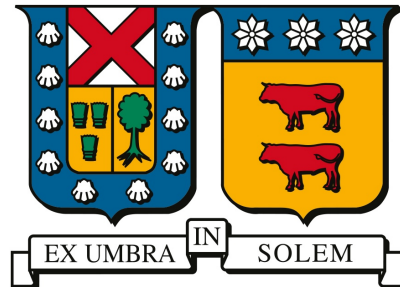


Universidad Técnica Federico Santa María

Departamento de Física
Valparaíso - Chile



Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de grafeno para su uso como electrodo transparente en celdas solares de silicio de heterojuntura

Tamara Beltrán Zambrano

Tesis para optar al grado de
Magíster en ciencias mención Física

Director:

Dra. Valeria del Campo

Co-director:

Dr. Ricardo Henríquez

Miembros del comité:

Dr. Pablo Ferrada

Dr. Jorge Tapia

Febrero - 2026



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): Memoria o trabajo de título Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de grafeno para su uso como electrodo transparente de celdas solares de silicio de heterojuntura

Nombre del candidato(a): Tamara Noemi Beltrán Zambrano

Carrera / Grado: Magíster en Ciencias, mención Física

Campus: Casa central, Valparaíso Departamento: Física

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, _____ Valeria del Campo Sfeir _____, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

6 meses 12 meses 2 años 3 años 5 años 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 02/03/2026 Firma: _____

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 02/03/2026 Firma: _____

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Dedicado a mi Tata y Mama.

Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer a todas las personas con las que he compartido en el laboratorio: a mi profesora Valeria del Campo, con la que tuve el orgullo de aprender no solo de física, sino también de la importancia de ser perseverante; a mi amiga y compañera de laboratorio Paola Sánchez, por trabajar conmigo tantas horas y animarme escribiendo esta tesis, gracias por ser mi principal apoyo en los momentos de frustración; a Ricardo Henríquez, por acompañarme desde mi Licenciatura, escucharme y aconsejarme constantemente; a Fernando Álvarez y Leonardo Vergara, por ayudarme en el análisis de datos y en el uso equipos de laboratorio.

A todo mi grupo de laboratorio, gracias por darme el ánimo de seguir en el camino de la física experimental, y por inspirarme a cada día ser mejor física.

Agradezco también al Proyecto Fondecyt 1251918 y 1231849 que hicieron posible este trabajo, y ANID-CIN250043.

Resumen

Dado el acelerado cambio climático y el sostenido desarrollo industrial, el requerimiento energético a nivel global ha experimentado un aumento significativo. En este contexto, durante los últimos años se ha impulsado el uso de fuentes de energía renovable, entre las cuales destaca la energía solar fotovoltaica, que en Chile representó el 19.2 % de la generación eléctrica en 2024.

Dentro de las tecnologías fotovoltaicas, sobresalen las celdas solares de silicio de heterojuntura, debido a sus diversas ventajas frente a las celdas de homojuntura, que actualmente son las más utilizadas a nivel industrial. Estas celdas incorporan una película conductora transparente (TCF), fabricada mayoritariamente a partir de óxido de indio y estaño (ITO), material de alto costo y disponibilidad limitada. En la búsqueda de un TCF alternativo, el grafeno se ha posicionado como una opción prometedora, debido a su bajo costo y a sus destacadas propiedades estructurales, ópticas (alta transmitancia) y eléctricas (baja resistencia eléctrica).

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas de películas de grafeno con el objetivo de evaluar su potencial aplicación como TCF alternativo. Para ello, se sintetizó grafeno mediante deposición química en fase de vapor, obteniéndose películas de hasta $3 \times 3 \text{ cm}^2$. El grafeno fue transferido a sustratos de vidrio con electrodos de oro y a sustratos con dióxido de silicio. La resistencia de hoja del grafeno sobre dióxido de silicio fue medida mediante el método de Van der Pauw, obteniéndose un valor de $115 \Omega/\text{sq}$. Por otra parte, para el grafeno sobre vidrio, la resistencia de hoja fue determinada mediante el método de los cuatro contactos, registrándose valores entre 4180 y $9024 \Omega/\text{sq}$, los cuales dependen fuertemente de la presencia de grietas y del número de capas. Adicionalmente, mediante elipsometría puntual y espectral se determinó que el espesor de las películas sintetizadas se encuentra entre 18 y 26 \AA . Con esta misma técnica, se observó que el grafeno depositado sobre dióxido de silicio produce un efecto considerable en los ángulos elipsométricos para longitudes de onda del espectro UV-visible, observándose un cambio más pronunciado al aumentar el número de capas, así como en muestras cuyo análisis Raman indica la presencia de óxido de grafeno reducido. Adicionalmente, el índice de refracción y el coeficiente de extinción fueron determinados, tomando valores entre 3.18 – 3.3 y 1.14 – 1.19 respectivamente. Finalmente, se determinó que la transmitancia de una monocapa de grafeno con islas de bicapa y tricapa alcanza un valor del 95.2 %, superior al valor típico del ITO (75 %).

Palabras clave: Grafeno, Caracterización, Celdas solares.

Abstract

Due to accelerated climate change and sustained industrial development, global energy demand has experienced a significant increase. In this context, the use of renewable energy sources has been strongly promoted in recent years, among which solar photovoltaic energy stands out. In Chile, photovoltaic energy accounted for 19.2% of the total electricity generation in 2024.

Among photovoltaic technologies, silicon heterojunction solar cells stand out due to their various advantages over homojunction cells, which are currently the most widely used at the industrial level. These cells incorporate a transparent conductive film (TCF), typically fabricated from indium tin oxide (ITO), a material characterized by high cost and limited availability. In the search for an alternative TCF, graphene has emerged as a promising candidate due to its relatively low cost and its outstanding structural, optical (high transmittance), and electrical (low electrical resistance) properties.

In this work, the electrical, optical, and morphological properties of graphene films were studied in order to evaluate their potential application as an alternative TCF. To this end, graphene was synthesized by chemical vapor deposition, yielding films with areas of up to $3 \times 3 \text{ cm}^2$. The graphene was transferred onto glass substrates with gold electrodes and onto silicon dioxide substrates. The sheet resistance of graphene on silicon dioxide was measured using the Van der Pauw method, yielding a value of $115 \Omega/\text{sq}$. On the other hand, for graphene on glass substrates, the sheet resistance was determined using the four-probe method, obtaining values between 4180 and $9024 \Omega/\text{sq}$, which strongly depend on the presence of cracks and on the number of layers. Additionally, point and spectroscopic ellipsometry measurements indicated that the thickness of the synthesized films lies between 18 and 26 \AA . Using the same technique, it was observed that graphene deposited on silicon dioxide produces a significant effect on the ellipsometric angles in the UV-visible spectral range, with a more pronounced change as the number of layers increases, as well as in samples whose Raman analysis indicates the presence of reduced graphene oxide. Furthermore, the refractive index and extinction coefficient were determined, taking values in the ranges 3.18–3.3 and 1.14–1.19, respectively. Finally, it was determined that the transmittance of a graphene monolayer with bilayer and trilayer islands reaches a value of 95.2%, which is higher than the typical transmittance of ITO (75%).

Keywords: graphene, characterization, solar cells.

Índice general

1	Introducción	1
1.1.	Antecedentes	1
1.1.1.	Grafeno	1
1.1.2.	Síntesis de grafeno	3
1.1.3.	Celdas de Silicio	3
1.1.4.	Película conductora transparente	5
1.1.5.	Resistencia de hoja	6
1.1.6.	Elipsometría	8
2	Estado del arte	11
2.1.	Grafeno	11
2.1.1.	Propiedades eléctricas	11
2.1.2.	Propiedades ópticas	15
3	Relevancia del proyecto	22
3.1.	Objetivo general	22
3.2.	Objetivos específicos	22
4	Metodología	23
4.1.	Síntesis de Grafeno	23
4.2.	Transferencia	24
4.3.	Caracterización	25
4.3.1.	Espectroscopía Raman	25
4.3.2.	Microscopía Electrónica de Barrido	27
4.3.3.	Resistencia de hoja	27
4.3.4.	Elipsometría	29
4.3.5.	Transmitancia	30
5	Resultados y análisis	31
5.1.	Síntesis y transferencia	31
5.2.	Propiedades estructurales de grafeno	32
5.3.	Propiedades eléctricas de grafeno	35
5.4.	Propiedades ópticas	36
6	Discusión de resultados	42
7	Conclusiones y Trabajo Futuro	47
7.1.	Conclusiones	47
7.2.	Proyecciones	48
	Bibliografía	49
8	Anexos	55

Índice de figuras

1.1. Estructura de celda solar de homojuntura Al-BSF, no a escala.	4
1.2. Estructura de celda solar SHJ, no a escala	5
1.3. Configuración para el método de cuatro puntas.	6
1.4. Configuraciones necesarias para medición de resistencia de hoja con método Van der Pauw.	7
1.5. Reflexión de haz de luz en superficie.	8
1.6. Reflexiones y transmisiones con múltiples interfaces.	9
2.1. Valores de resistencia de hoja de grafeno de distinta cantidad de capas sobre SiO_2	11
2.2. Resistencia de hoja para distinta cantidad de capas de grafeno pristino sintetizado con CVD sin dopaje (negro) y dopado con $SOCl_2$ (rojo)	12
2.3. Resistencia de óxido de grafeno versus proporción entre <i>peaks</i> Raman D y G	14
2.4. Transmitancia en distintas zonas de abertura de $50\mu m$ parcialmente cubierta por grafeno monocapa y bicapa.	16
2.5. Parámetros elipsométricos para luz de distintos ángulos incidentes en función de la energía y longitud de onda (incorporado en esta tesis para comparar resultados), (a) $\Delta(E, \lambda)$ con el esquema de la medición. (b) $\Psi(E, \lambda)$	16
2.6. Valores de n , k y absorbancia para distintas energías y longitudes de onda, de monocapa (negro), bicapa (rojo), tricapa (verde) y <i>bulk</i> de grafeno sintetizado por CVD.	17
2.7. Transmitancia determinada para mono (rojo), bi (azul) y tricapa (verde) de grafeno sintetizada por CVD.	18
2.8. Constantes ópticas del grafeno, n (línea sólida) y k (línea punteada) .	19
2.9. Razón entre <i>peaks</i> I_{2D}/I_G para óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido con 5ml de y 10 ml de hidracina monohidratada.	19
2.10. Gráficos de $\Psi(\lambda)$ (azul) y $\Delta(\lambda)$ (rojo) para muestras con distinto grado de reducción.	20
2.11. Gráficos de $n(\lambda)$ (naranja) y $k(\lambda)$ (verde) para muestras con distinto grado de reducción.	21
4.1. Disposición de tubo de cuarzo en horno para la síntesis de grafeno con la técnica CVD.	23
4.2. Proceso de transferencia de grafeno desde lámina de cobre a vidrio con electrodos o SiO_2 , con el método de solución libre de polímeros.	24
4.3. Funcionamiento de espectroscopía Raman. (a) componentes principales. (b) principio físico de funcionamiento.	25
4.4. Espectro Raman de grafeno sobre cobre	26
4.5. Relación del tamaño de los <i>peaks</i> característicos del grafeno sobre silicio para 3 (azul), 2 (rojo) y 1 (negro) capas	26
4.6. Ilustración de sustrato con electrodos de microbanda independientes.	27

4.7. Montaje experimental para el método de los cuatro contactos: Grafeno sobre sustrato se conecta a picoamperímetro y voltímetro.	28
4.8. Montaje experimental para Van der Pauw: Muestra con contactos de oro en las esquinas enumeradas, con cables que van de la muestra a un conmutador, conectado a un picoamperímetro y un voltímetro.	28
4.9. Componentes principales de elipsómetro puntual.	29
5.1. Espectro Raman de distintas muestras de grafeno sobre sustrato de cobre.	31
5.2. Película de grafeno en solución de nitrato férrico durante el proceso de transferencia.	31
5.3. (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP1/SiO ₂	33
5.4. (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP7/SiO ₂	33
5.5. (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP8/SiO ₂	33
5.6. (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP11/SiO ₂	33
5.7. (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP12/SiO ₂	34
5.8. (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP13/SiO ₂	34
5.9. (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP5/SiO ₂	34
5.10. (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra PM3/SiO ₂	34
5.11. Curva IV de muestras de grafeno sobre vidrio, estas són TP1 (rosa), PM3 (celeste), TP8 (naranja), TP13 (amarilla), TP7 (verde), TP12 (rojo) y TP11 (azul).	35
5.12. Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP1/SiO ₂	36
5.13. Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP7/SiO ₂	37
5.14. Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP8/SiO ₂	37
5.15. Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP11/SiO ₂	37
5.16. Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP12/SiO ₂	38
5.17. Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP13/SiO ₂	38
5.18. Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP5/SiO ₂	38
5.19. Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra PM3/SiO ₂	39

5.20. Transmitancia versus longitud de onda (a) de vidrio (celeste) y muestra PM3 de grafeno sobre vidrio (azul), y (b) transmitancia de grafeno despreciando la contribución del sustrato.	41
6.1. Gráfico de intensidad de <i>peak</i> D versus razón entre <i>peaks</i> 2D y G para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP8 (naranja), PM3 (celeste), TP12 (rojo), TP13 (amarillo), TP7 (verde), TP11 (azul) y TP5 (morado).	42
6.2. Gráfico de (a) Espesor versus intensidad de razón entre <i>peaks</i> 2D y G, y (b) Resistencia de hoja versus espesor para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP12 (rojo), TP8 (naranja), TP13 (amarillo), TP7 (verde), PM3 (celeste), TP11 (azul) y TP5 (morado).	43
6.3. Gráfico de resistencia de hoja versus proporción (a) I_{2D}/I_G , (b) I_D para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP12 (rojo), TP8 (naranja), TP13 (amarillo), TP7 (verde), PM3 (celeste) y TP11 (azul).	44
6.4. Gráfico Ψ y Δ en función de la longitud de onda para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP12 (rojo), TP8 (naranja), TP13 (amarillo), TP7 (verde), PM3 (celeste), TP11 (azul) y TP5 (morado).	45
6.5. Gráfico n y k para distintas longitudes de onda para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP8 (naranja), PM3 (celeste), TP12 (rojo), TP13 (amarillo), TP7 (verde) y TP11 (azul).	46
8.1. Curvas $\tan(\Psi)$ y $\cos(\Delta)$ versus longitud de onda obtenidas mediante elipsometría espectral con ángulo de incidencia de 55° para muestras (a) TP1_SiO ₂ , (b) TP7_SiO ₂ (c) TP8_SiO ₂ , (d) TP11_SiO ₂ , (e) TP12_SiO ₂ , (f) TP13_SiO ₂ , (g) PM3_SiO ₂ y (h) TP5_SiO ₂ ,	55

Índice de tablas

1.1. Métodos de síntesis de grafeno con sus ventajas y desventajas.	3
1.2. Propiedades eléctricas y ópticas de materiales empleados como TCF.	6
2.1. Valores reportados de resistencia de hoja de grafeno para distintos sustratos y métodos de síntesis y transferencia.	13
4.1. Valores de índice de refracción para el ambiente (aire), muestra (grafeno) y sustrato (Dióxido de silicio), para longitud de onda de $635nm$	29
5.1. Valores de resistencia de hoja de muestras de grafeno.	35
5.2. Espesor de muestras de grafeno sobre SiO_2 calculado con elipsómetro monocromático (ángulo 63.4°) y policromático (ángulo 55°) considerando λ de $635nm$	40
6.1. Valores de resistencia de hoja de muestras de grafeno de distinta cantidad de capas sobre vidrio.	42

1. Introducción

La crisis ecológica actual y la necesidad de reducir las emisiones de carbono han impulsado el desarrollo de fuentes de energía renovable, entre las cuales sobresale la energía solar fotovoltaica. Esta se caracteriza por su bajo impacto ambiental y por una creciente accesibilidad, impulsada en los últimos años por el progreso tecnológico [1]. En este contexto, las celdas solares de silicio de heterojuntura (SHJ; *silicon heterojunction*) han emergido como una tecnología prometedora, alcanzando una eficiencia récord de conversión del 27.9% en dispositivos de laboratorio [2]. Un componente esencial de las celdas SHJ es la película conductora transparente (TCF, *transparent conductive film*), encargada de transportar las cargas eléctricas hacia los contactos metálicos sin obstaculizar la transmisión de la luz [3]. El óxido de indio y estaño (ITO, *indium tin oxide*) ha sido ampliamente empleado como TCF, puesto que posee alta transmitancia óptica ($> 80\%$) y conductividad ($10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [4]. Sin embargo, el indio es un elemento cada vez más escaso, lo que ha provocado un aumento significativo en su costo. Este problema ha motivado la búsqueda de materiales alternativos que sean más abundantes y económicos para ser usados como TCF. Entre los posibles materiales candidatos para sustituir al ITO, el grafeno ha captado gran atención [5, 6]. Este material es conocido por su alta conductividad eléctrica, transmitancia ($\sim 97.7\%$) [7] y flexibilidad mecánica, propiedades fundamentales para un TCF. Entre los métodos empleados para sintetizar grafeno se encuentra el crecimiento por deposición química en fase de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*), que permite la síntesis controlada de capas continuas, uniformes y de alta calidad cristalina [8].

En este proyecto se propone sintetizar grafeno mediante deposición química en fase de vapor (CVD) y posteriormente estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas en función de sus propiedades estructurales, con el fin de evaluar su viabilidad como película conductora transparente (TCF) en celdas solares de silicio de heterojuntura (SHJ).

1.1. Antecedentes

1.1.1. Grafeno

El grafeno es un material bidimensional compuesto por una capa de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cristalina. Pese a que su estructura fue estudiada teóricamente desde mediados del siglo XX, como un caso límite del grafito, su aislamiento experimental no se logró hasta el año 2004 mediante exfoliación mecánica de grafito empleado por Jandré Geim y Konstantín Novoselov [9, 10], confiriéndoles el premio Nobel en Física el año 2010. Antes de este hito histórico, solo se había logrado aislar pocas capas de grafito caracterizado con pocas técnicas [11, 12, 13].

El grafeno se distingue por sus excepcionales características eléctricas [9], ópticas [14] y mecánicas [15]. Principalmente, entre las propiedades eléctricas, se distingue por poseer una movilidad electrónica extremadamente alta, que puede superar los $200000\text{cm}^2/V \cdot \text{s}$ en condiciones ideales [9], lo que permite un transporte casi balístico de los electrones. Posee una elevada conductividad eléctrica [10], haciendo del grafeno un material muy atractivo para aplicaciones en nanoelectrónica. Además, presenta un comportamiento de portadores de carga tipo fermiones de Dirac sin masa efectiva [16], lo que da lugar a fenómenos cuánticos como el efecto Hall cuántico anómalo incluso a temperatura ambiente [17]. Por otro lado, posee llamativas propiedades ópticas, entre ellas destaca su alta transmitancia, cuyos valores para una monocapa, bicapa y tricapa son de aproximadamente 97.5%, 94.9% y 92.4% respectivamente [14]. Otra cualidad del grafeno es su gran resistencia y flexibilidad. Este posee una resistencia mecánica excepcional con un módulo de Young cercano a 1TPa [15], lo que lo convierte en un material altamente resistente, flexible y elástico, permitiendo deformaciones significativas sin fracturarse [10], lo que resulta ideal para aplicaciones en electrónica flexible. En el contexto de las celdas solares, el grafeno ha sido ampliamente aplicado, como en celdas de perovskita y celdas orgánicas. En celdas de perovskita se ha utilizado al óxido de grafeno como dopante p, alcanzando una eficiencia de potencia (PCE) del 23.6% con retención del 98.7% tras 1000h de iluminación continua [18]. En celdas orgánicas, los materiales basados en carbono se han implementado como electrodos transparentes, permitiendo que la eficiencia supere el 15% cuando se emplea grafeno modificado en el electrodo transparente [19].

En paralelo al creciente interés por el grafeno, sus propiedades y aplicaciones, se ha observado un aumento significativo en la actividad de patentamiento a nivel mundial. Estas patentes abarcan métodos de síntesis (como el método de *Hummers* modificado), transferencia, integración en dispositivos electrónicos y aplicaciones energéticas. Países como China, Estados Unidos, Corea del Sur y miembros de la Unión Europea lideran el número de solicitudes, reflejando el alto interés estratégico e industrial en este material. Esto evidencia el potencial del grafeno no solo desde el punto de vista científico, sino también como un material clave para futuras tecnologías.

1.1.2. Síntesis de grafeno

En los últimos años, se han desarrollado y establecido diversas técnicas para obtener películas de grafeno, cada técnica posee sus propias ventajas y desventajas, las más utilizadas están ordenadas en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Métodos de síntesis de grafeno con sus ventajas y desventajas.

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Exfoliación mecánica [20]	Produce grafeno pristino, libre de defectos y monocapa.	Es un método que presenta dificultades para ser empleado a gran escala para uso comercial.
Reducción química de óxido de grafeno [21]	Requiere el uso de químicos de bajo costo, y es ideal para películas de gran área.	El resultado, óxido de grafeno reducido, contiene átomos de oxígeno como defectos, además posee una conductividad inferior a la del grafeno pristino.
Deposición química en fase de vapor (CVD) [22, 23]	Produce grafeno de áreas grandes, capas continuas con alta cristalinidad.	Requiere altas temperaturas en el proceso de síntesis, además, el proceso de transferencia puede introducir contaminación y producir arrugas.
CVD directo sobre vidrio [24]	Crecimiento de grafeno de forma directa en el sustrato deseado, por lo que no se requiere transferir el grafeno.	No permite un buen control de la nucleación.

Entre estos métodos, el grafeno sintetizado con la técnica CVD ofrece ventajas deseables para su uso como TCF, puesto que se busca la síntesis de películas de grandes áreas, capas uniformes, continuas y bajos defectos. Además, permite la transferencia del grafeno a distintos sustratos.

1.1.3. Celdas de Silicio

Las celdas solares funcionan bajo el concepto de juntura np, principio fundamental de la conversión fotovoltaica. La mayoría de las tecnologías fotovoltaicas han implementado al silicio como principal semiconductor. Entre los motivos de su uso, destaca su gran abundancia en la corteza terrestre, siendo el segundo elemento más abundante; su band gap, de $1.12eV$, se aproxima bastante al valor óptimo para la aplicación en este tipo de tecnologías; y además, la facilidad con la que permite ser dopado de manera controlada.

Celdas solares de Silicio de Homojuntura

Las celdas de silicio de homojuntura corresponden a la tecnología fotovoltaica más consolidada en la industria de celdas solares, al ser de bajo costo de fabricación, son producidas en masa con eficiencias de alrededor del 23.3% [25]. Este tipo de celda, se compone por un sustrato de silicio cristalino dopado (tipo p o n), sobre el que se añade una capa de dopaje opuesto, dando lugar a la juntura np. En dicha unión se genera un campo eléctrico interno que separa los pares electrón-hueco que son recolectados mediante contactos metálicos.

Típicamente, las celdas solares de silicio de homojuntura exhiben valores de voltajes de circuito abierto (V_{OC}) entre los 600 y 700mV [26], causado por las grandes pérdidas por recombinación Auger y por defectos, dado el alto dopaje empleado en el silicio.

Un ejemplo de las celdas de solares de homojuntura, son las celdas *Back Surface Field* (BSF). Este tipo de celda crea un campo eléctrico en la parte trasera o *back surface*, dirigiendo los portadores a ser recolectados. Uno de los recursos utilizados para producir este BSF y mejorar el rendimiento de celdas solares, es añadir una capa altamente dopada en la superficie trasera de la celda, como se ilustra en la Figura 1.1. El uso de esta capa, permite generar un campo eléctrico que reduce la velocidad de recombinación entre los electrones y huecos. Uno de los materiales empleados para generar un BSF, es el aluminio serigrafiado y la aleación térmica rápida, estos generan un campo llamado Al-BSF, lo que permite lograr eficiencias de celdas superiores al 19%.

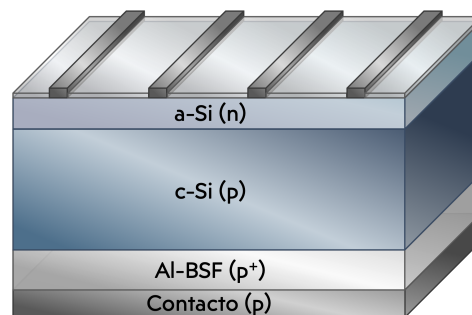


Figura 1.1: Estructura de celda solar de homojuntura Al-BSF, no a escala.

Celdas solares de Silicio de Heterojuntura

Entre las celdas de silicio, destacan las celdas de silicio de heterojuntura (SHJ). Como se ilustra en la Figura 1.2, estas combinan silicio cristalino dopado tipo n (n-c-Si), con capas de silicio amorfo hidrogenado intrínseco (i-a-Si:H) y dopado (n-a-Si:H y p-a-Si:H). Gracias a las propiedades de pasivación del silicio amorfo, este tipo de celdas generan voltajes de circuito abierto (V_{OC}) sobre los 720mV, alcanzando eficiencias récord en laboratorio de 26.81% (con contacto frontal-posterior) [27] y del 27.09% (con contacto posterior) [2]. Este desempeño es claramente superior a la eficiencia alcanzada por las celdas de homojuntura, las que poseen una eficiencia entre el 23 – 24%.

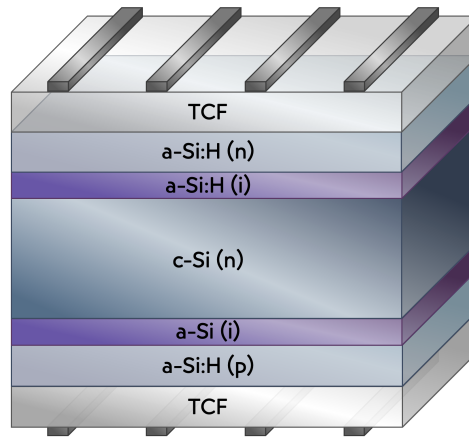


Figura 1.2: Estructura de celda solar SHJ, no a escala. [28]

El bajo coeficiente de temperatura, el alto factor de llenado y la compatibilidad con óxidos conductores transparentes permiten obtener más ganancias en la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) y hacen de SHJ la plataforma preferida para las células solares en tándem de perovskita/Si. Revisiones recientes señalan que SHJ se ha convertido en la arquitectura dominante para las eficiencias récord de silicio desde 2014, superando a las células p-n (homounión) convencionales. Respecto al proceso de manufactura, este tipo de celdas requieren un mayor gasto de fabricación respecto a las de homojuntura. Uno de los motivos, es que este tipo de celda cuenta con más capas, donde varias requieren procesos especializados, que implican mayores gastos. Entre estos procesos, se encuentra la deposición del Silicio amorfo Hidrogenado, que requiere bajas temperaturas.

En consecuencia, podemos concluir que las celdas de silicio de heterojuntura destacan por alcanzar mayores eficiencias, a costa de implicar mayores costos de fabricación. Mientras, las celdas de homojuntura destacan por significar menores costos de producción, con valores de eficiencia menores..

1.1.4. Película conductora transparente

En este contexto, la capa conductora transparente (TCF; *Transparent Conductive Film*) ocupa un rol fundamental en el desempeño de la celda solar SHJ. Esta capa debe poseer una alta transmitancia óptica para maximizar la radiación recibida por la juntura np, y al mismo tiempo debe presentar una baja resistencia de hoja (R_{sh} ; *sheet resistance*) para facilitar el transporte lateral de los portadores fotogenerados y su posterior recolección [29]. Típicamente, los materiales empleados como TCF presentan transmitancias superiores al 80 % en el rango visible y resistencia de hoja de 5 – 50 Ω/sq [30]. Entre los materiales más empleados como TCF se encuentran el óxido de indio y estaño (ITO), el óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) y el óxido de estaño dopado con flúor (FTO), los cuales han demostrado un desempeño adecuado y una buena estabilidad para aplicaciones fotovoltaicas. Las propiedades de estos materiales se encuentran ordenadas en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Propiedades eléctricas y ópticas de materiales empleados como TCF.

Material	Transmitancia	R_{sh} [Ω/sq]	Desventajas	Ref
ITO	80 – 90 %	5 – 20	El indio es un elemento escaso y costoso, lo que dificulta la sostenibilidad a largo plazo.	[31]
ZnO:Al	80 – 90 %	10 – 70	Posee baja estabilidad química y térmica, especialmente en ambientes húmedos y en procesos térmicos prolongados.	[32]
FTO	75 – 85 %	10 – 100	Posee mayor resistividad eléctrica y rugosidad superficial, además de menor transmitancia que otros materiales.	[33, 34]

1.1.5. Resistencia de hoja

En el contexto de películas conductoras transparentes (TCF), uno de los valores más críticos corresponde a la resistencia de hoja (R_{sh}). Este parámetro cuantifica la resistencia eléctrica lateral por cuadrado de área de una película delgada uniforme, o sea, la capacidad que poseen las cargas eléctricas para viajar por el plano de la película. Un TCF ideal debe poseer un bajo valor, de modo que pueda transportar eficientemente corriente eléctrica.

Una de las técnicas empleadas para la obtención de la resistencia de hoja corresponde al método de cuatro contactos. Este método es uno de los más comúnmente utilizados debido a su sencillez y confiabilidad. Consiste en la disposición de cuatro puntas equidistantes sobre el material, como se ilustra en la Figura 1.3. Para el cálculo de la resistencia de hoja, se aplica una corriente continua entre los contactos exteriores, lo que induce una diferencia de potencial que es medida entre los contactos internos [35].

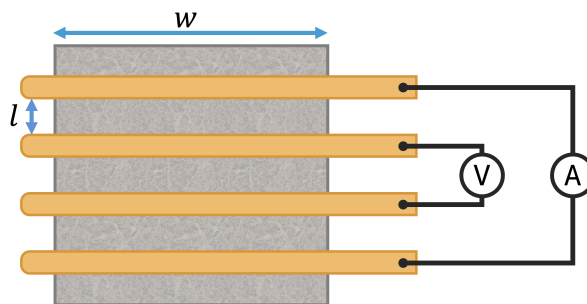


Figura 1.3: Configuración para el método de cuatro puntas.

La resistencia de hoja para muestras rectangulares se puede determinar con la siguiente expresión [36]:

$$R_{sh} = \frac{w}{l}R, \quad (1.1)$$

donde R_{sh} tiene unidades de Ω/sq , w corresponde al ancho de la muestra, l a la separación entre los contactos y R es la resistencia determinada con el método de

cuatro puntas. De las mediciones realizadas de corriente y voltaje, se generan curvas I-V, de las cuales a partir de un ajuste lineal es posible determinar la resistencia de la muestra.

Otra técnica conocida para determinar la resistencia de hoja, corresponde al método Van der Pauw, este permite medir la resistencia de hoja de películas delgadas, cuadradas y homogéneas, haciendo pasar corriente por un lado de la muestra mientras se mide la diferencia de potencial por el lado opuesto [36]. Existen 4 posibles configuraciones en las cuales se pueden realizar las mediciones de corriente y voltaje (Figura 1.4).

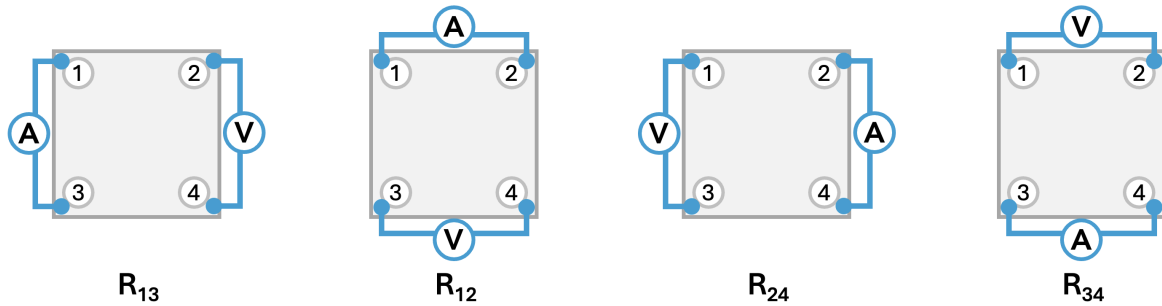


Figura 1.4: Configuraciones necesarias para medición de resistencia de hoja con método Van der Pauw.

La resistencia para cada configuración es calculada mediante la ecuación:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.2)$$

De esta forma podríamos determinar la resistencia R_{13} haciendo pasar corriente por los contactos 1 y 3, mientras se mide el voltaje entre los contactos 2 y 4. Una vez es determinada la resistencia de las cuatro configuraciones, la resistencia de hoja (R_{sh}) es calculada mediante la siguiente ecuación [36]

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{R_{12} + R_{13}}{2} f \quad (1.3)$$

$$f = 1 - \left(\frac{\ln(2)}{2} \right) \left(\frac{R_{12} - R_{13}}{R_{12} + R_{13}} \right)^2 \quad (1.4)$$

Notamos que, para calcular la resistencia de hoja, utilizamos resistencias medidas entre lados consecutivos de la muestra. Por lo que es posible calcular la resistencia de hoja con los pares de mediciones R_{13} y R_{12} , R_{13} y R_{34} , R_{12} y R_{24} , R_{24} y R_{34} . A partir de estas combinaciones se calcula un promedio. Una vez obtenida la resistencia de hoja, es posible determinar la resistividad de la muestra a partir de su espesor (t), estos tres parámetros se relacionan mediante la ecuación:

$$\rho = R_{sh} \cdot t \quad (1.5)$$

1.1.6. Elipsometría

Las propiedades ópticas del grafeno, tal como la transmitancia óptica, se fundamentan en la propagación de ondas en medios con índice de refracción complejo:

$$\tilde{n} = n + i\kappa, \quad (1.6)$$

donde n representa la parte real del índice, asociada con la fase de la onda, y κ es el coeficiente de extinción, que modela las pérdidas por absorción. Este último está relacionado con el índice de absorción α , que describe la disminución de la intensidad I de la luz al recorrer una distancia z dentro del material:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z) \quad (1.7)$$

De este modo, el coeficiente de extinción se define a partir de la longitud de onda λ y el índice de absorción α :

$$\kappa = \frac{\lambda \cdot \alpha}{4\pi} \quad (1.8)$$

Teniendo relación con la absorbancia A :

$$A = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad (1.9)$$

En este trabajo, se empleará elipsometría para el estudio de las propiedades ópticas. Esta técnica, entrega información sobre las propiedades ópticas de un material a partir del cambio de polarización de la luz al reflejarse. En este contexto, la polarización del haz de luz incidente y reflejada se describe mediante las componentes ortogonales del campo eléctrico, estas son las polarizaciones p (paralelo al plano de incidencia) y s (perpendicular al plano de incidencia), señaladas en la Figura 1.5.

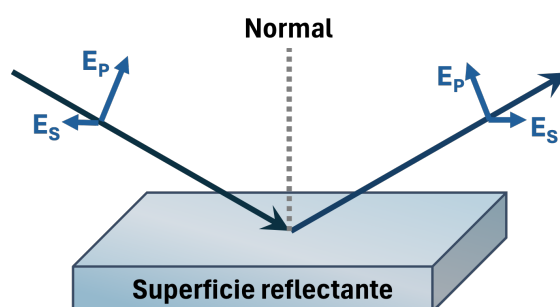


Figura 1.5: Reflexión de haz de luz en superficie.

Cuando un haz de luz incidente logra pasar de un medio 1 (de índice de refracción complejo \tilde{n}_1) a otro medio 2 (de índice de refracción complejo \tilde{n}_2), parte de la luz es reflejada y otra es transmitida. A partir de esto, se definen los coeficientes de reflexión de Fresnel:

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \phi_2}{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 - \tilde{n}_2 \cos \phi_2}{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cos \phi_2} \quad (1.10)$$

Para 3 medios, o sea 2 interfaces, obtenemos el comportamiento ilustrado en la Figura 1.6. La luz reflejada en una interface puede volver refractándose al medio anterior, reflejando una parte suya en el proceso.

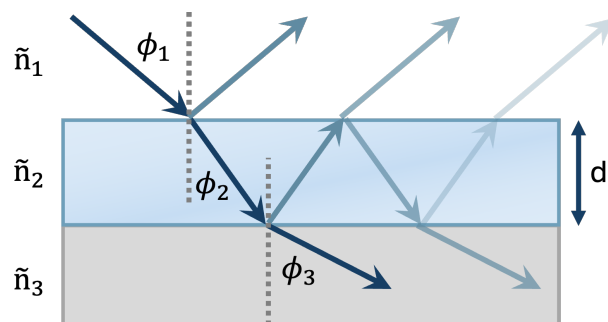


Figura 1.6: Reflexiones y transmisiones con múltiples interfaces.

De esto podemos obtener la relación entre la amplitud de la onda reflejada resultante y la amplitud de la onda incidente, que se expresa mediante los coeficientes de reflexión total [37]:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-i2\beta)} \quad R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-i2\beta)}, \quad (1.11)$$

donde r_{12}^p por ejemplo, corresponde al coeficiente de reflexión de Fresnel para la interfaz entre el medio 1 y el medio 2. En esta ecuación, surge el espesor de la fase de la película β , que se expresa mediante:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{n}_2 \cos \phi_2, \quad (1.12)$$

con d el espesor de la película.

Al utilizar un elipsómetro, la luz que incide sobre la superficie del material, la amplitud y la fase de los estados polarizados p y s cambian, polarizándose elípticamente. Este cambio es cuantificado mediante la relación de amplitud “ Ψ ” y diferencia de fase “ Δ ” entre las polarizaciones p y s [38], estas son las variables que entrega el equipo. Por un lado, Δ está definido mediante la ecuación:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2, \quad (1.13)$$

donde δ_1 corresponde a la diferencia de fase entre la componente paralela y perpendicular de la onda incidente, y δ_2 es la diferencia de fase entre la componente paralela y perpendicular de la onda reflejada. Por otro lado, Ψ se define mediante la expresión:

$$\tan(\Psi) = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad (1.14)$$

De estos conceptos, se define una cantidad compleja ρ como la razón compleja de los coeficientes de reflexión total:

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} \quad (1.15)$$

Así, se obtiene la ecuación fundamental de la elipsometría:

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}, \quad (1.16)$$

de esta ecuación, y los valores Ψ y Δ obtenidos del elipsómetro, es posible aproximar el grosor de la película, e incluso deducir el índice de refracción (n y k) para la longitud de onda utilizada, esto mediante un modelo de dispersión óptica.

Considerando un medio homogéneo de espesor d y luz incidente normal, la transmitancia espectral $T(\lambda)$ puede expresarse a partir de las ecuaciones de Fresnel y la atenuación exponencial como:

$$T(\lambda) = (1 - R)^2 \exp[-\alpha(\lambda) d], \quad (1.17)$$

donde R es la reflectancia en la interfaz aire-material y $\alpha(\lambda)$ corresponde al coeficiente de absorción óptica en función de la longitud de onda λ . Por lo que reescribiendo esta expresión obtenemos:

$$T(\lambda) = \left[1 - \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \right]^2 \exp \left[-\frac{4\pi \cdot \kappa}{\lambda} d \right], \quad (1.18)$$

a partir de esta relación, se evidencia que tanto el índice de refracción $n(\lambda)$ como el coeficiente de extinción $\kappa(\lambda)$ influyen sobre la transmitancia.

2. Estado del arte

2.1. Grafeno

2.1.1. Propiedades eléctricas

Resistencia de hoja

En el trabajo de Yuke Wei, *et al.*[39], grafeno monocapa de $3 \times 3\text{mm}^2$ fue sintetizado mediante CVD y transferido con 500nm polivinil butiral (PVB, *polyvinyl butyral*) sobre obleas de silicio con 300nm de SiO_2 (dopado tipo p) en su superficie. El PVB, material resistente y no tóxico, permite realizar la transferencia sin dejar residuos, puesto que es eliminado posteriormente calentándolo entre $60 - 120^\circ\text{C}$, y disolviéndolo con alcohol. Se determinó que con este método, el valor de la resistencia de hoja para una monocapa de grafeno es de aproximadamente $160\Omega/\text{sq}$. Además, se comprobó que este valor disminuye, aunque no de forma exponencial, al aumentar el número de capas hasta alcanzar aproximadamente $40\Omega/\text{sq}$ con 6 capas, tal como se ilustra en la Figura 2.1.

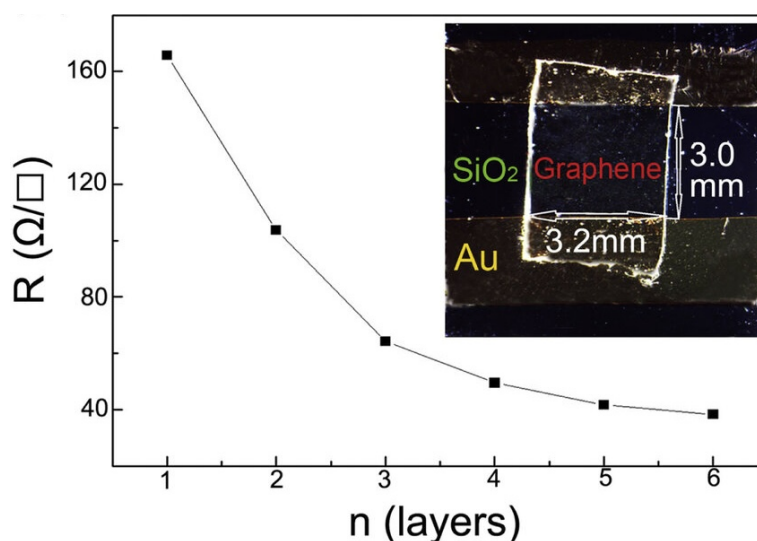


Figura 2.1: Valores de resistencia de hoja de grafeno de distinta cantidad de capas sobre SiO_2 . [39]

Por otro lado, el trabajo de Chen, *et al.* [24], presentó un método de síntesis por CVD directamente sobre vidrio (libre de metal catalizador). Ellos midieron la resistencia de hoja de grafeno de tamaño $20 \times 20\text{mm}^2$ durante la deposición. Al inicio de la síntesis, las islas de grafeno dieron una resistencia de hoja de $58.83\text{k}\Omega/\text{sq}$. Durante el proceso, a medida que aumentaba el espesor de la película, el valor de la resistencia de hoja disminuyó progresivamente hasta el final de la síntesis llegando los $980\Omega/\text{sq}$.

Notamos que el valor de la resistencia de hoja del grafeno sobre vidrio es considerablemente mayor que sobre dióxido de silicio, pese a esto, es posible disminuir el valor de la resistencia de hoja del grafeno a través del dopaje. Este fenómeno es estudiado en el trabajo de Marco Grande, *et al.* [40]. Grafeno de $3 \times 2\text{cm}^2$ fue sintetizado con CVD y transferido con cinta térmica a vidrio, donde posteriormente se realizaron mediciones de resistencia de hoja para distinta cantidad de capas. Este procedimiento se repitió para grafeno dopado químicamente con huecos con SOCl_2 . El dopaje químico se realizó después de cada transferencia, dentro de una cámara seca a 105°C , dejando 1ml de SOCl_2 líquido junto al grafeno durante 60 minutos. Como vemos en la Figura 2.2, el grafeno monocapa sobre vidrio presenta una resistencia de hoja de aproximadamente $1000\Omega/\text{sq}$, cuyo valor disminuye al aumentar el número de capas, llegando a $\sim 100\Omega/\text{sq}$ con 5 capas. Por otro lado, la resistencia de hoja que posee el grafeno dopado químicamente es de aproximadamente $220 - 300\Omega/\text{sq}$ para una monocapa, y baja hasta $25\Omega/\text{sq}$ para 5 capas dopadas.

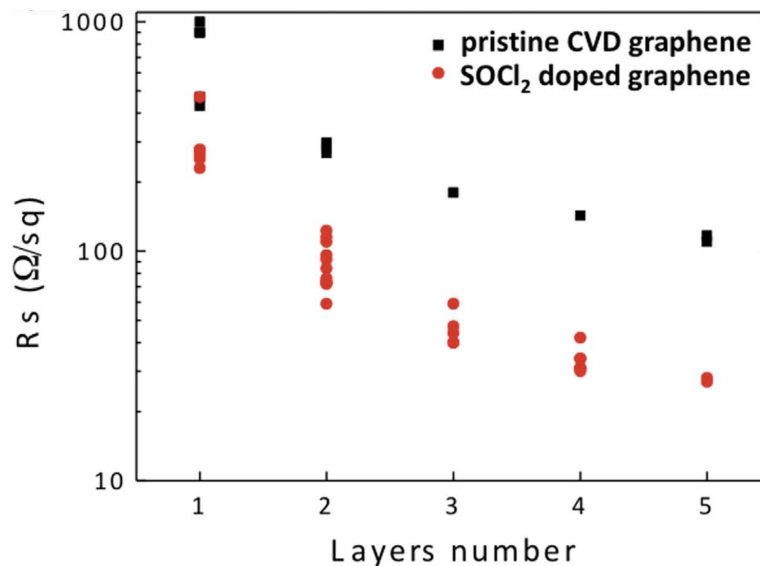


Figura 2.2: Resistencia de hoja para distinta cantidad de capas de grafeno pristino sintetizado con CVD sin dopaje (negro) y dopado con SOCl_2 (rojo). [40]

La resistencia de hoja del grafeno también ha sido determinada para otros métodos de síntesis aparte del CVD. El trabajo de Fei Wang, *et al.* [41], las propiedades del grafeno calentado fueron estudiadas. Para esto, se sintetizó grafeno de tamaño $2 \times 2\text{cm}^2$ con el método de deposición de gas químico de presión normal (APCVD, *atmospheric-pressure chemical vapor deposition*), este método consiste en sintetizar grafeno directamente sobre un sustrato de cuarzo JGS1 a presión ambiente. Los resultados indican que al aumentar el espesor, disminuye la resistencia de hoja y la transmitancia del grafeno sobre el cuarzo, tomando valores desde $3300\Omega/\text{sq}$ con una transmitancia de 87.5% a $520\Omega/\text{sq}$ con una transmitancia de 24.5% respectivamente.

En la Tabla 2.1 se resumen las muestras de los trabajos descritos, especificando el sustrato, el rango de los valores de la resistencia de hoja y comentarios sobre el método de síntesis y transferencia.

Tabla 2.1: Valores reportados de resistencia de hoja de grafeno para distintos sustratos y métodos de síntesis y transferencia.

Muestra	R_{sh} [Ω/sq]	Comentarios	Ref
Gr/ SiO_2	40-160	Sintetizado con CVD y transferido con PVB	[39]
Gr/Vidrio	980-58830	Sintetizado directamente sobre vidrio con CVD	[24]
Gr/Vidrio	100-1000	Sintetizado con CVD y transferido con cinta térmica	[40]
Gr+ $SOCl_2$ /Vidrio	27-500	Sintetizado con CVD, transferido con cinta térmica y dopado con $SOCl_2$	
Gr/Cuarzo	420-3300	Sintetizado directamente por APCVD sobre cuarzo JGS1	[41]

De estos trabajos sobre las propiedades eléctricas del grafeno, concluimos que este material presenta valores de resistencias de hoja (R_{sh}) en el orden desde decenas hasta los miles de Ω/sq , cuyo valor exacto depende fuertemente del material del sustrato, el método de síntesis y transferencia, y de su dopaje. La resistencia de hoja del grafeno sobre vidrio debe encontrarse en el rango de los 100 a los 58830 Ω/sq , por otro lado, sobre SiO_2 debemos esperar que posea valores entre los 40 a 160 Ω/sq .

Es relevante estudiar el caso del óxido de grafeno, material de se caracteriza por la forma de su espectro Raman. En el trabajo de Carlos Sainz Urruela, *et al.* [42], la resistencia eléctrica del óxido de grafeno (GO; *graphene oxide*) fue estudiada. Para esto, prepararon muestras de GO con el método de exfoliación electroquímica de una lámina de grafito a temperatura ambiente (25°C). En la primera parte se obtuvo un compuesto de intercalación de grafito (CIG), esto mediante una electrólisis en H_2SO_4 al 98 % diluido en 100ml de agua ultrapura purificada, se empleó un voltaje entre 1 y 2V con un ánodo de plata y un cátodo de platino durante 10 a 30 minutos. La segunda etapa consistió en la oxidación electroquímica del CIG, que actuó como ánodo, mientras un alambre de platino fue utilizado como cátodo y H_2SO_4 como electrolito, se aplicó un alto voltaje en el rango de 10 a 30V durante periodos de entre 30 y 120 segundos. Para obtener muestras de distinto nivel de oxidación y cantidad de defectos, en esta etapa se utilizó H_2SO_4 en distintas concentraciones y se aplicó un alto voltaje en el rango de 10 a 30V durante periodos de entre 30 y 120 segundos.

Se realizó espectroscopía Raman de las muestras de óxido de grafeno a temperatura ambiente con un láser de 632.8nm. Además, la resistencia eléctrica fue determinada a temperatura ambiente, para lo que se dispuso cada muestra en un cilindro de teflón y se comprimió entre dos placas de acero inoxidable que actuaron como electrodos. Con un nanovoltímetro y una fuente de corriente se determinó la

resistencia eléctrica. Al analizar la relación entre la resistencia eléctrica y la razón de intensidad D/G (Figura 2.3) derivada de los espectros Raman, el estudio concluye que la resistencia eléctrica aumenta conforme aumenta la razón I_D/I_G . Esta proporción corresponde a indicador de la densidad de defectos estructurales en las láminas de óxido de grafeno, por lo que es razonable concluir que los defectos (como las vacantes o la presencia de grupos oxigenados), alteran la integridad de la red de carbono y con ello, el transporte eléctrico. En concreto, este trabajo establece que defectos puntuales y vacantes individuales pueden actuar como centros de dispersión en la superficie del grafeno, lo que reduce la movilidad efectiva de los portadores de carga y por tanto, disminuye la conductividad de todo el material.

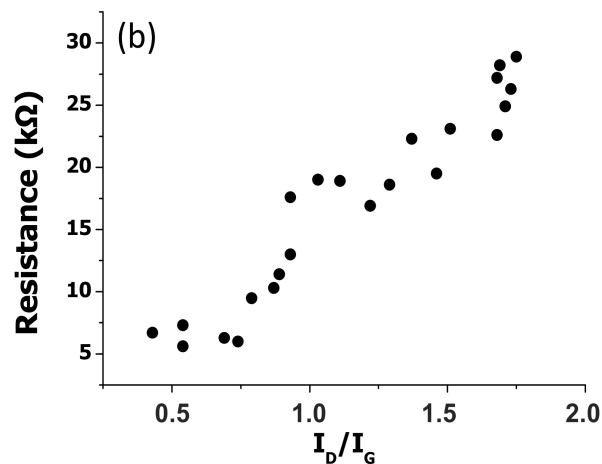


Figura 2.3: Gráfico de resistencia de óxido de grafeno versus proporción entre los *peaks* Raman D y G. [42]

2.1.2. Propiedades ópticas

Entre las propiedades más destacadas del grafeno, se encuentra su transmitancia, esta además de ser de gran magnitud, es bastante constante en un amplio rango de longitudes de onda. Esta es una de las propiedades que lo posicionan como un material clave para aplicaciones optoelectrónicas, fotónicas y de dispositivos transparentes conductores.

En el trabajo de Kuzmenko, *et al.* [43], se estudia teóricamente la conductancia óptica $G(\omega)$ del grafeno monocapa. Esto es una cantidad que describe procesos de absorción como de dispersión de energía. La parte real de la conductancia óptica del grafeno tiende a un valor universal, dado por:

$$G_0 = \frac{e^2}{4\hbar}, \quad (2.1)$$

donde e corresponde a la carga fundamental del electrón y \hbar a la constante de Planck reducida. Una de las consecuencias de esta expresión, es que la transmitancia óptica del grafeno monocapa es independiente de la frecuencia de la luz incidente, y se puede expresar, a primera aproximación, a través de la constante de estructura fina $\alpha = e^2/(\hbar c)$:

$$T(\omega) \approx 1 - \frac{4\pi}{c} \text{Re}\{G(\omega)\}. \quad (2.2)$$

Reemplazando $\text{Re}\{G(\omega)\} = G_0$, se obtiene una transmitancia constante:

$$T(\omega) \approx 1 - \pi\alpha \approx 0.977 \quad (2.3)$$

Por lo que el grafeno monocapa, en teoría, posee una transmitancia de aproximadamente 97.7% y una absorbancia de 2.3%.

Esto fue confirmado exitosamente en el trabajo de Nair, *et al.* [14]. Para esto, se obtuvo grafeno de cleavage micromecánico de grafito sobre una oblea de silicio oxidada, con una capa de polimetilmetacrilato (PMMA) en su superficie. Luego, con fotolitografía se depositó una película de cobre-oro de $20\mu m$ de espesor, esta película posee pequeñas aberturas de diámetros 20, 30 y $50\mu m$. Finalmente, se retira esta capa junto al grafeno adherido al PMMA, y esta última se diluye. Así, se obtiene el grafeno suspendido sobre la película de cobre-oro con aberturas con monocapa y bicapa de grafeno (Figura 2.4). Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se demostró experimentalmente que una monocapa absorbe aproximadamente un 2.3% de la luz visible incidente, por lo que la absorbancia de una capa puede expresarse como $\pi\alpha$. Adicionalmente, se establece que la absorbancia aumenta (y la transmitancia disminuye) un 2.3% por cada capa añadida.

En la realidad, este comportamiento corresponde a una aproximación, siendo válido para un bajo número de capas. La relación entre la transmitancia y el número de capas (N) fue estudiada a mayor profundidad, experimentalmente y mediante simulaciones, en el trabajo de Zhu, *et al.*[44], ellos deducen que un buen modelo para la transmitancia del grafeno multicapa sigue la función exponencial:

$$T = (1 + 1.13 \cdot \pi\alpha N/2)^{-2} \quad (2.4)$$

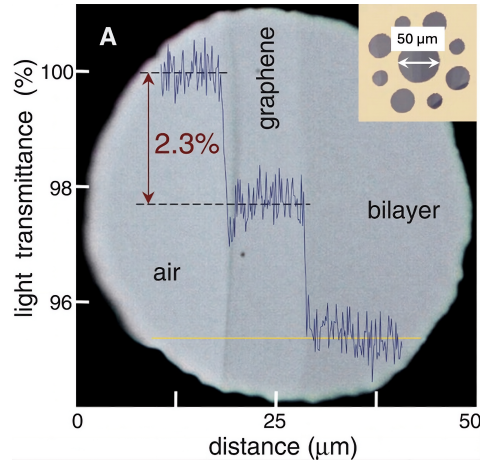


Figura 2.4: Transmitancia en distintas zonas de abertura de $50\mu m$ parcialmente cubierta por grafeno monocapa y bicapa. [14]

Mediante elipsometría espectral es posible obtener información sobre las propiedades ópticas de un material a partir del cambio de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ , de los cuales se puede determinar el índice de refracción y, además, estimar la absorbancia y la transmitancia de una película delgada. Un trabajo que estudia estas cantidades para monocapa, bicapa y tricapa de grafeno sobre SiO_2 es el trabajo de Li, *et al.* [45]. En este, las propiedades ópticas del grafeno sintetizado mediante CVD fueron estudiadas mediante elipsometría espectral. Para esto, se sintetizó grafeno mediante CVD sobre una lámina de cobre, para luego ser transferido reiteradamente sobre SiO_2 de $11mm$ de espesor con el método de limpieza RCA modificado [46, 45] hasta alcanzar el número de capas deseado. Luego se realizaron mediciones en una cámara llena de gas de nitrógeno a temperatura ambiente con un elipsómetro espectroscópico, usando lámparas que cubren longitudes de onda de $140nm$ a $1770nm$ (emitiendo radiación de energía 0.7 a $9eV$). A partir de estas mediciones, se obtuvo Δ y Ψ en función de la energía de la lámpara con ángulos de incidencia 65° , 70° y 75° (Figura 2.5a y 2.5b).

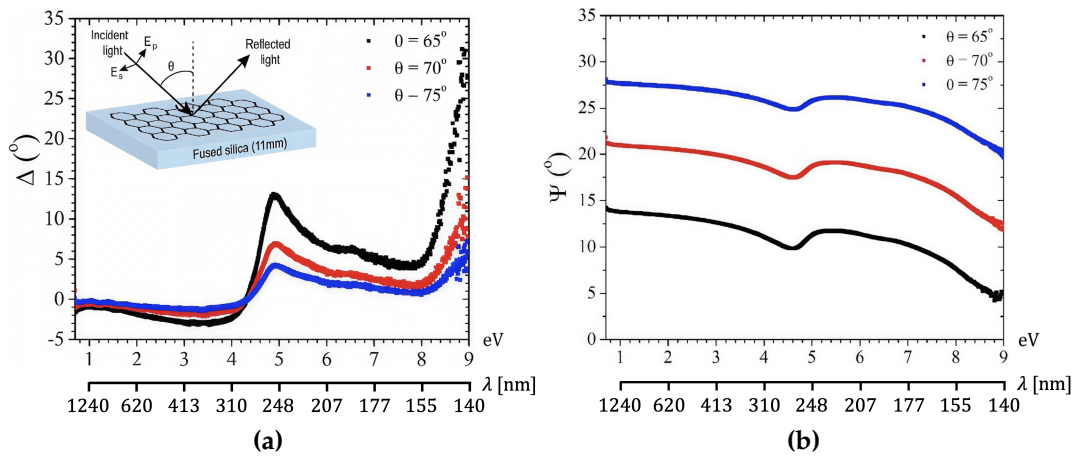


Figura 2.5: Parámetros elipsométricos para luz de distintos ángulos incidentes en función de la energía y longitud de onda (incorporado en esta tesis para comparar resultados), (a) $\Delta(E, \lambda)$ con el esquema de la medición. (b) $\Psi(E, \lambda)$. [45]

A partir de los resultados anteriores, el índice de refracción complejo es obtenido (n y k) usando un modelo de tres capas (aire-muestra-sustrato) considerando que el grafeno monocapa, bicapa y tricapa tienen espesor de 3.35\AA , 6.7\AA y 10.05\AA respectivamente, luego con estos valores se calcula la absorbancia para las distintas energías. En la Figura 2.6, se reporta n , k y la absorbancia en función de las distintas energías de luz incidente junto con los valores de longitud de onda correspondiente.

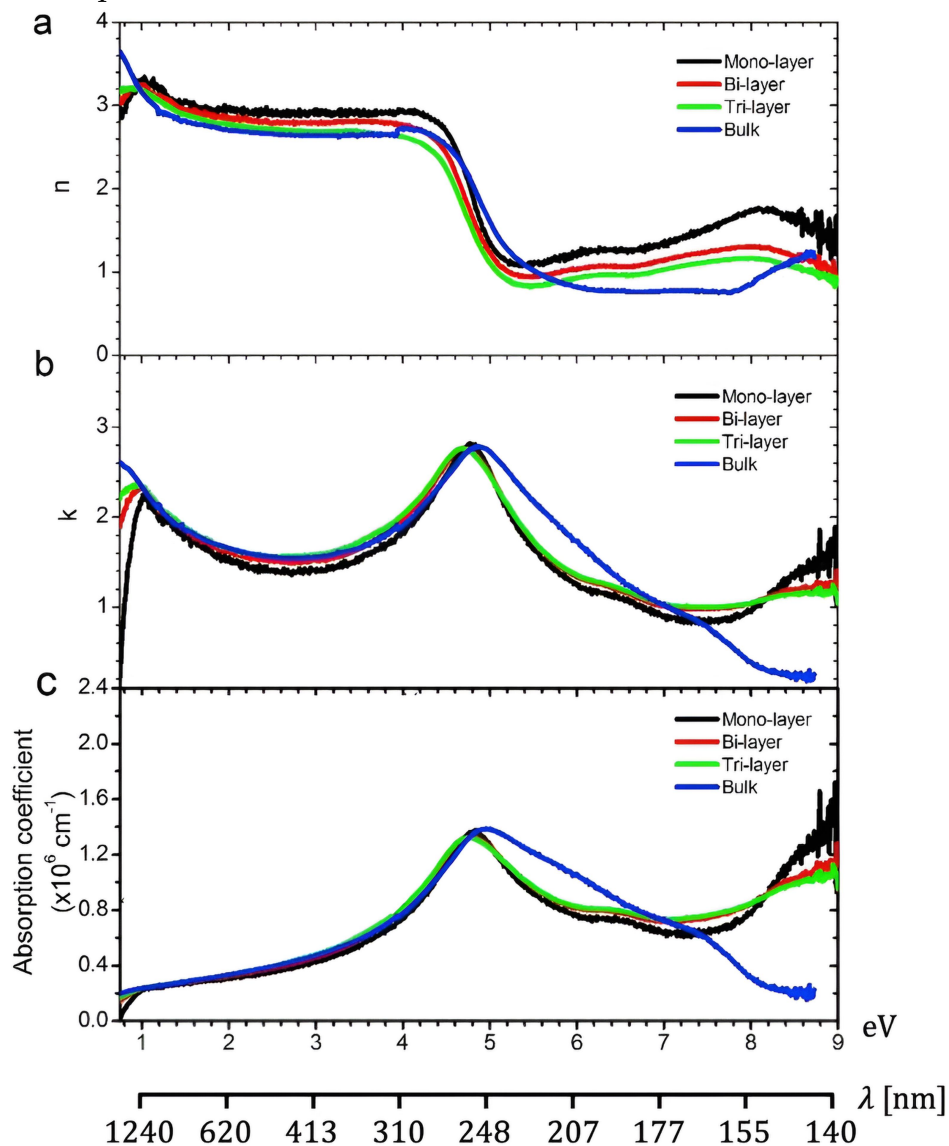


Figura 2.6: Valores de n , k y absorbancia para distintas energías y longitudes de onda, de monocapa (negro), bicapa (rojo), tricapa (verde) y *bulk* de grafeno sintetizado por CVD. [45]

Notamos que tanto n como k poseen un *peak* de energía al rededor de 1eV (1240nm), a esta energía, la absorbancia coincide con el famoso valor $\pi\alpha$, causado por la transición entre bandas de los fermiones de Dirac [14, 47]. A valores más bajos, n , k y la absorción disminuyen debido a los efectos del bloqueo de Pauli inducido por el dopaje de las transiciones entre bandas. Posterior a este *peak*, al aumentar la energía (y disminuir la longitud de onda) n y k decrecen, luego al rededor de los 4.8eV , n cae abruptamente y k aumenta. Esta asimetría es conocida

por ser causada por la resonancia de excitones de resonancia cerca de la singularidad del punto silla de montar del punto M en la zona de Brillouin [48]. Es relevante mencionar, que para energías mayores de $5eV$, n y k varía dependiendo del métodos de síntesis del grafeno, por lo que las propiedades ópticas suelen ser reportadas con energías bajo los $6eV$.

A partir de las mediciones de n y k , es posible calcular la transmitancia para una mono, bi y tricapa de grafeno (Figura 2.7), dando como resultado para mono, bi y tricapa de grafeno transmitancias de 97.5 %, 94.9 % y 92.4 % respectivamente. Las desviaciones de estos resultados con respecto de la teoría son principalmente causadas por residuos químicos propios del proceso de transferencia.

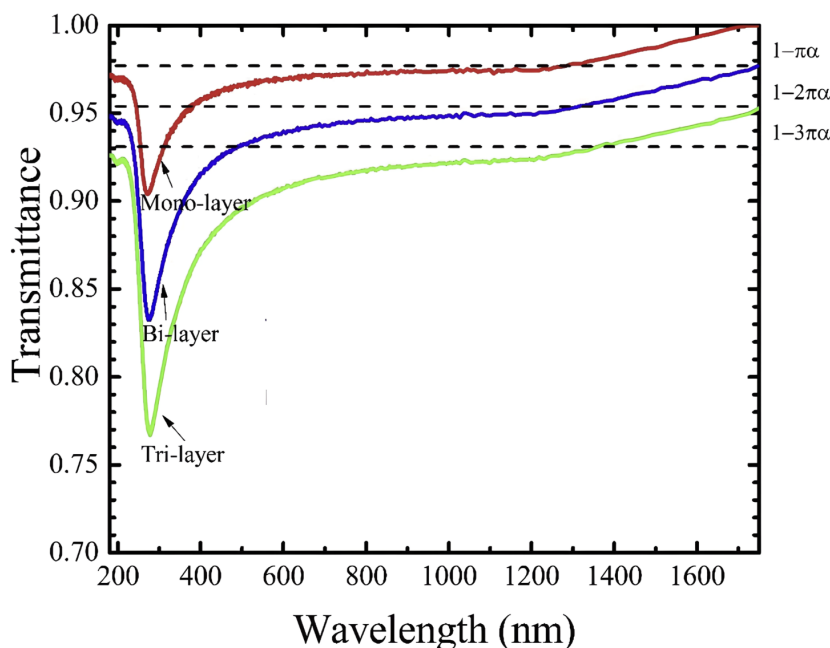


Figura 2.7: Transmitancia determinada para mono (rojo), bi (azul) y tricapa (verde) de grafeno sintetizada por CVD. [45]

Para realizar cálculos del espesor de películas delgadas con elipsometría, es fundamental tener una aproximación del valor del índice de refracción complejo para determinadas longitudes de onda. Uno de los trabajos más citados donde se obtiene el índice de refracción del grafeno sobre silicio es el trabajo de Weber, *et al.* [49]. En este trabajo, se obtuvo grafeno monocapa mediante exfoliación mecánica sobre una oblea de silicio con $98nm$ de SiO_2 en su superficie. Realizaron mediciones con elipsometría espectral en un rango de longitudes de onda entre 210 y $1000nm$. A partir de los resultados, se determinó que el grafeno monocapa estudiado posee un espesor de $0.34 \pm 0.004nm$. Adicionalmente, se obtuvo n y k del grafeno para el rango de longitud de onda estudiado, estos valores se ilustran en la Figura 2.8. Notamos que el coeficiente n presenta un *peak* en los $300nm$ ($4.1eV$), mientras que el coeficiente k posee un *peak* en torno los $270nm$ ($4.6eV$).

Resulta relevante estudiar trabajos donde se estudie el comportamiento de los ángulos elipsométricos en óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. En el trabajo de Pratisha Gangwar, *et al.* [50] se estudió sistemáticamente cómo varían las propiedades ópticas del óxido de grafeno (GO) y sus derivados reducidos

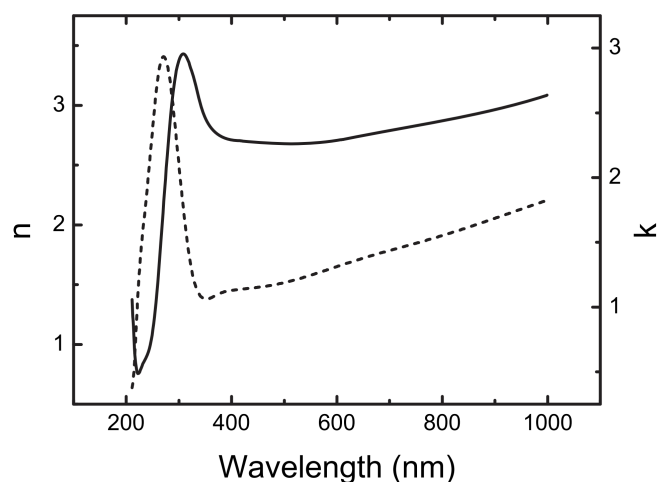


Figura 2.8: Constantes ópticas del grafeno, n (línea sólida) y k (línea punteada). [49]

químicamente (RGO-5 y RGO-10) para distintos grados de reducción, utilizando espectroscopía elipsométrica. Para sintetizar óxido de grafeno, se utilizó el método de *Hummers modificado* [51] partir de polvo de grafito, usando $NaNO_3$, H_2SO_4 concentrado y $KMnO_4$ como oxidantes, luego, el producto se lavó y secó para obtener GO. Para reducir el óxido de grafeno se utilizó hidracina monohidratada (agente reductor), usando dos concentraciones diferentes; 5ml para la muestra RGO-5, y 10ml para la muestra RGO-10. Estas muestras fueron transferidas en etanol, y luego depositadas en sustratos de silicio con SiO_2 en la superficie, mediante la técnica *drop casting*. Estas muestras fueron analizadas con elipsometría espectral a temperatura ambiente, utilizando un ángulo incidente de 50° , y un rango de longitudes de onda de 250 a 1650nm. Además de elipsometría, uno de los métodos usados para caracterizar las muestras fue espectroscopía Raman, implementada para analizar la estructura de las muestras. Los resultados obtenidos de espectroscopía Raman permitieron obtener la relación entre los peaks I_D y I_G para las tres muestras (Figura 2.9). Este gráfico se muestra que con la reducción del óxido de grafeno, hay un aumento de I_D/I_G , y en consecuencia, un incremento en defectos estructurales.

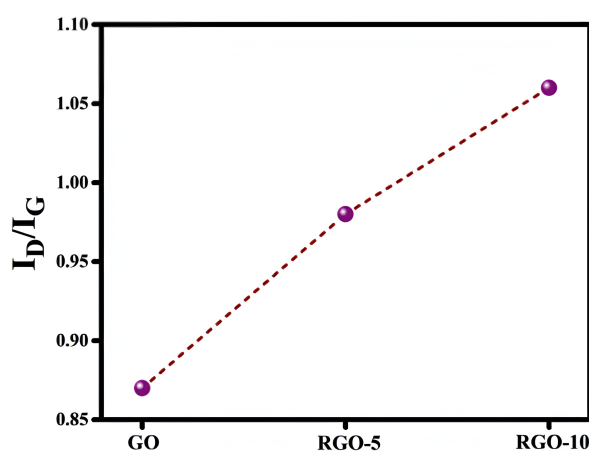


Figura 2.9: Razón entre *peaks* I_D/I_G para óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido con 5ml de y 10 ml de hidracina monohidratada. [50]

Con elipsometría espectral, se obtuvieron las curvas $\Psi(\lambda)$ y $\Delta(\lambda)$ para las tres muestras GO, RGO-5 y RGO-10 en el rango de los 250 – 1650nm (Figura 2.10). A partir de estas curvas se determinó $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$, donde se apreció un cambio causado los procesos de reducción.

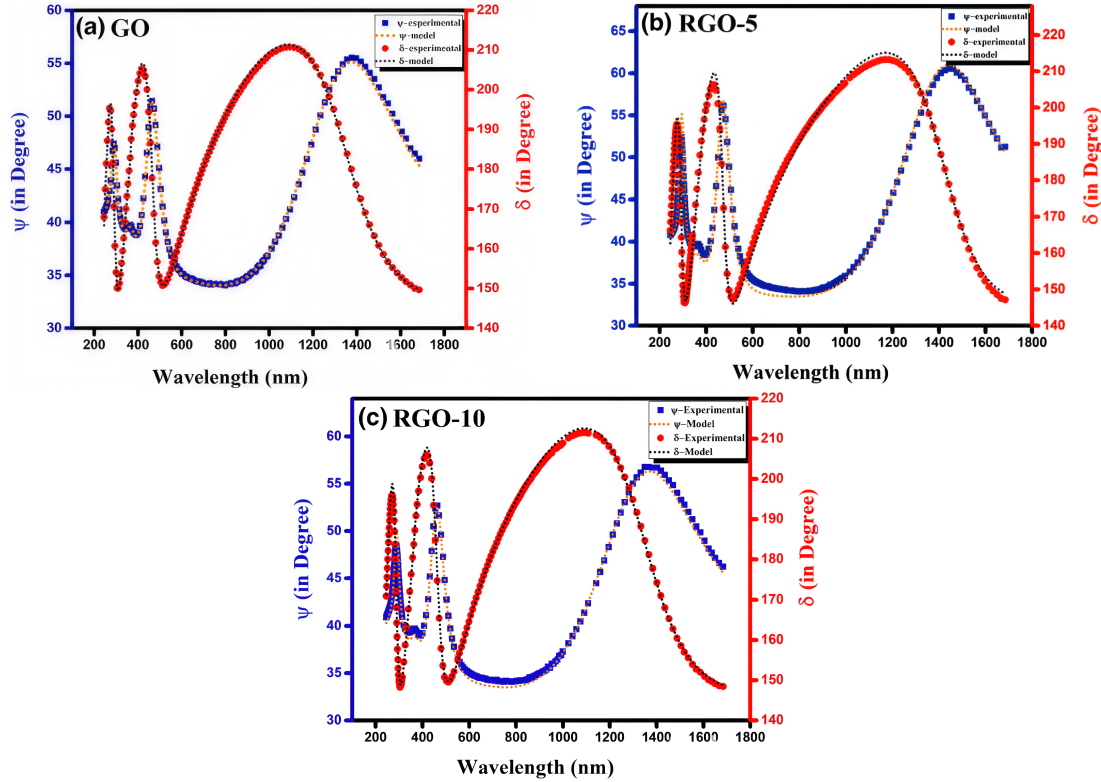


Figura 2.10: Gráficos de $\Psi(\lambda)$ (azul) y $\Delta(\lambda)$ (rojo) para muestras con distinto grado de reducción. [50]

Al extraer el índice de refracción $n(\lambda)$ y el coeficiente de extinción $k(\lambda)$ para GO, RGO-5 y RGO-10 se obtuvieron las curvas de la Figura 2.11. En el caso del óxido de grafeno (GO) sabemos que existe una gran cantidad de grupos funcionales unidos al plano basal, por lo que este tiende a absorber más luz incidente, y presentar un mayor valor de coeficiente de extinción k (entre 0.25 – 0.5). Al reducir el grafeno (RGO-5), se eliminan algunos de estos grupos funcionales, induciendo unos pocos defectos estructurales en el proceso. Esto causa que disminuya el coeficiente de extinción k (entre 0.02 – 0.16), dejando pasar más luz incidente sin ser absorbida. Una mayor reducción del óxido de grafeno (RGO-10) eliminará la mayoría de los grupos funcionales, pero creando muchos más defectos estructurales, llevando a una mayor absorción de luz y mayor valor de coeficiente k (entre 0.05 – 0.297). De estos resultados, concluimos que el menor coeficiente de extinción se da para la muestra RGO-5 (cuyo valor de razón I_D/I_G es de aproximadamente 0.97). Adicionalmente, podemos analizar el comportamiento del índice de refracción, donde apreciamos que los valores que toma son mayores para la muestra RGO-5 que para las demás muestras, esto implica que la velocidad de propagación de una onda electromagnética es menor en esta muestra que en las otras.

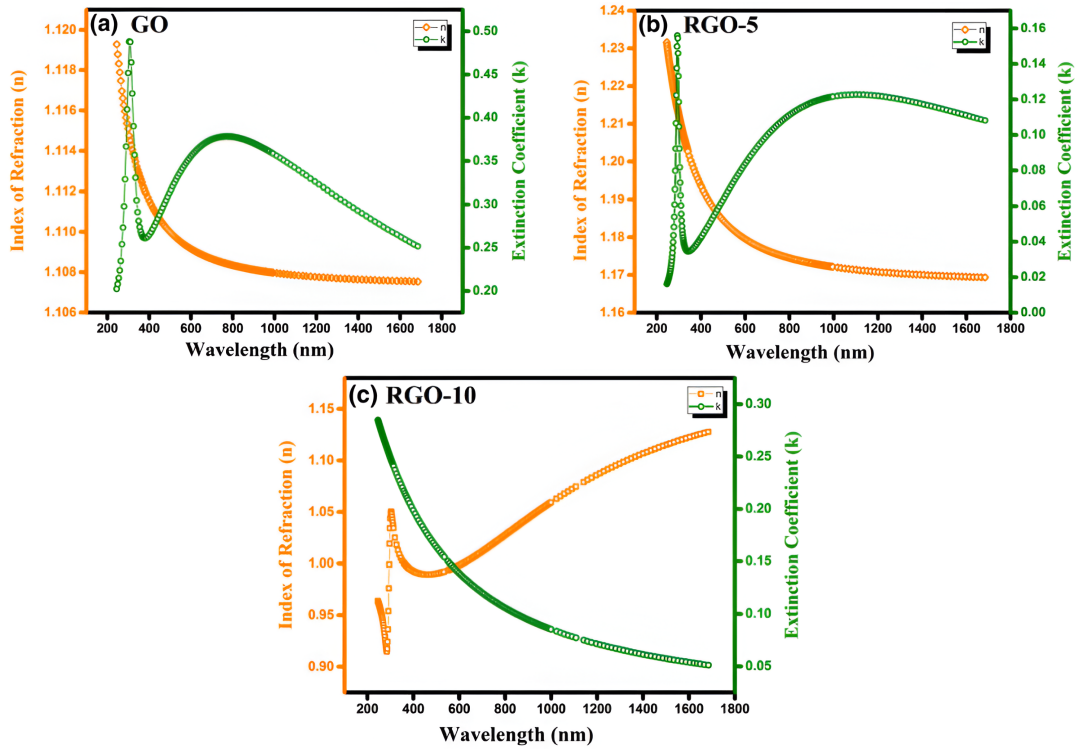


Figura 2.11: Gráficos de $n(\lambda)$ (naranja) y $k(\lambda)$ (verde) para muestras con distinto grado de reducción. [50]

De este trabajo podemos concluir que el aumento de la razón entre peaks I_D/I_G con la reducción sugiere que, aunque se eliminan grupos funcionales, se generan defectos en el plano basal. Esto coincide con el comportamiento óptico observado, puesto que la muestra RGO-5 presenta un equilibrio óptico para el coeficiente de extinción, puesto que posee la reducción necesaria para mejorar la conductividad óptica, pero sin introducir tantos defectos (vacantes o reordenamientos atómicos) como RGO-10.

De estos trabajos, se concluye que el grafeno sintetizado mediante CVD posee una alta y constante transmitancia para distinta cantidad de capas, lo que lo establece como un excelente candidato para su uso como electrodo transparentes, reemplazando a materiales como el ITO, cuya transmitancia no uniforme, corresponde a 85.4 % a los 550nm [52].

3. Relevancia del proyecto

A diferencia de los proyectos mencionados, en este trabajo se sintetizará grafeno de áreas grandes mediante deposición química en fase de vapor (CVD), relevante para la aplicación en celdas solares; y se transferirá con un método libre de polímero, permitiendo el estudio de capas pristinas no contaminadas.

3.1. Objetivo general

El objetivo general de esta investigación es determinar las propiedades ópticas y eléctricas de películas de grafeno sintetizado por CVD, con el fin de evaluar su potencial para ser aplicado en celdas solares de silicio de heterojuntura como película conductora transparente (TCF).

3.2. Objetivos específicos

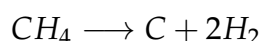
- Sintetizar grafeno mediante deposición química en fase de vapor de áreas en el orden de los centímetros.
- Determinar las propiedades ópticas del grafeno y su relación con el número de capas.
- Determinar las propiedades eléctricas del grafeno y su relación con sus propiedades estructurales.

4. Metodología

Para estudiar al grafeno y sus propiedades como película conductora transparente (TCF) en celdas de silicio de heterojuntura, se dividió la metodología en tres etapas: síntesis, transferencia y caracterización del grafeno. Se realizaron 8 procesos de síntesis, de los que se obtuvieron 8 muestras de grafeno sobre SiO_2 y 7 sobre vidrio con electrodos.

4.1. Síntesis de Grafeno

El método utilizado para la síntesis de grafeno fue el método de deposición química en fase de vapor (CVD; *chemical vapor deposition*). En este método de deposición, el vapor producto de una reacción química se deposita sobre un sustrato, formando una película delgada. En este trabajo, utilizamos metano como reactor principal, hidrógeno como gas de transporte y una lámina de cobre como sustrato, dando la reacción:



El carbono producto de esta reacción se deposita en la superficie del sustrato, formando capas de grafeno. Además, de forma intercalada se activan ciclos de plasma de hidrógeno para contrarrestar la formación de carbono amorfo en la muestra. El sustrato utilizado corresponde a una lámina de cobre, material usado por: su capacidad catalítica, que ayuda a la descomposición de los reactivos; la baja solubilidad del carbono sobre el cobre a altas temperaturas, permitiendo la formación del grafeno solo en la superficie del material; y la facilidad que garantiza en los procesos de transferencia del grafeno. La configuración para la síntesis consiste en una lámina de cobre enrollada introducida dentro de un tubo de cuarzo. Adicionalmente, se coloca una tapa de cobre con un agujero en un extremo del tubo, lo que aumenta la permanencia de los gases en la lámina de cobre, al mismo tiempo permite que el flujo de gases hacia la bomba de vacío. Esta configuración es dispuesta en el interior del horno CVD (Figura 4.1), dejando el lado del tubo con la tapa más cercano a la bomba de vacío turbo molecular.

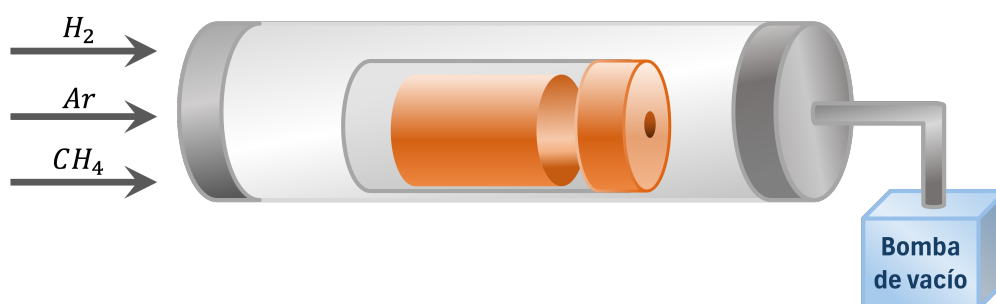


Figura 4.1: Disposición de tubo de cuarzo en horno para la síntesis de grafeno con la técnica CVD.

En el inicio del proceso de síntesis, se enciende la bomba turbo molecular hasta alcanzar una presión de aproximadamente $5 \cdot 10^{-4} hPa$, posterior a esto, el horno es calentado hasta los $970^{\circ}C$ con un flujo de $20 sccm$ de H_2 , y luego se mantiene la temperatura y el flujo por 2 horas. Después de este paso, se intercalan dos veces periodos de $10 sccm$ de H_2 y $20 sccm$ de CH_4 , con periodos de $10 sccm$ de plasma de H_2 . Al final de la síntesis, se apaga el horno para bajar la temperatura lentamente, mientras se mantiene un flujo de $10 sccm$ de H_2 . Una vez se ha enfriado el sustrato, ingresa de un flujo de aproximadamente $400 sccm$ de argón para ventear el horno. La lámina de cobre con el grafeno es retirada con cuidado del tubo de cuarzo, y posteriormente caracterizada mediante espectroscopía Raman, permitiendo determinar la presencia de grafeno en el cobre, y de posibles defectos de carbono.

4.2. Transferencia

Después de analizar con espectroscopía Raman la lámina de grafeno resultante de una síntesis, el grafeno sintetizado es transferido a un sustrato de interés, como SiO_2 o vidrio. Para transferir la película, se emplea un método de solución húmeda libre de polímero, método que asegura la pureza del nanomaterial. La lámina de cobre con grafeno de $8 \times 18 cm^2$ resultante de la síntesis, se recorta en cuadrados de $3 \times 3 cm^2$ aproximadamente, un cuadrado se deja flotar con la cara con grafeno hacia arriba en una solución de $2 ml$ de HNO_3 a 70% diluida en $100 ml$ de agua durante 5 minutos, con el fin de eliminar los posibles residuos de carbono del lado opuesto. Posterior a esto, se procede a eliminar el cobre con una solución de $25 g$ de nitrato férrico en $50 ml$ de agua desionizada, hasta que el cobre se haya disuelto completamente. Para eliminar residuos de nitrato férrico, se transfiere el grafeno a una solución de ácido clorhídrico al 2% ($4 ml$ de HCl en $30 ml$ de agua desionizada). Finalmente, el grafeno se deja flotar en agua desionizada, para luego realizar *fishing* (un estampado) sobre un sustrato de vidrio con electrodos, luego la parte sobrante se estampa sobre SiO_2 . Este proceso descrito se ilustra en la Figura 4.2.

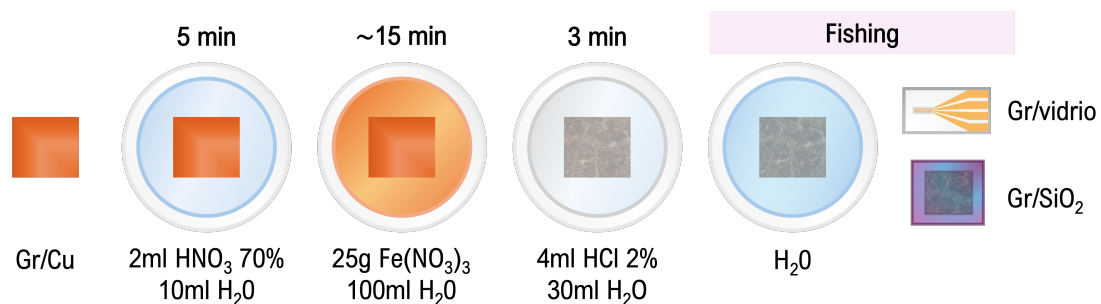


Figura 4.2: Proceso de transferencia de grafeno desde lámina de cobre a vidrio con electrodos o SiO_2 , con el método de solución libre de polímeros.

4.3. Caracterización

El grafeno sintetizado sobre cobre es caracterizado mediante espectroscopía Raman, con el fin de confirmar la presencia y la calidad del grafeno. En el último paso de la transferencia, una parte del grafeno es estampada sobre vidrio con electrodos para determinar su resistencia de hoja con el método de los cuatro contactos, y la otra parte es transferida sobre obleas de silicio con 285nm de SiO_2 en su superficie, para ser caracterizado mediante espectroscopía Raman, SEM y EDS y elipsometría espectral. Este proceso dio como resultado 7 muestras sobre vidrio con electrodos y 8 muestras de grafeno sobre SiO_2 , puesto que en un proceso de transferencia se transfirió la película completa de grafeno sobre SiO_2 para ser caracterizada mediante Van der Pauw. Además, se realizaron mediciones de transmitancia del grafeno sobre vidrio para una muestra.

4.3.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman corresponde a una técnica de análisis no invasiva que consiste en iluminar una muestra con un láser, como se describe en la Figura 4.3a, con el fin de determinar los modos vibracionales de las moléculas de la muestra, mediante el análisis de la dispersión de la luz en la superficie. Como se ilustra en la Figura 4.3b, los fotones incidentes interactúan con las moléculas de la muestra, cambiando su energía dado el fenómeno Dispersión inelástica o Dispersión Raman, esto tiene como consecuencia un cambio del número de onda, o *Raman shift* (corrimiento Raman), relacionado a las frecuencias vibratorias moleculares. Estos fotones de distinta frecuencia son identificados con un detector. El espectro Raman representa gráficamente la “huella vibracional” de las moléculas, donde cada *peak* corresponde a una frecuencia distinta absorbida por la muestra, que puede ser comparada con la literatura.

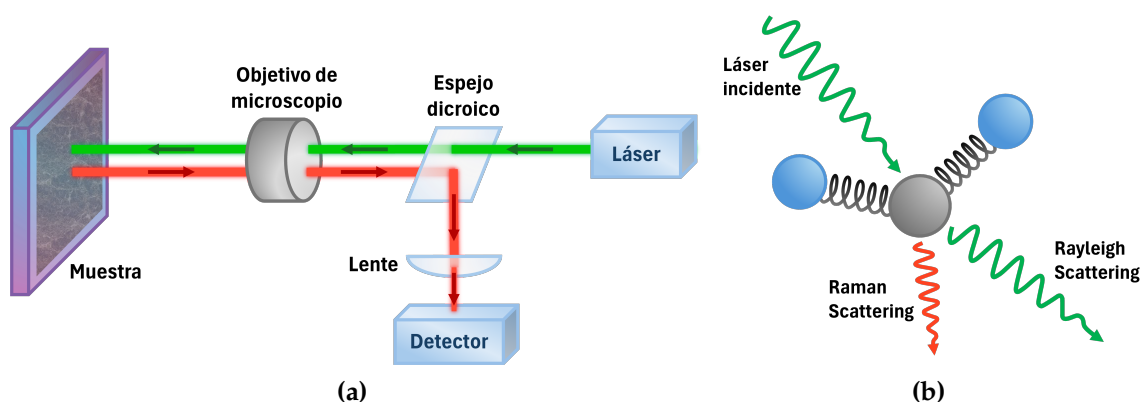


Figura 4.3: Funcionamiento de espectroscopía Raman. (a) componentes principales. (b) principio físico de funcionamiento.

Se utilizó un espectrómetro *Renishaw inVia*, equipado con un microscopio óptico *Leica DM 2500M* y un láser de longitud de onda de 532nm . Se midió un rango de *Raman Shift* de 1000 a 3200cm^{-1} , con una potencia 5% , usando una amplificación de $\times 50$. Se espera que al realizar espectroscopía Raman de grafeno sobre una lámina de

cobre se obtenga una curva con *peaks* similares a los del gráfico de la Figura 4.4, del que es posible identificar 3 *peaks* importantes. El *peak* D cercano a los 1300cm^{-1} , está asociado a la presencia de impurezas o defectos de la película de grafeno (vacancias, bordes de grano, desorden de ángulo o largo de enlace); el *peak* G en alrededor de 1600cm^{-1} , está relacionado con las vibraciones en el plano de los átomos de carbono de enlace sp^2 ($\text{C}=\text{C}$); y el *peak* 2D en 2700cm^{-1} , se vincula con las vibraciones en el eje perpendicular al plano del grafeno, o sea al apilamiento de las capas de material. La forma curvada de este espectro, se debe a la fluorescencia del cobre sobre el que se encuentra el grafeno.

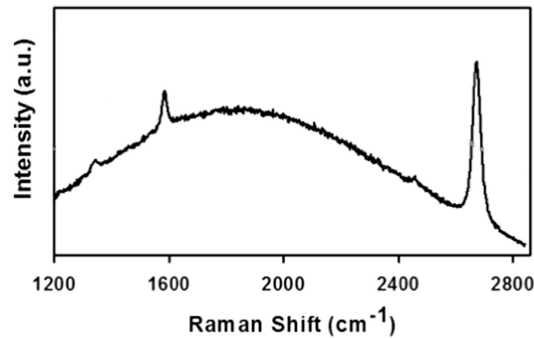


Figura 4.4: Espectro Raman de grafeno sobre cobre. [53]

El análisis Raman de grafeno sobre SiO_2 , resulta más sencillo, puesto que los gráficos ya no cuentan con la curva relacionada a la fluorescencia del cobre, y de esta forma, obtenemos gráficos como el ilustrado en la Figura 4.5. A partir de la altura estimada de estos *peaks*, es posible realizar una aproximación de la cantidad de capas de grafeno de la muestra, usando la razón entre la altura de los *peak* 2D y G [54]. Consideramos que si $2D/G \geq 2$, la muestra es monocapa; si $2D/G$ está entre 1 y 2, la muestra es una monocapa con islas bicapa, si $2D/G = 1$, la muestra es bicapa, y si $2D/G < 1$ la muestra es bicapa con islas tricapa.

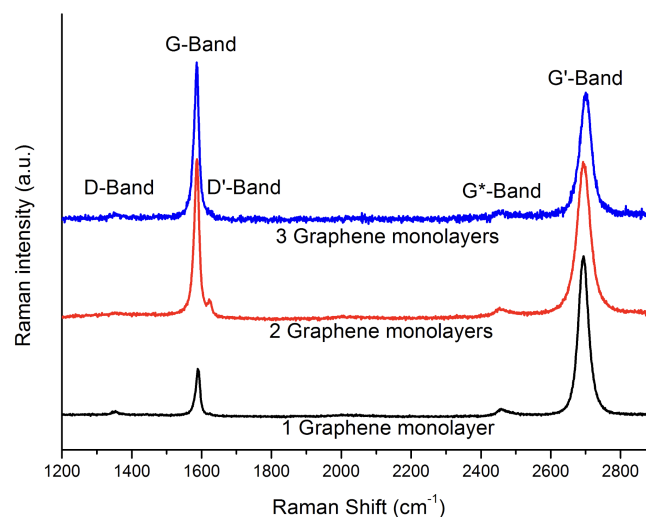


Figura 4.5: Relación del tamaño de los *peaks* característicos del grafeno sobre silicio para 3 (azul), 2 (rojo) y 1 (negro) capas. [55]

4.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Para caracterizar morfológicamente las muestras de grafeno sobre SiO_2 , se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) con un Microscopio ZEISS EVO 10. Esta técnica utiliza un haz de electrones que es acelerado por un potencial eléctrico, y enfocado mediante lentes electromagnéticas sobre la superficie de la muestra, barriendo la superficie. La interacción entre el electrón y los átomos del material generan distintas señales provocadas por distintos electrones: los electrones secundarios, que son emitidos desde la superficie de la muestra y proporciona información sobre la topología; los electrones retrodispersados, que producen una señal dependiendo de los elementos presentes en la muestra, por lo que proporcionan información sobre la composición.

Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X

Para determinar la composición elemental de las muestras se empleó espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, *Dispersive X-ray Spectroscopy*), la que se encuentra incorporada al sistema SEM. Esta técnica se basa en el análisis de la emisión de rayos X característicos posterior a la ionización de capas electrónicas internas de los átomos al interactuar con un haz de electrones incidente. A partir de la energía del fotón emitido se identifica los elementos presentes en la muestra. De estas mediciones se obtiene información cualitativa y semicuantitativa de la composición elemental en regiones localizadas, permitiendo detectar la presencia de posibles residuos (con concentraciones mayores a 20ppm) causados por el proceso de transferencia.

4.3.3. Resistencia de hoja

Cuatro contactos

Para determinar la resistencia de hoja del grafeno sobre vidrio, se realizaron mediciones de las muestras con el método de cuatro puntas. Para esto, el grafeno fue transferido al sustrato de vidrio ilustrado en la Figura 4.6, este posee cuatro electrodos de microbanda direccionables de forma independiente, cada microbanda de oro es de $3mm$ de largo y $0.02mm$ de grosor, y se encuentran separadas por $0.02mm$.



Figura 4.6: Ilustración de sustrato con electrodos de microbanda independientes.

Como se ilustra en la Figura 4.7, los contactos externos del sustrato se conectan a un picoamperímetro y los contactos internos a un voltímetro, y así se determina el valor de la resistencia a partir de los valores de la corriente y el voltaje, y mediante la ecuación 1.1, se determina la resistencia de hoja de la muestra.

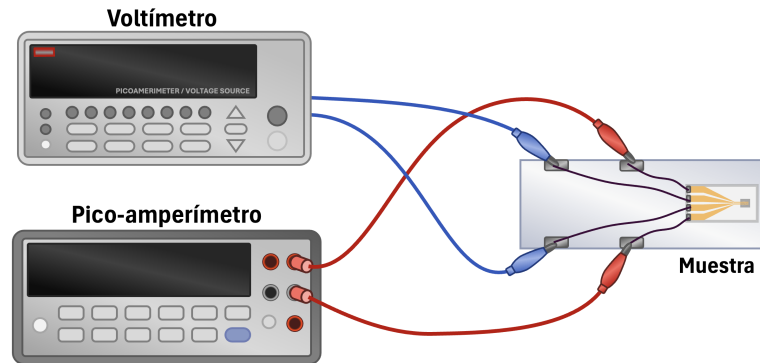


Figura 4.7: Montaje experimental para el método de los cuatro contactos: Grafeno sobre sustrato se conecta a picoamperímetro y voltímetro.

Van der Pauw

Para determinar la resistencia de hoja sobre SiO_2 se empleó el método Van der Pauw. Sobre grafeno, se evaporaron 4 contactos de $100nm$ de espesor de oro mediante *sputtering* (técnica de pulverización catódica). Los bordes de los contactos se limpiaron con acetona (para asegurar que la corriente no se transmita a través del sustrato, sino por la superficie del grafeno). Sobre estos contactos, se soldó con Indio cuatro cables, conectados a un conmutador, y como se ilustra en en la Figura 4.8, se conecta a un picoamperímetro y a un voltímetro. El picoamperímetro, tiene la función de establecer una diferencia de potencial, y simultáneamente medir la corriente, mientras el voltímetro registra la diferencia de potencial entre el otro par de contactos. El conmutador permite modificar las conexiones para alternar los lados por donde fluye corriente y se mide voltaje, estas configuraciones están descritas en la Figura 1.4.

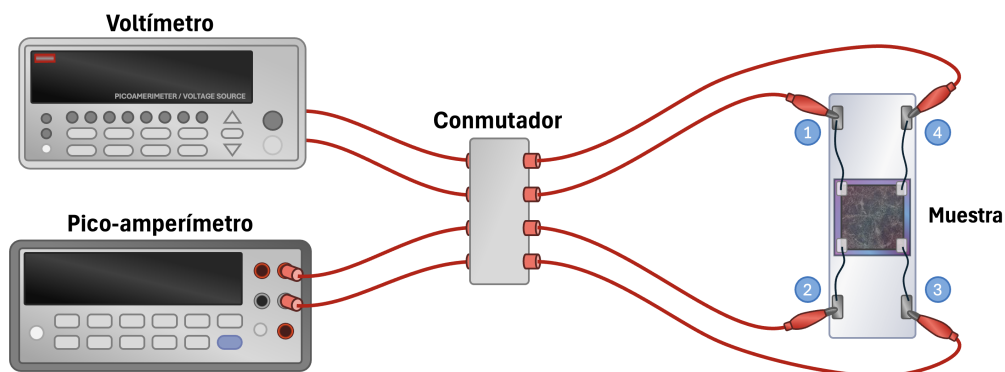


Figura 4.8: Montaje experimental para Van der Pauw: Muestra con contactos de oro en las esquinas enumeradas, con cables que van de la muestra a un conmutador, conectado a un picoamperímetro y un voltímetro.

4.3.4. Elipsometría

La elipsometría espectral corresponde a una técnica óptica no destructiva, que mide el cambio de polarización de un haz de luz al reflejarse en la superficie de una muestra, entregando información sobre las propiedades ópticas de un material, permitiendo además, obtener información sobre el espesor de una muestra [56]. Para estudiar el cambio de los ángulos elipsométricos causado por el grafeno se implementaron dos técnicas elipsométricas: espectral y puntual. La primera técnica permite estudiar las propiedades ópticas de un material desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Para esto, se empleó el elipsómetro *Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer* (Modelo HO-SE-01XY), utilizando un ángulo de incidencia de 55° , barriendo longitudes de onda desde los 400 a los 800nm . Este equipo, entrega el valor de $\tan(\Psi)$ y $\cos(\Delta)$ para las distintas longitudes de onda. Se realizaron mediciones al sustrato de SiO_2 y a las distintas muestras de grafeno sobre SiO_2 .

Para la caracterización mediante elipsometría puntual se utilizó el montaje experimental ilustrado en la Figura 4.9, este consiste en láser que emite radiación de longitud de onda 635nm , esta incide en un polarizador lineal, una lente (empleada para enfocar) y posteriormente la muestra con un ángulo incidente de 63.4° , el haz rebota hacia un polarizador (que cumple función de analizador rotatorio), a otra lente y finalmente llega al fotodetector.

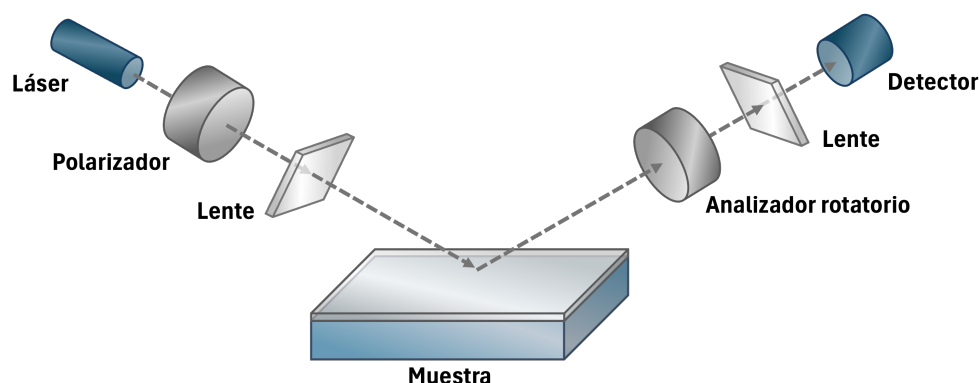


Figura 4.9: Componentes principales de elipsómetro puntual.

Así, se obtuvo el valor de Ψ y Δ de las distintas muestras para una longitud de onda de 635nm , estos valores fueron ingresados a un código de *Mathematica* [57] con el fin de estimar el valor del espesor de las distintas muestras. Se consideraron los valores de índice de refracción reportados en la literatura [49, 58] indicados en la Tabla 4.1 para el código de *Mathematica*.

Tabla 4.1: Valores de índice de refracción para el ambiente (aire), muestra (grafeno [49]) y sustrato (Dióxido de silicio[58]), para longitud de onda de 635nm .

	n	k
Ambiente (aire)	1	0
Muestra (grafeno)	1.2227	2.6793
Sustrato (SiO_2)	1.4569	0

A partir de los valores de $\Psi(\lambda)$ y $\Delta(\lambda)$ obtenidos de la técnica de elipsometría puntual, y el espesor promedio determinado, se realiza el cálculo del índice de refracción y el coeficiente de extinción para distintas longitudes de onda, esto desde la ecuación fundamental de la elipsometría (ecuación 1.16). Para esto en Mathematica [57] se realiza un ajustes de mínimos cuadrados de la ecuación 1.16 hasta conseguir un valor de n y k para el grafeno que coincida con los valores de $\Psi(\lambda)$ y $\Delta(\lambda)$ obtenidos experimentalmente.

4.3.5. Transmitancia

Para determinar la cantidad de luz que atraviesa una muestra de grafeno en función de la longitud de onda, se empleó espectrofotometría UV-vis. Esta técnica es utilizada para caracterizar la interacción entre la radiación incidente y un material, para esto, se mide la intensidad de un haz monocromático antes (I_0) y después de interactuar con la muestra ($I_{muestra}$), así, la transmitancia espectral se define como:

$$T(\lambda) = \frac{I_{muestra}(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (4.1)$$

Se utilizó un espectrofotómetro *OLIS UPCYCLED 14F UV/VIS/NIR*, este consiste en una lámpara que emite radiación en el rango ultravioleta y visible (entre 300 y 800nm). La luz generada es dirigida hacia una red de difracción, que separa la radiación según su longitud de onda. Posteriormente, el haz monocromático incide sobre un semiespejo que divide la señal en dos. Una de ellas atraviesa únicamente el medio de referencia y alcanza el detector de control, mientras que la otra interactúa y atraviesa la muestra, llegando finalmente al detector de la muestra. Como el espectrofotómetro entrega mediciones de la transmitancia antes y después de atravesar una muestra, podemos determinar inicialmente la transmitancia del sustrato utilizado mediante la ecuación:

$$T_{sustrato}(\lambda) = \frac{I_{sustrato}(\lambda)}{I_{aire}(\lambda)}. \quad (4.2)$$

A partir de este valor, es posible determinar la transmitancia de la película sobre el sustrato, quitando el aporte de este último. Para esto, se divide a la transmitancia del conjunto muestra sustrato por la transmitancia del sustrato:

$$T_{pelicula}(\lambda) = \frac{I_{pelicula/sustrato}(\lambda)}{I_{aire}(\lambda)} \cdot \frac{1}{T_{sustrato}(\lambda)}, \quad (4.3)$$

de este modo, estamos considerando a la intensidad que pasa por el sustrato como la intensidad de referencia:

$$T_{pelicula}(\lambda) = \frac{I_{pelicula/sustrato}(\lambda)}{I_{sustrato}(\lambda)} \quad (4.4)$$

5. Resultados y análisis

5.1. Síntesis y transferencia

En la Figura 5.1 se presentan los Raman representativos de distintas muestras de grafeno crecido sobre cobre con el método CVD. En este gráfico se logran apreciar los *peaks* característicos G, 2D y D.

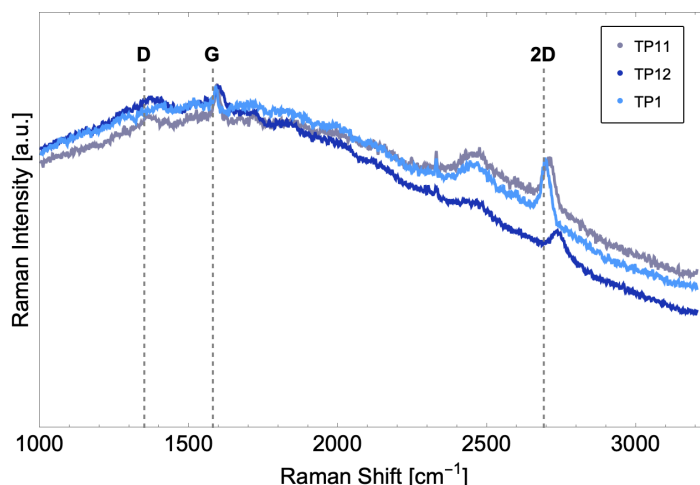


Figura 5.1: Espectro Raman de distintas muestras de grafeno sobre sustrato de cobre.

La Figura 5.2 muestra un chip de grafeno flotando en nitrato férrico, tal como se aprecia, se logró sintetizar grafeno de manera exitosa, dando como resultado muestras de tamaño considerable, que alcanzan lados de 2.5 a 3cm. Una parte del grafeno de un mismo chip de cobre es transferido sobre vidrio con electrodos (Figura 4.6), mientras que otra es transferida sobre SiO_2 . Cada muestra corresponde a distintos procesos de síntesis.

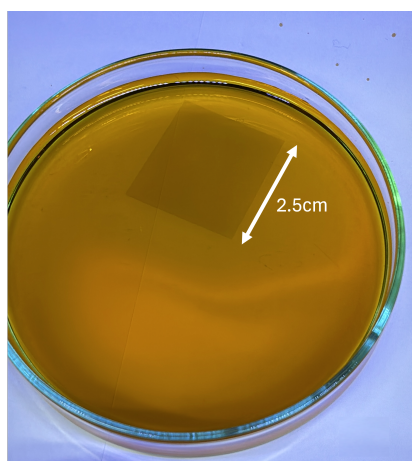


Figura 5.2: Película de grafeno en solución de nitrato férrico durante el proceso de transferencia.

5.2. Propiedades estructurales de grafeno

A partir de la caracterización mediante SEM notamos que en este trabajo se logró transferir grafeno sobre SiO_2 cubriendo gran parte de la superficie. Se obtuvieron muestras con una importante cantidad de grietas (zonas más claras), como son TP1, TP8 y PM3 (Figuras 5.3a, 5.5a y 5.10a). Por otro lado, se obtuvieron muestras con superficies bastante uniformes, como son TP7, TP11, TP12 y TP5 (Figuras 5.4a, 5.6a, 5.7a y 5.9a). Adicionalmente, fueron realizadas mediciones con EDS del sustrato (SiO_2) y en las muestras de grafeno sobre este sustrato. Al graficar la curva del sustrato con las curvas de las muestras logramos identificar la presencia de carbono y la ausencia de residuos para todas las muestras.

A partir de las mediciones del espectro Raman de las muestras de grafeno sobre SiO_2 , es posible determinar una razón entre la intensidad de los *peaks* 2D y G, y así obtener una aproximación del número de capas, además, con el *peak* D se puede evaluar la presencia de defectos en la película. En la muestra TP1 (Figura 5.3c), la razón entre la intensidad de los *peaks* 2D y G es de aproximadamente 1.8 y 2.5, por lo que esta muestra corresponde a monocapa de grafeno con islas bicapa, además, el *peak* D de esta muestra indica una baja presencia de defectos. Del espectro Raman de la muestra TP7 (Figura 5.4c), la razón las intensidades es de aproximadamente 1, 1.3 y 1.7, por lo que esta muestra corresponde a una bicapa de grafeno en las zonas estudiadas, además, del *peak* D indica una presencia de defectos mayor que la muestra anterior. TP8 (Figura 5.5c) presenta razón entre las intensidades que varía entre 1.1, 1.5 y 2.5, por lo que esta muestra corresponde a una monocapa de grafeno con zonas bicapa, y su *peak* D indica una presencia de defectos que cambia en distintas partes de la muestra. Se determinó de la muestra TP11 (Figura 5.6c), que la razón entre los *peaks* es de aproximadamente 0.74 y 1, por lo que esta muestra corresponde a una bicapa de grafeno con islas tricapa, además, es importante mencionar que la forma de este espectro Raman se asimila a la del óxido de grafeno reducido. Por otro lado, TP12 indica de su espectro Raman (Figura 5.7c), una razón entre la intensidad de aproximadamente 1.6, 2.1 y 2.3, correspondiendo a una monocapa de grafeno con islas bicapa, esta muestra presenta defectos, aunque una cantidad mucho menor que la muestra anterior. La muestra TP13, Figura 5.8c, presenta una razón entre los *peaks* de aproximadamente 1.1, 1.4 y 1.9, rango correspondiente a una bicapa de grafeno, al igual que la muestra TP8, el *peak* D indica una presencia de defectos que varía considerablemente en distintas partes de la muestra. El grafeno TP5 (Figura 5.9c), posee una razón de aproximadamente 0.43, 0.52 y 0.62, por lo que esta muestra es una tricapa de grafeno, esta muestra además, posee una forma similar a la de la muestra TP11, por lo que al igual que esta muestra, su espectro Raman se asemeja al del óxido de grafeno reducido. Finalmente, a partir del espectro Raman de la muestra PM3 (Figura 5.10c), es posible determinar una razón entre 2D y G de aproximadamente 0.55, 1 y 2.4, por lo que esta muestra corresponde a una monocapa de grafeno con zonas bicapa y tricapa, esta muestra también posee un *peak* D que indica una baja presencia de defectos, comparable a la muestra TP1.

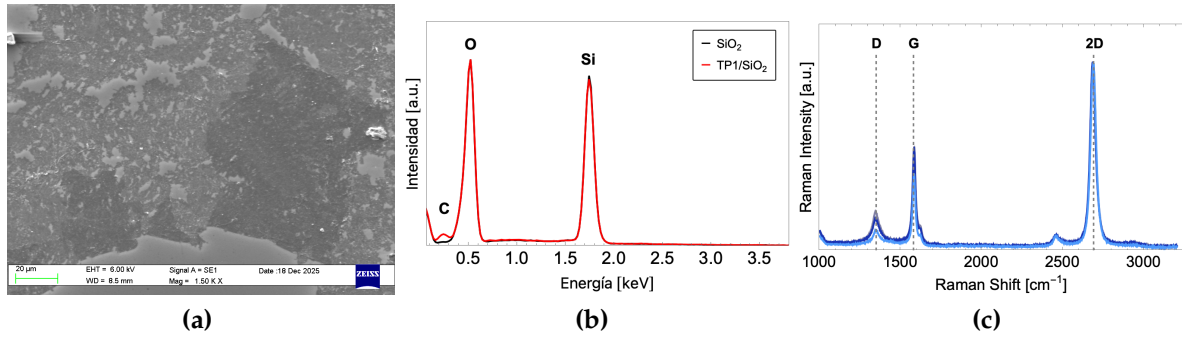


Figura 5.3: (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP1/SiO₂.

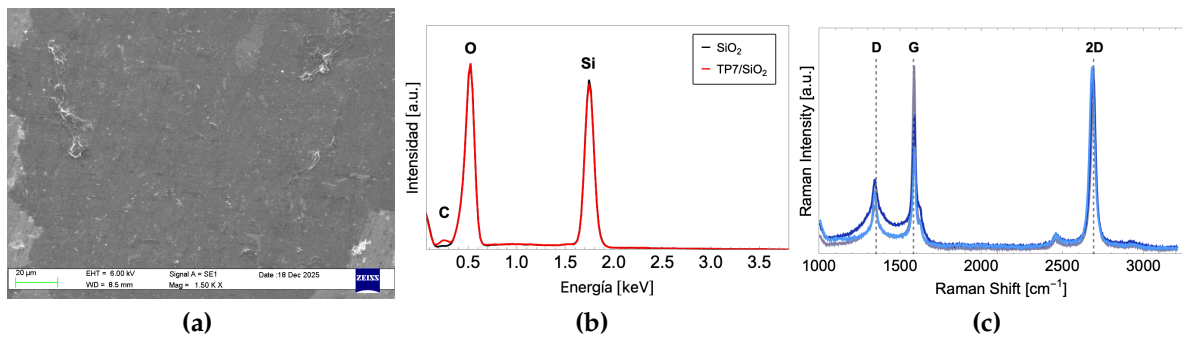


Figura 5.4: (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP7/SiO₂.

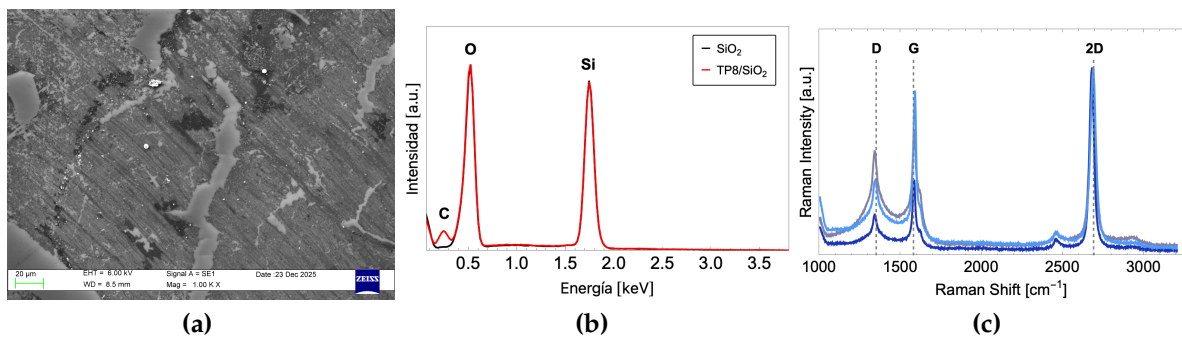


Figura 5.5: (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP8/SiO₂.

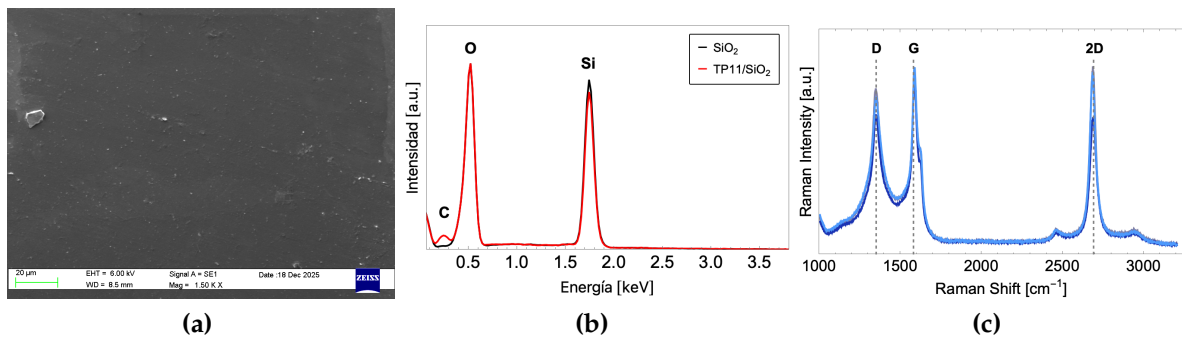


Figura 5.6: (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra TP11/SiO₂.

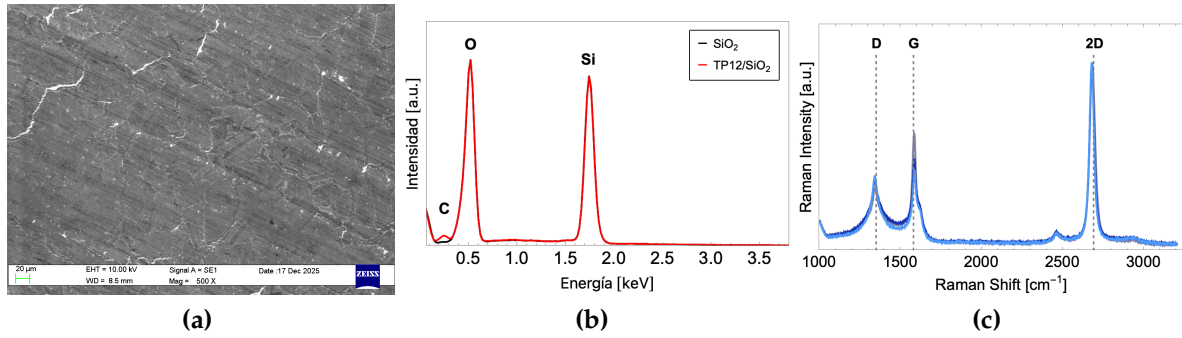


Figura 5.7: (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra $TP12/SiO_2$.

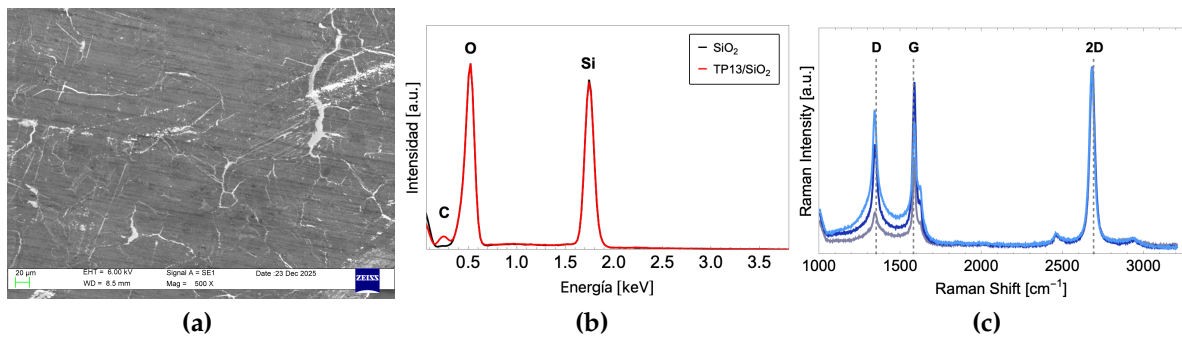


Figura 5.8: (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra $TP13/SiO_2$.

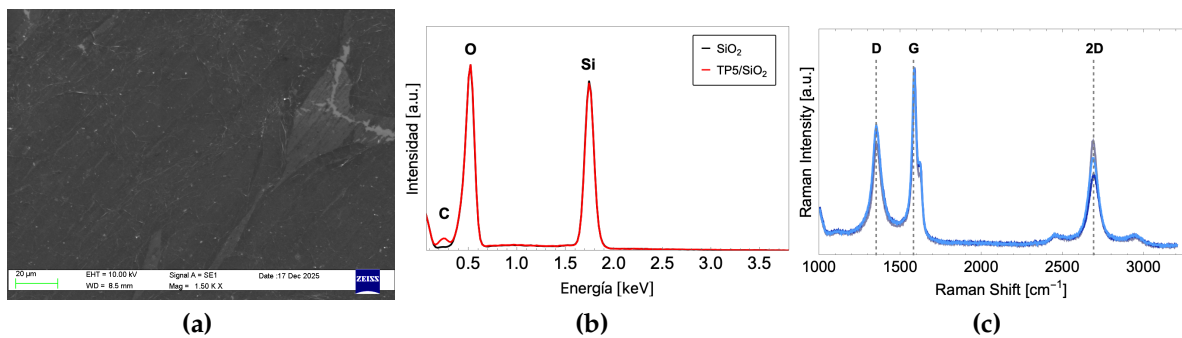


Figura 5.9: (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra $TP5/SiO_2$.

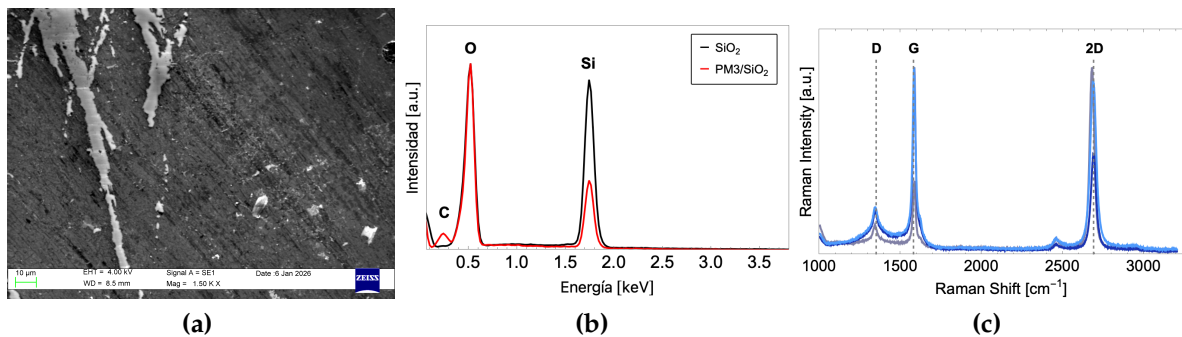


Figura 5.10: (a) Imagen SEM, (b) espectro EDS, y (c) espectro Raman de muestra $PM3/SiO_2$.

5.3. Propiedades eléctricas de grafeno

Con la parte del grafeno transferido a vidrio con electrodos, se realizaron mediciones de resistencia de hoja sobre vidrio con el método de cuatro contactos, dando como resultado las curvas IV ilustradas en la Figura 5.11.

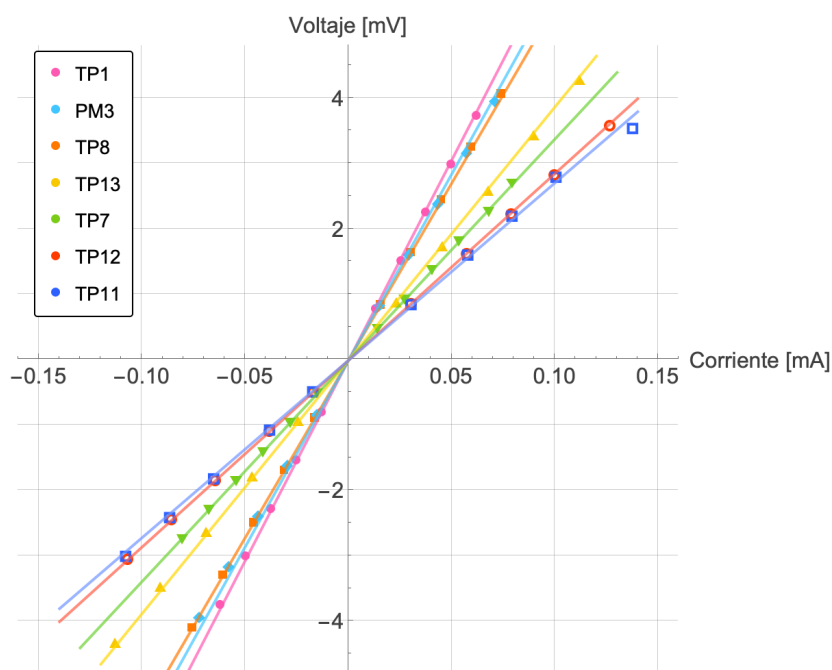


Figura 5.11: Curva IV de muestras de grafeno sobre vidrio, estas són TP1 (rosa), PM3 (celeste), TP8 (naranja), TP13 (amarilla), TP7 (verde), TP12 (rojo) y TP11 (azul).

A partir de estas curvas y la ecuación 1.1, se determinaron las resistencias de hoja de las muestras de grafeno sobre vidrio, ordenadas en la Figura 5.1, de esta podemos observar que las resistencias toman valores entre los $4180 - 9024 \Omega/sq$.

Tabla 5.1: Valores de resistencia de hoja de muestras de grafeno.

Muestra	$R_{sh} [\Omega/sq]$
TP1/vidrio	9024
TP7/vidrio	5103
TP8/vidrio	8133
TP11/vidrio	4180
TP12/vidrio	4265
TP13/vidrio	5729
PM3/vidrio	8239

Adicionalmente, a la muestra TP5 se le realizaron mediciones de resistencia con el método Van der Pauw, dando como resultado una resistencia de hoja sobre SiO_2 de $115 \Omega/sq$, valor dentro de lo esperado.

5.4. Propiedades ópticas

Con elipsometría espectral se obtuvo la curva $\tan(\Psi)$ y $\cos(\Delta)$ en función de la longitud de onda, para las muestras de grafeno sobre SiO_2 (ver anexos). A partir de estas curvas, se obtuvieron las curvas $\Psi(\lambda)$ y $\Delta(\lambda)$, estas se comparan con las curvas del sustrato de SiO_2 . Notamos que la presencia de grafeno modifica los ángulos elipsométricos. En el gráfico de Ψ versus longitud de onda, notamos que el máximo (cercano a los $450nm$) aumenta ligeramente su intensidad y se desplaza a una mayor longitud de onda. Además, a longitudes de onda mayores, notamos que el efecto del grafeno es menos dominante. Este cambio es mayor en las muestras TP5 y PM3, y es menor en las muestras TP1 y TP8. En el gráfico de Δ versus longitud de onda, hay un cambio importante en la región UV-visible, vemos variaciones en la forma de la curva, causando un aumento del máximo en torno los $480nm$, este disminuye considerablemente su altura, además a los $400nm$ aumenta ligeramente el valor de Δ . Este cambio es más significativo en las muestras TP11 y TP5, y es menos significativo en las muestras TP8 y PM3. Además, se observa que los valores de Δ , que fueron obtenidos a partir de $\cos(\Delta)$, satura después de longitudes de más de $650nm$, esto se atribuye a la ambigüedad introducida por la función inversa arccos utilizada, ya que esta restringe el valor de Δ al intervalo $[0, \pi]$, por lo que cuando la fase óptica real del sistema excede dicho rango, se produce un plegamiento de fase (*phase wrapping*), acentuado por el comportamiento interferencial del sustrato, por lo tanto, estudiaremos el índice de refracción de las muestras en el rango de los $400 - 600nm$.

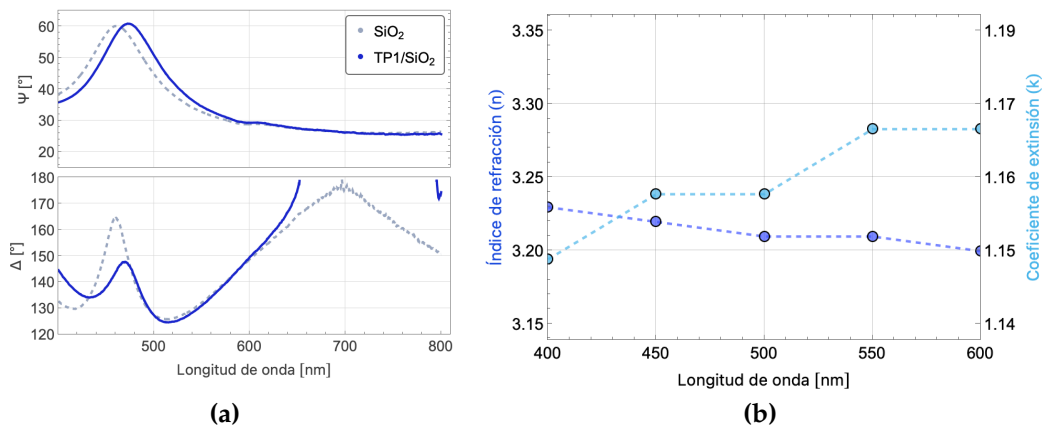
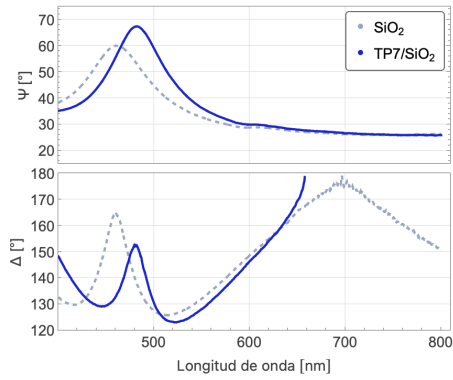
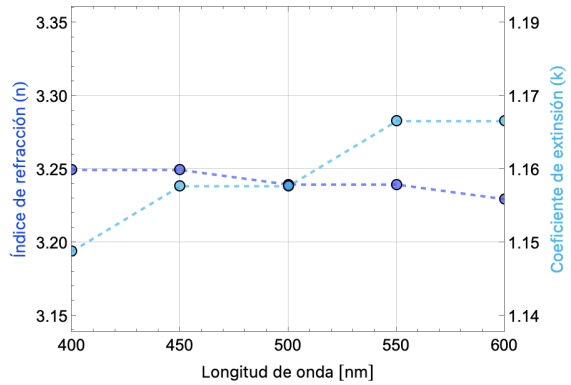


Figura 5.12: Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP1/ SiO_2 .

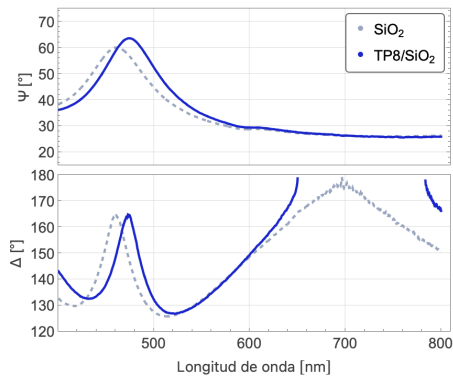


(a)

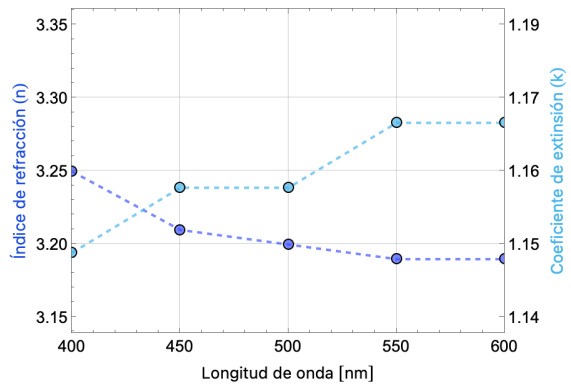


(b)

Figura 5.13: Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra $TP7/SiO_2$.

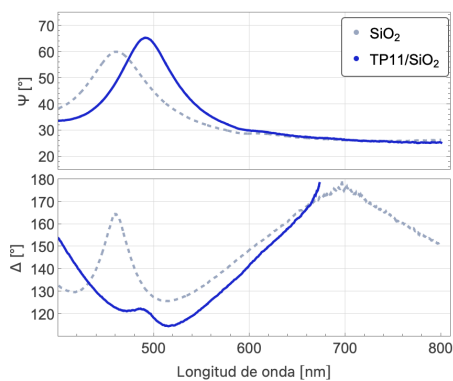


(a)

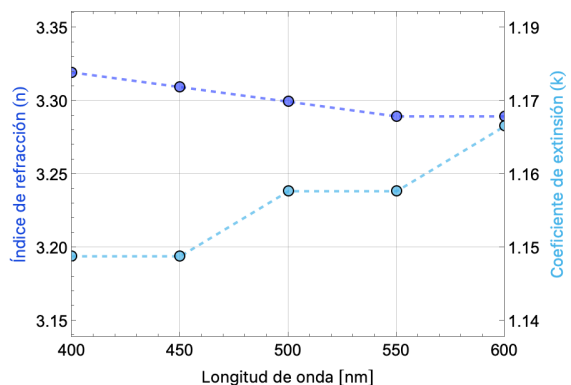


(b)

Figura 5.14: Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra $TP8/SiO_2$.



(a)



(b)

Figura 5.15: Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra $TP11/SiO_2$.

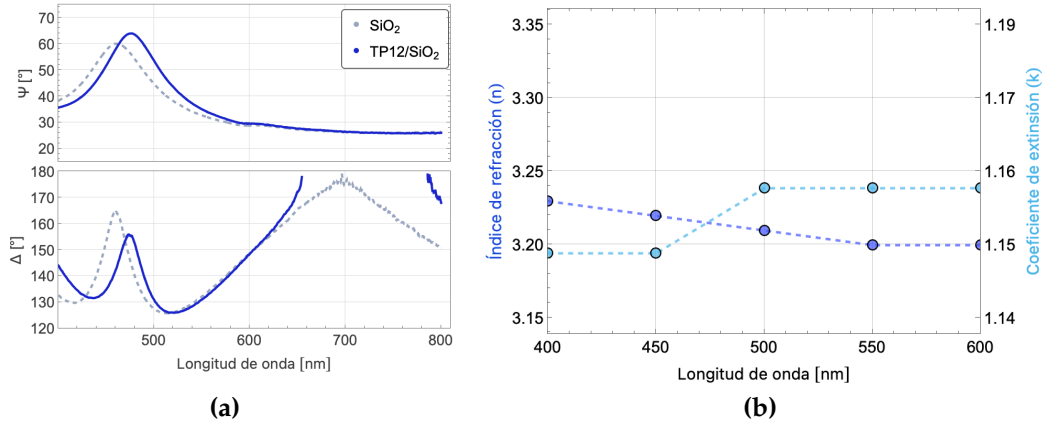


Figura 5.16: Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP12/SiO₂.

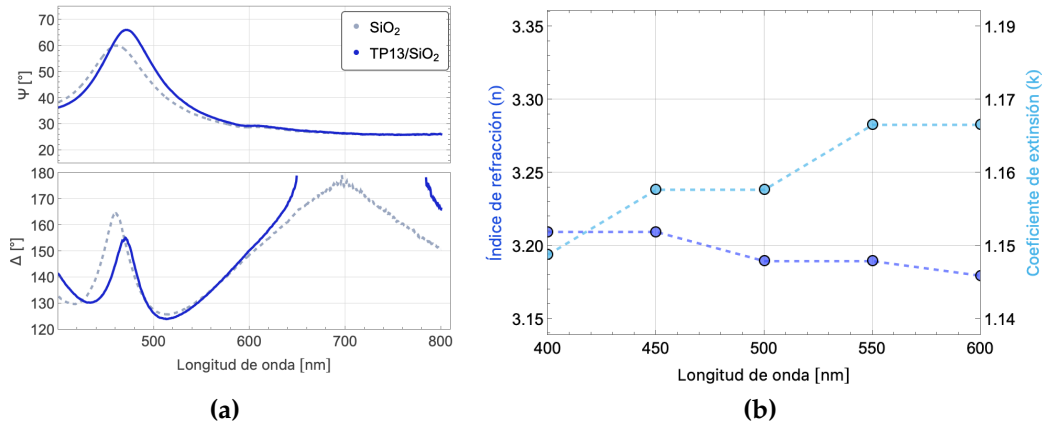


Figura 5.17: Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP13/SiO₂.

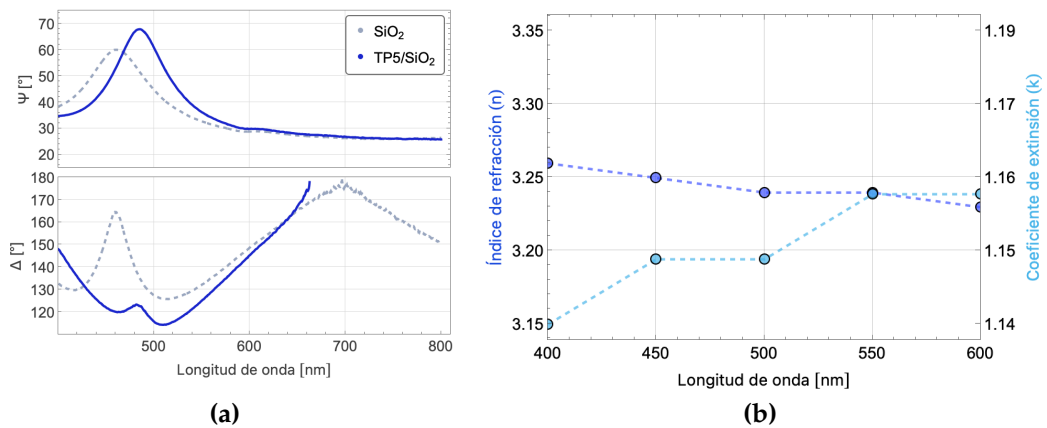


Figura 5.18: Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra TP5/SiO₂.

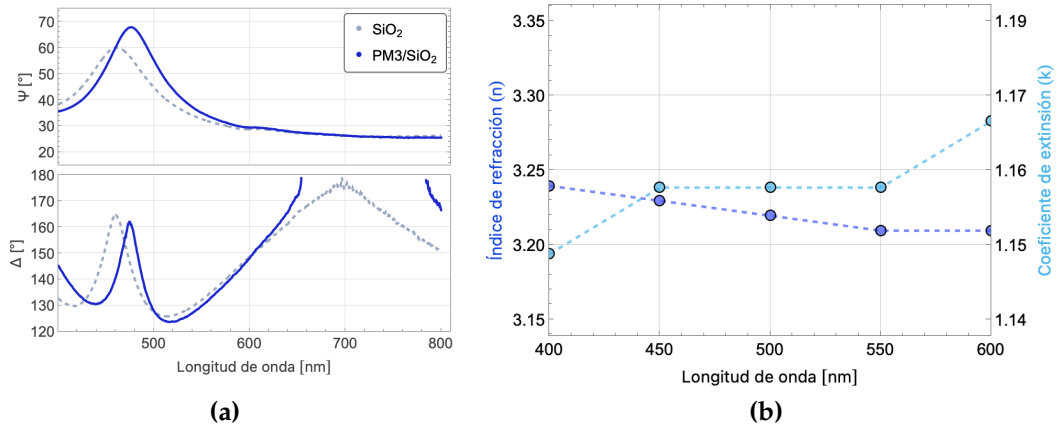


Figura 5.19: Gráficos de (a) Ψ y Δ en función de la longitud de onda y (b) n y k versus longitud de onda de muestra PM3/SiO_2 .

En la Tabla 5.2 se comparan los valores de Ψ y Δ medidos en distintos puntos de las muestras con una longitud de onda de $635nm$, a través de elipsometría puntual y espectral, junto al espesor calculado para cada técnica. Mediante elipsometría puntual se obtienen espesores entre 17 y 28\AA , y mediante elipsometría espectral espesores entre 17 y 29\AA . Si bien, el espesor nominal de una monocapa de grafeno es de 3\AA [49], en estas muestras las capas pueden presentar rugosidad, que altera el valor del espesor medido.

Tabla 5.2: Espesor de muestras de grafeno sobre SiO_2 calculado con elipsómetro monocromático (ángulo 63.4°) y policromático (ángulo 55°) considerando λ de $635nm$.

Muestra	Monocromático			Policromático		
	Ψ	Δ	Espesor [\AA]	Ψ	Δ	Espesor [\AA]
TP1	20.24	144.5	23-24	28.39	164.11	18-26
	20.97	146.4	23-24	28.67	159.85	23-27
	20.41	148.5	21-23	28.28	164.38	18-26
TP7	20.66	148.3	21-23	28.88	160.89	22-27
	20.88	146.7	23-24	28.56	162.34	19-27
	20.59	147.9	22-23	28.69	162.15	20-27
TP8	20.85	150.1	20-23	28.68	163.37	19-27
	20.35	147.0	22-23	28.37	161.56	21-26
	21.11	149.3	21-24	28.58	160.34	22-26
TP11	20.8	146.8	23	29.11	157.89	25-29
	21.34	138.4	26-28	28.67	156.49	26-27
	21.77	140.3	26-27	29.12	158.28	24-29
TP12	21.07	144.2	24	28.4	163.26	19-26
	20.71	149.5	20-23	28.47	163.1	19-26
	20.53	146.6	23	29.05	165.44	17-29
TP13	19.73	153.5	24-25	28.5	165.64	17-26
	20.6	150.5	20-23	28.6	164.42	18-27
	19.89	153.7	17-21	28.38	164.35	18-26
TP5	20.59	150.3	20-23	28.92	159.53	23-28
	20.68	148.5	21-24	28.83	159.53	24-28
	20.62	150.8	19-23	28.83	160.74	22-28
PM3	20.78	142.8	24-25	28.48	163.72	18-26
	21.08	149.3	21-24	28.53	163.45	19-27
	21	143.2	25	29.05	159.03	24-29

Observando los valores del espesor obtenidos mediante elipsometría puntual, notamos que el espesor aproximado de las muestras de grafeno es en promedio 23\AA . Con este valor y a partir del índice de refracción del sustrato (SiO_2) reportado en la literatura [58], es posible determinar el índice de refracción de las distintas muestras de grafeno con un código de *Mathematica*. Notamos que los valores del índice de refracción n de las muestras está entre 3.18 y 3.32, disminuyendo su valor a medida que aumenta la longitud de onda. Las muestras que poseen mayor índice de refracción son la TP11, TP5 y PM3, mientras que las que poseen menor índice son TP1 y TP13. Además, respecto al coeficiente de extinción k , vemos que el valor aumenta ligeramente a medida que aumenta la longitud de onda, además, no se

evidencia una diferencia significativa entre las muestras, ya que todos los valores se encuentran entre los 1.14 – 1.17.

Adicionalmente, una parte del grafeno del chip PM3 fue transferido sobre vidrio. Con el espectrofotómetro se realizaron mediciones de transmitancia del vidrio y del grafeno sobre el vidrio, obteniendo las curvas de la Figura 5.20a. A partir de estos resultados se determinó la transmitancia del grafeno quitando la contribución del vidrio, dando como resultado la Figura 5.20b. Promediando los valores de transmitancia entre 350 y 800nm obtenemos que la transmitancia de la muestra PM3 es de aproximadamente 95.2%, valor que se encuentra entre la transmitancia de una bicapa y una monocapa de grafeno [45].

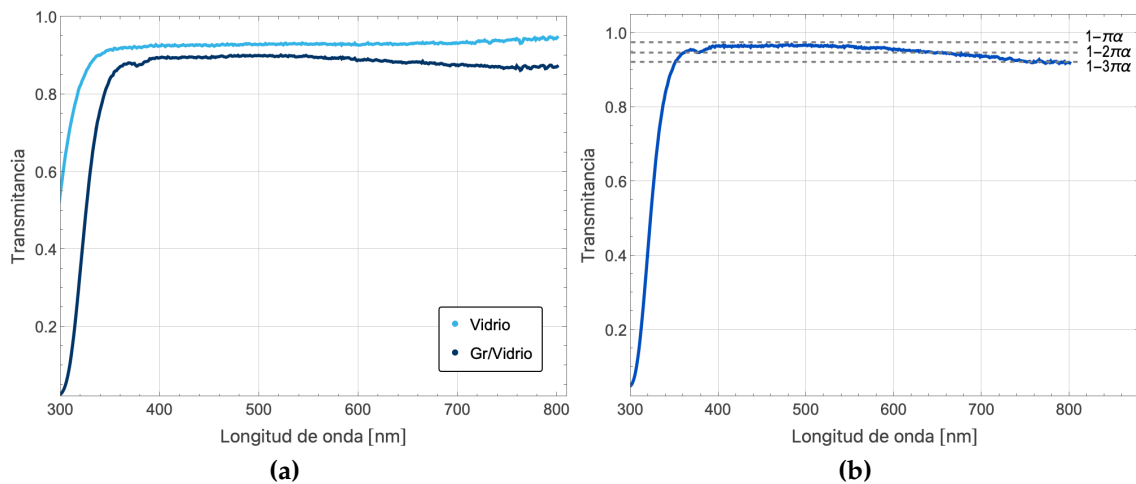


Figura 5.20: Transmitancia versus longitud de onda (a) de vidrio (celeste) y muestra PM3 de grafeno sobre vidrio (azul), y (b) transmitancia de grafeno despreciando la contribución del sustrato.

6. Discusión de resultados

Los resultados obtenidos con los métodos de caracterización se resumen en la Tabla 6.1. Notamos con las mediciones de espectro Raman, que en los distintos procesos de síntesis se obtuvieron chips de distinta cantidad de capas, la mayoría con islas. Respecto al espesor obtenido con elipsometría puntual, notamos que es bastante similar entre muestras. Además, evidenciamos que los valores de resistencia de hoja se encuentran en el rango reportado en la literatura, siendo menor para la muestra sobre SiO_2 .

Tabla 6.1: Valores de resistencia de hoja de muestras de grafeno de distinta cantidad de capas sobre vidrio.

Muestra	Número de capas	Espesor [\AA]	R_{sh} [Ω/sq]
TP1/vidrio	Monocapa con islas bicapa	21-24	9024
TP7/vidrio	Bicapa	21-24	5103
TP8/vidrio	Monocapa con islas bicapa	20-24	8133
TP11/vidrio	Bicapa con islas multicapa	23-28	4180
TP12/vidrio	Monocapa con islas bicapa	20-25	4265
TP13/vidrio	Bicapa	20-25	5729
PM3/vidrio	Monocapa con islas bicapa y multicapa	21-25	8239
TP5/ SiO_2	Multicapa	20-24	115

Con los resultados obtenidos de espectroscopía Raman, podemos estudiar la relación entre la altura del *peak* asociado a los defectos y la proporción entre los *peaks* I_{2D}/I_G (Figura 6.1). Notamos que, entre mayor es la cantidad de capas, mayor es la cantidad de defectos. Esto tiene sentido, puesto que, al aumentar el número de interfaces (o sea, el número de capas), se induce mayor desorden, puesto que las capas pueden no estar alineadas coherentemente, presentando incluso rotaciones locales causados por el método síntesis y transferencia.

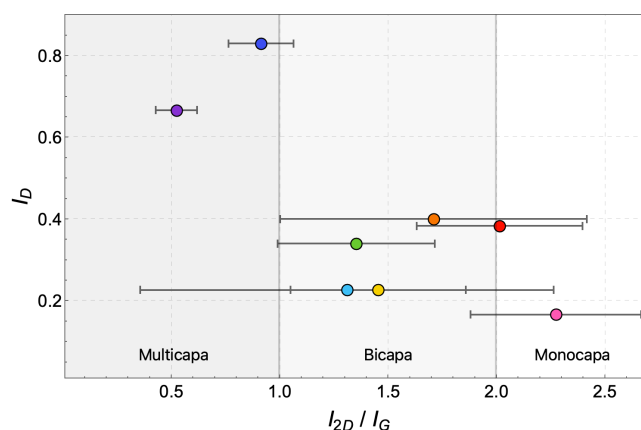


Figura 6.1: Gráfico de intensidad de *peak* D versus razón entre *peaks* 2D y G para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP8 (naranja), PM3 (celeste), TP12 (rojo), TP13 (amarillo), TP7 (verde), TP11 (azul) y TP5 (morado).

Con el fin facilitar el análisis de la relación entre las propiedades morfológicas con las ópticas y eléctricas, se asignarán colores a las distintas muestras de acuerdo al valor promedio de la razón I_{2D}/I_G . De este modo, los colores más fríos (morado y azul) corresponden a las muestras con mayor cantidad de capas, y las muestras de colores más cálidos (rosado y rojo), a las muestras de menor cantidad de capas.

Al momento de calcular el valor del espesor de cada muestra, notamos de la Tabla 6.1 que la precisión del elipsómetro puntual es mejor que la precisión que la del elipsómetro espectral, esto puede deberse al tamaño del haz, puesto que el del elipsómetro espectral (lámpara) es mayor que el del elipsómetro puntual (láser), esto sumado a la inhomogeneidad de la superficie puesto que la diferencias de alturas en toda muestra genera una menor precisión. Al comparar los espesores de las distintas muestras obtenidos con elipsometría puntual, notamos que los valores son bastante similares, de aproximadamente 23\AA , valor mayor al reportado en la literatura [49], evidenciamos además, que no existe una diferencia evidente para el espesor de muestras monocapa y multicapa (Figura 6.2a). Una posible explicación de estos resultados, es que la elipsometría mide el espesor *efectivo*, sin tomar en cuenta la rugosidad de la muestra. Ya que el proceso de transferencia puede generar rugosidad, el espesor real de cada capa de grafeno no se ve reflejado en la medición. Aun así, es posible analizar la relación entre la resistencia de hoja y el espesor de las muestras. En la Figura 6.2b notamos que el valor de la resistencia de hoja sobre vidrio es bastante consistente, considerando que, pese a no conocerse con precisión los valores del espesor, los valores de resistencia de hoja para una película de grafeno son similares.

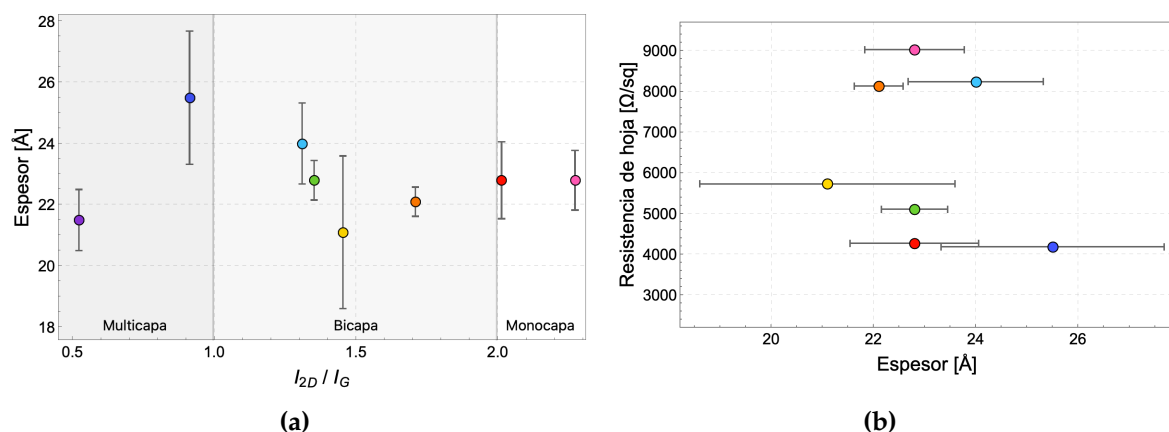


Figura 6.2: Gráfico de (a) Espesor versus intensidad de razón entre *peaks* 2D y G, y (b) Resistencia de hoja versus espesor para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP12 (rojo), TP8 (naranja), TP13 (amarillo), TP7 (verde), PM3 (celeste), TP11 (azul) y TP5 (morado).

Notamos que los valores de resistencia de hoja sobre vidrio toman diversos valores entre los 4180 a los $9024\Omega/sq$. Estos resultados pueden ser explicados por medio de los otros métodos de caracterización. Por ejemplo, de las imágenes obtenidas de microscopía electrónica de barrido, notamos que las muestras con mayor cantidad de grietas poseen mayor resistencia de hoja, tal como la muestra TP1 (Figura 5.3a) con una resistencia de $9024\Omega/sq$ y la muestra TP8 (Figura 5.5a)

con una resistencias de $8133\Omega/sq$. Mientras que las muestras más uniformes, poseen las menores resistencias de hoja, como TP11 (Figura 5.6a) con una resistencia de $4180\Omega/sq$, y la muestra TP12 (Figura 5.7a) con una resistencia de $4265\Omega/sq$. De estos resultados, podemos deducir que la resistencia de hoja es directamente afectada por la cantidad de grietas.

Por otro lado, es posible estudiar la relación entre la resistencia de hoja y la proporción de los *peaks* Raman. Al graficar la relación entre la resistencia de hoja y la proporción I_{2D}/I_G (Figura 6.3a) evidenciamos que, entre mayor proporción I_{2D}/I_G , mayor es el valor de la resistencia de hoja. Recordamos que la proporción de estos *peaks* está asociada a la cantidad de capas del grafeno, de tal forma que mientras mayor es el valor de I_{2D}/G menor es la cantidad de capas. Estos resultados indican que al aumentar la cantidad de capas, menor es la resistencia de hoja, esto se debe a que los electrones pueden moverse por una mayor área transversal, mejorando el transporte eléctrico. Adicionalmente, es posible estudiar la relación entre la resistencia de hoja y la proporción I_D/I_G (Figura 6.3b) se puede evidenciar cierta tendencia; a menor cantidad de defectos, o sea, menor proporción I_D , mayor es el valor de la resistencia de hoja. Esto se contradice con la teoría [42], que dicta lo contrario. Esta relación puede ser explicada recordando que entre mayor es la cantidad de capas, mayores defectos tiene la película de grafeno, por lo que en este gráfico se encuentra implícita la relación de cantidad de capas con la resistencia de hoja.

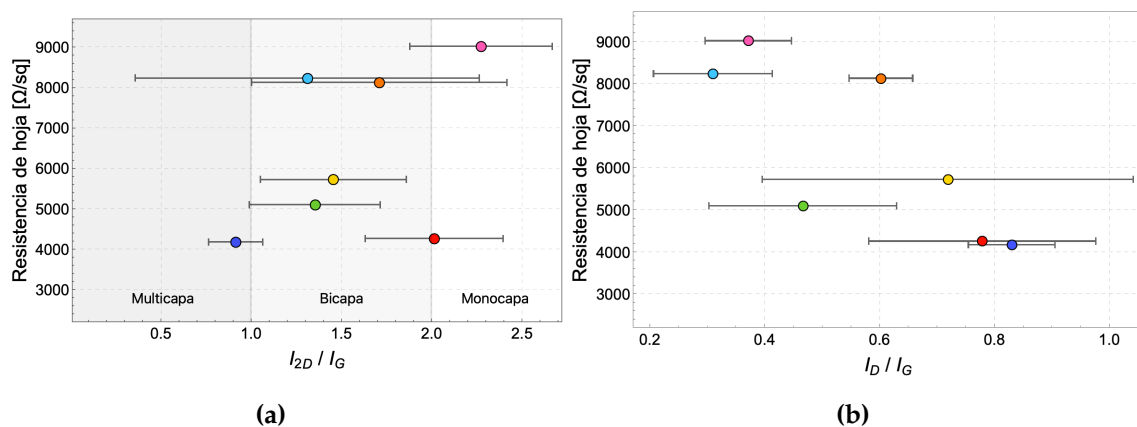


Figura 6.3: Gráfico de resistencia de hoja versus proporción (a) I_{2D}/I_G , (b) I_D para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP12 (rojo), TP8 (naranja), TP13 (amarillo), TP7 (verde), PM3 (celeste) y TP11 (azul).

Respecto la caracterización mediante elipsometría espectral, notamos que en general, al comparar las curvas Ψ y Δ en función de la longitud de onda para el sustrato y las distintas muestras de grafeno (Figura 6.4), se aprecia que el grafeno causa un mayor efecto en las propiedades ópticas del sustrato a bajas longitudes de onda. Para $\Psi(\lambda)$, este cambio es más significativo cuando el grafeno posee una mayor cantidad de capas (colores más fríos) que para muestras monocapa (colores más rojizos). Adicionalmente, notamos que en el gráfico de $\Delta(\lambda)$ no es igual de evidente el efecto del número de capas, mas bien, se evidencia a simple vista que hay dos muestras que presentan un cambio importante en la curva $\Delta(\lambda)$ del

sustrato, estas muestras corresponden a la TP11 (color azul) y la TP5 (color morado). Esto no es casualidad, puesto que el espectro Raman de ambas muestras se asimilan al espectro Raman de óxido de grafeno reducido, material que, al presentar una gran cantidad de defectos, causa un gran cambio en las propiedades ópticas del sustrato. Otro factor que puede influir a este mayor cambio, es lo bien cubierta que se encuentra la superficie de ambas muestras según las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (Figura 5.6a y 5.9a para las muestras TP11 y TP5 respectivamente), puesto que al no estar el sustrato tan expuesto al haz de luz del elipsómetro como en las otras muestras, las mediciones con elipsometría son menos influenciadas por el sustrato.

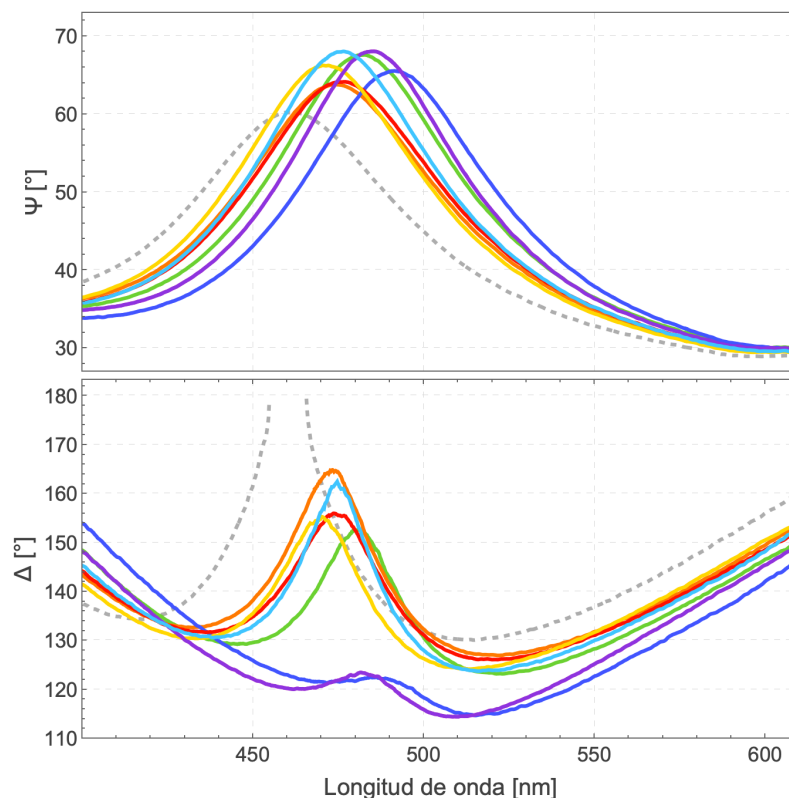


Figura 6.4: Gráfico Ψ y Δ en función de la longitud de onda para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP12 (rojo), TP8 (naranja), TP13 (amarillo), TP7 (verde), PM3 (celeste), TP11 (azul) y TP5 (morado).

A partir de estas mediciones, se obtuvo para las distintas muestras el índice de refracción y el coeficiente de extinción para distintas longitudes de onda (Figura 6.5a y 6.5b respectivamente), estas se comparan con los valores reportados en la literatura [49], representado como cuadrados grises en ambos gráficos. Para el gráfico de $n(\lambda)$, notamos que todos los valores del índice de refracción obtenidos son bastante similares entre sí, aunque ligeramente mayores a los reportados (de aproximadamente 2.7 en el rango 400 – 600nm). Esta diferencia puede atribuirse al carácter *efectivo* del índice de refracción cuando el grafeno es modelado como una capa de espesor d , dado que la respuesta óptica de este material realmente está asociada a una conductividad superficial propia de materiales bidimensionales. En este contexto, existe una fuerte dependencia entre el índice complejo y el espesor

asumido para la capa (el que ya presentaba poca precisión como se mencionó anteriormente), de modo que pequeñas variaciones o fijaciones del espesor pueden compensarse mediante un aumento del índice de refracción durante el ajuste. Adicionalmente, es posible que las mediciones realizadas puedan estar de gran manera determinadas por el sustrato, debido al pequeño espesor de la película de grafeno y a la presencia de grietas en la superficie, generando mayor incertidumbre en los parámetros ópticos. Nuevamente notamos que las muestras con mayor cantidad de capas se diferencian ligeramente de las demás, estas son la muestra *TP11* y *TP5*, las que hay que recordar, poseen un espectro Raman con gran presencia de defectos, que pueden ser determinantes en el valor del índice de refracción. Respecto al coeficiente de extinción para las distintas longitudes de onda, notamos que los valores determinados para las muestras son bastante similares entre sí y con los reportados en la literatura (en el rango de los $400 - 450\text{nm}$). Para mayores longitudes de onda, los valores obtenidos se alejan de los valores reportados en la literatura, esto es bastante positivo, ya que indica que el grafeno sintetizado genera una menor absorción óptica que lo reportado, esto puede estar asociado a la baja cantidad de defectos y la pureza asegurada por el método de transferencia utilizado.

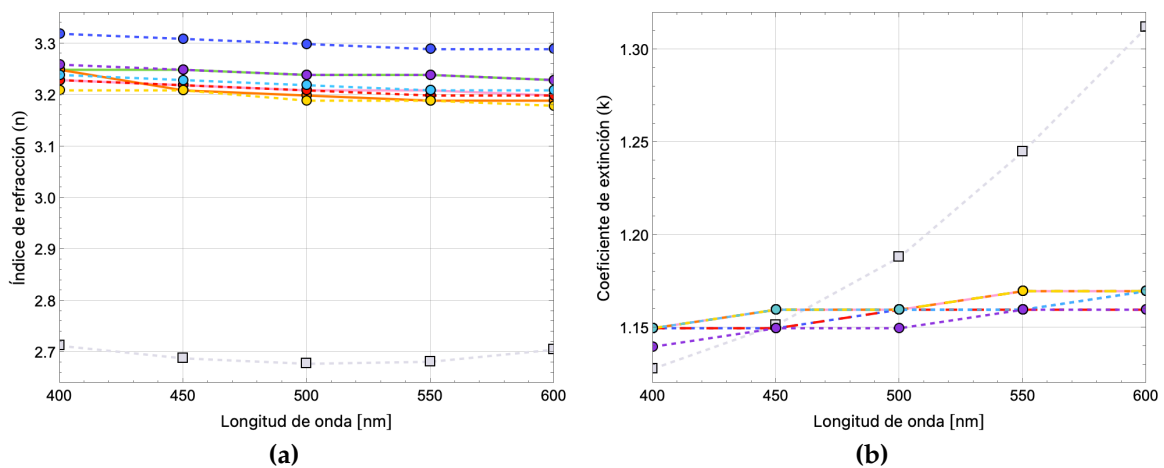


Figura 6.5: Gráfico n y k para distintas longitudes de onda para las distintas muestras de grafeno: TP1 (rosado), TP8 (naranja), PM3 (celeste), TP12 (rojo), TP13 (amarillo), TP7 (verde) y TP11 (azul).

7. Conclusiones y Trabajo Futuro

7.1. Conclusiones

En este trabajo se logró sintetizar grafeno de manera exitosa mediante el método de deposición química en fase de vapor (CVD), obteniéndose chips con lados del orden de los centímetros. Esto permitió realizar una caracterización óptica, eléctrica y morfológica sobre una misma muestra transferida a sustratos de dióxido de silicio (SiO_2) y vidrio, asegurando la consistencia entre las distintas técnicas empleadas.

La caracterización morfológica y estructural, realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y espectroscopía Raman confirmó la presencia de grafeno en los sustratos de SiO_2 y vidrio, se determinó la presencia o ausencia de grietas en las películas, se verificó la ausencia de contaminación por otros elementos detectables dentro de la sensibilidad del equipo durante el proceso de síntesis, y se estableció la cantidad de capas de cada muestra, junto con la identificación de defectos estructurales.

A partir de la caracterización eléctrica se obtuvieron valores de resistencia de hoja del grafeno coherentes con los reportados en la literatura. Mediante el método de los cuatro contactos se midieron resistencias de hoja sobre vidrio en el rango de $4180 - 9024 \Omega/sq$, estas diferencias se atribuyen principalmente a variaciones en la cantidad de grietas presentes en las películas y a la cantidad de capas de grafeno en cada muestra. Además, con la técnica de Van der Pauw sobre SiO_2 se una resistencia de hoja de $115 \Omega/sq$, valor bastante menor que para el vidrio.

Las propiedades ópticas del grafeno fueron estudiadas mediante elipsometría espectral. Se obtuvieron valores del índice de refracción similares entre las distintas muestras y ligeramente superiores a los reportados en la literatura, observándose que n tiende a aumentar para muestras con mayor número de capas y con espectros Raman semejantes a los del óxido de grafeno reducido. Por otra parte, los valores del coeficiente de extinción k resultaron comparables entre sí y con los valores reportados, destacándose que el grafeno sintetizado presentó un comportamiento más constante en el rango espectral de $400 - 600$ nm. Adicionalmente, se determinó la transmitancia de una muestra monocapa con presencia de islas bicapa y tricapa, obteniéndose un valor de 95.2% , superior al del ITO (75%) y consistente con un valor intermedio entre una monocapa y una bicapa de grafeno.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que es posible sintetizar grafeno de gran área mediante CVD con propiedades eléctricas y ópticas comparables, y en algunos aspectos superiores, a las reportadas en la literatura, presentando resistencias de hoja adecuadas, coeficientes de extinción moderados y una alta transmitancia óptica. Estas características posicionan al grafeno como un material prometedor para su aplicación como electrodo conductor transparente (TCF).

7.2. Proyecciones

Como trabajo futuro, resulta de interés estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de muestras de grafeno compuestas por más de una película transferida, con el fin de analizar el efecto del apilamiento en sus propiedades. Asimismo, sería relevante perfeccionar el método utilizado para la determinación del espesor efectivo de las películas de grafeno, con el objetivo de aumentar la precisión en el cálculo del índice de refracción. Adicionalmente, se propone realizar un mayor número de mediciones de resistencia de hoja mediante el método de Van der Pauw sobre SiO_2 , puesto que a partir de esta configuración se podrían realizar mediciones de efecto Hall (y así estudiar la movilidad de portadores en el grafeno). Además, resulta de interés realizar mediciones de transmitancia para distintas cantidades de capas y películas.

A partir de estos estudios, sería posible evaluar la aplicación del grafeno como electrodo transparente en celdas solares de silicio de heterojuntura, medir su eficiencia y optimizar su desempeño, avanzando hacia su implementación en dispositivos fotovoltaicos reales.

Bibliografía

- [1] IEA. Renewables 2023. Technical report, 2023. URL www.iea.org.
- [2] Genshun Wang, Qiao Su, Hanbo Tang, Hua Wu, Hao Lin, Can Han, Tingting Wang, Chaowei Xue, Junxiong Lu, Liang Fang, Zhenguo Li, Xixiang Xu, and Pingqi Gao. 27.09 *Nature Communications*, 15, 12 2024. ISSN 20411723. doi: 10.1038/s41467-024-53275-5.
- [3] Monica Morales-Masis, Stefaan De Wolf, Rachel Woods-Robinson, Joel W. Ager, and Christophe Ballif. Transparent electrodes for efficient optoelectronics, 5 2017. ISSN 2199160X.
- [4] Tianda He, Aozhen Xie, Darrell Reneker, and Yu Zhu. A tough and high-performance transparent electrode from a scalable and transfer-free method. *ACS nano*, 8, 04 2014. doi: 10.1021/nn500678b.
- [5] Pragyan Jain, R. S. Rajput, Sunil Kumar, Arti Sharma, Akshay Jain, Bhaskor Jyoti Bora, Prabhakar Sharma, Raman Kumar, Mohammad Shahid, Ali A. Rajhi, Majed Alsubih, Mohd Asif Shah, and Abhijit Bhowmik. Recent advances in graphene-enabled materials for photovoltaic applications: A comprehensive review, 2023. ISSN 24701343.
- [6] Ju Hwan Kang, Sukyung Choi, Yu Jung Park, Jin Sung Park, Nam Sung Cho, Shinuk Cho, Bright Walker, Dong Soo Choi, Jin Wook Shin, and Jung Hwa Seo. Cu/graphene hybrid transparent conducting electrodes for organic photovoltaic devices. *Carbon*, 171:341–349, 1 2021. ISSN 00086223. doi: 10.1016/j.carbon.2020.08.055.
- [7] Ryota Okuda, Kazuhiko Niwano, Kaname Hatada, Kei Kokubu, Ryosuke Suga, Takeshi Watanabe, and Shinji Koh. Evaluation of transmission characteristics of cvd-grown graphene and effect of tuning electrical properties of graphene up to 50 ghz. *Scientific Reports*, 13, 12 2023. ISSN 20452322. doi: 10.1038/s41598-023-40942-8.
- [8] Binbin Xiao, Mengqing Yin, Wanfa Li, Lingyan Liang, Shixun Dai, Xiaohui Zhang, Wei Wang, and Zhaoping Liu. Significant enhanced mechanical properties of suspended graphene film by stacking multilayer cvd graphene films. *Micromachines*, 14, 4 2023. ISSN 2072666X. doi: 10.3390/mi14040745.
- [9] K. S. et al. Novoselov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 2004.
- [10] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3): 183–191, 2007. doi: 10.1038/nmat1849.
- [11] B. Lang. A leed study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces. *Surface Science*, 53(1):317–329, 1975. ISSN 0039-6028. doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90132-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90132-6). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602875901326>.

- [12] M. Eizenberg and J.M. Blakely. Carbon monolayer phase condensation on ni(111). *Surface Science*, 82(1):228–236, 1979. ISSN 0039-6028. doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90330-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90330-3). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602879903303>.
- [13] M. Eizenberg and J. M. Blakely. Carbon interaction with nickel surfaces: Monolayer formation and structural stability. *The Journal of Chemical Physics*, 71(8):3467–3477, 10 1979. ISSN 0021-9606. doi: 10.1063/1.438736. URL <https://doi.org/10.1063/1.438736>.
- [14] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308, 2008. doi: 10.1126/science.1156965.
- [15] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008. doi: 10.1126/science.1157996.
- [16] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [17] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 315(5817):1379, 2007. doi: 10.1126/science.1137201.
- [18] Yudi Wang, Wenrui Li, Xin Wu, Guanghao Meng, Qiuyu Liu, Wenpei Zhao, Bo Li, Francesco Vanin, Hongjiang Li, Yanying Shi, Shuhong Wang, Ziyang Tian, Zhang Linghui, Jie Zhang, Zonglong Zhu, and Yantao Shi. Graphene oxide doping of the hole injection layer enables 23.6 *Nature Energy*, pages 1–11, 11 2025. doi: 10.1038/s41560-025-01893-8.
- [19] Lara Velasco Davoise, Ana M. Díez-Pascual, and Rafael Peña Capilla. Application of graphene-related materials in organic solar cells. *Materials*, 15 (3), 2022. ISSN 1996-1944. doi: 10.3390/ma15031171. URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/3/1171>.
- [20] Anuluxan Santhiran, Poobalasantharam Iyngaran, Poobalasingam Abiman, and Navaratnarajah Kuganathan. Graphene synthesis and its recent advances in applications—a review. *C*, 7:76, 11 2021. doi: 10.3390/c7040076.
- [21] Chang Duk Kim, Bong Ki Min, and Woo Sik Jung. Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide, 5 2009. ISSN 00086223.
- [22] Soo Ho Choi, Seok Joon Yun, Yo Seob Won, Chang Seok Oh, Soo Min Kim, Ki Kang Kim, and Young Hee Lee. Large-scale synthesis of graphene and other 2d materials towards industrialization, 12 2022. ISSN 20411723.

- [23] Maryam Saeed, Yousef Alshammari, Shereen A. Majeed, and Eissa Al-Nasrallah. Chemical vapour deposition of graphene—synthesis, characterisation, and applications: A review, 9 2020. ISSN 14203049.
- [24] Zhongtao Chen, Xinli Guo, Long Zhu, Long Li, Yuanyuan Liu, Li Zhao, Weijie Zhang, Jian Chen, Yao Zhang, and Yuhong Zhao. Direct growth of graphene on vertically standing glass by a metal-free chemical vapor deposition method. *Journal of Materials Science and Technology*, 34:1919–1924, 10 2018. ISSN 10050302. doi: 10.1016/j.jmst.2018.02.005.
- [25] Martin Green, Ewan Dunlop, Masahiro Yoshita, Nikos Kopidakis, Gerald Siefer, and Xiaojing Hao. Solar cell efficiency tables (version 63). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 32:3–13, 11 2023. doi: 10.1002/pip.3750.
- [26] M. A. Green. *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*. Prentice-Hall, 1982.
- [27] Hao Lin, Miao Yang, Xiaoning Ru, Genshun Wang, Shi Yin, Fuguo Peng, Chengjian Hong, Minghao Qu, Junxiong Lu, Liang Fang, Can Han, Paul Procel, Olindo Isabella, Pingqi Gao, Zhenguo Li, and Xixiang Xu. Silicon heterojunction solar cells with up to 26.81% efficiency. *Nature Energy*, 8:789–799, 8 2023. ISSN 20587546. doi: 10.1038/s41560-023-01255-2.
- [28] Cuihua Shi, Jiajian Shi, Zisheng Guan, and Jia Ge. Surface cleaning and passivation technologies for the fabrication of high-efficiency silicon heterojunction solar cells, 4 2023. ISSN 19961944.
- [29] David S. Ginley, , and David C. Paine. *Handbook of Transparent Conductors*. Springer US, 2011. ISBN 978-1-4419-1637-2. doi: 10.1007/978-1-4419-1638-9.
- [30] Tadatsugu Minami. *Transparent Conductive Oxides for Transparent Electrode Applications*, volume 88, pages 159–200. Academic Press Inc., 2013. doi: 10.1016/B978-0-12-396489-2.00005-9.
- [31] Martina Dianetti, Gianpaolo Susanna, Emanuele Calabrò, Giuseppina Polino, Martin Otto, Daniel Neumaier, Andrea Reale, and Francesca Brunetti. Graphene with ni-grid as semitransparent electrode for bulk heterojunction solar cells (bhj-scs). *Polymers*, 14, 3 2022. ISSN 20734360. doi: 10.3390/polym14051046.
- [32] C. Guillén and J. Herrero. Optical, electrical and structural characteristics of al:zno thin films with various thicknesses deposited by dc sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum. *Vacuum*, 84:924–929, 3 2010. ISSN 0042207X. doi: 10.1016/j.vacuum.2009.12.015.
- [33] Sneha Bharti and Umakant Prasad. Characterization of the tco layer on a glass surface for photovoltaic different generation applications. Technical report, 2025. URL <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.
- [34] Suk In Noh, Hyo Jin Ahn, and Doh Hyung Riu. Photovoltaic property dependence of dye-sensitized solar cells on sheet resistance of fto substrate

- deposited via spray pyrolysis. *Ceramics International*, 38:3735–3739, 7 2012. ISSN 02728842. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.01.018.
- [35] Mira Naftaly, Satyajit Das, John Gallop, Kewen Pan, Feras Alkhalil, Darshana Kariyapperuma, Sophie Constant, Catherine Ramsdale, and Ling Hao. Sheet resistance measurements of conductive thin films: A comparison of techniques. *Electronics (Switzerland)*, 10, 4 2021. ISSN 20799292. doi: 10.3390/electronics10080960.
- [36] J. Banaszczyk, A. Schwarz, G. De Mey, and L. Van Langenhove. The van der pauw method for sheet resistance measurements of polypyrrole-coated paraaramide woven fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 117:2553–2558, 9 2010. ISSN 00218995. doi: 10.1002/app.32186.
- [37] Harland G.. Tompkins. *A user's guide to ellipsometry*. Academic Press, 1993. ISBN 0126939500.
- [38] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. 10 2007. ISBN 9780470016084. doi: 10.1002/9780470060193.
- [39] Yuke Wei, Yan Zhang, Zhenghao Liu, Yue Wang, Fen Ke, Jie Meng, Yanjun Guo, Ping Ma, Qingrong Feng, and Zizhao Gan. High quality and large-scale manually operated monolayer graphene pasters. *Nanotechnology*, 25, 7 2014. ISSN 13616528. doi: 10.1088/0957-4484/25/27/275704.
- [40] Marco Grande, Giuseppe Valerio Bianco, Maria Antonietta Vincenti, Domenico De Ceglia, Pio Capezzuto, Michael Scalora, Antonella D'Orazio, and Giovanni Bruno. Optically transparent microwave polarizer based on quasi-metallic graphene. *Scientific Reports*, 5, 11 2015. ISSN 20452322. doi: 10.1038/srep17083.
- [41] Wang Fei, Chen Zhaolong, Yang Jiawei, Li Hao, Shan Jingyuan, Zhang Feng, Guan Baolu, and Liu Zhongfan. Heating characteristics of graphene glass transparent films. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 37, 2021. ISSN 10014861. doi: 10.3866/PKU.WHXB202001024.
- [42] Carlos Sainz-Urruela, Soledad Vera-López, María Paz San Andrés, and Ana M. Díez-Pascual. Graphene oxides derivatives prepared by an electrochemical approach: Correlation between structure and properties. *Nanomaterials*, 10:1–18, 12 2020. ISSN 20794991. doi: 10.3390/nano10122532.
- [43] A. B. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, and D. Van Der Marel. Universal optical conductance of graphite. *Physical Review Letters*, 100, 3 2008. ISSN 10797114. doi: 10.1103/PhysRevLett.100.117401.
- [44] Shou En Zhu, Shengjun Yuan, and G. C.A.M. Janssen. Optical transmittance of multilayer graphene. *EPL*, 108, 10 2014. ISSN 12864854. doi: 10.1209/0295-5075/108/17007.
- [45] Wei Li, Guangjun Cheng, Yiran Liang, Boyuan Tian, Xuelei Liang, Lianmao Peng, A. R. Hight Walker, David J. Gundlach, and Nhan V. Nguyen. Broadband

- optical properties of graphene by spectroscopic ellipsometry. *Carbon*, 99:348–353, 4 2016. ISSN 00086223. doi: 10.1016/j.carbon.2015.12.007.
- [46] Xuele Liang, Brent A. Sperling, Irene Calizo, Guangjun Cheng, Christina Ann Hacker, Qin Zhang, Yaw Obeng, Kai Yan, Hailin Peng, Qiliang Li, Xiaoxiao Zhu, Hui Yuan, Angela R. Hight Walker, Zhongfan Liu, Lian Mao Peng, and Curt A. Richter. Toward clean and crackless transfer of graphene. *ACS Nano*, 5:9144–9153, 11 2011. ISSN 19360851. doi: 10.1021/nn203377t.
- [47] Kin Fai Mak, Matthew Y. Sfeir, Yang Wu, Chun Hung Lui, James A. Misewich, and Tony F. Heinz. Measurement of the optical conductivity of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101:196405, Nov 2008. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.196405. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.196405>.
- [48] Kin Fai Mak, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Seeing many-body effects in single- and few-layer graphene: Observation of two-dimensional saddle-point excitons. *Phys. Rev. Lett.*, 106:046401, Jan 2011. doi: 10.1103/PhysRevLett.106.046401. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.046401>.
- [49] J. W. Weber, V. E. Calado, and M. C.M. Van De Sanden. Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 97, 8 2010. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.3475393.
- [50] Pratisha Gangwar, Simrjit Singh, and Neeraj Khare. Study of optical properties of graphene oxide and its derivatives using spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 124, 9 2018. ISSN 14320630. doi: 10.1007/s00339-018-1999-1.
- [51] N.I. Zaaba, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, Wei-Wen Liu, and C.H. Voon. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: Solvent influence. *Procedia Engineering*, 184:469–477, 2017. ISSN 1877-7058. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705817316235>. Advances in Material Processing Technologies Conference.
- [52] Liu Yuqiang, Yajuan Li, Yiliang Wu, Guangtao Yang, Luana Mazzarella, Paul Procel, Adele Tamboli, Klaus Weber, Mathieu Boccard, Olindo Isabella, Xinbo Yang, and Baoquan Sun. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: Materials, devices and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 142:100579, 10 2020. doi: 10.1016/j.mser.2020.100579.
- [53] Zhiting Li, Feng Zhou, David Parobek, Ganesh J. Shenoy, Patrick Muldoon, and Haitao Liu. Copper substrate as a catalyst for the oxidation of chemical vapor deposition-grown graphene. *Journal of Solid State Chemistry*, 224:14–20, 2015. ISSN 1095726X. doi: 10.1016/j.jssc.2014.02.021.
- [54] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97, 2006. ISSN 00319007. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.

- [55] Ignacio Torres, Susana Fernández, Montserrat Fernández-Vallejo, Israel Arnedo, and José Javier Gandía. Graphene-based electrodes for silicon heterojunction solar cell technology. *Materials*, 14, 9 2021. ISSN 19961944. doi: 10.3390/ma14174833.
- [56] M Garriga and M I Alonso. Cerámica y vidrio caracterización estructural mediante elipsometría espectral de multicapas basadas en sio 2. Technical report, 2000.
- [57] Wolfram research, inc., mathematica, version 13.3, champaign, il (2023).
- [58] I H Malitson. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica*†. *Optical Society of America*, 55:1205–1209, 1965. doi: <https://doi.org/10.1364/JOSA.55.001205>.

8. Anexos

El elipsómetro espectral empleado entrega las curvas $\tan(\Psi)$ y $\cos(\Delta)$ en función de la longitud de onda. De estas curvas se aplicaron las funciones arcotangente y arccoseno para obtener las curvas Ψ y Δ en función de la longitud de onda.

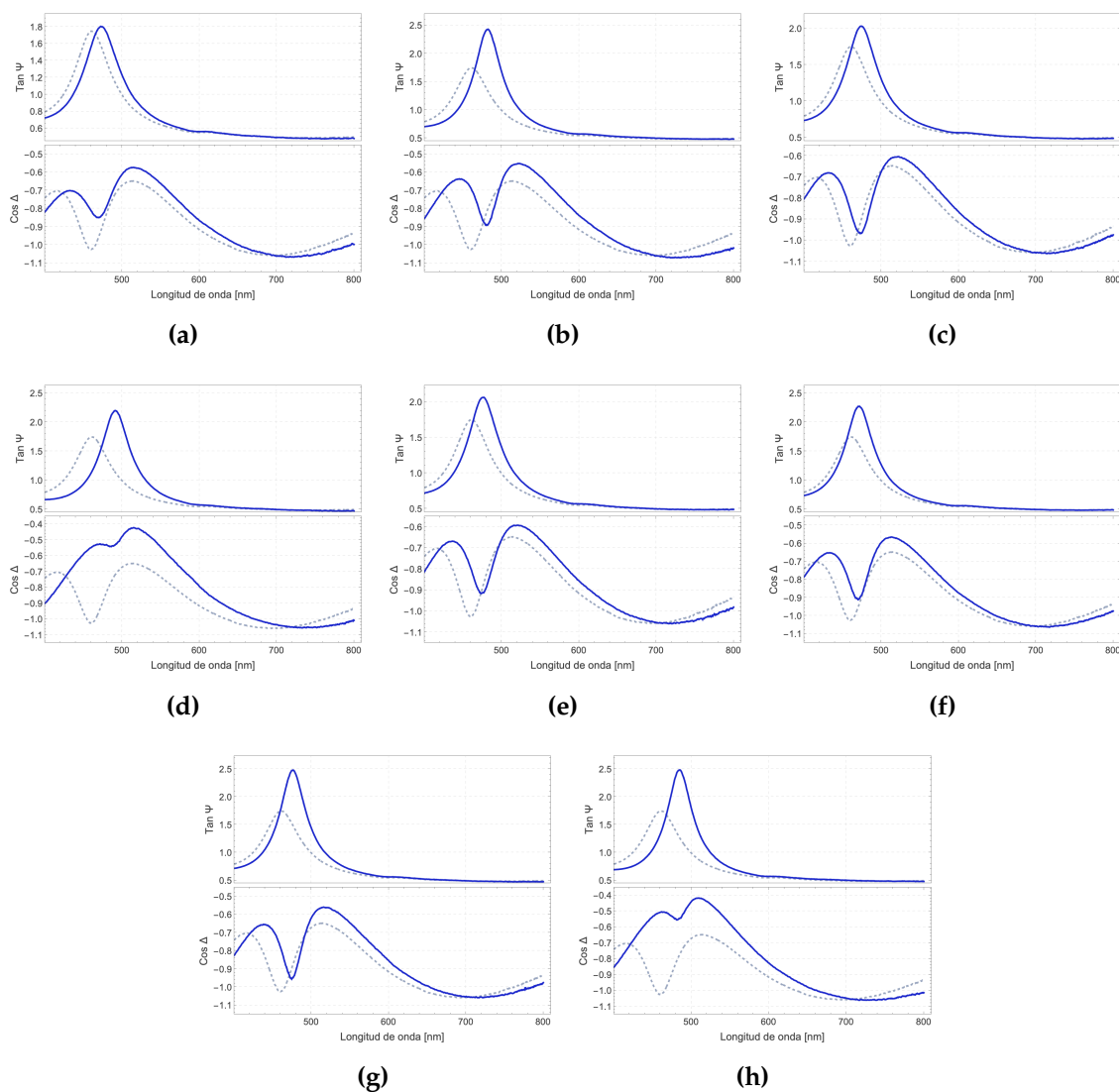


Figura 8.1: Curvas $\tan(\Psi)$ y $\cos(\Delta)$ versus longitud de onda obtenidas mediante elipsometría espectral con ángulo de incidencia de 55° para muestras (a) $TP1_SiO_2$, (b) $TP7_SiO_2$ (c) $TP8_SiO_2$, (d) $TP11_SiO_2$, (e) $TP12_SiO_2$, (f) $TP13_SiO_2$, (g) $PM3_SiO_2$ y (h) $TP5_SiO_2$,