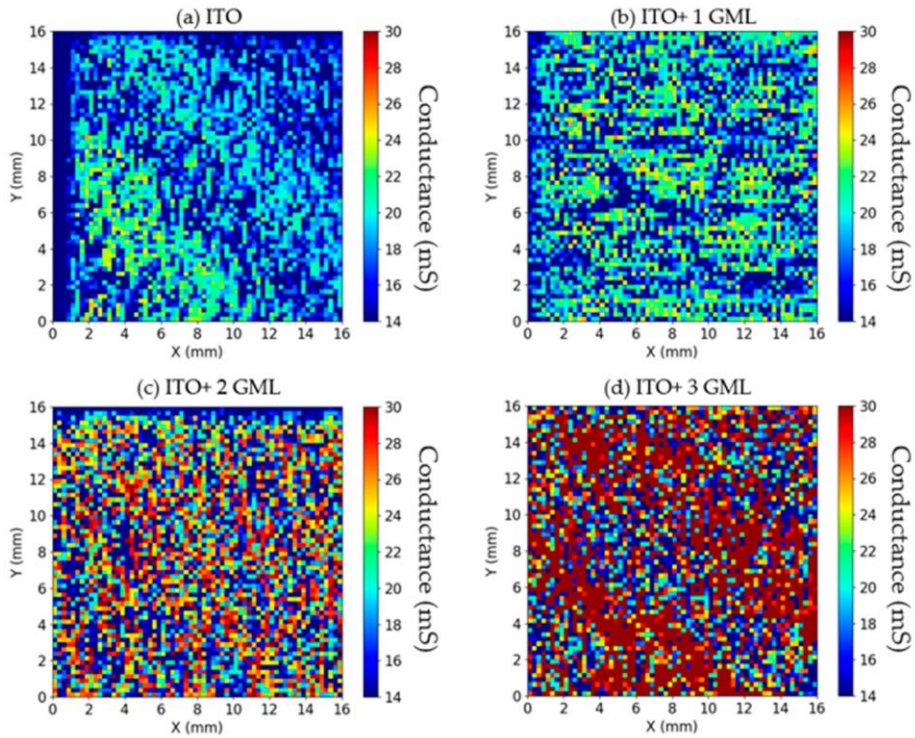


Figura 15: Mapeo de conductancia para ITO, ITO+1, ITO+2 e ITO+3 [5].

El efecto de poner múltiples capas de grafeno sobre ITO sobre la eficiencia de celdas SHJ se presenta en la Figura 16 como el cambio de eficiencia respecto de una celda que utiliza ITO como TCE de referencia.

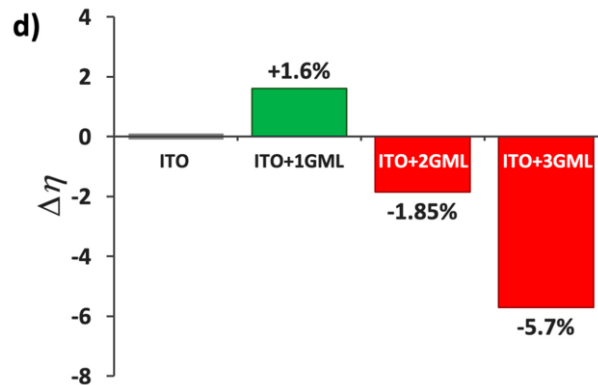


Figura 16: Eficiencia obtenida para celdas con los distintos TCE.[5]

Al agregar una capa de grafeno, la baja en transmitancia es prácticamente despreciable, resultando en una pérdida de 1% de  $I_{sc}$  respecto a ITO. La adición de 2 y 3 capas resulta en una pérdida de 5,5% y 10,5% de la corriente de corto circuito, respectivamente, afectando notablemente la eficiencia.

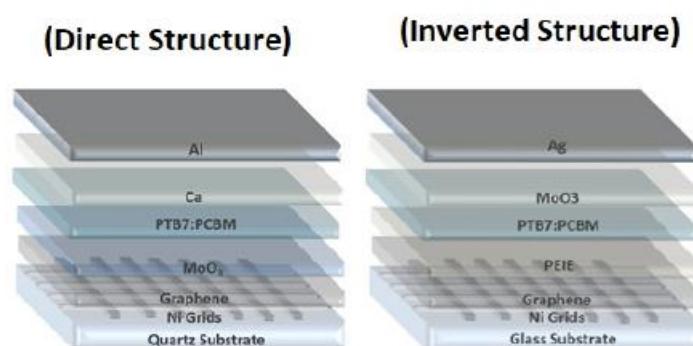
La resistencia de hoja disminuye el valor inicial de  $2,46 \Omega cm^2$  de ITO a  $2,10 \Omega cm^2$ ,  $1,83 \Omega cm^2$  y  $1,65 \Omega cm^2$  con la adición de 1, 2 y 3 capas de grafeno, respectivamente, lo que explica el aumento de  $FF$  desde 70,7% a 72,6%, 73,5% y 74,6%, respectivamente.

Finalmente, el efecto en la eficiencia de la celda se resume en la Figura 16. El dispositivo utilizando el TCE híbrido con una capa de grafeno resultó en un aumento de 1,6% en la eficiencia en comparación a la celda referencial. Sin embargo, al añadir 2 y 3 monocapas, la eficiencia disminuye en 1,85% y 5,7%, respectivamente.

#### *Grafeno sobre grilla metálica como TCF en celdas solares orgánicas (OSC)*

En el trabajo de Dianetti, *et al* [9] se reporta la aplicación de una monocapa de grafeno acoplada con una grilla de níquel en sustratos de cuarzo. El níquel tiene una baja resistencia de contacto al grafeno, por lo que es un buen candidato para recolectar cargas del electrodo de grafeno [113]. El grafeno fue sintetizado por CVD y transferido sobre la grilla metálica para utilizarlo como TCF en celdas solares orgánicas (OSC; *organic solar cells*). Se realizaron arquitecturas directas e invertidas (Figura 17) en grafeno monocapa transferido sobre la grilla de níquel, resultando en un máximo de eficiencia de 4,2% y 3,6%, respectivamente.

La grilla de níquel fue depositada en sustratos de cuarzo mediante deposición por pulverización catódica y litografía óptica convencional. Se fabricaron grillas de níquel con tamaños  $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ ,  $150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ ,  $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$  y  $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ , y espesores de 20, 40 o  $80\text{nm}$ , con un grosor constante de línea de  $5\mu\text{m}$ . El grafeno comercial crecido sobre cobre por CVD fue transferido sobre los sustratos de Ni/cuarzo. La transferencia se llevó a cabo siguiendo un método similar al descrito en [114]. La resistencia de hoja del electrodo fue medida por el método de cuatro puntas y la transmitancia mediante espectrofotometría. Los valores de transmitancia incluyen la absorción de los sustratos de cuarzo. Las celdas de referencia fueron fabricadas sobre sustratos de vidrio cubierto con ITO. El desempeño de los dispositivos fue evaluado utilizando un simulador solar bajo el espectro AM1.5G.



**Figura 17:** Esquema de estructura directa e invertida de celda solar utilizada.[9]

Se obtiene una mejor transmitancia con una mayor separación entre líneas, pero esto baja la resistencia de hoja. Para investigar la compensación entre las propiedades eléctricas y ópticas, se consideró la razón entre la conductividad óptica y la conductividad de corriente directa usando la fórmula de Tinkham [115].

Los valores óptimos de transmitancia y resistencia de hoja se encuentran con una grilla de cuadrados de  $75\mu m \times 75\mu m$  ( $T = 79,8\%$  y  $R_{sheet} = 165\Omega sq^{-1}$ ) y de  $150\mu m \times 150\mu m$  ( $T = 86\%$  y  $R_{sheet} = 355\Omega sq^{-1}$ ).

El grafeno fue transferido sobre las grillas de tamaño óptimo. En la Figura 18 se presenta la comparación del espectro de transmitancia para ITO/vidrio, Ni/cuarzo y grafeno/Ni/cuarzo. El espectro de transmitancia de ITO muestra una absorción de la luz no uniforme, con un 85,4% en  $550\text{ nm}$ , lo que es una desventaja para su aplicación en las celdas solares [116]. Por otro lado, el grafeno sobre la grilla de níquel muestra una transmitancia de 83,2% en  $550\text{ nm}$ , que es constante entre  $350 - 800\text{ nm}$ . La grilla metálica presenta una transmitancia de 86,2% en  $550\text{ nm}$ . La transmitancia constante del grafeno sobre la grilla de níquel es una ventaja para su aplicación en tecnologías fotovoltaicas, permitiendo una transmisión uniforme de la luz en todo el rango de longitudes de onda de interés.

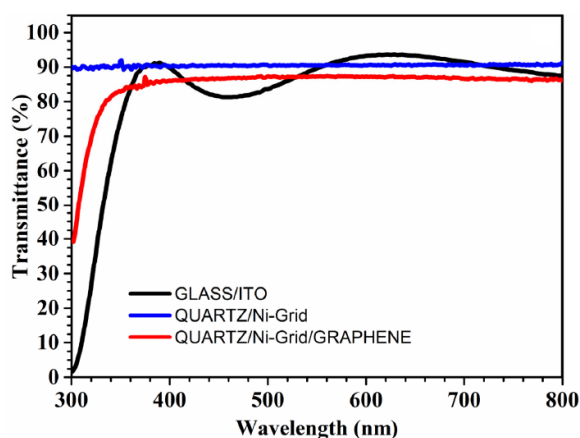


Figura 18: Espectro de transmitancia para las muestras [9]

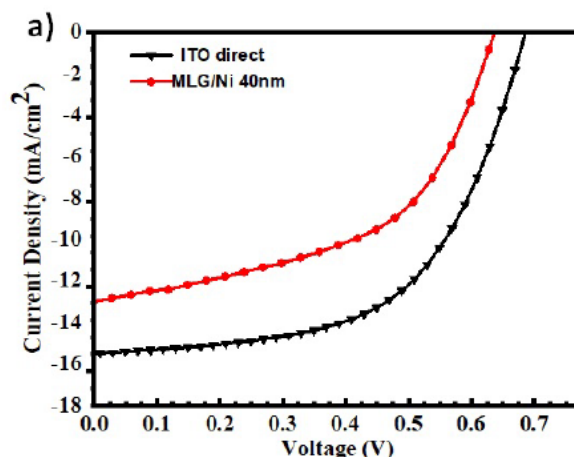
Se utilizó grafeno/Ni como electrodo en OSC utilizando la separación entre líneas previamente mencionada como óptima. Se utilizaron muestras con grillas de 20, 40 y 80 nm de espesor en la configuración directa. Los dispositivos fueron comparados con celdas idénticas fabricadas sobre ITO/vidrio. Las mediciones con grafeno/Ni se evaluaron en ocho muestras de cada tipo.

Los mejores resultados para la celda se presentan en la Tabla 4. El desempeño de los dispositivos fabricados sobre Ni/cuarzo ( $\eta = 0,5\%$ ) y sólo grafeno ( $\eta = 0,7\%$ ) es menor que los dispositivos con grafeno/Ni. Estos resultados para la monocapa de grafeno se pueden adjudicar a su alta resistencia de hoja ( $\sim 900\Omega sq^{-1}$ ). Sin embargo, a partir de los resultados de los dispositivos con grafeno/Ni, se puede apreciar que la resistencia de hoja no es el único parámetro afectando la eficiencia, teniendo la menor resistencia en el dispositivo con la grilla de 80 nm, y la mayor eficiencia en el dispositivo con grilla de 40 nm. Esto se debe a que una grilla de mayor grosor empeora la deposición de las siguientes capas de la celda solar sobre el sustrato, afectando así la eficiencia.

**Tabla 4:** Resumen de resultados para estructura directa

Ánodos	$R_s(\Omega/sq)$	$V_{oc}(mV)$	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
ITO	~15	689	15,6	57,2	6,1
Ni-grid (40 nm)	~355	633	2,2	40,2	0,5
GML	~900	580	4,7	26	0,7
GML/Ni-grid (20 nm)	~200	646	12,6	47,3	3,9
GML/Ni-grid (40 nm)	~150	638	12,7	51,9	4,2
GML/Ni-grid (80 nm)	~35	675	9,1	45,6	2,8

A partir de los resultados (Tabla 4) los autores concluyen que el obstáculo para obtener una mayor eficiencia en las celdas de grafeno/Ni fue la resistencia de hoja, hecho que se evidencia en las curvas de voltaje corriente (Figura 19).



**Figura 19:** Curva voltaje corriente para la estructura directa e invertida de ITO y el TCF de Níquel y grafeno. [9]

### Discusión sobre el Estado del Arte

El primer trabajo discutido en esta sección remarca la relevancia que toman las celdas solares de silicio de heterojuntura en la actualidad, y el importante rol que cumplen las películas conductoras transparentes. Además, presenta un desafío, que es sustituir ITO como TCF parcial o totalmente en un futuro.

El segundo, tercer y cuarto trabajo presentan el grafeno como un material prometedor para cumplir el rol de TCF en celdas de SHJ. Una de sus desventajas es no llegar a la buena conductividad de su predecesor, sin embargo, se nos presentan posibles soluciones: utilizar el número indicado de capas, evaporación de una grilla metálica, una película híbrida entre grafeno e ITO.

En el trabajo de Lancellotti, *et al* [4], se encuentra que el número óptimo está entre 4 y 5 capas de grafeno, alcanzando una eficiencia de 9,91%, con una celda de referencia de AZO de 80 nm de espesor cuya eficiencia es 15,21%. Uno de los desafíos presentados en este trabajo es la falta de una capa antirreflejo sobre grafeno, para evitar pérdidas en la  $I_{sc}$ .

En el trabajo de Torres, *et al* [5], se estudian los beneficios de utilizar múltiples monocapas de grafeno sobre ITO como TCF. En este trabajo el óptimo se encuentra al transferir 3 monocapas de grafeno sobre ITO, alcanzando una eficiencia de 9,81%, valor bastante cercano a la eficiencia de la celda de referencia con únicamente ITO, 10,51%. Este resultado abre las puertas al estudio de TCF híbridos con grafeno e ITO.

Finalmente, en el trabajo de Dianetti, *et al* [9], se demuestra que la incorporación de una grilla metálica sobre las monocapas de grafeno disminuye su resistencia de hoja, mejorando así el desempeño de una celda que utiliza grafeno como TCF. Se encontró la mejor eficiencia para grafeno sobre una grilla metálica de 40 nm de espesor, alcanzando 4,2%, en comparación a la celda de referencia de eficiencia 6,1%.

En la Tabla 5 se presenta un resumen de los resultados de  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ ,  $FF$  y  $\eta$  para TCF basados en óxidos dopados y en la Tabla 6 se presenta un resumen de resultados de  $R_s$ , *transmitancia* ( $T$ ),  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ ,  $FF$  y  $\eta$  para TCF basados en grafeno.

**Tabla 5:** Resumen de resultados de TCF basados en óxidos dopados.

TCF	$V_{oc}(mV)$	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$	Ref
IO:H	725,4	38,6	80,4	22,5	[77]
IWO/MgF <sub>2</sub>	–	40,2	–	22,9	[80]
IWO	724,6	38,2	84,3	23,3	[81]
ICO:H	745	38,8	83,2	24,1	[43]
IZrO	–	40	80	23,4	[86]
ITO/IZrO	–	38,7	82,4	23,6	[87]
IHFO	–	–	–	23	[89]
AZO	741	39	81,6	23,6	[92]
Back-AZO	726	40,8	80,9	24	[66]
All-AZO	738,8	38,7	80,3	23	[93]

**Tabla 6:** Resumen de resultados para TCF basados en grafeno.

TCF	$R_s(\Omega\text{sq}^{-1})$	$T(\%)$	$V_{oc}(mV)$	$I_{sc}\left(\frac{mA}{cm^2}\right)$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$	Ref
4GML	~120	91 (550nm)	601	25,5	64	9,81	[4]
5GML	~100	88,5 (550nm)	618	25,1	64,2	9,95	[4]
AZO (80 nm)	~170	–	657	32,1	72,1	15,21	[4]
ITO	~15	85,4 (550nm)	689	15,6	57,2	6,1	[9]
Ni-grid (40 nm)	~355	86,2 (550nm)	633	2,2	40,2	0,5	[9]
GML	~900	–	580	4,7	26	0,7	[9]
GML/Ni-grid (20 nm)	~200	–	646	12,6	47,3	3,9	[9]
GML/Ni-grid (40 nm)	~150	83,2 (550nm)	638	12,7	51,9	4,2	[9]
GML/Ni-grid (80 nm)	~35	–	675	9,1	45,6	2,8	[9]
ITO	60,2	–	708	30,8	70,7	15,4	[5]
ITO + 1 GML	53,1	–	707	30,5	72,6	15,7	[5]
ITO + 2 GML	47,5	–	707	29,1	73,5	15,1	[5]
ITO + 3 GML	43	–	707	27,6	74,6	14,5	[5]

## Relevancia del Proyecto

Con la inspiración en trabajos previos presentados en el estado del arte, en esta investigación se propone estudiar las propiedades de grafeno con el fin de utilizarla como película conductora transparente en celdas de silicio de heterojuntura. A diferencia de los trabajos mencionados anteriormente, en este proyecto fabricaremos grafeno de muy baja resistencia por deposición química en fase de vapor, y estudiaremos sus propiedades en distintas configuraciones, incluyendo una y varias películas de grafeno por sí solo, con la incorporación de una grilla de plata y sobre películas de 100 *nm* de ITO.

## Objetivo General

En el presente trabajo se busca estudiar la incorporación de grafeno como película conductora transparente para celdas solares de silicio de heterojuntura en comparación al uso de óxido de indio y estaño.

## Objetivos Específicos

Determinar las propiedades ópticas de una y varias capas de grafeno y comparar con la transmitancia de óxido de indio y estaño.

Determinar la resistencia de una y varias capas de grafeno, y comparar con la resistencia de óxido de indio y estaño.

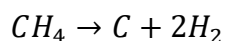
Determinar el efecto de la adición de una y varias capas de grafeno sobre ITO en las propiedades ópticas y eléctricas de la película conductora transparente.

## Metodología

La metodología de trabajo consiste en 3 etapas: síntesis, transferencia, y caracterización de grafeno.

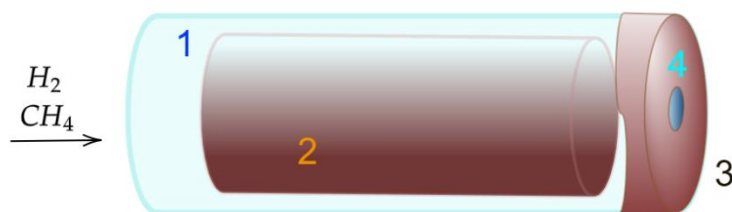
### Síntesis

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  $CH_4$  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  $H_2$ . 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 intercalamos etapas de depósito de carbono y de exposición a plasma de hidrógeno.

La configuración consiste en láminas de cobre sobre un bote de cuarzo, que será ubicado en el horno. La configuración general consiste en un rollo de cobre dentro del tubo de cuarzo y 1 tapa de cobre, ubicada en el extremo más cercano a la bomba de vacío. Esta configuración se presenta en la Figura 20. 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  $H_2$ . Calentamos el horno en este ambiente hasta alcanzar los 970°C en 90 minutos. Una vez alcanzada la temperatura, comenzamos el proceso de síntesis.



**Figura 20:** Configuración para sintetizar grafeno por método CVD. 1. Tubo de cuarzo. 2. Rollo de cobre dentro del tubo de cuarzo. 3. Tapa trasera hecha de cobre para el tubo. 4. Agujero en el centro de la tapa para permitir el flujo de aire en el tubo.

La síntesis consiste en 30 minutos iniciales a 970°C en un ambiente de 20 *sccm* de  $H_2$  para estabilizar la temperatura. 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 2 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  $H_2$ .

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. (Ver sección *Espectroscopía Raman*)

## Transferencia

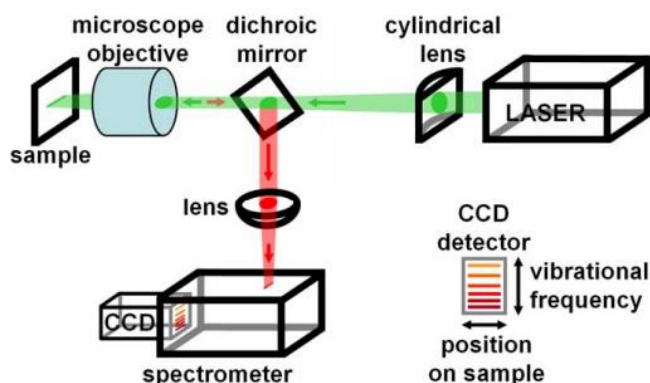
La siguiente fase consiste en la transferencia de grafeno desde la lámina de cobre l sustrato deseado. El método utilizado es libre de polímeros, lo que asegura la pureza del nanomaterial. Se cortan cuadrados de la muestra de grafeno sobre cobre de aproximadamente 3 cm para transferir. El cobre se deja flotando con el lado del grafeno hacia arriba por 5 minutos en una solución de 2 ml de  $\text{HNO}_3$  + 10 ml de Agua Destilada. Posteriormente se pasa a una solución de 25 gr de nitrato férrico + 50 ml de agua destilada por aproximadamente 1 hora hasta disolver el cobre completamente. El grafeno se enjuaga con agua destilada para luego realizar el *fishing* con el sustrato deseado.

## Caracterización

Verificamos la presencia y calidad del grafeno sobre un sustrato utilizando espectroscopía Raman. Posteriormente, mediremos la transmitancia del vidrio utilizando el espectrofotómetro y la resistencia de hoja utilizando método de cuatro puntas.

### *Espectroscopía Raman*

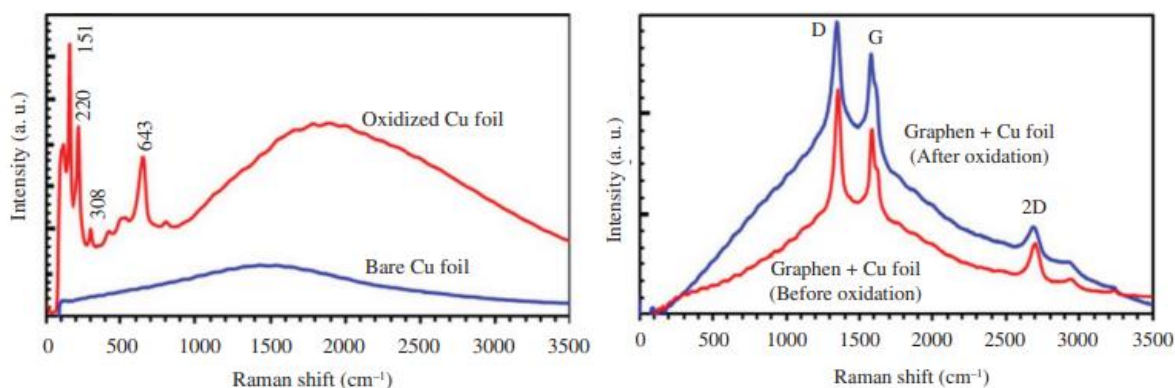
Espectroscopía es el estudio de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética como función de la longitud de onda o la frecuencia de la radiación. La espectroscopía Raman es utilizada para determinar los modos vibracionales de las moléculas. Se dirige un láser a la muestra generando 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. El corrimiento Raman (*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 21 se presenta una estructura simplificada de un espectrómetro Raman.



**Figura 21:** Estructura de Espectrómetro Raman. Se enfoca el láser (color verde) a la muestra. Al interactuar con la muestra, se filtra la luz desviada (color rojo) con un espejo dichroico y dispersada en el detector [117].

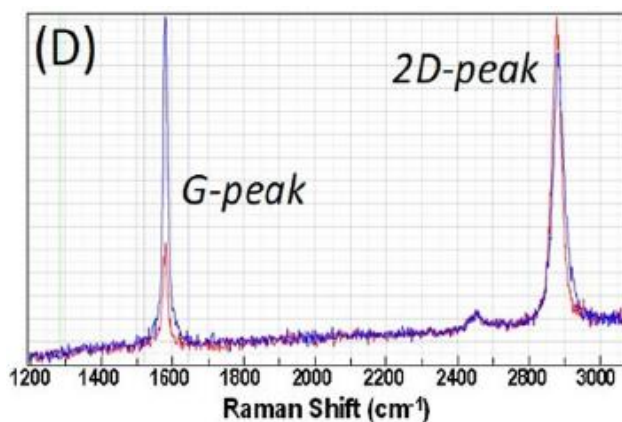
Con espectroscopía Raman caracterizamos el resultado de la síntesis es grafeno sobre cobre. Se realiza un análisis de cada muestra en el rango de Raman Shift  $1000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  con

potencia de láser 5% y amplificación  $\times 50$ . Al realizar espectroscopía Raman de una lámina de cobre se obtiene el gráfico de la Figura 22a. El gráfico presentado en la Figura 22b es la espectroscopía Raman de una lámina de cobre sobre la que creció grafeno.



**Figura 22:** 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..[118]

El espectro Raman de grafeno presenta 2 picos importantes, el primero siendo el de la banda G, alrededor de  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , y el segundo siendo la banda 2D, alrededor de  $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ , como se presenta en la Figura 23. 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  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ , 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.

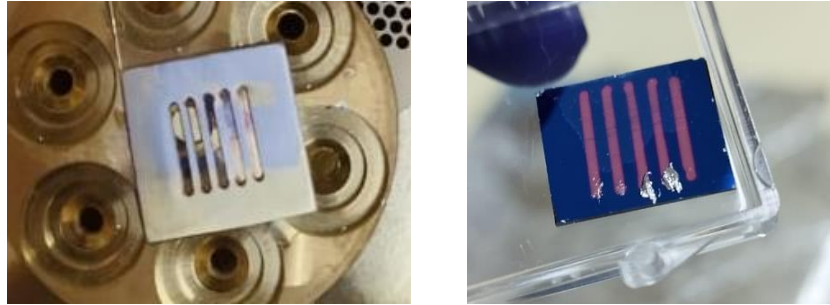


**Figura 23:** Caracterización por espectroscopía Raman de grafeno monocapa (rojo) y bicapa (azul). [4]

Una manera de cuantificar las capas de grafeno presentes en una muestra a partir de su espectro Raman es calcular la razón entre los picos de las bandas 2D y G. A partir de la literatura [106–108] se estima que, para proporciones entre  $2 < \frac{2D}{G}$  la muestra presenta una capa,  $1 < \frac{2D}{G} < 2$  presenta dos capas y  $1 > \frac{2D}{G}$  presenta tres o más capas. Este método es óptimo en ausencia de banda D (Figura 23).

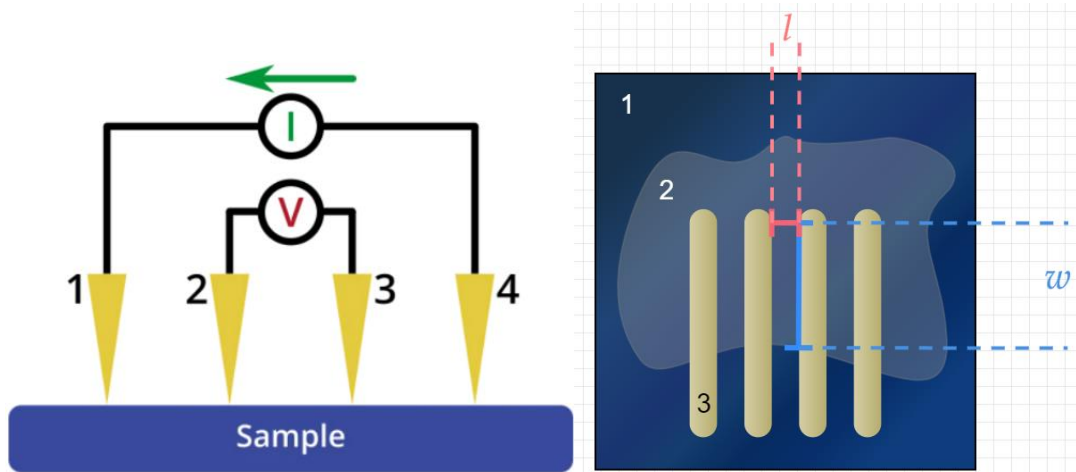
### Resistencia de Hoja

Para medir la resistencia de grafeno sobre un sustrato, utilizamos el método de cuatro puntas. Para contactar la muestra se evaporan franjas de oro de 50 nm de espesor sobre la muestra utilizando la técnica de pulverización catódica (*Sputtering*). El patrón de franjas (Figura 24b) se logra utilizando la máscara que se muestra en la Figura 24a. Una vez evaporados los contactos se puede armar el circuito.



**Figura 24:** a) Máscara utilizada para evaporar contactos, b) muestra con contactos evaporados utilizando la máscara.

El método de cuatro puntas consiste en conectar cuatro puntas equidistantes al material del que se desea conocer la resistencia, como se muestra en la Figura 25a. 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.



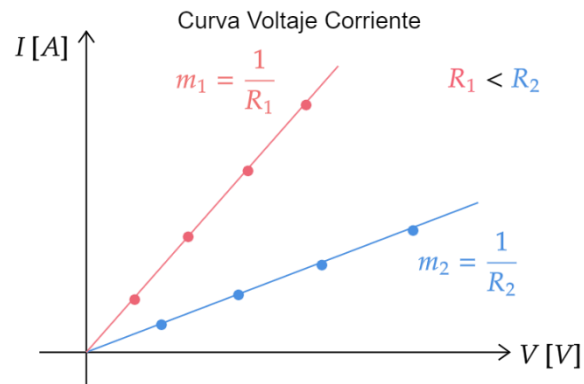
**Figura 25:** a) Configuración método de cuatro puntas.[119]. b) Esquema de muestra de grafeno (2) sobre dióxido de silicio (1) y contactos de oro evaporados (3).

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

$$R_s = R \frac{w}{l}$$

Donde  $R_s$  es la resistencia de hoja medida en  $\Omega sq^{-1}$ ,  $R$  es la resistencia calculada utilizando el método de cuatro puntas,  $w$  es el ancho de la muestra y  $l$  es la distancia entre los contactos, en general, 1 mm. La configuración se presenta en la Figura 25b.

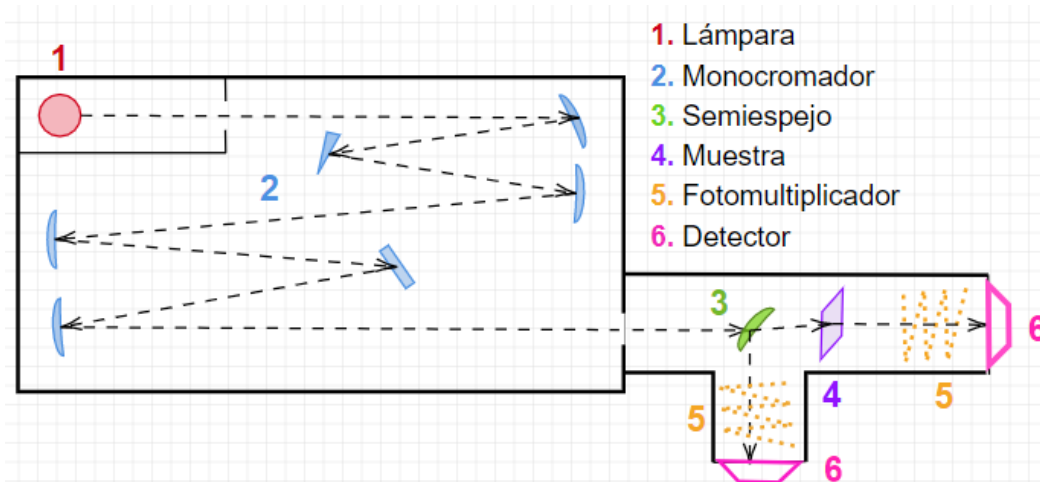
A partir de las mediciones de resistencia utilizando el método de cuatro puntas, se generan gráficos de voltaje versus corriente (curvas IV) para las muestras. En la Figura 26 se presenta un ejemplo. Los puntos son medidos experimentalmente, y la curva es un ajuste lineal a los datos. Una mayor pendiente indica una menor resistencia. En la Figura 26 la curva roja tiene menos resistencia que la curva azul.



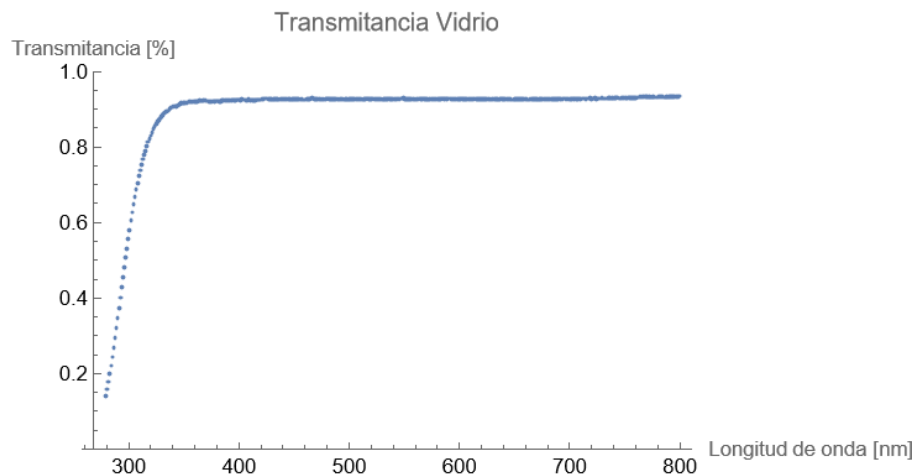
**Figura 26:** Ejemplo de curva voltaje corriente

### Transmitancia

La espectrofotometría consiste en medir las propiedades ópticas de una muestra, por ejemplo, transmitancia. En la Figura 27 se presenta un esquema de espectrofotómetro con sus partes. En el espectrofotómetro una lámpara de tungsteno emite luz en el rango ultravioleta-visible (280 – 800 nm). La luz se dirige a la red de difracción, separándola por longitud de onda y luego 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,  $\lambda$ . Para obtener un gráfico de transmitancia versus longitud de onda se calcula la razón entre el voltaje en el detector de muestra y el de referencia. Como ejemplo, en la Figura 28, se presenta un gráfico de espectro de transmitancia obtenido al medir un vidrio utilizando el espectrofotómetro. En este estudio se utilizó un espectrofotómetro UV-vis (Olis Cary 14F).



**Figura 27:** Estructura de Espectrofotómetro. La lámpara emite luz que se separa por longitud de onda por el monocromador. El semiespejo divide la luz en dos, una dirigida a la muestra y otra de referencia. Ambos haces de luz pasan por el fotomultiplicador y llegan finalmente al detector.



**Figura 28:** Espectro de transmitancia Vidrio.

Para determinar la transmitancia total de la muestra, se calcula el área bajo la curva del espectro,  $A_m$ . Notemos que el espectro máximo de transmitancia sería una recta en  $y = 1$ , cuya área bajo la curva sería  $A_M = 1 \cdot \Delta\lambda$ , donde  $\Delta\lambda$  es el rango de longitudes de onda de la medición. Así, la transmitancia total de la muestra se puede obtener como

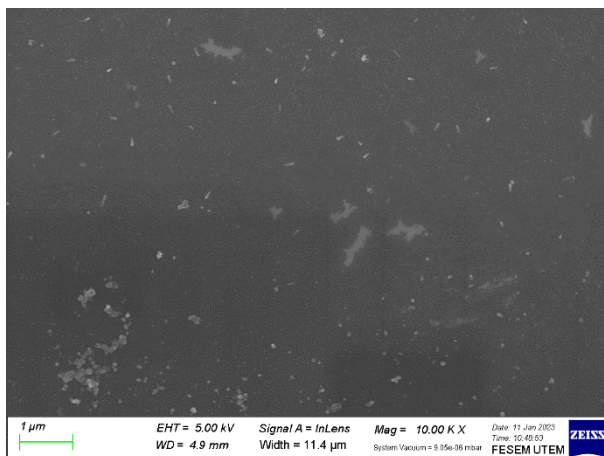
$$T = \frac{A_m}{A_M}$$

En el caso del vidrio, tenemos que  $A_m = 465,2$ ,  $\Delta\lambda = 520$  (en el rango 280 – 800 nm), entonces, la transmitancia total sería  $T_{\text{vidrio}} = 89,5\%$ .

#### Microscopía Electrónica de Barrido

Para relacionar la deposición de grafeno con sus propiedades eléctricas, se realizan mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM; *scanning electron microscope*) para las muestras de grafeno sobre silicio y grafeno sobre ITO. El SEM aplica un haz de electrones

para producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra a partir de las interacciones entre electrones y la materia. En la Figura 29 se presenta una imagen SEM de grafeno sobre silicio. Se aprecia grafeno en las partes más oscuras, con grietas en las partes más claras. Además, se aprecian defectos circulares.



*Figura 29: Imagen SEM de grafeno sobre silicio.*

### Metodología Propuesta

En este trabajo se sintetiza grafeno para transferirlo sobre distintos sustratos, y caracterizarlo en cada uno de ellos. Se proponen las siguientes muestras:

- 1, 2 y 3 películas de grafeno sobre vidrio
- 1, 2 y 3 películas de grafeno sobre silicio
- 1 y 2 películas de grafeno sobre vidrio más una rejilla de plata de 20 nm de espesor (+Ag)
- 1 y 2 películas de grafeno sobre silicio más una rejilla de plata de 20 nm de espesor (+Ag)

Con el número de películas, nos referimos a la cantidad de transferencias de grafeno realizadas sobre un mismo sustrato. Las múltiples transferencias se realizarán una por una, es decir, transferimos grafeno en una muestra y, una vez seca, se realiza la siguiente transferencia sobre la misma muestra. El tamaño de los cuadrados de la rejilla de plata es de  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ , y ancho de línea de  $\sim 0,1\text{ mm}$ .

Por otro lado, con el fin de comparar las propiedades de grafeno con ITO, se proponen las siguientes muestras adicionales:

- ITO sobre vidrio (ITO+vidrio)
- 1 película de grafeno sobre ITO+vidrio
- ITO sobre silicio (ITO+silicio)
- 1, 2 y 3 películas de grafeno sobre ITO+silicio

Los sustratos de ITO sobre vidrio o silicio fueron preparados en *Institut National de l'Énergie Solaire* (INES, Francia) y consisten en 100 nm de ITO depositado mediante pulverización catódica.

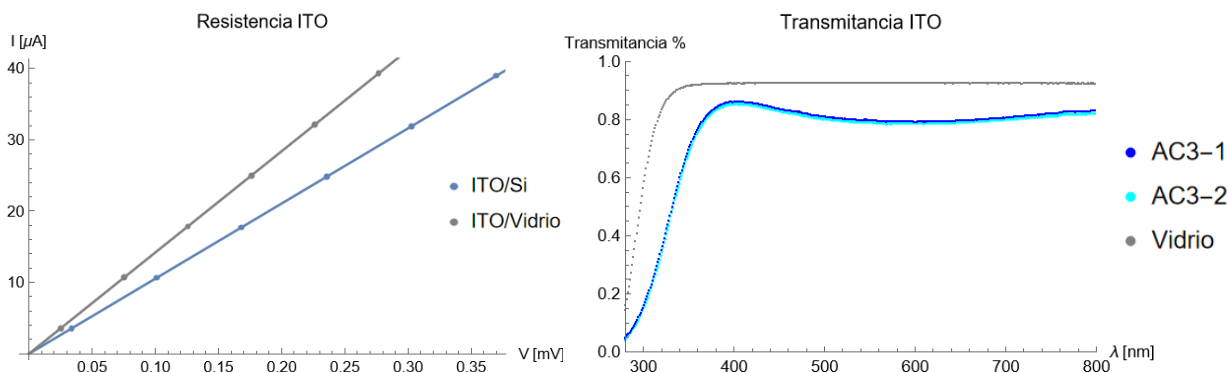
Se mide resistencia a todas las muestras y transmitancia únicamente a las muestras sobre vidrio. En general, el grafeno se transfiere y posteriormente se evaporan los contactos de oro para la medición de resistencia, a excepción de una muestra en que la transferencia se realizó sobre los contactos (Gr/Au/ITO/Si).

## Resultados

En esta sección caracterizamos ITO óptica y eléctricamente como referencia para comparar con las muestras de grafeno. Posteriormente se presenta la espectroscopía Raman, transmitancia y resistencia de las muestras de grafeno transferidas sobre vidrio, silicio e ITO. En la sección Discusión, se comparan los distintos sistemas y se discuten los resultados.

### Caracterización de ITO

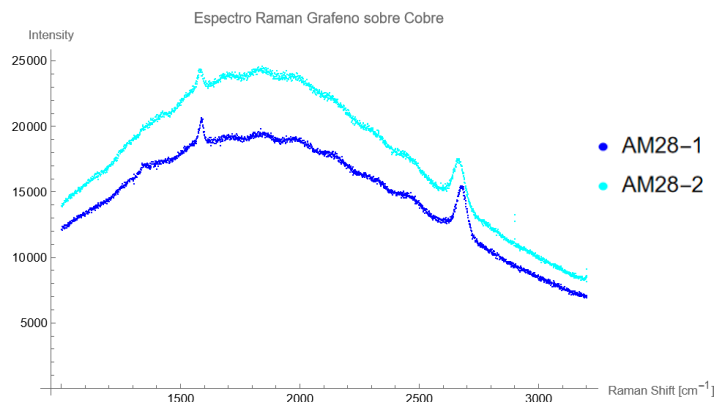
Las muestras de referencia son ITO sobre vidrio (ITO/Vidrio) e ITO sobre dióxido de silicio (ITO/Si), muestras AC3 y AC1, respectivamente. En la Figura 30a se presenta la curva IV para ITO/Vidrio, ITO/Si, donde los puntos fueron medidos experimentalmente y la curva se obtiene mediante un ajuste lineal. La resistencia de ITO sobre vidrio es menor que sobre silicio con valores de  $7 \Omega$  y  $9,5 \Omega$ , respectivamente, hecho que se refleja en la pendiente de las curvas de la Figura 30a. La resistencia de hoja de las muestras resulta en  $\sim 70 \Omega sq^{-1}$  y  $95 \Omega sq^{-1}$ , para ITO sobre vidrio y silicio, respectivamente. El ancho utilizado para el cálculo es  $w = 10 \text{ mm}$  para ambas muestras. El espectro de transmitancia de ITO se presenta en la Figura 30b, junto al espectro de transmitancia de vidrio. La transmitancia total de ITO resulta en  $(74,3 \pm 0,4)\%$ .



**Figura 30:** a) Curva IV para ITO/Si y ITO/Vidrio. b) Espectro de transmitancia para ITO

### Caracterización de grafeno

En la Figura 31 se presenta un gráfico representativo del espectro Raman de grafeno sobre cobre crecido por CVD. En este gráfico se aprecian los picos característicos del grafeno en las bandas G y 2D y un ligero pico en la banda D.



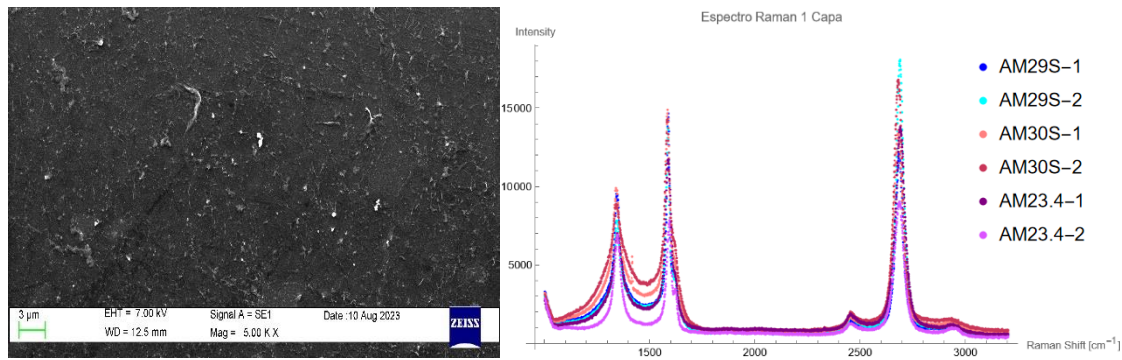
**Figura 31:** Caracterización por espectroscopía Raman de grafeno sobre cobre (muestra AM28)

Las muestras que se presentan a continuación consisten en películas de grafeno de  $\sim 1 \text{ cm}^2$  de superficie transferido sobre distintos sustratos, especificados en cada sección. Los resultados incluyen espectroscopía Raman, transmitancia y resistencia de las muestras correspondientes. Los espectros Raman y de transmitancia presentados en cada sección son representativos de las muestras sobre silicio y sobre vidrio, ya que es el mismo grafeno transferido en distintos sustratos. En cada gráfico se presentan todas las muestras de un mismo tipo. Los gráficos de transmitancia incluyen el espectro de ITO sobre vidrio como referencia. Al final de cada sección se presenta una tabla de resumen de resultados incluyendo valores de resistencia y transmitancia obtenidos para cada muestra. Se mostrarán en verde los valores de resistencia que sean menor o igual a  $200 \Omega \text{sq}^{-1}$  y los valores de transmitancia mayor o igual a la de ITO, 74,3%. Los que no cumplan esta condición se mostrarán en color rojo.

#### *Una película de grafeno*

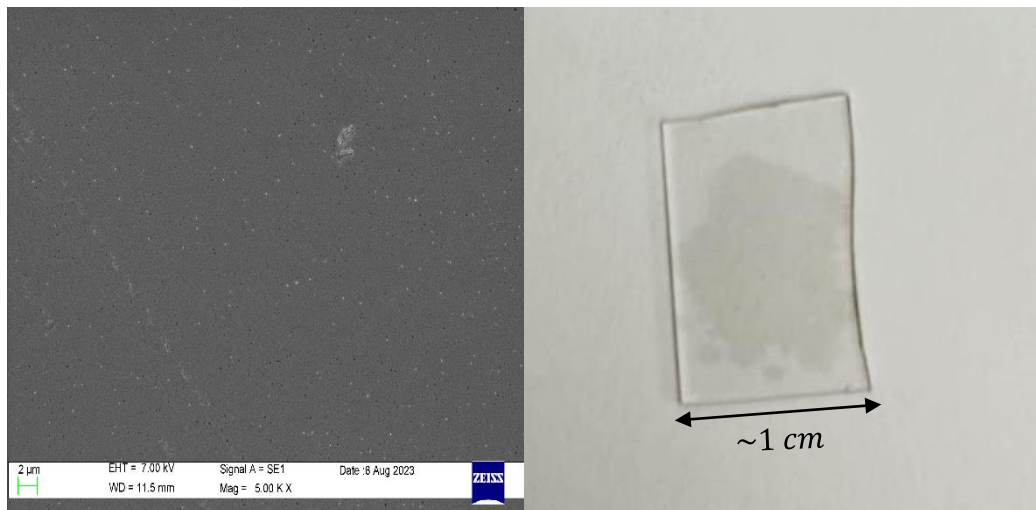
La preparación de muestras de una película consiste en una transferencia de grafeno a sustratos silicio y vidrio. Las muestras de grafeno/silicio, Gr(1)/Si son AM23.4, AM29S y AM30S y las de grafeno/vidrio, Gr(1)/Vidrio son AM29V y AM30V.

En la Figura 32a se presenta la imagen SEM de la muestra AM23.4, Gr(1)/Si. Se aprecia una película de grafeno continua y homogénea, a excepción de la presencia de algunos defectos en la muestra. Cabe resaltar que la presencia de estos defectos no afectó negativamente en su resistencia. El espectro Raman de las muestras sobre silicio se presenta en la Figura 32b. Se midió el espectro de cada muestra, en dos zonas distintas, indicadas en el gráfico con distintos colores. Se puede apreciar una tendencia en las muestras a presentar un pico en la banda D, indicando la presencia de defectos en la muestra. Esto es esperable para muestras de grafeno de  $\sim 1 \text{ cm}^2$ . Por otro lado, se resalta bastante el pico en la banda 2D. La razón entre los picos  $\frac{2D}{G}$  resulta en 1,17 y 1,15 para AM23.4, 0,83 y 1,32 para AM29S y 0,91 y 1,18 para AM30S. A partir de estos resultados, se puede inferir que las muestras de grafeno presentan zonas de 2 capas y zonas con 3 o más capas. Sin embargo, es importante notar que esto puede no ser completamente correcto, debido a la presencia del pico en la banda D.



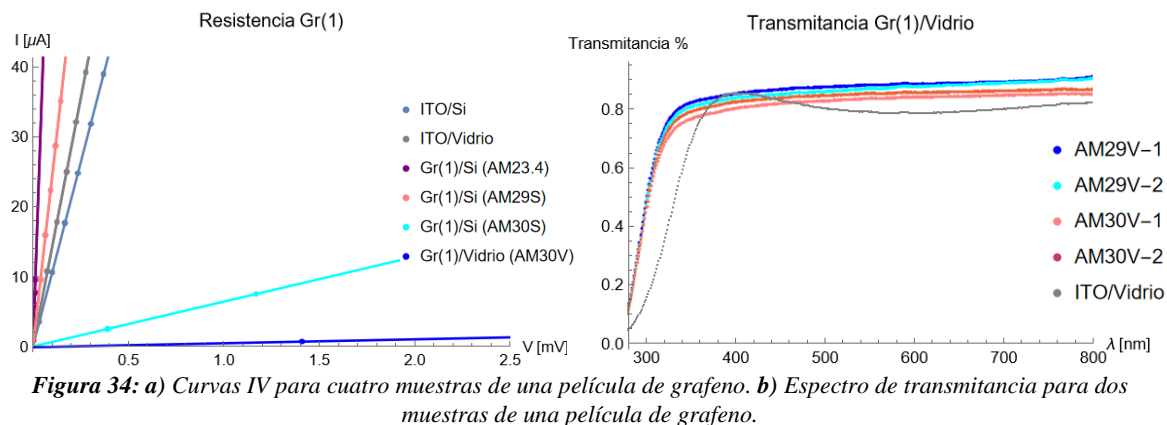
**Figura 32:** a) Medición SEM para la muestra AM23.4. b) Espectro Raman para tres muestras de una película de grafeno sobre silicio

Adicionalmente, se obtuvo una imagen SEM de la muestra AM30V (Gr(1)/Vidrio), que se presenta en la Figura 33a. Se aprecia que la película de grafeno sobre vidrio aparece más clara en la imagen en comparación a las películas de grafeno sobre silicio. En la Figura 33b se presenta una muestra de una película de grafeno sobre vidrio como ejemplo.



**Figura 33:** a) Imágen SEM de AM30V. b) Muestra de una película de grafeno sobre vidrio.

En la Figura 34a se presentan las curvas IV de las muestras de una película sobre silicio y vidrio, junto a la curva IV de ITO sobre silicio y vidrio como referencia. El comportamiento lineal de las muestras demuestra que tenemos un material óhmico. En el gráfico de la Figura 34b se presenta el espectro de transmitancia para las muestras de una película de grafeno sobre vidrio, además del espectro de transmitancia de ITO/Vidrio como referencia. La transmitancia se mide en dos zonas de cada muestra con grafeno. Se aprecia que la transmitancia de las muestras es bastante homogénea y superior a la de ITO en los rangos 280 – 350 nm y 450 – 800 nm.



En la Tabla 7 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de resistencia y transmitancia para las muestras. Se aprecia que, sobre silicio, la resistencia de grafeno es siempre menor a  $200 \Omega$ , con un valor máximo de  $155,5 \Omega$  y el mínimo, un excelente valor de resistencia de  $1,3 \Omega$ . Este resultado es menor a la resistencia de ITO,  $9,5 \Omega$ . Las muestras AM23.4 y AM29S tienen excelente resistencia de hoja,  $9,1 \Omega \text{sq}^{-1}$  y  $14,4 \Omega \text{sq}^{-1}$ , respectivamente, en comparación a la muestra de ITO/Si de referencia,  $95 \Omega \text{sq}^{-1}$ . El grafeno sobre vidrio presenta una mayor resistencia de hoja, en el orden de los  $\sim 10 \text{ k}\Omega \text{sq}^{-1}$ . Por otro lado, se cumplen los valores de transmitancia esperados, según los requerimientos para un TCF.

**Tabla 7:** Resumen de resultados de caracterización para las muestras de una película.

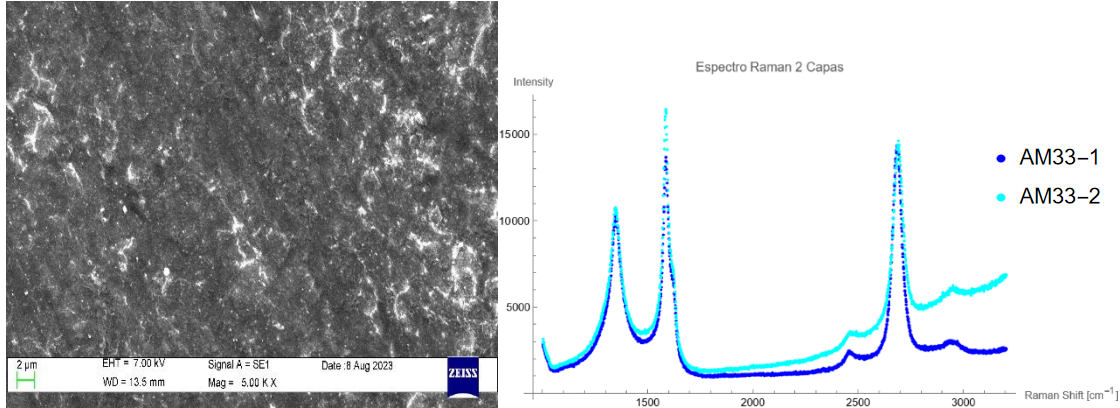
Tipo	Muestra	Transmitancia [%]	Resistencia [ $\Omega$ ]	$w$ [mm]	$R_s$ [ $\Omega \text{sq}^{-1}$ ]
ITO/Vidrio	AC3	$74,3 \pm 0,4$	7	$\sim 10$	$\sim 70$
ITO/Si	AC1	—	9,5	$\sim 10$	$\sim 95$
Gr(1)/Si	AM23.4	—	1,3	$\sim 7$	$\sim 9,1$
Gr(1)/Si	AM29S	—	4,1	$\sim 3,5$	$\sim 14,4$
Gr(1)/Si	AM30S	—	155,5	$\sim 4,5$	$\sim 700$
Gr(1)/Vidrio	AM29V	$83,7 \pm 0,7$	—	—	—
Gr(1)/Vidrio	AM30V	$80 \pm 1$	$1828 \pm 42$	$\sim 5,5$	$\sim 10k$

#### Dos películas de grafeno

La preparación de muestras de dos películas consiste en dos transferencias consecutivas de grafeno sobre el sustrato, realizada una sobre la otra. La muestra generada sobre silicio, Gr(2)/Si, es AM33 y sobre vidrio Gr(2)/Vidrio, AM44, AM15 y AM10.

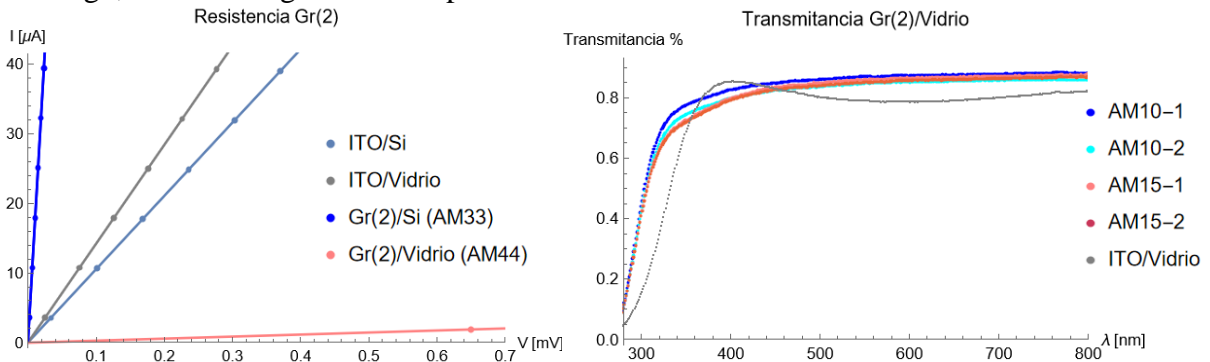
En la Figura 35a se presenta una imagen representativa SEM de la muestra AM33. Si bien la doble transferencia genera películas continuas y homogéneas de grafeno, se aprecia una mayor cantidad de defectos en la superficie de la muestra. El espectro Raman de la muestra sobre silicio, AM33, se presenta en la Figura 35b. A diferencia de las muestras de una película, en este caso el pico en la banda 2D siempre es de igual o menor intensidad al de la banda G, dado que ahora tenemos mayor interacción entre películas de grafeno. La razón

entre los picos  $\frac{2D}{G}$  para dos películas de grafeno se mantiene cercana a 1, resultando en 1,05 y 0,89. Por otro lado, el pico en la banda D es más prominente que en el caso previo, indicando una mayor cantidad de defectos, hecho que se corrobora en la imagen SEM de la Figura 35a.



**Figura 35:** a) Imagen SEM y b) espectro Raman para la muestra de dos películas de grafeno sobre silicio, AM33.

En la Figura 36a se presentan las curvas IV para las muestras dos películas de grafeno sobre vidrio y silicio. Las pendientes de las curvas evidencian la disminución en resistencia de la muestra de dos películas de grafeno sobre silicio y su aumento sobre vidrio. En el gráfico de la Figura 36b se presenta el espectro de transmitancia para las muestras de dos películas sobre vidrio y ITO/Vidrio como referencia. Nuevamente, la transmitancia de las muestras es bastante homogénea, sin embargo, se aprecia una disminución de transmitancia en el rango 350 – 450 nm, en que el espectro de transmitancia de ITO supera el de grafeno. Fuera de este rango, la curva de grafeno siempre se encuentra sobre ITO.



**Figura 36:** a) Curvas IV para dos muestras de dos películas de grafeno. b) Espectro de transmitancia para dos muestras de dos películas de grafeno.

En la Tabla 8 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de resistencia y transmitancia para las muestras de dos películas. Como podemos apreciar, la transmitancia disminuyó a ~80% en ambas muestras, sin embargo, mantiene una transmitancia mayor a la de ITO. Respecto a la resistencia, notamos una importante diferencia entre las muestras sobre silicio (AM33) y sobre vidrio (AM44), siendo la primera menor a 1 Ω, mientras la segunda alcanza los 343 Ω. En términos de resistencia de hoja, se aproxima a ~3,8 Ωsq<sup>-1</sup> para la muestra AM33, demostrando que dos películas de grafeno sobre silicio tienen menos

resistencia de hoja que ITO/Si. Es relevante notar que la adición de una segunda película de grafeno, tanto en silicio como vidrio, resultó en una disminución de la resistencia de la muestra.

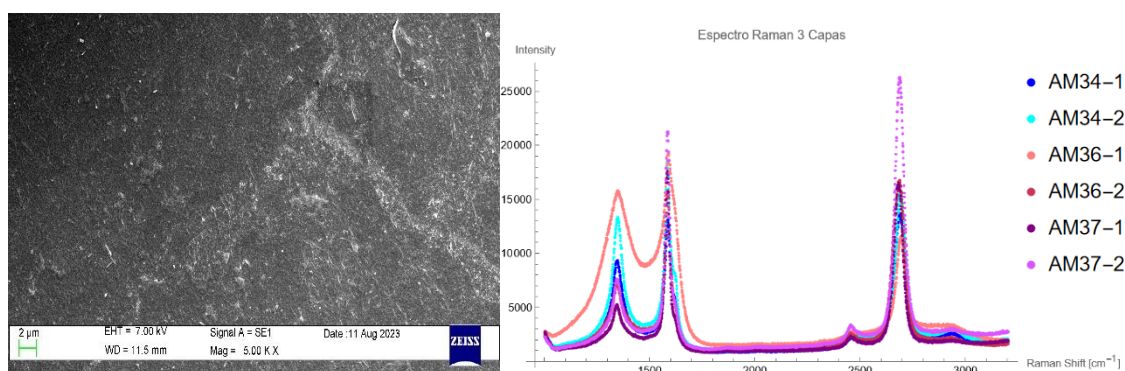
**Tabla 8:** Resumen de resultados de caracterización para las muestras de dos películas.

Tipo	Muestra	Transmitancia [%]	Resistencia [ $\Omega$ ]	w [mm]	$R_s$ [ $\Omega sq^{-1}$ ]
ITO/Vidrio		$74,3 \pm 0,4$	7	~10	~70
ITO/Si		–	9,5	~10	~95
Gr(2)/Si	AM33	–	0,59	~6,5	~3,8
Gr(2)/Vidrio	AM10	$81 \pm 2$	–	–	–
Gr(2)/Vidrio	AM15	$80 \pm 0,5$	–	–	–
Gr(2)/Vidrio	AM44	–	342,9	~7	~2,4k

### Tres películas de grafeno

Las muestras de tres películas se preparan de la misma manera que las de dos películas, esta vez realizando tres transferencias consecutivas. Las muestras generadas sobre silicio, Gr(3)/Si, son AM34, AM36 y AM37, y sobre vidrio, Gr(3)/Vidrio, AM43.

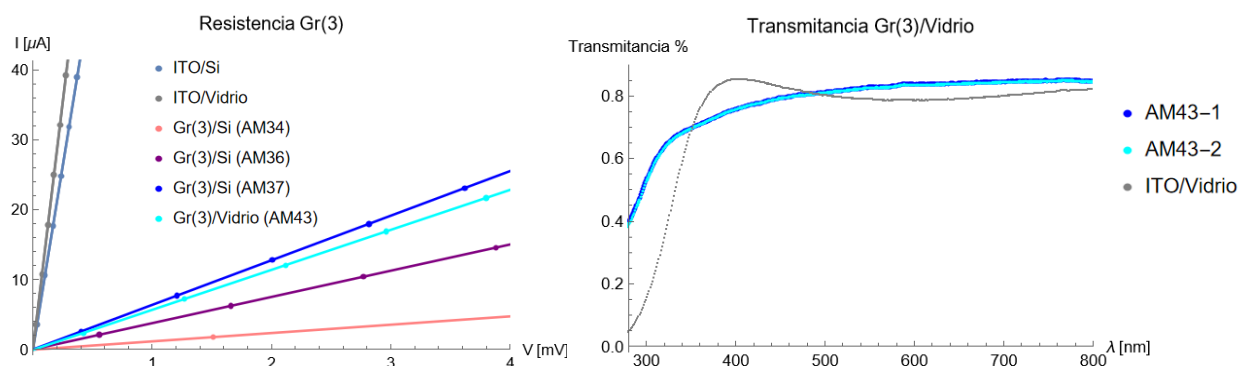
La medición SEM de tres películas de grafeno sobre silicio (AM34) se presenta en la Figura 37a, donde se observa nuevamente una superficie continua, con la presencia de algunos defectos. El espectro Raman de las muestras sobre silicio se presenta en la Figura 37b. En el gráfico se aprecia una mayor heterogeneidad en las muestras, siendo algunas zonas menos defectuosas que otras. A partir de los espectros Raman de una, dos y tres películas vemos una tendencia a muestras menos homogéneas y con más defectos a medida que se aumenta la cantidad de películas. La razón entre picos  $\frac{2D}{G}$  es de 1,04 y 0,84 para AM34, 0,6 y 1,06 para AM36 y en 0,94 y 1,24 para AM37.



**Figura 37:** a) Imagen SEM de la muestra AM34. b) Espectro Raman para muestras de tres películas de grafeno sobre silicio.

Las curvas IV para tres películas de grafeno sobre vidrio y silicio se presentan en la Figura 38a. En este caso, la pendiente de todas las muestras con películas de grafeno es menor a la de ITO, evidenciando su alta resistencia. En la Figura 38b se presenta el espectro de

transmitancia para la muestra AM43. Podemos apreciar en el gráfico una disminución en la transmitancia entre las longitudes de onda 350 – 500 nm, respecto de ITO. Fuera de este rango, la curva de grafeno se mantiene sobre ITO.



**Figura 38:** a) Curvas IV para cuatro muestras de tres películas de grafeno. b) Espectro de transmitancia para una muestra de tres películas de grafeno.

En la Tabla 9 se presenta un resumen de los resultados obtenidos de resistencia y transmitancia para las muestras de tres películas. De los resultados, notamos que la transmitancia se mantiene superior a la de ITO. Por otro lado, mirando el espectro Raman de las muestras, podemos inferir que un pico en la banda D de intensidad comparable o mayor a la de la banda 2D aumenta la resistencia de las muestras, como en el caso de AM34 y AM36. Por otro lado, la adición de una tercera película de grafeno sobre vidrio resultó en una disminución en la resistencia, respecto a una y dos películas. Para tres películas de grafeno se obtuvo un máximo de resistencia de 840,6  $\Omega$  y un mínimo de 156,4  $\Omega$ , ambos resultados sobre silicio. En términos de resistencia de hoja, aumentan considerablemente los valores, todos mayor a  $\sim 1 \text{ k}\Omega \text{sq}^{-1}$ .

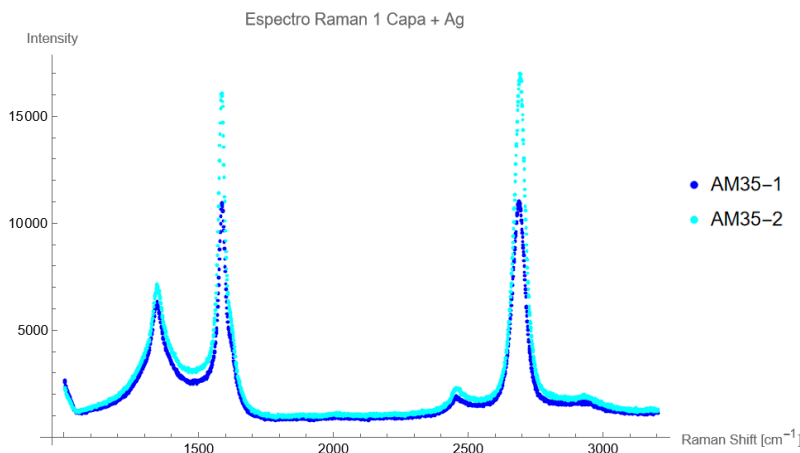
**Tabla 9:** Resumen de resultados de caracterización para las muestras de tres películas.

Tipo	Muestra	Transmitancia [%]	Resistencia [ $\Omega$ ]	$w$ [mm]	$R_s$ [ $\Omega \text{sq}^{-1}$ ]
ITO/Vidrio	AC3	$74,3 \pm 0,4$	7	$\sim 10$	$\sim 70$
ITO/Si	AC1	–	9,5	$\sim 10$	$\sim 95$
Gr(3)/Si	AM34	–	840,6	$\sim 8$	$\sim 7k$
Gr(3)/Si	AM36	–	265,7	$\sim 6$	$\sim 1,6k$
Gr(3)/Si	AM37	–	156,4	$\sim 6$	$\sim 938,4$
Gr(3)/Vidrio	AM43	$78,4 \pm 0,1$	175,4	$\sim 8,5$	$\sim 1,5k$

#### Una película de grafeno + Ag

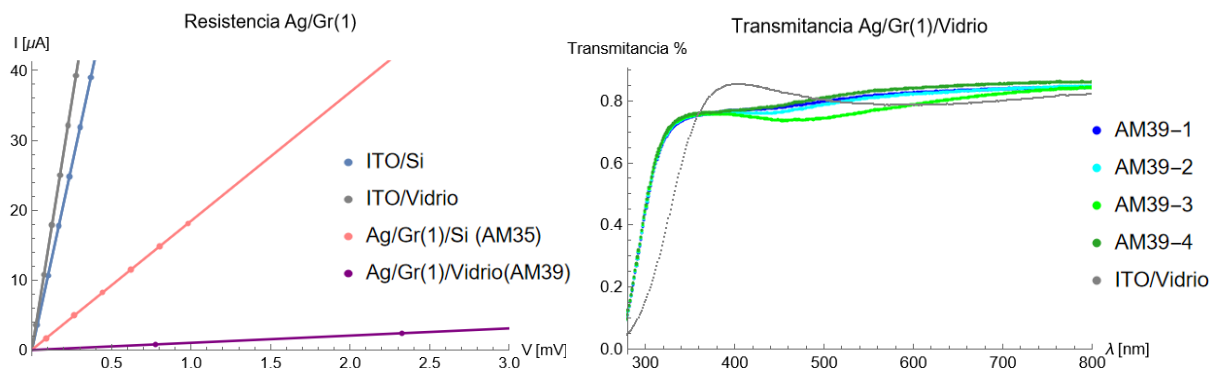
La preparación para las muestras de una película + Ag consiste en realizar una transferencia de una película de grafeno sobre el sustrato, posteriormente, evaporar una grilla de plata de 20 nm de espesor sobre la muestra utilizando una máscara. Las muestras preparadas fueron AM35 y AM39, sobre silicio, Ag/Gr(1)/Si, y vidrio, Ag/Gr(1)/Vidrio, respectivamente.

El espectro Raman de la muestra AM35, obtenido previamente a la evaporación de plata, se presenta en la Figura 39. Notemos que, en ambas mediciones, los picos en las bandas G y 2D tienen intensidades similares. La razón entre los picos  $\frac{2D}{G}$  para la muestra resultó en 1,01 y 1,06 para AM35. Suponiendo que el pico en la banda D no afecta los resultados, se puede deducir que la muestra AM35 se trata de aproximadamente dos capas de grafeno.



**Figura 39:** Espectro Raman para la muestra de una película de grafeno + Ag sobre silicio.

En la Figura 40a se presentan las curvas IV para las muestras de una película de grafeno con la grilla de plata sobre silicio y vidrio. Del gráfico se aprecia que la resistencia de las muestras de grafeno es mayor a la de ITO. El espectro de transmitancia de la muestra AM39 se presenta en la Figura 40b. Se realizó la medición en cuatro zonas distintas para obtener información tomando en cuenta la presencia de las franjas de plata evaporadas. Podemos inferir que la medición AM39-4 se realizó sobre una de las franjas, dada la notoria disminución de transmitancia en el rango 400 – 700 nm en comparación al resto de mediciones. En todos los casos, la transmitancia entre 340 – 460 nm es menor a la del ITO/Vidrio.



**Figura 40:** a) Curvas IV para dos muestras de una película de grafeno con grilla de plata. b) Espectro de transmitancia para una muestra de una película de grafeno con grilla de plata.

En la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos para las muestras AM35 y AM39. En este caso, tenemos una muestra con una resistencia baja sobre silicio, 54  $\Omega$ , y alta sobre vidrio, 973  $\Omega$ . Estos resultados se traducen a una resistencia de hoja de  $\sim 270 \Omega sq^{-1}$  y  $\sim 6 k\Omega sq^{-1}$ , respectivamente. Es interesante notar que tenemos muestras de grafeno sin la

adición de plata con menor resistencia, tanto para una como para dos películas. Por otro lado, la transmitancia promedio aún se mantiene sobre la transmitancia de ITO.

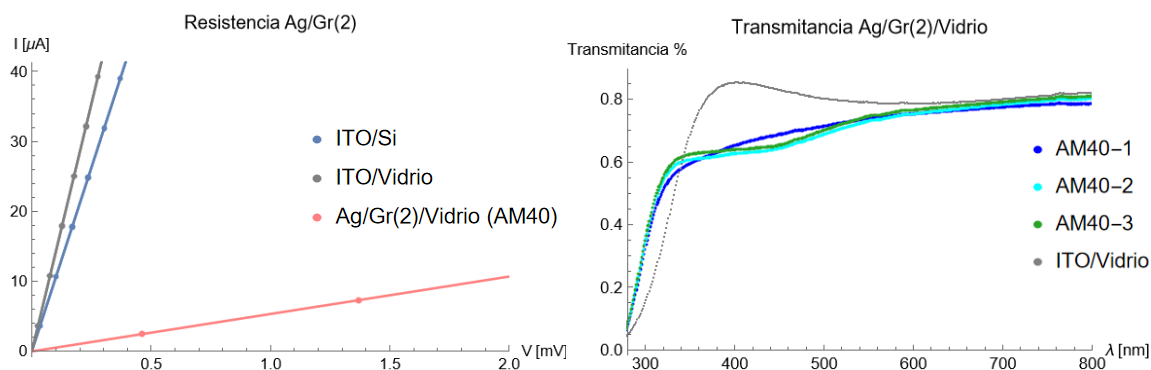
**Tabla 10:** Resumen de resultados de caracterización para las muestras de una película + Ag.

Tipo	Muestra	Transmitancia [%]	Resistencia [ $\Omega$ ]	w[mm]	$R_s$ [ $\Omega s q^{-1}$ ]
ITO/Vidrio	AC3	$74,3 \pm 0,4$	7	~10	~70
ITO/Si	AC1	–	9,5	~10	~95
Ag/Gr(1)/Si	AM35	–	54	~5	~270
Ag/Gr(1)/Vidrio	AM39	$77 \pm 1$	973,2	~6	~6k

#### Dos películas de grafeno + Ag

En este caso se prepara una muestra de dos películas y, posteriormente, se evapora la grilla de plata sobre el grafeno. Se preparó la muestra AM40 sobre vidrio, Ag/Gr(2)/Vidrio.

La curva IV para la muestra AM40 se presenta en la Figura 41a. Esta muestra tiene una pendiente mucho menor a la de las muestras de ITO, demostrando su alta resistencia. El espectro de transmitancia de la muestra AM40 se presenta en la Figura 41b. En el gráfico se aprecia una clara disminución en la transmitancia de la muestra respecto a ITO, especialmente en el rango 350 – 600 nm, debido a que tenemos una muestra de dos películas y la presencia de la grilla metálica.



**Figura 41:** a) Curva IV y b) espectro de transmitancia para una muestra de dos películas de grafeno con grilla de plata.

En la Tabla 11 se presenta la transmitancia y resistencia de la muestra AM40. La resistencia de dos películas de grafeno sobre vidrio disminuye a 188  $\Omega$  al incluir franjas de plata, un valor mucho menor que para dos películas sin la adición de plata. En términos de resistencia de hoja, al incorporar una segunda película de grafeno, disminuye considerablemente desde  $\sim 6 k\Omega s q^{-1}$  a  $\sim 1,1 k\Omega s q^{-1}$ . Sin embargo, la transmitancia de esta muestra disminuyó bastante a 68,9% en comparación a ITO, 74,3%, haciéndola inviable para su uso como conductor transparente. Por lo tanto, se decidió no preparar esta muestra sobre silicio.

**Tabla 11:** Resumen de resultados de caracterización para las muestras de dos películas + Ag.

Tipo	Muestra	Transmitancia [%]	Resistencia [ $\Omega$ ]	w[mm]	$R_s$ [ $\Omega sq^{-1}$ ]
ITO/Vidrio	AC3	$74,3 \pm 0,4$	7	~10	~70
ITO/Si	AC1	–	9,5	~10	~95
Ag/Gr(2)/Vidrio	AM40	$68,9 \pm 0,6$	188,1	~6	~1,1k

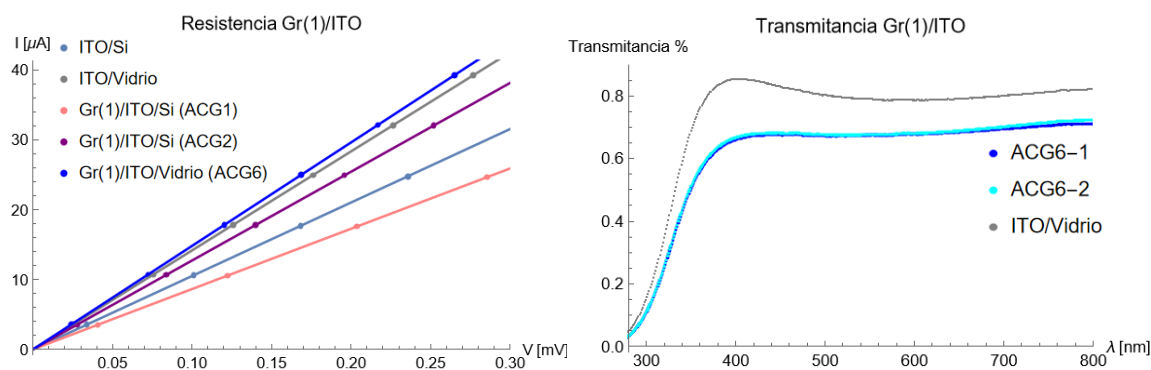
## Caracterización de grafeno sobre ITO

En esta sección se estudia el comportamiento de ITO al transferir grafeno sobre este conductor transparente y su efecto en las propiedades ópticas y eléctricas. En este caso, los sustratos son ITO sobre vidrio e ITO sobre dióxido de silicio. Las muestras de una, dos y tres películas se preparan de manera análoga a las secciones previas.

### Una película de grafeno sobre ITO

La muestra ACG6 corresponde a una película de grafeno sobre ITO en vidrio, Gr(1)/ITO/Vidrio. Las muestras ACG1 y ACG2 corresponden ambas a una película de grafeno sobre ITO en silicio, Gr(1)/ITO/Si. En el caso de las muestras ACG6 y ACG2, la transferencia de grafeno se realizó sobre los contactos de oro que se utilizan para medir resistencia. Para la muestra ACG1, los contactos se evaporaron después de la transferencia de grafeno, Gr(1)/Au/ITO/Si.

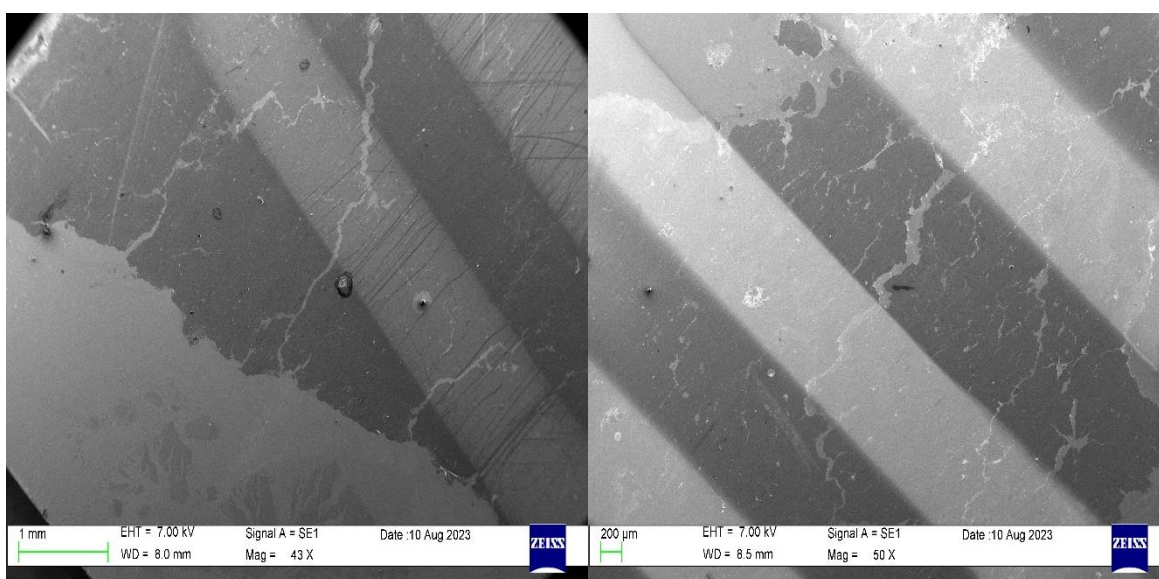
Las curvas IV para las muestras de grafeno sobre ITO se presentan en la Figura 42a. A partir de la pendiente de las muestras se aprecia que su resistencia es cercana, y en algunos casos, menor a la de ITO. El espectro de transmitancia de la muestra Gr(1)/ITO/Vidrio (ACG6) se presenta en la Figura 42b. En este caso, la transmitancia total disminuye en casi 12 puntos porcentuales, por efecto del grafeno, resultando en un 61,9% (Tabla 12).



**Figura 42:** a) Curvas IV para tres muestras de grafeno sobre ITO. b) Espectro de transmitancia para una muestra de una película de grafeno sobre ITO

La resistencia para Gr(1)/ITO/Vidrio (ACG6) resultó en  $6,7 \Omega$ . Las resistencias de las muestras Gr(1)/Au/ITO/Si (ACG1) y Gr(1)/ITO/Si (ACG2) resultaron en  $11,6 \Omega$  y  $7,8 \Omega$ , respectivamente. A partir de estos resultados, podemos deducir que la adición de una capa

de grafeno sobre ITO disminuye su resistencia, como en el caso de ACG2 y ACG6. Por otro lado, al depositar el grafeno sobre los contactos metálicos, la resistencia aumenta. Esto se atribuye a que los contactos generan rugosidad en la transferencia, dificultando así el contacto entre el grafeno y el sustrato. Para verificar este hecho, se presentan las imágenes SEM de las muestras ACG1 y ACG2 en las Figuras 43a y 43b, respectivamente. A partir de la Figura 43a, en comparación a la Figura 43b, se aprecia un daño en el grafeno transferido, factor que puede explicar el aumento en la resistencia de la muestra. Por otro lado, al realizar el cálculo de resistencia de hoja de las muestras se obtiene que la adición de una, dos y tres películas de grafeno resulta en una disminución en comparación a ITO en vidrio y silicio (Tabla 12). La resistencia de hoja sobre vidrio disminuyó desde  $\sim 70 \Omega sq^{-1}$  a  $\sim 33,5 \Omega sq^{-1}$ , mientras sobre silicio disminuyó desde  $\sim 95 \Omega sq^{-1}$  a  $\sim 42,9$  y a  $\sim 92,5 \Omega sq^{-1}$  para las películas transferidas antes y después de evaporar los contactos, respectivamente.

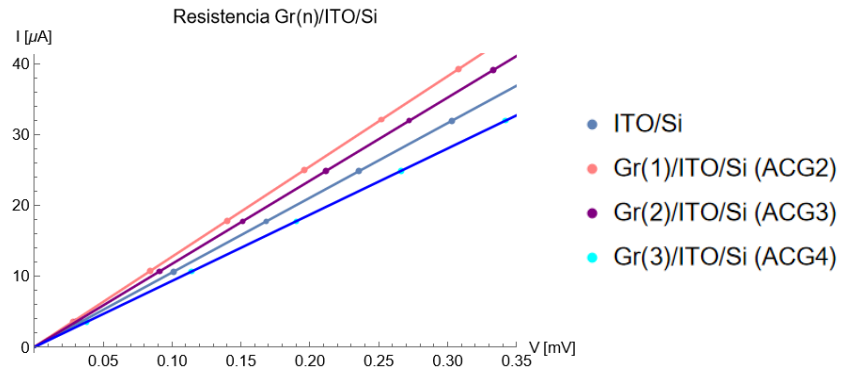


**Figura 43:** Imágenes SEM de muestras de una película de grafeno sobre ITO/Si. **a)** ACG1 y **b)** ACG2.

### Múltiples películas sobre ITO

Para dos y tres películas de grafeno sobre ITO en silicio, se generan las muestras ACG3, Gr(2)/ITO/Si, y ACG4, Gr(3)/Si/ITO, respectivamente.

La curva IV para las muestras de una, dos y tres películas de grafeno sobre ITO/Si se presentan en la Figura 44. Todas las curvas corresponden a muestras en que los contactos de oro se evaporaron sobre el grafeno. A partir de la gráfica se deduce que la adición de una y dos películas de grafeno sobre ITO disminuye su resistencia. Los valores de resistencia obtenidos fueron 8,5 y 10,7  $\Omega$  para las muestras de dos y tres películas de grafeno, respectivamente. La adición de dos y tres películas de grafeno sobre ITO disminuye su resistencia de hoja desde  $\sim 95 \Omega sq^{-1}$  a  $\sim 55,3$  y a  $\sim 80,3 \Omega sq^{-1}$ , respectivamente, pero aumenta respecto de una película de grafeno sobre ITO ( $33,5 \Omega sq^{-1}$ ).



**Figura 44:** Curvas IV para una, dos y tres películas de grafeno sobre ITO.

A modo de resumen, se presentan los resultados obtenidos en esta sección en la Tabla 12, donde las primeras dos filas corresponden a muestras sobre vidrio y el resto a películas sobre silicio. En color negro se presenta el valor referencial de ITO sobre el sustrato. En color verde y rojo se presentan los resultados de muestras de grafeno sobre ITO que lograron mejorar o empeorar las propiedades respecto a ITO, respectivamente.

**Tabla 12:** Resumen de resultados de caracterización para las muestras con ITO como base

Tipo	Muestra	Transmitancia [%]	Resistencia [ $\Omega$ ]	$w$ [mm]	$R_s$ [ $\Omega sq^{-1}$ ]
ITO/Vidrio	AC3	$74,3 \pm 0,4$	7	$\sim 10$	$\sim 70$
Gr(1)/ITO/Vidrio	ACG6	$61,9 \pm 0,3$	6,7	$\sim 5$	$\sim 33,5$
ITO/Si	AC1	—	9,5	$\sim 10$	$\sim 95$
Gr(1)/Au/ITO/Si	ACG1	—	11,6	$\sim 8$	$\sim 92,8$
Gr(1)/ITO/Si	ACG2	—	7,8	$\sim 5,5$	$\sim 42,9$
Gr(2)/ITO/Si	ACG3	—	8,5	$\sim 6,5$	$\sim 55,3$
Gr(3)/ITO/Si	ACG4	—	10,7	$\sim 7,5$	$\sim 80,3$

A partir de los resultados sobre vidrio, notamos que la transferencia de grafeno en el sustrato afectó de manera negativa las propiedades ópticas de la muestra. Por otro lado, la aplicación de una, dos y tres películas de grafeno disminuyó la resistencia de hoja sobre vidrio y sobre silicio.

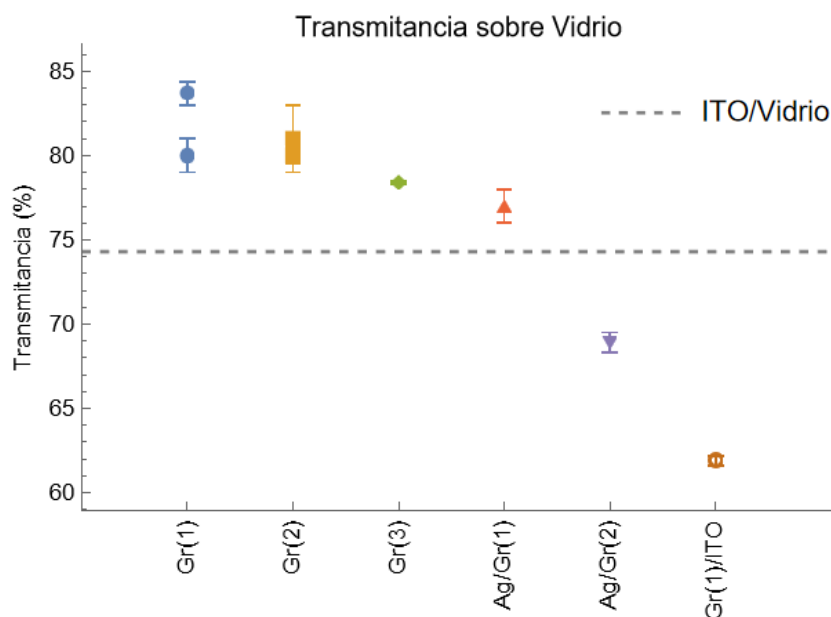
## Discusión

En esta sección se presenta un resumen de los resultados obtenidos para todas las muestras, se compara con la literatura y se discuten sus implicancias.

A partir de los espectros Raman de las muestras, se puede apreciar que, en la mayoría de los casos, a medida que se pronuncia el pico de la banda D, aumenta la resistencia. Creemos que este resultado se debe a que la presencia de defectos en la muestra dificulta la movilidad de los portadores de carga en la película. Respecto a la razón entre picos de bandas 2D y G, en

base a la literatura, creemos que, en todas las muestras, la cantidad de capas varía entre 2 y 3 o más capas. Esto requiere estudio futuro, dado que no se conoce exactamente el efecto de la presencia del pico de la banda D en la relación entre número de capas y razón entre picos 2D y G.

En la Figura 45 se presentan los resultados de transmitancia para todas las muestras analizadas en resultados, incluyendo la transmitancia referencial de ITO. A partir de la gráfica se aprecia una disminución en la transmitancia al añadir más películas de grafeno, manteniéndose alrededor de 80% en todos los casos. El máximo de transmitancia se encuentra en 83,7%, bajando a 81% y 78,4% al añadir una segunda y tercera película, disminuyendo aproximadamente 3% de transmitancia por película, valor que coincide con la literatura [109]. Al depositar la grilla de plata sobre el grafeno se nota una clara disminución en la transmitancia, haciendo, en primera instancia, sus propiedades ópticas no aptas para cumplir el rol como TCF, sobre todo en la muestra con dos películas de grafeno. Es importante notar que la presencia de plata debiese disminuir la resistencia de la muestra, por lo que, para sacar mejores conclusiones, se debe medir la eficiencia de una celda con Ag/Gr(1). Respecto a la muestra de Gr(1)/ITO/Vidrio, la transmitancia disminuye notablemente con la adición de la película de grafeno, desde 74,3% de ITO a 61,9%, alejándose demasiado de la transmitancia recomendable para un TCF.



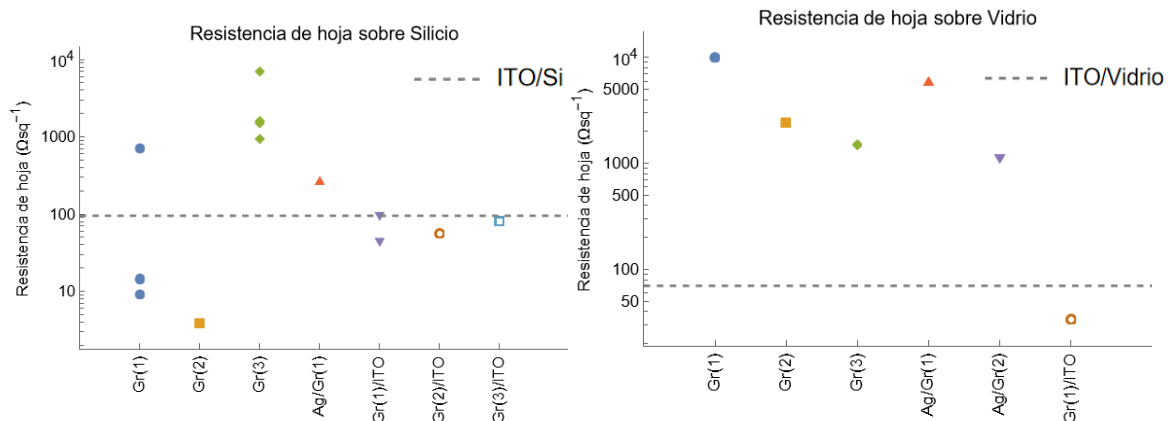
**Figura 45:** Resumen de resultados de transmitancia.

En la Figura 46 se presentan los resultados obtenidos de resistencia de hoja para las muestras, separadas entre muestras sobre silicio (Figura 46a) y sobre vidrio (Figura 46b), incluyendo la resistencia de hoja referencial de ITO. Los gráficos se presentan con el logaritmo del eje y para facilitar la visualización de resultados. En la Figura 46a se muestra la resistencia de hoja de las muestras medidas sobre silicio. A partir de la gráfica se aprecia que, al transferir una segunda película sobre silicio, disminuye la resistencia de hoja, alcanzando un mínimo de resistencia de  $\sim 3,8 \Omega sq^{-1}$ , valor mucho menor a la resistencia de hoja de ITO/Si,

$\sim 95 \Omega sq^{-1}$ . Sin embargo, esta tendencia deja de cumplirse al agregar una tercera película, caso en que la resistencia de hoja aumenta notablemente. Esto se puede atribuir al hecho de que, al añadir más películas de grafeno, aumentan las posibilidades de tener un mal contacto entre capas, dificultando la movilidad de cargas. El resultado para la grilla de plata sobre una película de grafeno no es concluyente. Se propone realizar más mediciones a futuro.

Para las muestras de ITO/Si, notamos que, al aplicar una y dos películas de grafeno, disminuye la resistencia desde  $9,5 \Omega$  a  $7,8 \Omega$  y  $8,5 \Omega$ , respectivamente. Al añadir una tercera película, la resistencia es mayor al valor referencial de ITO. En general, se aprecia que, al añadir más películas de grafeno, la resistencia aumenta. Esto, nuevamente, se atribuye a un mal contacto entre películas luego de consecutivas transferencias.

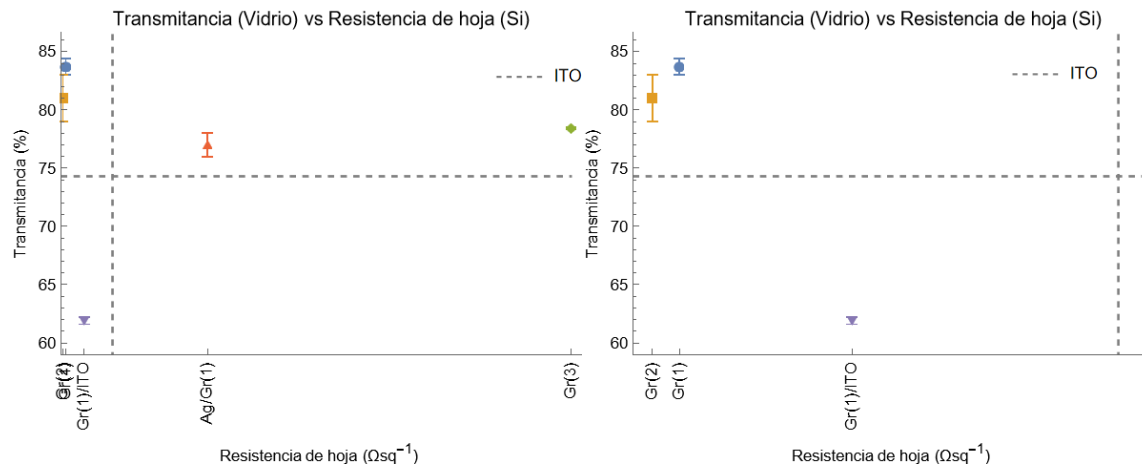
En la Figura 46b se presentan los resultados para las muestras sobre vidrio. En este gráfico se aprecia claramente que, a medida que se añaden películas de grafeno, disminuye la resistencia de hoja, desde  $\sim 10 k\Omega sq^{-1}$  a  $\sim 2,4 k\Omega sq^{-1}$  y  $\sim 1,5 k\Omega sq^{-1}$  al añadir una segunda y tercera película, respectivamente. Esto se cumple también para las muestras de Ag/Gr/Vidrio, en que al añadir una segunda película de grafeno la resistencia de hoja disminuye desde  $\sim 6 k\Omega sq^{-1}$  a  $\sim 1,1 k\Omega sq^{-1}$ . Por otro lado, a partir de las muestras Gr/Vidrio y Ag/Gr/Vidrio, se aprecia que, al depositar una grilla metálica sobre una y dos películas de grafeno, su resistencia disminuye aproximadamente a la mitad, desde  $\sim 10 k\Omega sq^{-1}$  y  $\sim 2,4 k\Omega sq^{-1}$  a  $\sim 6 k\Omega sq^{-1}$  y  $\sim 1,1 k\Omega sq^{-1}$ , respectivamente. Finalmente, al añadir una película de grafeno sobre ITO/Vidrio, la resistencia de hoja disminuye nuevamente, desde  $70 \Omega sq^{-1}$  a  $33,5 \Omega sq^{-1}$ , manteniendo la tendencia presentada en muestras sobre silicio.



**Figura 46:** Resumen de resultados de resistencia de muestras sobre a) silicio, b) vidrio.

En la Figura 47a se presenta un resumen con los mejores resultados de resistencia de hoja y transmitancia para cada tipo de muestra, con los resultados de ITO como referencia. De este gráfico se puede concluir de manera visual cuáles son las mejores configuraciones, en comparación a ITO. En la Figura 47a se aprecia que, si bien, la mayoría de las muestras superan en transmitancia a ITO, la propiedad que filtra a las muestras es la resistencia de hoja. Así, en la Figura 47b se presentan únicamente las muestras con resistencia de hoja

menor que ITO. A partir de estos resultados, podemos concluir que las mejores configuraciones son aquellas con únicamente una y dos películas de grafeno, con  $\sim 9,1 \Omega sq^{-1}$  y  $\sim 3,8 \Omega sq^{-1}$  de resistencia de hoja, respectivamente. La adición de una segunda película compromete ligeramente las propiedades ópticas de la muestra, perdiendo aproximadamente 3 puntos porcentuales de transmitancia. Sin embargo, la muestra de dos películas de grafeno sigue manteniéndose 6 puntos porcentuales sobre la transmitancia de ITO.



**Figura 47:** Resumen de mejores resultados de transmitancia y resistencia en comparación a ITO. **a)** Todas las muestras. **b)** Muestras con resistencia menor a ITO.

La configuración Gr/Si, en este trabajo, tiene mejores resultados eléctricos que en la literatura. La menor resistencia de hoja se reporta para 5 capas de grafeno,  $\sim 100 \Omega sq^{-1}$  [4], mientras en este trabajo obtuvimos resistencias de  $\sim 10 \Omega sq^{-1}$ . La transmitancia obtenida experimentalmente en este trabajo,  $\sim 83\%$  para una película de grafeno, se aleja del valor reportado en la literatura, siendo el máximo de 91% para 4 capas de grafeno sobre vidrio en el trabajo de Lancellotti, *et al* [4].

Al utilizar grafeno sobre ITO, nuestro resultado para resistencia de hoja de una película de grafeno,  $42,9 \Omega sq^{-1}$ , es menor a las resistencias de hoja reportadas en el trabajo de Torres, *et al* [5], 53,1, 47,5 y  $43 \Omega sq^{-1}$  para una, dos y tres capas de grafeno, respectivamente. En su trabajo no se reportan resultados de transmitancia.

Finalmente, en la configuración de grafeno con grilla de plata, el mejor resultado de resistencia obtenido en este trabajo para una y dos películas de grafeno fue  $270 \Omega sq^{-1}$  y  $1,1 k\Omega sq^{-1}$ , respectivamente. Estos resultados son mayores a los reportados por Dianetti, *et al* [9] al utilizar la grilla de níquel de 20 nm de espesor, con una resistencia de hoja de  $\sim 200 \Omega sq^{-1}$ . Esto se puede atribuir a las dimensiones de la grilla metálica utilizada. En su trabajo se utiliza una grilla con cuadrados de  $150 \mu m \times 150 \mu m$  y líneas de 5  $\mu m$ , mientras en este trabajo utilizamos una grilla con cuadrados de  $2 mm \times 2 mm$  y líneas de 0,1 mm. Se propone realizar un estudio futuro con una grilla de dimensiones optimizadas.

Cabe destacar que, en este trabajo se midió la resistencia en  $\Omega$  y se realizó una aproximación para obtener un cálculo estimado de la resistencia de hoja de las muestras en  $\Omega\text{sq}^{-1}$ . Se proponen estudios futuros que incluyan las mediciones adecuadas de este parámetro. Por otro lado, en este trabajo no se realizan mediciones en celdas solares por lo que no es posible comparar parámetros fotovoltaicos con la literatura.

## Conclusiones

Las celdas solares de silicio de heterojuntura (SHJ) son un excelente acercamiento para tecnologías fotovoltaicas de próxima generación gracias a su capacidad de alcanzar altas eficiencias. La capa conductora transparente (TCF) más utilizada en celdas de SHJ es el ITO. Dada la escasez de indio y su alto costo de deposición, se busca sustituir parcial o totalmente el ITO con otro potencial TCF. Bajo este contexto, en este trabajo se estudia el potencial de grafeno como TCF en celdas de SHJ, en términos de sus propiedades ópticas y eléctricas.

El grafeno utilizado en la experimentación fue fabricado en cobre mediante deposición química en fase de vapor. Una vez terminada la síntesis, se transfieren películas de grafeno sobre distintos sustratos, incluyendo silicio, vidrio, ITO sobre silicio e ITO sobre vidrio. Se realizaron entre una y tres transferencias consecutivas en un mismo sustrato. Las muestras generadas son de una, dos y tres películas de grafeno sobre silicio, vidrio y ITO sobre silicio y vidrio, además de evaporar una grilla de 20 nm de plata sobre muestras de una y dos capas de grafeno sobre silicio y vidrio. Las propiedades de estas muestras se comparan con ITO sobre vidrio y silicio.

Las muestras generadas sobre silicio fueron caracterizadas mediante espectroscopía Raman para conocer la calidad del grafeno utilizado. Se obtuvieron imágenes SEM de muestras de una, dos y tres películas de grafeno sobre silicio, una película de grafeno sobre vidrio, y una película de grafeno sobre ITO/Si. Se midió la transmitancia de las películas de grafeno mediante espectrofotometría y la resistencia de todas las muestras utilizando método de cuatro puntas. Finalmente, se realizó un cálculo aproximado de resistencia de hoja de las muestras a partir de la resistencia medida y las dimensiones de la muestra.

Se aprecia una tendencia de disminución en la transmitancia al añadir películas de grafeno sobre vidrio, desde 83,7% a 81% y 78,4% con una segunda y tercera película, respectivamente, significando cada película adicional una pérdida de aproximadamente 3 puntos porcentuales en transmitancia, hecho que coincide con la literatura [109]. Al evaporar una grilla metálica sobre el grafeno, la pérdida en transmitancia claramente es mayor, bajando a 77% y 68,9% sobre una y dos películas, respectivamente. Cabe destacar que todas estas muestras, a excepción de la última, presentan una mayor transmitancia que ITO sobre vidrio (74,3%), presentando una ventaja en propiedades ópticas.

La transmitancia de ITO sobre vidrio es de 74,3%. Al depositar una película de grafeno sobre el sustrato, la transmitancia disminuye aproximadamente 8 puntos porcentuales, llegando a 61,9%. Este resultado hace el híbrido de grafeno sobre ITO inviable en primera instancia. Se propone realizar estudios futuros de los parámetros fotovoltaicos de estas muestras para corroborar los datos.

A partir de las curvas IV de las muestras, se puede concluir que grafeno es un material óhmico, dada su dependencia lineal con el voltaje. Las propiedades eléctricas del grafeno resultaron heterogéneas entre las muestras. En general, al añadir películas de grafeno disminuye la resistencia de hoja. Esto se aprecia claramente en las muestras de grafeno sobre vidrio (Gr(1,2,3)/Vidrio). Por otro lado, evaporar una grilla metálica sobre la película de

grafeno disminuye su resistencia a aproximadamente la mitad. Al depositar una película de grafeno sobre ITO/vidrio, la resistencia de hoja disminuye nuevamente desde  $70 \Omega\text{sq}^{-1}$  a  $33,5 \Omega\text{sq}^{-1}$ .

Entre las muestras de grafeno sobre silicio, se encuentran los mínimos de resistencia de hoja, obteniendo, para una película,  $14,4 \Omega\text{sq}^{-1}$  y  $9,1 \Omega\text{sq}^{-1}$ , y disminuyendo este mínimo a  $3,8 \Omega\text{sq}^{-1}$  al depositar una segunda película. Esta tendencia se pierde al depositar una tercera película. Esto se atribuye a una mayor rugosidad a medida que se realizan más transferencias en un mismo sustrato, dificultando la movilidad de las cargas. Sin embargo, las muestras con grilla de plata sobre grafeno/silicio no fueron concluyentes, aumentando la resistencia tanto para una como dos películas. Se propone replicar las muestras a futuro.

Se depositó una película de grafeno sobre ITO/Si antes y después de evaporar los contactos de oro, resultando en disminución en la resistencia de hoja referencial, desde  $95 \Omega\text{sq}^{-1}$  a  $42,9 \Omega\text{sq}^{-1}$  y  $92,8 \Omega\text{sq}^{-1}$ , respectivamente. Cabe destacar que, la adición de grafeno sobre contactos, si bien disminuye la resistencia de hoja, es en un factor mucho menor que al evaporar contactos sobre la película de grafeno. Esto se atribuye a la rugosidad de los contactos en el sustrato, impidiendo una buena transferencia de la película de grafeno. A partir de los resultados para una segunda y tercera película, se aprecia que, al agregar más películas, aumenta la resistencia de hoja. Sin embargo, resultó en una disminución de resistencia de hoja en todos los casos.

En conclusión, se logró sintetizar grafeno de manera exitosa mediante deposición química en fase de vapor, resultando en transmitancias alrededor de 80% y resistencias bajo  $10 \Omega\text{sq}^{-1}$ , haciendo al grafeno un buen candidato para cumplir el rol de TCF.

Se propone en un futuro depositar las configuraciones realizadas en este trabajo sobre celdas de silicio de heterojuntura, con el fin de estudiar sus propiedades bajo un simulador solar, obteniendo parámetros fotovoltaicos importantes como la eficiencia de las celdas.

## Referencias

1. Shah A, editor. Solar Cells and Modules [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2020. (Springer Series in Materials Science; vol. 301). Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-46487-5>
2. Green MA, Bothe K, Dunlop ED, Yoshita M, Siefert G, Hao X, et al. Solar cell efficiency tables ( version 62 ). 2023;(May):651–63.
3. Zhang Y, Kim M, Wang L, Verlinden P, Hallam B. Design considerations for multi-terawatt scale manufacturing of existing and future photovoltaic technologies: challenges and opportunities related to silver, indium and bismuth consumption. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2021;14(11):5587–610. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1EE01814K>
4. Lancellotti L, Bobeico E, Della Noce M, Mercaldo L V., Usatii I, Delli Veneri P, et al. Graphene as non conventional transparent conductive electrode in silicon heterojunction solar cells. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2020;525(April):146443. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146443>
5. Torres I, Fernández S, Fernández-Vallejo M, Arnedo I, Gandía JJ. Graphene-based electrodes for silicon heterojunction solar cell technology. *Materials (Basel)*. 2021;14(17):1–12.
6. You R, Liu YQ, Hao YL, Han DD, Zhang YL, You Z. Laser Fabrication of Graphene-Based Flexible Electronics. *Adv Mater*. 2020;32(15):1–22.
7. Davidson M. Molecular Expressions. 2015. No Title. Available from: [micro.magnet.fsu.edu](http://micro.magnet.fsu.edu)
8. Honsberg C, Bowden S. Photovoltaics Education Website. No Title. Available from: <https://www.pveducation.org/>
9. Bhj-scs HSC, Dianetti M, Susanna G, Calabr E, Polino G, Otto M, et al. Graphene with Ni-Grid as Semitransparent Electrode for Bulk. 2022;1–11.
10. Liu Y, Li Y, Wu Y, Yang G, Mazzarella L, Procel-Moya P, et al. High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: Materials, Devices and Applications. *Mater Sci Eng R Reports* [Internet]. 2020 Oct;142:100579. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X20300371>
11. Fischer M, Woodhouse M, Herritsch S, Trube J. International Technology Roadmap for Photovoltaic [Internet]. 2022. Available from: <https://itrvp.vdma.org/>
12. Hermle M, Feldmann F, Bivour M, Goldschmidt JC, Glunz SW. Passivating contacts and tandem concepts: Approaches for the highest silicon-based solar cell efficiencies. *Appl Phys Rev* [Internet]. 2020 Jun 1;7(2). Available from: <https://pubs.aip.org/apr/article/7/2/021305/997661/Passivating-contacts-and-tandem-concepts>
13. JinkoSolar Achieves 26.4% Conversion Efficiency For 182mm High-Efficiency N-Type TOPCon Monocrystalline Silicon Cell [Internet]. 2022. Available from:

<https://taiyangnews.info/%0Atechnology/26-4-efficiency-for-n-type-monocrystalline-silicon-solar-cell/>

14. Green MA, Dunlop ED, Siefer G, Yoshita M, Kopidakis N, Bothe K, et al. Solar cell efficiency tables (Version 61). *Prog Photovoltaics Res Appl* [Internet]. 2023 Jan 21;31(1):3–16. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.3646>
15. Sun Z, Chen X, He Y, Li J, Wang J, Yan H, et al. Toward Efficiency Limits of Crystalline Silicon Solar Cells: Recent Progress in High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2022 Jun 10;12(23):2200015. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202200015>
16. At 26.81%, LONGi Sets a New World Record Efficiency for Silicon Solar Cells [Internet]. 2022. Available from: <https://www.longi.com/en/news/propelling-the-transformation/>.
17. Anaya M, Lozano G, Calvo ME, Míguez H. ABX3 Perovskites for Tandem Solar Cells. *Joule* [Internet]. 2017 Dec;1(4):769–93. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435117300910>
18. De Bastiani M, Subbiah AS, Aydin E, Isikgor FH, Allen TG, De Wolf S. Recombination junctions for efficient monolithic perovskite-based tandem solar cells: physical principles, properties, processing and prospects. *Mater Horizons* [Internet]. 2020;7(11):2791–809. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0MH00990C>
19. Dalapati GK, Sharma H, Guchhait A, Chakrabarty N, Bamola P, Liu Q, et al. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review. *J Mater Chem A* [Internet]. 2021;9(31):16621–84. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1TA01291F>
20. Huang J, Yin Z, Zheng Q. Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2011;4(10):3861. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ee01873f>
21. Jacobs DA, Langenhorst M, Sahli F, Richards BS, White TP, Ballif C, et al. Light Management: A Key Concept in High-Efficiency Perovskite/Silicon Tandem Photovoltaics. *J Phys Chem Lett* [Internet]. 2019 Jun 6;10(11):3159–70. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.8b03721>
22. Xu Y, Wang J, Sun L, Huang H, Han J, Huang H, et al. Top transparent electrodes for fabricating semitransparent organic and perovskite solar cells. *J Mater Chem C* [Internet]. 2021;9(29):9102–23. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1TC02413B>
23. Ruske F. Deposition and Properties of TCOs. In 2012. p. 301–30. Available from: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-22275-7\\_9](http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-22275-7_9)
24. Fortunato E, Ginley D, Hosono H, Paine DC. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bull* [Internet]. 2007 Mar 31;32(3):242–7. Available from: <http://link.springer.com/10.1557/mrs2007.29>

25. Ellmer K, Mientus R. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin Solid Films* [Internet]. 2008 May;516(14):4620–7. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007009133>
26. Klein A, Körber C, Wachau A, Säuberlich F, Gassenbauer Y, Harvey SP, et al. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials (Basel)* [Internet]. 2010 Nov 2;3(11):4892–914. Available from: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/11/4892>
27. Minami T, Miyata T, Yamamoto T. Work function of transparent conducting multicomponent oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Surf Coatings Technol* [Internet]. 1998 Oct;108–109:583–7. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897298005921>
28. Pearton SJ, Norton DP, Ip K, Heo YW, Steiner T. Recent advances in processing of ZnO. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct Process Meas Phenom* [Internet]. 2004 May 1;22(3):932–48. Available from: <https://pubs.aip.org/jvb/article/22/3/932/586492/Recent-advances-in-processing-of-ZnO>
29. Tutsch L. Implementing Sputter-deposited Transparent Conductive Metal Oxides Into Passivating Contacts for Silicon Solar Cells. In: Universität Freiburg. 2020.
30. Calnan S, Tiwari AN. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films* [Internet]. 2010 Jan;518(7):1839–49. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609009014916>
31. Valla A, Carroy P, Ozanne F, Muñoz D. Understanding the role of mobility of ITO films for silicon heterojunction solar cell applications. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2016 Dec;157:874–80. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024816302872>
32. Lachenal D, Baetzner D, Frammelsberger W, Legradic B, Meixenberger J, Papet P, et al. Heterojunction and Passivated Contacts: A Simple Method to Extract Both n/tco and p/tco Contacts Resistivity. *Energy Procedia* [Internet]. 2016 Aug;92:932–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610216305318>
33. Leilaieoun M, Weigand W, Boccard M, Yu ZJ, Fisher K, Holman ZC. Contact Resistivity of the p-Type Amorphous Silicon Hole Contact in Silicon Heterojunction Solar Cells. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2020 Jan;10(1):54–62. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8915757/>
34. Bivour M, Reichel C, Hermle M, Glunz SW. Improving the a-Si:H(p) rear emitter contact of n-type silicon solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2012 Nov;106:11–6. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481200339X>
35. Tasaki H, Kim WY, Hallerdt M, Konagai M, Takahashi K. Computer simulation model of the effects of interface states on high-performance amorphous silicon solar cells. *J Appl Phys* [Internet]. 1988 Jan 15;63(2):550–60. Available from:

<https://pubs.aip.org/jap/article/63/2/550/174408/Computer-simulation-model-of-the-effects-of>

36. Feldmann F, Ritzau KU, Bivour M, Moldovan A, Modi S, Temmler J, et al. High and Low Work Function Materials for Passivated Contacts. *Energy Procedia* [Internet]. 2015 Aug;77:263–70. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187661021500805X>
37. Luderer C, Messmer C, Hermle M, Bivour M. Transport Losses at the TCO/a-Si:H/c-Si Heterojunction: Influence of Different Layers and Annealing. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2020 Jul;10(4):952–8. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9072663/>
38. Nogay G, Seif JP, Riesen Y, Tomasi A, Jeangros Q, Wyrsh N, et al. Nanocrystalline Silicon Carrier Collectors for Silicon Heterojunction Solar Cells and Impact on Low-Temperature Device Characteristics. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2016 Nov;6(6):1654–62. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7576721/>
39. Pysch D, Meinhard C, Harder NP, Hermle M, Glunz SW. Analysis and optimization approach for the doped amorphous layers of silicon heterojunction solar cells. *J Appl Phys* [Internet]. 2011 Nov 1;110(9). Available from: <https://pubs.aip.org/jap/article/110/9/094516/945390/Analysis-and-optimization-approach-for-the-doped>
40. Luderer C, Tutsch L, Messmer C, Hermle M, Bivour M. Influence of TCO and a-Si:H Doping on SHJ Contact Resistivity. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2021 Mar;11(2):329–36. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9340291/>
41. Procel P, Xu H, Saez A, Ruiz-Tobon C, Mazzarella L, Zhao Y, et al. The role of heterointerfaces and subgap energy states on transport mechanisms in silicon heterojunction solar cells. *Prog Photovoltaics Res Appl* [Internet]. 2020 Sep 5;28(9):935–45. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.3300>
42. Messmer C, Bivour M, Luderer C, Tutsch L, Schon J, Hermle M. Influence of Interfacial Oxides at TCO/Doped Si Thin Film Contacts on the Charge Carrier Transport of Passivating Contacts. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2020 Mar;10(2):343–50. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8936892/>
43. Kobayashi E, Watabe Y, Yamamoto T, Yamada Y. Cerium oxide and hydrogen co-doped indium oxide films for high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2016 May;149:75–80. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481600009X>
44. Demarex B, Seif JP, Smit S, Macco B, Kessels WMM, Geissbuhler J, et al. Atomic-Layer-Deposited Transparent Electrodes for Silicon Heterojunction Solar Cells. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2014 Nov;4(6):1387–96. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/6895243/>
45. Macco B, van de Loo BWH, Melskens J, Smit S, Kessels WMME. Status and prospects for atomic layer deposited metal oxide thin films in passivating contacts for

- c-Si photovoltaics. In: 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) [Internet]. IEEE; 2016. p. 2473–8. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7750088/>
46. Wu Y, Macco B, Vanhemel D, Kölling S, Verheijen MA, Koenraad PM, et al. Atomic Layer Deposition of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H from InCp and H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>: Microstructure and Isotope Labeling Studies. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2017 Jan 11;9(1):592–601. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b13560>
  47. Kim HK, Kim DG, Lee KS, Huh MS, Jeong SH, Kim KI, et al. Plasma damage-free sputtering of indium tin oxide cathode layers for top-emitting organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2005 May 2;86(18). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/86/18/183503/385220/Plasma-damage-free-sputtering-of-indium-tin-oxide>
  48. Linss V, Bivour M, Iwata H, Ortner K. Comparison of low damage sputter deposition techniques to enable the application of very thin a-Si passivation films. In 2019. p. 040009. Available from: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/888949>
  49. Demaurex B, De Wolf S, Descoedres A, Charles Holman Z, Ballif C. Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2012 Oct 22;101(17). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/101/17/171604/24881/Damage-at-hydrogenated-amorphous-crystalline>
  50. Illiberi A, Kudlacek P, Smets AHM, Creatore M, van de Sanden MCM. Effect of ion bombardment on the a-Si:H based surface passivation of c-Si surfaces. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2011 Jun 13;98(24). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/98/24/242115/373172/Effect-of-ion-bombardment-on-the-a-Si-H-based>
  51. De Wolf S, Olibet S, Ballif C. Stretched-exponential a-Si:H/c-Si interface recombination decay. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2008 Jul 21;93(3). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/93/3/032101/321780/Stretched-exponential-a-Si-H-c-Si-interface>
  52. Kuang Y, Macco B, Karasulu B, Ande CK, Bronsveld PCP, Verheijen MA, et al. Towards the implementation of atomic layer deposited In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H in silicon heterojunction solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2017 Apr;163:43–50. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024817300119>
  53. Tutsch I., Bivour M, Wolke W, Hermle M, Rentsch J. INFLUENCE OF THE TRANSPARENT ELECTRODE SPUTTERING PROCESS ON THE INTERFACE PASSIVATION QUALITY OF SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELLS. In: 33rd European PV Solar Energy Conference and Exhibition. 2017.
  54. Le AHT, Dao VA, Pham DP, Kim S, Dutta S, Thi Nguyen CP, et al. Damage to passivation contact in silicon heterojunction solar cells by ITO sputtering under various plasma excitation modes. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2019 Apr;192:36–43. Available from:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024818305695>

55. Meiners BM, Borchert D, Hohage S, Holinski S, Schäfer P. Degradation of hydrogenated amorphous silicon passivation films caused by sputtering deposition. *Phys status solidi* [Internet]. 2015 Aug;212(8):1817–22. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.201431923>
56. Chen A, Zhu K, Zhong H, Shao Q, Ge G. A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2014 Jan;120:157–62. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024813004443>
57. Huang M, Hameiri Z, Aberle AG, Mueller T. Comparative study of amorphous indium tin oxide prepared by pulsed-DC and unbalanced RF magnetron sputtering at low power and low temperature conditions for heterojunction silicon wafer solar cell applications. *Vacuum* [Internet]. 2015 Sep;119:68–76. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X15001840>
58. Kanevce A, Metzger WK. The role of amorphous silicon and tunneling in heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cells. *J Appl Phys* [Internet]. 2009 May 1;105(9). Available from: <https://pubs.aip.org/jap/article/105/9/094507/146967/The-role-of-amorphous-silicon-and-tunneling-in>
59. Hussain SQ, Oh WK, Ahn S, Le AHT, Kim S, Lee Y, et al. RF magnetron sputtered indium tin oxide films with high transmittance and work function for a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. *Vacuum* [Internet]. 2014 Mar;101:18–21. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X13002212>
60. Kirner S, Hartig M, Mazzarella L, Korte L, Frijnts T, Scherg-Kurmes H, et al. The Influence of ITO Dopant Density on J-V Characteristics of Silicon Heterojunction Solar Cells: Experiments and Simulations. *Energy Procedia* [Internet]. 2015 Aug;77:725–32. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610215008711>
61. Addonizio ML, Gambale E, Antonaia A. Microstructure evolution of room-temperature-sputtered ITO films suitable for silicon heterojunction solar cells. *Curr Appl Phys* [Internet]. 2020 Aug;20(8):953–60. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173920301218>
62. Li H, Yin S, Dong G, Cui G, Chen M, Chen J, et al. In-Sn Oxide Bilayer Transparent Conductive Film by DC Magnetron Sputtering for Silicon Heterojunction Solar Cells. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2021 Mar;11(2):312–8. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9328555/>
63. Zhou HP, Xu S, Zhao Z, Xiang Y. Inductively coupled hydrogen plasma processing of AZO thin films for heterojunction solar cell applications. *J Alloys Compd* [Internet]. 2014 Oct;610:107–12. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838814010494>
64. Kim J, Yun JH, Park YC, Anderson WA. Transparent and crystalline Al-doped ZnO

- film-embedded heterojunction Si solar cell. *Mater Lett* [Internet]. 2012 May;75:99–101. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X12001863>
65. Pietruszka R, Witkowski BS, Zielony E, Gwozdz K, Placzek-Popko E, Godlewski M. ZnO/Si heterojunction solar cell fabricated by atomic layer deposition and hydrothermal methods. *Sol Energy* [Internet]. 2017 Oct;155:1282–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X17306564>
  66. Senaud LL, Christmann G, Descoedres A, Geissbuhler J, Barraud L, Badel N, et al. Aluminium-Doped Zinc Oxide Rear Reflectors for High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2019 Sep;9(5):1217–24. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8788567/>
  67. Chen TL, Ghosh DS, Krautz D, Cheylan S, Pruneri V. Highly stable Al-doped ZnO transparent conductors using an oxidized ultrathin metal capping layer at its percolation thickness. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2011 Aug 29;99(9). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/99/9/093302/987068/Highly-stable-Al-doped-ZnO-transparent-conductors>
  68. Wang J, Meng C, Liu H, Hu Y, Zhao L, Wang W, et al. Application of Indium Tin Oxide/Aluminum-Doped Zinc Oxide Transparent Conductive Oxide Stack Films in Silicon Heterojunction Solar Cells. *ACS Appl Energy Mater* [Internet]. 2021 Dec 27;4(12):13586–92. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.1c02209>
  69. Wang Y, Zhang X, Bai L, Huang Q, Wei C, Zhao Y. Effective light trapping in thin film silicon solar cells from textured Al doped ZnO substrates with broad surface feature distributions. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2012 Jun 25;100(26). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/100/26/263508/127119/Effective-light-trapping-in-thin-film-silicon>
  70. Razzaq A, Allen TG, Liu W, Liu Z, De Wolf S. Silicon heterojunction solar cells: Techno-economic assessment and opportunities. *Joule* [Internet]. 2022 Mar;6(3):514–42. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435122000903>
  71. Duan W, Bittkau K, Lambert A, Qiu K, Yao Z, Steuter P, et al. Improved Infrared Light Management with Transparent Conductive Oxide/Amorphous Silicon Back Reflector in High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells. *Sol RRL* [Internet]. 2021 Mar 10;5(3):2000576. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/solr.202000576>
  72. Tohsophon T, Dabirian A, De Wolf S, Morales-Masis M, Ballif C. Environmental stability of high-mobility indium-oxide based transparent electrodes. *APL Mater* [Internet]. 2015;3(11). Available from: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4935125>
  73. Macco B, Wu Y, Vanhemel D, Kessels WMM. High mobility In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H transparent conductive oxides prepared by atomic layer deposition and solid phase crystallization. *Phys status solidi - Rapid Res Lett* [Internet]. 2014 Dec;8(12):987–90. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssr.201409426>

74. Barraud L, Holman ZC, Badel N, Reiss P, Descoeurdes A, Battaglia C, et al. Hydrogen-doped indium oxide/indium tin oxide bilayers for high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2013 Aug;115:151–6. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024813001372>
75. Dao VA, Kim S, Lee Y, Kim S, Park J, Ahn S, et al. High-efficiency heterojunction with intrinsic thin-layer solar cells: a review. *Curr Photovolt Res*. 2013;1:73–81.
76. Nishihara T, Muramatsu K, Nakamura K, Ohshita Y, Yasuno S, Kanai H, et al. Investigation of the Chemical Reaction between Silver Electrodes and Transparent Conductive Oxide Films for the Improvement of Fill Factor of Silicon Heterojunction Solar Cells. *ECS J Solid State Sci Technol* [Internet]. 2021 May 1;10(5):055013. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2162-8777/abffae>
77. Geissbühler J, Werner J, Martin de Nicolas S, Barraud L, Hessler-Wyser A, Despeisse M, et al. 22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2015 Aug 24;107(8). Available from: <https://pubs.aip.org/apl/article/107/8/081601/30845/22-5-efficient-silicon-heterojunction-solar-cell>
78. Liu Y, Zhu S, Wei R, Hu L, Tang X, Yang J, et al. Solution processed W-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with high carrier mobility. *Ceram Int* [Internet]. 2020 Feb;46(2):2173–7. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219327385>
79. Liu Y, Zhu S, Wei R, Hu L, Tang X, Yang J, et al. Solution processed W-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with high carrier mobility. *Ceram Int* [Internet]. 2020;46(2):2173–7. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.201>
80. Han C, Zhao Y, Mazzarella L, Santbergen R, Montes A, Procel P, et al. Room-temperature sputtered tungsten-doped indium oxide for improved current in silicon heterojunction solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2021 Aug;227:111082. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024821001239>
81. Huang S, Liu W, Li X, Li Z, Wu Z, Huang W, et al. Prolonged Annealing Improves Hole Transport of Silicon Heterojunction Solar Cells. *Phys status solidi – Rapid Res Lett* [Internet]. 2021 Dec 17;15(12):2100015. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssr.202100015>
82. Huang W, Shi J, Liu Y, Wu Z, Meng F, Liu Z. High-performance Ti and W co-doped indium oxide films for silicon heterojunction solar cells prepared by reactive plasma deposition. *J Power Sources* [Internet]. 2021 Sep;506:230101. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877532100625X>
83. Liu W, Shi J, Zhang L, Han A, Huang S, Li X, et al. Light-induced activation of boron doping in hydrogenated amorphous silicon for over 25% efficiency silicon solar cells. *Nat Energy* [Internet]. 2022 May 12;7(5):427–37. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41560-022-01018-5>
84. Tutsch L, Sai H, Matsui T, Bivour M, Hermle M, Koida T. The sputter deposition of broadband transparent and highly conductive cerium and hydrogen co-doped indium

- oxide and its transfer to silicon heterojunction solar cells. *Prog Photovoltaics Res Appl* [Internet]. 2021 Jul 5;29(7):835–45. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.3388>
85. Zhang L, Che Z, Shang J, Wang Q, Cao M, Zhou Y, et al. Cerium-Doped Indium Oxide as a Top Electrode of Semitransparent Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2023;15(8):10838–46.
  86. Morales-Masis M, Rucavado E, Monnard R, Barraud L, Holovsky J, Despeisse M, et al. Highly Conductive and Broadband Transparent Zr-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Front Electrode for Solar Cells. *IEEE J Photovoltaics*. 2018;8(5):1202–7.
  87. Li H, Yin S, Dong G, Cui G, Lei C, Li Y, et al. Effect of humidity on optical and electrical properties of Zr-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a new structure for transparent electrode of silicon heterojunction solar cell. *Sol Energy* [Internet]. 2020 Jan;196:125–31. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X19312319>
  88. Shang J, Wang Q, Zhou S, Zhou Y, Zhou Y, Liu F. High mobility hafnium and hydrogen Co-doped indium oxide transparent conductive films and application in high efficiency silicon heterojunction solar cell. *J Alloys Compd* [Internet]. 2023;952:169919. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169919>
  89. Meng F, Shi J, Shen L, Zhang L, Liu J, Liu Y, et al. Characterization of transparent conductive oxide films and their effect on amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells. *Jpn J Appl Phys* [Internet]. 2017 Apr 1;56(4S):04CS09. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.56.04CS09>
  90. Wang J, Meng C, Liu H, Hu Y, Zhao L, Wang W, et al. Application of Indium Tin Oxide/Aluminum-Doped Zinc Oxide Transparent Conductive Oxide Stack Films in Silicon Heterojunction Solar Cells. *ACS Appl Energy Mater*. 2021;4(12):13586–92.
  91. Niemelä JP, Macco B, Barraud L, Descoeurdes A, Badel N, Despeisse M, et al. Rear-emitter silicon heterojunction solar cells with atomic layer deposited ZnO:Al serving as an alternative transparent conducting oxide to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2019 Sep;200:109953. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481930282X>
  92. Wu Z, Duan W, Lambert A, Qiu D, Pomaska M, Yao Z, et al. Low-resistivity p-type a-Si:H/AZO hole contact in high-efficiency silicon heterojunction solar cells. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2021 Mar;542:148749. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943322033508X>
  93. Morales-Vilches AB, Cruz A, Pingel S, Neubert S, Mazzarella L, Meza D, et al. ITO-Free Silicon Heterojunction Solar Cells With ZnO:Al/SiO<sub>2</sub> Front Electrodes Reaching a Conversion Efficiency of 23%. *IEEE J Photovoltaics* [Internet]. 2019 Jan;9(1):34–9. Available from: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8493365/>
  94. Fang B, Chang D, Xu Z, Gao C. A Review on Graphene Fibers: Expectations, Advances, and Prospects. *Adv Mater* [Internet]. 2020 Feb 12;32(5):1902664. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201902664>

95. Rosli NN, Ibrahim MA, Ahmad Ludin N, Mat Teridi MA, Sopian K. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2019 Jan;99:83–99. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118306592>
96. Lee HC, Liu WW, Chai SP, Mohamed AR, Aziz A, Khe CS, et al. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Adv* [Internet]. 2017;7(26):15644–93. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA00392G>
97. Kairi MI, Dayou S, Kairi NI, Bakar SA, Vigolo B, Mohamed AR. Toward high production of graphene flakes – a review on recent developments in their synthesis methods and scalability. *J Mater Chem A* [Internet]. 2018;6(31):15010–26. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA04255A>
98. Saeed M, Alshammari Y, Majeed SA, Al-Nasrallah E. Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. *Molecules* [Internet]. 2020 Aug 25;25(17):3856. Available from: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/17/3856>
99. Bubnova O. A decade of R2R graphene manufacturing. *Nat Nanotechnol* [Internet]. 2021 Oct 8;16(10):1050–1050. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41565-021-00990-5>
100. Cao M, Xiong D, Yang L, Li S, Xie Y, Guo Q, et al. Ultrahigh Electrical Conductivity of Graphene Embedded in Metals. *Adv Funct Mater* [Internet]. 2019 Apr 27;29(17):1806792. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201806792>
101. Hamidouche L, Montanaro A, Rosticher M, Grimaldi E, Poupet B, Taniguchi T, et al. Optoelectronic Mixing in High-Mobility Graphene. *ACS Photonics* [Internet]. 2021 Jan 20;8(1):369–75. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsp Photonics.0c01679>
102. Tomašević-Ilić T, Jovanović Đ, Popov I, Fandan R, Pedrós J, Spasenović M, et al. Reducing sheet resistance of self-assembled transparent graphene films by defect patching and doping with UV/ozone treatment. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2018 Nov;458:446–53. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218320099>
103. Bianco GV, Sacchetti A, Milella A, Grande M, D’Orazio A, Capezzuto P, et al. Extraordinary low sheet resistance of CVD graphene by thionyl chloride chemical doping. *Carbon N Y* [Internet]. 2020 Dec;170:75–84. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622320306989>
104. Mallikarjuna K, Kim H. Highly Transparent Conductive Reduced Graphene Oxide/Silver Nanowires/Silver Grid Electrodes for Low-Voltage Electrochromic Smart Windows. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2019 Jan 16;11(2):1969–78. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsam.8b14086>
105. Ricciardulli AG, Yang S, Wetzelaer GJAH, Feng X, Blom PWM. Hybrid Silver

- Nanowire and Graphene-Based Solution-Processed Transparent Electrode for Organic Optoelectronics. *Adv Funct Mater* [Internet]. 2018 Apr;28(14):1706010. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201706010>
106. Hao Y, Wang Y, Wang L, Ni Z, Wang Z, Wang R, et al. Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy \*\*. 2010;195–200.
  107. Malard LM, Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep* [Internet]. 2009;473(5–6):51–87. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
  108. Nguyen VT, Le HD, Nyugen VC, Tam Ngo TT, Le DQ, Nyugen XN, et al. Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol*. 2013;
  109. Zhu SE, Yuan S, Janssen GCAM. Optical transmittance of multilayer graphene. *EPL (Europhysics Lett)* [Internet]. 2014 Oct 1;108(1):17007. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1209/0295-5075/108/17007>
  110. van Sark WGJHM, Korte L, Roca F, editors. *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2012. (Engineering Materials). Available from: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-22275-7>
  111. Ochoa-martínez E, Gabás M, Barrutia L, Pesquera A, Centeno A, Palanco S, et al. Determination of a refractive index and an extinction coefficient of standard production of. 2015;1491–500.
  112. Graphenea S.A. [Internet]. Available from: <https://www.graphenea.com/>
  113. Shaygan M, Otto M, Sagade AA, Chavarin CA, Bacher G, Mertin W, et al. Low Resistive Edge Contacts to CVD-Grown Graphene Using a CMOS Compatible Metal. *Ann Phys* [Internet]. 2017 Nov;529(11):1600410. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.201600410>
  114. Susanna G, Salamandra L, Ciceroni C, Mura F, Brown TM, Reale A, et al. 8.7% Power conversion efficiency polymer solar cell realized with non-chlorinated solvents. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2015 Mar;134:194–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024814006291>
  115. Dianetti M, Di Giacomo F, Polino G, Ciceroni C, Liscio A, D’Epifanio A, et al. TCO-free flexible organo metal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2015 Sep;140:150–7. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024815001300>
  116. Choi YY, Kang SJ, Kim HK, Choi WM, Na SI. Multilayer graphene films as transparent electrodes for organic photovoltaic devices. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2012;96(1):281–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.031>
  117. Downes A, Elfick A. Raman spectroscopy and related techniques in biomedicine. *Sensors*. 2010;10(3):1871–89.

118. Gergely A. A review on corrosion protection with single-layer, multilayer, and composites of graphene. *Corros Rev.* 2018;36(2):155–225.
119. Ossila Ltd. Sheet Resistance Measurements of Thin Films. No Title. Available from: <https://www.ossila.com/>