



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**TRANSFERENCIA DE GRAFENO MONOCAPA CVD USANDO CERA
PARAFÍNICA LIVIANA COMO SOPORTE MECÁNICO PARA
LA IMPLEMENTACIÓN EN CELDAS SOLARES**

Autora

Nicksay Villa Cuartas

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Materiales

Medellín, Colombia

2020

TRANSFERENCIA DE GRAFENO MONOCAPA CVD USANDO CERA
PARAFÍNICA LIVIANA COMO SOPORTE MECÁNICO PARA LA
IMPLEMENTACIÓN EN CELDAS SOLARES

Nicksay Villa Cuartas

Informe de práctica o monografía o investigación o tesis o trabajo de grado como
requisito para optar al título de:
Ingeniera de Materiales

Asesores:

PhD Juan D. Zapata

PhD Daniel E. Ramírez

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Materiales
Medellín, Colombia
2020

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA

FACULTAD DE INGENIERÍA



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

1 8 0 3

**TRANSFERENCIA DE GRAFENO MONOCAPA
CVD USANDO CERA PARAFÍNICA LIVIANA
COMO SOPORTE MECÁNICO PARA LA
IMPLEMENTACIÓN EN CELDAS SOLARES**

Tesis que presenta:
NICKSAY VILLA CUARTAS

Para obtener el título profesional de
INGENIERA DE MATERIALES

Asesores:
PhD. Juan D. Zapata
PhD. Daniel E. Ramirez

Medellín - Colombia
2020

Agradecimientos

Al Centro de Investigación de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia, por el presupuesto para llevar a cabo esta investigación.

Al proyecto PR19-2-05 y Primer Proyecto 2018-22673 de la Universidad de Antioquia.

Al grupo CIDEMAT y GITA de la Universidad de Antioquia por los recursos brindados.

A mis asesores, que me guiaron en este proceso.

A mi madre, mi familia y amigos por el apoyo.

Trabajos producto de la investigación

- **X Congreso Internacional de Materiales CIM 2019**

Presentación Poster

“Caracterización y evaluación del método de transferencia de grafeno monocapa CVD utilizando cera de carnauba como interfaz de soporte mecánico para implementación en una celda solar”

Autores: Nicksay Villa, Juan Diego Zapata, Daniel Ramirez.

23, 24 y 25 de octubre de 2019

Bucaramanga, Santander

- **Paraffin wax assisted CVD graphene transfer method**

Autores: Nicksay Villa, Juan Diego Zapata, Daniel Ramirez.

Artículo sometido

Índice

1. Introducción	7
2. Objetivos	10
2.1. Objetivo general	10
2.2. Objetivos específicos	10
3. Marco teórico	11
3.1. Estructura electrónica del grafeno	11
3.2. Métodos de síntesis	11
3.2.1. Deposición química de vapor (CVD)	14
3.2.2. Métodos de transferencia de grafeno	15
3.3. Caracterización	18
3.4. Aplicación de grafeno a celdas solares de perovskita	19
3.4.1. Funcionamiento de una celda solar de perovskita	20
3.4.2. Grafeno como electrodo superior e inferior	21
3.4.3. Grafeno como película transportadora de electrones (ETL) o huecos (HTL)	22
4. Materiales	23
5. Metodología	23
5.1. Selección de la parafina	23
5.2. Selección de condiciones de proceso	24
5.3. Comparación transferencia PMMA y PL	25
5.4. Caracterización de la película de grafeno	25
5.5. Fabricación de la celda solar de perovskita con grafeno como película modificadora de la película ETL.	25
5.6. Caracterización de la celda solar	26
6. Resultados y análisis	27
6.1. Transferencia de grafeno	27
6.2. Aplicación de grafeno en una celda solar de perovskita	32
7. Conclusiones	35

1. Introducción

Los nuevos requerimientos de la sociedad traen consigo un cambio en las tecnologías, lo que conlleva a su vez, al desarrollo y utilización de nuevos materiales. El grafeno es uno de los alótropos del carbono, de tamaño nanométrico y bidimensional [1], que presenta una combinación de propiedades mecánicas, térmicas, electrónicas, químicas, biológicas y ópticas muy interesantes para el desarrollo de las tecnologías emergentes, tales como: conductores transparentes en dispositivos opto-electrónicos, circuitos integrados, aplicaciones energéticas, sensores, materiales compuestos y bioaplicaciones [2]; sin embargo, aún presenta una serie de retos en cuanto a su procesamiento, lo cual ha dificultado su aplicación a nivel industrial y comercial [3].

Una lámina perfecta de grafeno es de solo un átomo de espesor, con un valor de 0,34 nm [1]; cada átomo de la red presenta una hibridación sp^2 en sus orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$, lo que lleva a la formación de enlaces covalentes σ con tres de sus átomos vecinos en un ángulo de 120° , separados por una distancia de 0,142 nm [1] y formando una estructura hexagonal planar estable (Figura 1). Estos enlaces le brindan al grafeno una resistencia mecánica alta con un módulo de Young de 1 TPa [1]. Su cuarto electrón de valencia (orbital $2p_z$) se encuentra orientado de forma perpendicular al plano, formando el enlace π con electrones deslocalizados alrededor de la estructura bidimensional, comportándose como electrones de Dirac, al seguir la ecuación relativista de Dirac [4], siendo esta carga deslocalizada la responsable de las propiedades electrónicas del material, como la alta movilidad electrónica que presenta el grafeno a temperatura ambiente (mayor a $200.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [4]; entre otras de sus propiedades excepcionales se encuentra una alta conductividad térmica ($103 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$), alta área superficial específica (mayor a 2.630

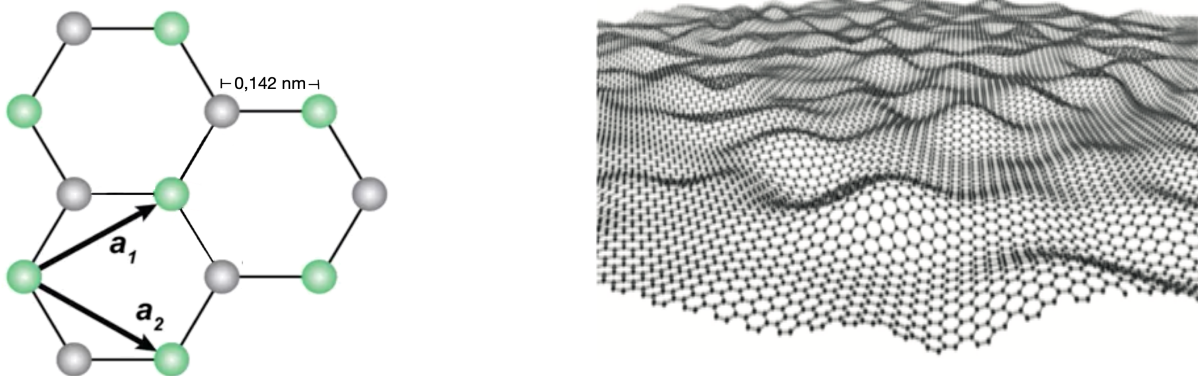


Figura 1: (a) Estructura hexagonal de los átomos de carbono con una hibridación sp^2 , donde a_1 y a_2 son los vectores de la celda unitaria (figura adaptada) [2]. (b) Superficie de una película de grafeno [1].

cm²/g), una alta transmitancia independiente de la longitud de onda de la luz (97,7% desde el régimen ultravioleta hasta el infrarrojo), alta estabilidad química, impermeabilidad a gases y es considerado como un semi-metal o semiconductor sin banda prohibida [2].

Desde el año 1947 se empiezan las investigaciones de la estructura electrónica de este material, sin embargo, muchos científicos dudaban de su posible existencia al cuestionar su estabilidad termodinámica [1]; fue hasta el año 2004 cuando los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron aislar exitosamente una película de grafeno mediante exfoliación mecánica de grafito [5], llevándolos a ganar el Premio Nobel de física en el año 2010. Desde entonces, el interés por el grafeno monocapa aumentó a nivel mundial, llegando a desarrollar nuevas formas de síntesis y a evaluar su desempeño en diferentes aplicaciones. Esto se ve reflejado tanto en el número de patentes y publicaciones [6] como en el mercado global, con un valor cercano a los USD 78.7 millones para el 2019 y un estimado a incrementar a una tasa de crecimiento anual compuesta (TCAC) de 38.7% desde el 2020 al 2027 [7], como se ilustra en la Figura 2.

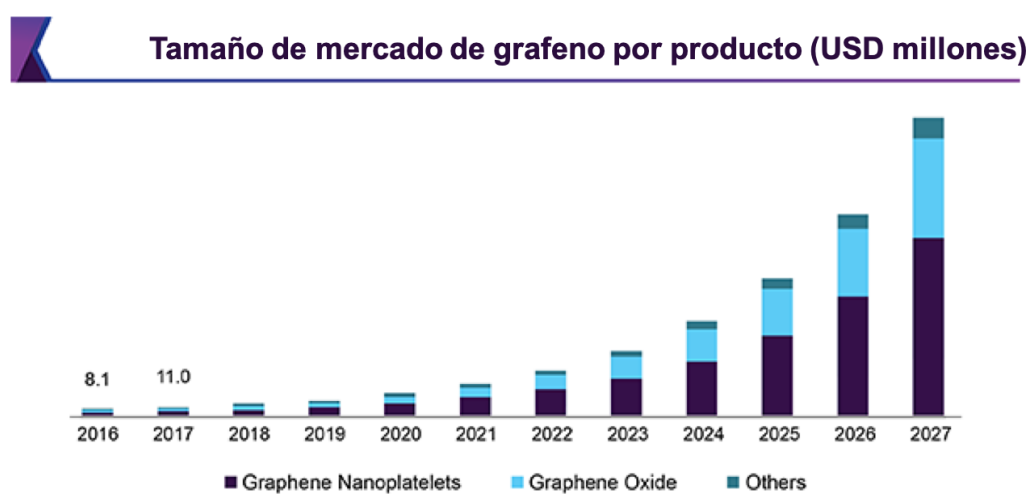


Figura 2: Estadísticas de mercado de grafeno a nivel mundial [7].

Como se mencionó anteriormente, gracias a la combinación de propiedades que posee el grafeno, se ha implementado exitosamente en varias áreas de investigación, entre ellas su aplicación en dispositivos fotovoltaicos para la generación de energía limpia. Se estima que la demanda de energía a nivel global va a aumentar a 30 TW para el 2050, con un valor de referencia actual igual a 16 TW, siendo los combustibles fósiles los mayores productores de energía al día de hoy, como se muestra en la Figura 3; sin embargo, se espera que en los próximos años haya una expansión en la energía eólica y solar, siendo esta última la principal fuente de energía para el año 2035 aproximadamente [8].

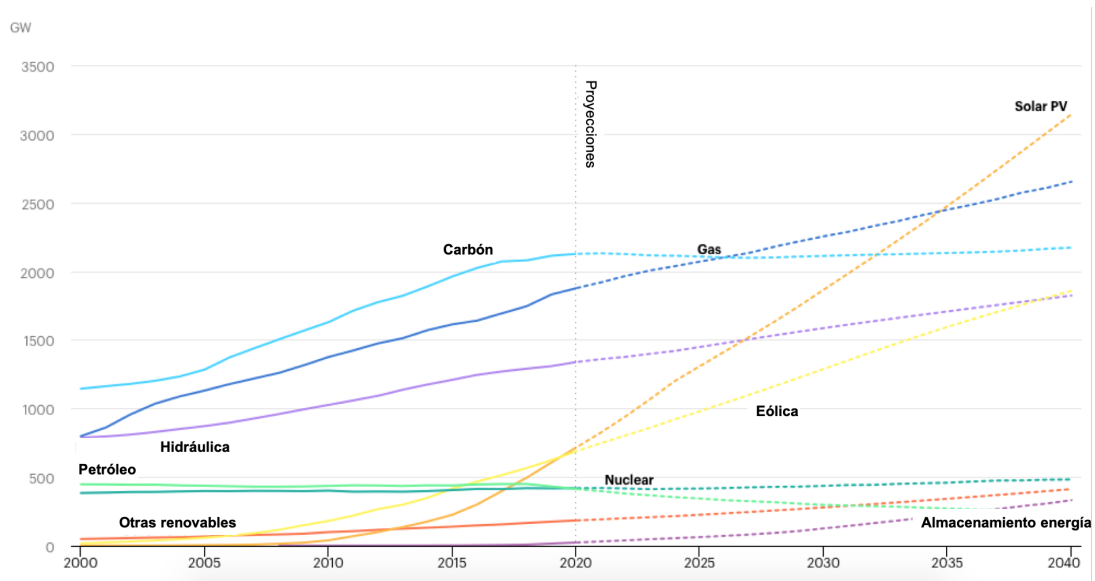


Figura 3: Capacidad de generación de energía instalada por fuente en el Escenario de Políticas Declaradas, 2000-2040 [8].

Las celdas solares de perovskita (CSP) han llamado la atención de muchos investigadores a nivel mundial gracias a su buen desempeño, el cual, en poco tiempo, es comparable con el de las celdas solares de silicio (líderes en el mercado a nivel mundial) y con varias ventajas adicionales, como su costo (aproximadamente 50 % más económicas), relativamente fácil fabricación y la capacidad de fabricación de celdas flexibles, entre otros; sin embargo, aún no es posible su comercialización a gran escala, lo que ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales para mejorar las deficiencias que aún presenta este dispositivo, como es el caso del grafeno, que ha sido evaluado como electrodo transparente y como película transportadora de electrones o huecos, lo cual ha llevado también a investigar diferentes métodos de obtención de esta película bidimensional, donde se logre un producto final de una buena calidad, tanto para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos como para las demás aplicaciones optoelectrónicas.

Actualmente existen varios métodos de síntesis de grafeno, las cuales difieren principalmente en la calidad y la morfología del producto; sin embargo, el método de síntesis CVD (Chemical Vapor Deposition), es una de las técnicas más usadas gracias a que es posible producir películas de grandes áreas y de muy buena calidad [9]. No obstante, esta técnica requiere de sustratos metálicos que cumplen la función de catalizadores para el crecimiento del grafeno y posterior a esto, se debe realizar la transferencia de la película de grafeno a un sustrato de interés, siendo este último paso necesario para la mayoría de aplicaciones electrónicas [9]. Las actuales técnicas de transferencia de grafeno CVD se encuentran en estado de mejoramiento, ya que presentan varios inconvenientes al deteriorar

parcialmente la película de grafeno, mostrando zonas quebradas, rugosas y/o discontinuas, además de dopaje a la película, lo que lleva a una disminución de las propiedades electrónicas que presenta idealmente este material [10–12].

En el actual proyecto se evaluó una nueva técnica de transferencia de grafeno CVD mediante el uso de una cera mineral parafínica liviana, la cual, gracias a sus propiedades térmicas y su baja reactividad química, evita la rugosidad y el dopaje en la película de grafeno [11], preservando en gran medida sus propiedades eléctricas y mecánicas. Adicionalmente, se realizó la caracterización de la película transferida y de acuerdo a los resultados obtenidos, se evaluó su desempeño en una CSP tipo n-i-p como película modificadora de la película ETL, ya que la forma de procesar la celda a baja temperatura no interfiere en gran medida con la integridad de la película.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Desarrollar un método sistemático y reproducible de transferencia de grafeno monocapa CVD a sustratos semiconductores y aislantes, utilizando cera parafínica liviana como soporte mecánico.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar un estudio y evaluación de propiedades térmicas a tres diferentes tipos de cera, con el fin de seleccionar la más adecuada para llevar a cabo la transferencia de grafeno.
- Proponer un método de transferencia de grafeno con cera parafínica liviana donde se controle el espesor de la cera y la temperatura del proceso, a sustratos de Si/SiO₂ y SnO₂.
- Comparar el método de transferencia utilizando cera con el método convencional que hace uso de PMMA (poli-metil metacrilato) como capa de soporte.
- Analizar las propiedades físicas y ópticas del grafeno transferido para determinar su característica monocapa o bicapa.
- Evaluar el desempeño del método de transferencia con cera en el diseño de una celda solar de perovskita.

3. Marco teórico

3.1. Estructura electrónica del grafeno

La principal característica del grafeno es su singular estructura electrónica. En la Figura 4 se presenta la estructura de las bandas en la primera zona de Brillouin (recuadro). Como se mencionó anteriormente, hay dos tipos de enlace presentes en la estructura cristalina del grafeno; los orbitales que presentan una hibridación sp^2 están unidos mediante unos enlaces covalentes fuertes (líneas rojas) y no contribuyen a la conductividad del grafeno; el orbital restante (línea azul) forma la banda de valencia π (BV) y la banda de conducción π^* (BC) [4, 13]. Tanto la banda de valencia como la banda de conducción coinciden en los puntos de Dirac de alta simetría (K y K'), donde se encuentra el nivel de Fermi y es justo por esta razón que el grafeno es considerado un semiconductor sin banda prohibida [13]. Cerca de los puntos de Dirac, la relación de dispersión del grafeno de las bandas π y π^* se comporta de manera lineal para longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, lo que implica a su vez, que sus electrones alcanzan una alta movilidad con velocidades de 10^6 m/s [1, 13].

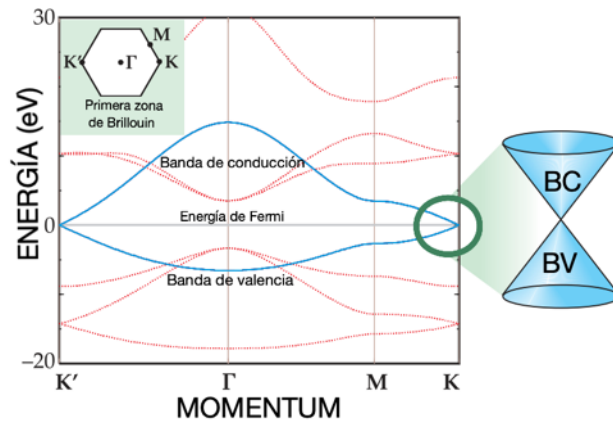


Figura 4: Estructura de bandas del grafeno (Figura adaptada) [14].

3.2. Métodos de síntesis

El método de síntesis define en gran medida las propiedades que adquiere la película de grafeno obtenida y consecuentemente, define el conjunto de aplicaciones para las que puede ser útil, ya que se ve afectada la calidad, el tamaño y forma de la película, los tipos de defectos y los sustratos utilizados [15].

Actualmente, los métodos de síntesis pueden ser categorizados en dos grupos: “de arriba hacia abajo” (separación) y “de abajo hacia arriba” (nucleación) [16], los cuales se mencionan en la Figura 5. El primero hace referencia a la separación estructural del

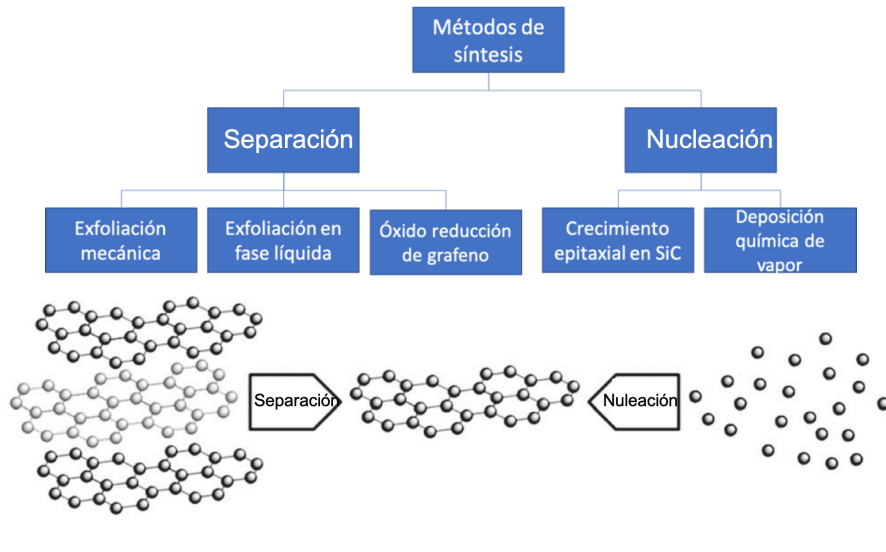


Figura 5: Métodos de síntesis del grafeno [16].

precursor (grafito en la mayoría de los casos), seguido por la separación de las capas internas, mientras que el segundo método utiliza una fuente de carbono para sintetizar el grafeno sobre un sustrato.

A pesar de la rapidez en el desarrollo de métodos de síntesis de grafeno, no se ha logrado desarrollar un método en el cual se obtenga una película con propiedades iguales a las teóricas y que, además, sea reproducible. En el Cuadro 1 se resumen algunos de los métodos de síntesis (los más escalables a nivel industrial [15, 16]) y se hace la comparación entre algunas de las propiedades y características obtenidas en cada caso; adicionalmente, se resumen las aplicaciones en las que podría utilizarse el grafeno obtenido. De allí se puede resaltar los diferentes tamaños posibles de obtener, los cuales van desde algunos nanómetros hasta longitudes superior a un metro, pero más importante aún (para las aplicaciones electrónicas), es la gran diferencia en los valores de movilidad obtenidos, los cuales se ven afectados principalmente por: la policristalinidad, el efecto del sustrato, la contaminación de la película y las arrugas presentes en la película [11].

Si bien existen varios métodos para la fabricación de películas, estos se encuentran en fase de estudio con el propósito de mejorar la técnica y la película de grafeno obtenida. Entre estos métodos, los más populares y, por consiguiente, más estudiados son: la exfoliación mecánica, crecimiento epitaxial en SiC, y CVD [3]. En la Figura 6 se comparan dichos métodos teniendo en cuenta los lineamientos del IChemE (Institution of Chemical Engineers) con base en seis indicadores clave: costo (tanto del precursor como de proceso), escalabilidad, calidad del producto, condiciones del proceso (seguridad y complejidad), rendimiento y medio ambiente (uso de químicos peligrosos) [16]. De los gráficos se puede

Cuadro 1: Propiedades del grafeno por los métodos de síntesis más adaptables a nivel industrial (figura adaptada) [15].

Método	Tamaño de muestra (mm)	Movilidad (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Aplicaciones
Exfoliación mecánica	>1	>2 x 10 ⁵ >10 ⁶ (a baja T)	Investigación
Exfoliación en fase líquida	Regiones pequeñas de grafeno superpuestas	100	Recubrimientos, tintes y pinturas, compuestos, almacenamiento de energía, bioaplicaciones
Óxido de grafeno/reducido	Regiones pequeñas de grafeno superpuestas	1	Recubrimientos, tintes y pinturas, compuestos, almacenamiento de energía, bioaplicaciones
CVD	1000	10000	Capas conductoras transparentes, almacenamiento de energía, fotónica, nano-electrónica, bioaplicaciones
SiC	100	10000	Transistores de alta frecuencia y otros dispositivos electrónicos

concluir que, de los tres métodos en comparación, el de menor viabilidad es el crecimiento epitaxial sobre SiC, que a pesar de obtener películas de mediana calidad, está limitado por las condiciones del proceso y el uso de equipos especiales, tales como alta temperatura, ultra alto vacío, condiciones de inercia y la utilización de un sustrato monocristalino, por lo que su utilización se reduce a casos muy específicos [16]. El método de exfoliación mecánica resulta ser uno de los más económicos debido a su proceso simple y bajo costo de la materia prima (grafito), donde se obtiene además un producto de muy alta calidad, sin embargo, su reproducibilidad es muy baja, ya que produce grafeno de diferentes tamaños y formas irregulares, además de que las máximas dimensiones de la película no superan 1 mm, por lo que su implementación en dispositivos electrónicos y fotónicos es difícil a gran escala. Por último, el método de CVD, es uno de los métodos más viables para la

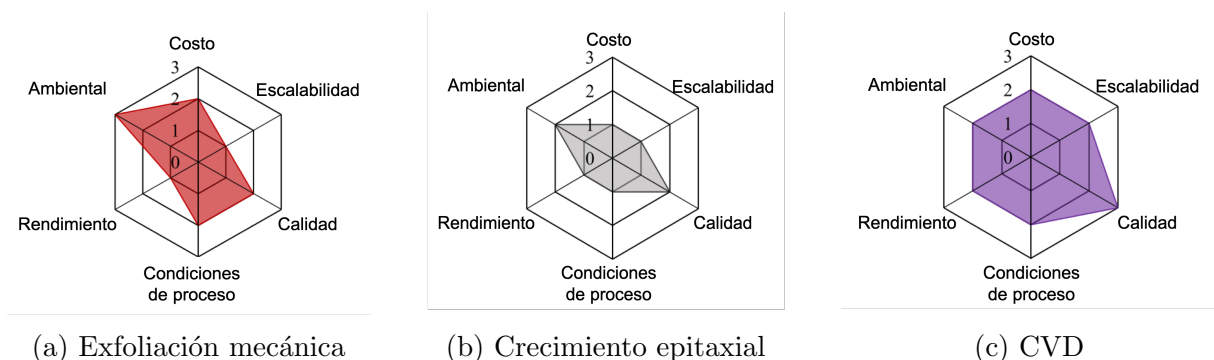


Figura 6: Comparación de algunos métodos de síntesis, donde: 0 = nulo o no disponible; 1 = malo; 2 = regular y 3 = bueno [16].

producción de grafeno monocapa de grandes áreas, debido a que, además de mantener una relación precio/calidad adecuada, es un método con una reproducibilidad buena y el tamaño de la película sintetizada depende únicamente de las dimensiones del equipo, llegándose a reportar películas de más de un 1 m^2 [17]. La calidad de la película obtenida es altamente favorable para la implementación en aplicaciones ópticas, fotónicas o electrónicas [15, 16], como se puede ver en el Cuadro 1 discutida anteriormente.

3.2.1. Deposición química de vapor (CVD)

Esta técnica se ha convertido en una de las principales para la obtención de películas delgadas gracias a las numerosas ventajas que presenta, como la obtención de un producto uniforme, puro, reproducible y de alta calidad a gran escala. Se puede definir como un proceso donde precursores gaseosos reaccionan dentro de una recámara para formar una película sólida en un sustrato metálico, generalmente a alta temperatura, el cual, mediante el control de los parámetros del proceso (presión, temperatura, flujo de gases, etc.) es posible controlar la morfología, cristalinidad, tamaño y espesor de la película obtenida [2].

El de crecimiento de la película involucra procesos termodinámicos (ya que no están lejos del equilibrio y el sistema siempre tiende a reducir su energía) y cinéticos (procesos relativamente rápidos que pueden evolucionar a estados metaestables) [2] y se puede describir en un procedimiento de tres pasos: Introducción de los precursores en la recámara, estos pueden ser introducidos directamente como gases o pueden también ser evaporados en caso de ser líquidos o sólidos; seguidamente se debe hacer el transporte de los precursores hacia el sustrato con la ayuda de gases inertes, siendo argón o nitrógeno los más usados; por último, se da la etapa crítica del proceso, donde se presenta la difusión de los productos en la superficie, la cual es esquematizada en la Figura 7. Cuando las partículas (llámese partículas al producto de la reacción química ya sean moléculas, átomos o iones) llegan a la superficie, algunas de ella no realizan la nucleación sobre el sustrato y vuelven

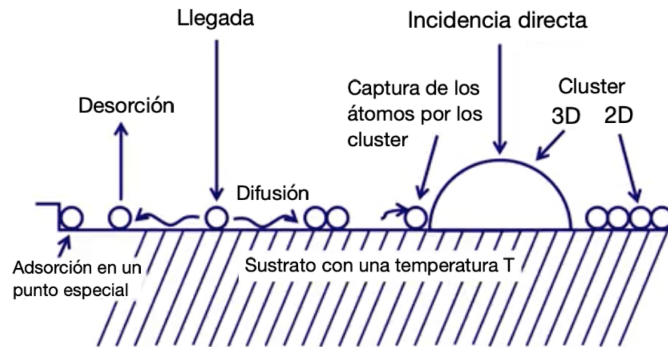


Figura 7: Esquemización del proceso de catálisis por CVD. [2]

a su fase gaseosa; las otras partículas que permanecen en la superficie, se difunden y se ubican un lugar energéticamente favorable (cúmulos de partículas las cuales pueden ser en 2D o 3D) y son incorporadas en el sólido como película delgada.

Para sintetizar grafeno, es necesario un sustrato metálico con el fin de ayudar al precursor (metano generalmente) a descomponerse y a que se produzca una grafitización [2]. Se llama grafitización al proceso de formar estructuras hexagonales en lugar de una estructura tipo diamante o carbón amorfo. Estos dos procesos ocurren a muy altas temperaturas (3000°C aproximadamente) y la utilización de sustrato metálico disminuye considerablemente la temperatura del proceso a 1000°C. El efecto de grafitización es ampliamente conocido en metales como níquel, cobre y platino, sin embargo, la solubilidad del carbono en el cobre es mucho menor que en el níquel (0,0027 % y 1,26 % a 1000°C respectivamente), lo que lleva a una menor segregación durante el proceso de enfriamiento en la recámara, dando lugar a una película altamente uniforme, pudiendo llegar al 100 % monocapa bajo condiciones muy específicas [2]. A pesar de la buena calidad de la película de grafeno que puede brindar este método de síntesis, para aplicaciones electrónicas y fotónicas no es posible utilizar este tipo de sustratos, viéndose necesaria la transferencia de la película de grafeno a un aislante o semiconductor.

3.2.2. Métodos de transferencia de grafeno

Los métodos de transferencia de grafeno deben cumplir dos papeles importantes: la separación del grafeno del metal y la protección de la integridad de la capa del grafeno luego de la separación [3]. Los actuales métodos de transferencia se dividen en tres categorías: transferencia mediante una capa de soporte, sin capa de soporte y crecimiento directo en un sustrato de interés [3]. Como es el propósito del proyecto, se hará énfasis únicamente en el proceso de transferencia mediante una capa de soporte, siendo el soporte una película polimérica.

Método de transferencia mediante una capa de soporte: Una de las formas de proteger el grafeno de fuerzas externas durante el proceso de transferencia es mediante el uso de una película de soporte y es esta quien determina la calidad de la película transferida. Con el fin de preservar en gran medida la calidad de la película de grafeno, una buena capa de soporte debe: ser flexible, proveer suficiente soporte mecánico y ser de fácil remoción al final del proceso [3, 11]. A continuación, se detallan los métodos de transferencia de interés.

a) **Método convencional asistido con PMMA:**

En la Figura 8a se muestra el procedimiento convencional del método de transferencia actualmente más usado, el cual hace uso del PMMA (poli-metil metacrilato) como película de soporte, gracias a que este polímero logra proteger eficientemente la película de grafeno a lo largo de todo el proceso de transferencia [9]; sin embargo, uno de los inconvenientes que presenta, es la interacción covalente con el grafeno en la interfaz, causados por la alta energía de absorción del polímero (ver Figura 8b), la cual no solo deja residuos de polímero luego de la remoción, sino que también puede causar transmutación local de los átomos de carbono de sp^2 a sp^3 , generando carbono amorfo en algunas zonas de la película [10,11]. Otro inconveniente que presenta este método, es la generación de arrugas y quiebres de la película de grafeno luego de la transferencia, gracias a que durante el proceso de CVD el metal sufre una reconstrucción superficial a alta temperatura, ocasionando que su superficie tienda a ser rugosa y que el grafeno, y a su vez el PMMA, copien esta morfología, afectando luego la adhesión del grafeno con el nuevo sustrato, ya que existirán zonas donde no hay contacto entre ellos y en estas regiones se presentarán quiebres luego de ser removido el PMMA, el cual al ser una película rígida, no permite que el grafeno se acomode en el sustrato luego de

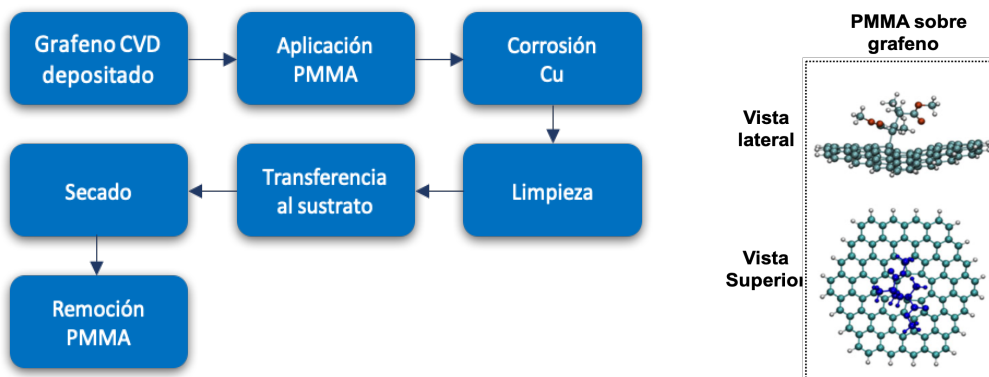


Figura 8: a) Descripción del proceso de transferencia con PMMA como capa de soporte, y b) esquematización de la interacción covalente del radical PMMA con una vacancia en la red hexagonal [11].

su remoción [18], además, este proceso se lleva a cabo a una temperatura de 100°C y teniendo en cuenta que el grafeno presenta un coeficiente de expansión térmica negativo [19], puede agravar la generación de quiebres y arrugas por esa diferencia de coeficientes que se presenta entre el grafeno y el PMMA.

La demanda de producción a larga escala, bajo costo y eficiencia de transferencia, ha llevado al mejoramiento de esta técnica [9], siendo este el caso del método asistido con cera.

b) **Método asistido con cera:**

Las ceras son por lo general una mezcla de hidrocarburos saturados de cadena recta, que presentan consistencia sólida a temperatura ambiente. De estas existen varios tipos, entre ellos están las ceras minerales parafínicas y vegetales. Las primeras, llamadas comúnmente "parafinas", son productos derivados del petróleo, obteniéndose mediante la extracción de crudos parafínicos con rango de destilación entre 350 y 650°C; el otro tipo de cera, como su nombre lo indica, proviene de plantas y esta compuesta generalmente de ésteres, alcoholes y ácidos grasos de alto peso molecular.

El método de transferencia que hace uso de cera como capa de soporte, aprovecha las propiedades que presenta la cera, tales como la baja reactividad química y la baja energía de absorción como se ilustra en la Figura 9a [10], que gracias su naturaleza orgánica, alivia la tensión interfacial entre el grafeno y la cera, lo que permite la transferencia de una película limpia, con una reducción de arrugas y de alta calidad [10]. Recientemente se ha empezado a prestar mayor atención a la transferencia de grafeno por este método, ya que se han alcanzado valores de movilidad electrónica y de huecos de 4400 y 7500 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente [10, 11]. A pesar del que el procedimiento es parecido al método convencional con PMMA (ver Figura 9c), se aprovecha la expansión térmica que presenta la cera a bajas temperaturas, ya que luego de la remoción del cobre, se realiza un baño de agua desionizada a la muestra cera/grafeno, a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la cera, lo que permite una expansión controlada de la muestra, eliminando las arrugas de la película de grafeno como se esquematiza en la Figura 9b [11]. Posteriormente se lleva a un proceso de secado durante 16 horas y se remueve la cera en un solvente orgánico como por ejemplo tolueno, benceno o clorobenceno.

El tipo de cera y su espesor juegan un papel determinante en el procedimiento, ya que los diferentes tipos de cera (vegetal, animal o mineral) presentan composiciones y propiedades térmicas diferentes (temperatura de fusión y expansión térmica), lo que lleva a diferentes tipos de interacciones con la película de grafeno; adicionalmente, debido a que la rigidez de la cera es proporcional a su espesor, se necesita de un espesor mínimo para evitar quiebres principalmente durante el proceso de remoción

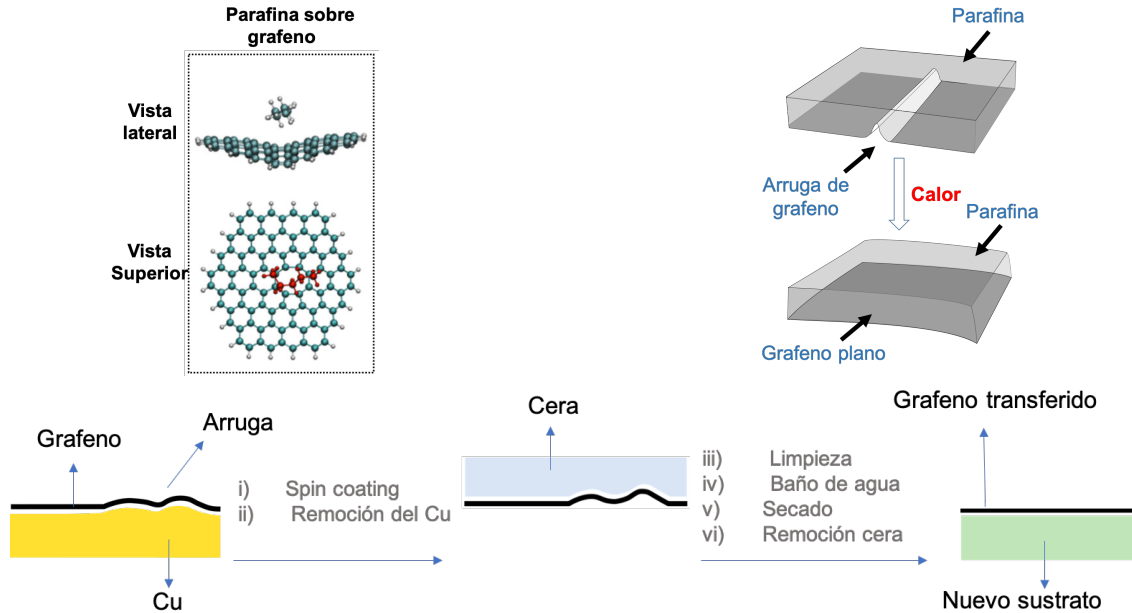


Figura 9: Esquemización de a) la interacción no covalente de la cera con una vacancia en la red hexagonal [10], b) del proceso durante el baño de agua y c) ilustración del proceso de transferencia con cera.

del cobre, donde se generan fuerzas de tensión debido a la interacción de la película con la solución [10].

3.3. Caracterización

La caracterización de la película transferida, es quizá uno de los procedimientos más importantes, ya que se da a conocer el estado de la película de grafeno, haciendo una identificación de sus propiedades físicas, químicas y eléctricas de forma cualitativa como cuantitativamente, y a partir de ahí, determinar si la película es adecuada para una aplicación específica. A continuación, se describirá brevemente las técnicas de caracterización que se llevarán a cabo.

- a) **Microscopía óptica:** A pesar que el grafeno tiene un espesor de un átomo, puede ser visualizado por sus fronteras utilizando microscopia óptica; para mejorar su contraste y visualización se transfiere la película sobre un sustrato de Si/SiO₂ lo cual genera una interferencia constructiva significativa en la región del visible, cuando el espesor de la capa de SiO₂ va desde 300 hasta 532 nm [20].

b) **Microscopía de fuerza atómica (AFM):**

Mediante la utilización de esta técnica es posible realizar un amplio análisis topográfico y calcular el espesor de la película de grafeno, aunque la medida del espesor de una película monocapa de grafeno puede variar entre 0,4 y 1,7 nm, debido a interacciones superficiales, ajustes de la imagen y química de la superficie [9, 21], no obstante, se pueden hacer calibraciones para determinar con mayor grado de precisión el espesor de la película.

c) **Espectroscopía Raman:**

Es una técnica analítica esencial para la caracterización de grafeno. Los materiales de carbono tienen picos Raman distintivos conocidos como D-, G- y 2D-, a aproximadamente 1350, 1580 y 2700 cm^{-1} respectivamente. El pico G- hace referencia a un estiramiento tangencial debido a una alta orientación pirolítica de grafito, al contrario del pico D-, el cual representa un desorden en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono y el pico 2D es consecuencia del proceso de dispersión Raman del segundo orden [16]. La relación de intensidad de los picos D- y G- (I_D/I_G) puede ser usado para la determinación del grado de desorden en la muestra de grafeno y la relación de los picos 2D- y G (I_{2D}/I_G) y la ausencia de pico D, son indicadores de la calidad de la película y del número de capas presentes [16].

d) **Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-vis):**

Gracias a esta medición, es posible determinar el porcentaje de luz que absorbe la película de grafeno tanto en el visible como en el infrarrojo medio, con el fin de realizar un análisis amplio de las propiedades que presenta la película de grafeno transferida.

e) **AFM Conductivo:**

Esta técnica de caracterización mide simultáneamente la topografía del material y hace un mapeo de la corriente eléctrica, siendo este un criterio importante para determinar si la película de grafeno cumple con los requerimientos de calidad necesarios para una aplicación electrónica y/o fotónica [2].

3.4. Aplicación de grafeno a celdas solares de perovskita

En las últimas décadas han surgido nuevas tecnologías y nuevos dispositivos para generar, almacenar y efectivamente usar la energía solar y gracias al avance en los dispositivos fotovoltaicos, hoy en día es posible pensar en el aprovechamiento de la luz solar como fuente de energía. Las celdas solares de perovskita hacen parte de la tercera generación de celdas solares (orgánicas-inorgánicas), la cual combina el bajo costo, la flexibilidad de las láminas delgadas poliméricas (orgánicas) y la estabilidad de las nanoestructuras (inorgánicas), dando lugar a uno de los dispositivos fotovoltaicos más económicos del mercado. La perovskita es un material con una estructura híbrida de la forma ABX_3 , donde A y B

son cationes (monovalente y divalente, respectivamente) de tamaños diferentes ($A \gg B$), y X es un anión, usualmente óxidos o halógenos, encontrando mejores propiedades optoelectrónicas con este último, dando lugar a altos valores de V_{ov} (voltaje de circuito abierto) y bajos valores de J_{sc} (corriente de corto circuito); algunas de sus propiedades son [22]:

- Baja energía de excitación, lo que lleva a una absorción de energía solar más eficiente.
- Alto coeficiente de absorción óptico (10^3 - 10^4 cm^{-1} , con un umbral de longitud de onda de 775 nm).
- Los electrones y huecos pueden ser transportados exitosamente hacia los electrodos y su distancia de difusión puede variar de 100 nm a más de 1 μm .

Las CSP han revolucionado la industria ya que, en 10 años ha igualado a los dispositivos fotovoltaicos existentes, pasando de una eficiencia del 3,8% en el 2009 a un 25,2% actualmente alcanzado [23]; no obstante, este tipo de celda aún presenta grandes retos antes de lograr la comercialización, principalmente en su duración y estabilidad, lo cual ha llevado a la investigación de nuevos materiales para su implementación en la celda. El grafeno, gracias a las características y propiedades antes mencionadas, ha mostrado un rol significativo en su implementación como contacto superior/inferior y como material transportador de electrones/huecos, además de que brinda protección a la perovskita contra la humedad en el aire [21].

3.4.1. Funcionamiento de una celda solar de perovskita

Al implementar la perovskita como material fotoactivo en una celda solar, se hace necesario el estudio de la generación y transporte de portadores, además de las pérdidas de estos portadores a través de la recombinación, debido a que muchos fenómenos observados en las CSP no se presentaban en las otras tecnologías fotovoltaicas (como la histéresis de corriente-voltaje o las grandes constantes dieléctricas) [22].

Al exponer la CSP a la luz solar, ocurre una absorción de esta luz, y uno de sus fotones es encargado de excitar el material fotoactivo (este fotón debe de ser más energético que su *band gap*), generando así un par electrón-hueco, los cuales necesitan alcanzar los contactos para ser recolectados. Estos viajan en sentidos opuestos a través de las películas transportadores de electrones y huecos (ETL y HTL, respectivamente), llegando finalmente a los contactos superior e inferior (ver Figura 10a). El proceso de transporte de portadores entre las ETL/HTL y la perovskita se esquematiza en la Figura 10b, donde se muestra la posibilidad de recombinación de dichos portadores por varios mecanismos: (i) en las interfaces perovskita - ETL/HTL, (ii) recombinación en la película de perovskita y (iii) a través de rutas derivadas donde están directamente en contacto la ETL y HTL [22], donde (1) representa el paso del electrón a la ETL; (2) el paso del hueco a la HTL; la

recombinación (3) radiante y (4) no radiante en la película de perovskita; la recombinación en la interfase con (5) la ETL y (6) la HTL; y por último, la recombinación por caminos derivados por contacto entre la HTL y la ETL (7).

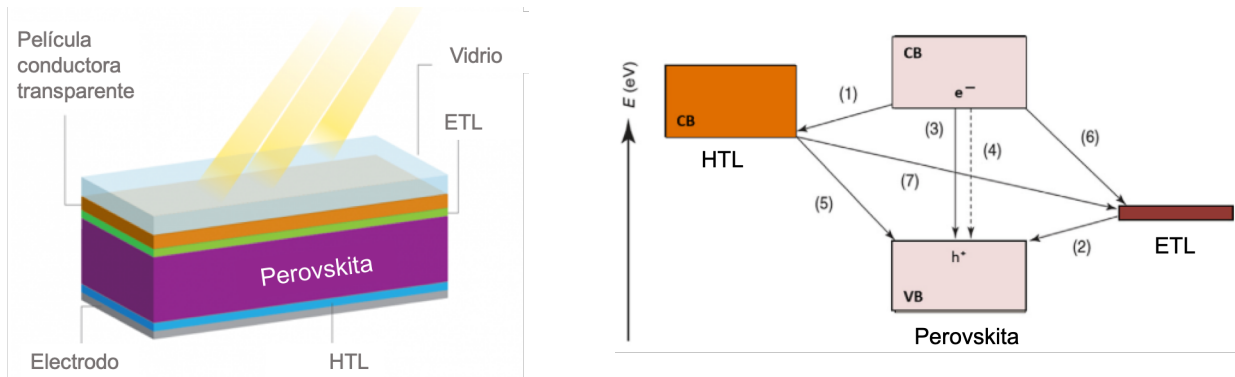


Figura 10: Esquematzación de a) una celda solar de perovskita [24] y b) posibles recombinaciones de portadores en el proceso de transporte [22].

3.4.2. Grafeno como electrodo superior e inferior

Se ha evaluado el grafeno para esta aplicación en varias configuraciones de celda para reemplazar los materiales tradicionales tanto como electrodo transparente inferior (indium tin oxide y fluorine tin oxide, ITO y FTO por sus siglas en inglés, respectivamente), como superior (Au y Ag), así como se muestra en el Cuadro 2, evaluando también el desempeño del grafeno monocapa y bicapa, ya que se comprobó que su conductividad aumenta al aumentar el número de capas, disminuyendo consecuentemente su transparencia [25]. Se confirmó que los electrodos de grafeno son promisorios para ambas aplicaciones, siempre y cuando se logre reducir sustancialmente el *sheet resistance* en el grafeno, ya que el *Fill Factor* se ve directamente afectado; además, hay un aumento en la fotoestabilidad y la estabilidad térmica en comparación con el ITO [26] y adicionalmente, el grafeno le brinda una protección a la perovskita, que gracias a su hidrofobicidad, actúa como barrera protectora de la humedad del aire, y por su estabilidad química no se difunde ni reacciona con este material a diferencia de los electrodos metálicos [25]; también, para la fabricación de celdas solares semitransparentes, se ha reportado la implementación de grafeno CVD transferido mediante PMMA como electrodo superior (descrito en el Cuadro 2), alcanzando eficiencias del 12,37% y 12,03% al ser iluminada por el lado del FTO y del grafeno bicapa, respectivamente [25], sin embargo, se requiere de una película bicapa transferida de alta calidad.

Cuadro 2: Resumen de las celdas solares de perovskita con electrodos de grafeno (figura adaptada) [25].

Material del electrodo	Sheet resistance (ωsq^{-1})	Transmitancia a 50 nm (%)	Locación del electrodo	Estructura	PCE (%)
Grafeno CVD	290	87.3	Inferior	FET/grafeno/TiO ₂ /PCBM/ MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/CNTs	11.9
Grafeno CVD	400	90	Inferior	Quarzo/grafeno/C ₆₀ /MAPbI ₃ /carbon	13.93
Grafeno CVD (monocapa)	500	97	Inferior	Vidrio/grafeno/MoO ₃ /PEDOT:PSS/ MAPbI ₃ /C ₆₀ /PCB/LiF/Al	17.1
Grafeno CVD (bicapa)	330	90	Inferior	PET/ZEOCOAT/grafeno/P3HT/MAPbI ₃ /PCBM/Ag	11.5
Grafeno CVD (monocapa)	550	97	Inferior	PENgrafeno/MoO ₃ /PEDOT:PSS/ MAPbI ₃ /C ₆₀ /PCB/LiF/Al	16.8
Grafeno CVD (bicapa)	470	95	Inferior	PEN/grafeno/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PCMB/Al	13.94
Grafeno CVD (monocapa)	80	-	Inferior	PET/grafeno/PEDOT:PSS/FAPbI _{3-x} /PCMB/Al	17.9
Grafeno CVD (monocapa)	116	96.8	Inferior	PDMS/grafeno//PEDOT:PSS/FAPbI _{3-x} /PCBM/Al	18.3
Grafeno CVD (bicapa)	140	91	Superior	FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ Cl _x /Spiro-OMeTAD/ PEDOT:PSS/grafeno	12.37
Grafeno CVD (monocapa)	-	-	Superior	FTO/TiO ₂ /TiO ₂ / MAPbI ₃ Cl _x /Spiro-OMeTAD/ grafeno	6.2
Grafeno CVD (bicapa)	-	82.5	Superior	FTO/TiO ₂ /TiO ₂ / MAPbI ₃ Cl _x /Spiro-OMeTAD/ PEDOT:PSS/ grafeno	11.8

3.4.3. Grafeno como película transportadora de electrones (ETL) o huecos (HTL)

Los materiales transportadores de carga juegan un rol muy importante en el desempeño de las celdas solares, ya que son los encargados que extraer los electrones (o huecos) generados en la película fotoactiva y transportarlos hacia los electrodos, por lo tanto, un material transportador de carga ideal debe cumplir con los siguientes requisitos:

a) Propiedades electrónicas:

El orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO) debe coincidir o ser ligeramente menor al de la perovskita, combinado con una alta aceptación de electrones, del mismo modo, el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO), para el transporte de huecos. Adicionalmente, los defectos en la película deben ser mitigados, con el fin de evitar la recombinación de portadores al reducir el desorden estructural del material [27].

b) Morfología de la película:

Una película transportadora de carga debe ser suficientemente densa con el fin de evitar pérdidas de corriente por agujeros y/o defectos en la película al evitar la recombinación de los portadores, obteniendo consecuentemente un alto desempeño en la celda [27].

c) Estabilidad química e hidrofobicidad:

Es necesario que la película sea bastante estable químicamente para evitar reacciones con la perovskita o los electrodos; además, la hidrofobicidad es favorable para proteger la perovskita, ya que la humedad es perjudicial para este tipo de celdas [27].

A pesar de que los materiales que se han usado para estas aplicaciones en una celda solar de perovskita han mostrado buenos resultados, la gran cantidad de estados trampa generados durante el proceso de fabricación a baja temperatura, llevan a la disminución del desempeño de la celda resultando en una histéresis grave. Adicionalmente, en algunas configuraciones de celda, el acoplamiento de los niveles de energía resulta complejo debido a las diferencias de estos niveles entre la película fotoactiva y la película transportadora de portadores (ya sea HTL o ETL), lo que también favorece la recombinación de las cargas en esta interfaz. El grafeno ha sido eficientemente utilizado como película modificadora o dopante de la película extractora de portadores [21, 25, 28], con el fin de disminuir la brecha de energía entre ambas capas y cubrir gran parte de los estados trampa, además de mejorar el nivel de Fermi, la conductividad y la disminución de la histéresis, resultando en una mayor eficiencia de la celda, y a diferencia de las películas dopantes también investigadas, el grafeno ayuda a preservar la integridad de la perovskita, al aumentar su estabilidad [21].

4. Materiales

El grafeno CVD fue adquirido en Graphene Supermarket; la cera vegetal de carnauba de Colwax productos químico; cera mineral parafínica liviana y china, adquiridas en CIJYJ Distribuciones; hexano (97%), clorobenceno (99%), persulfato de amonio, dióxido de titanio (98%), úrea (99%), ácido mercaptopropiónico (99%) y ácido clorhídrico (99%) marca Sigma-Aldrich.

5. Metodología

5.1. Selección de la parafina

Se evaluaron tres tipos de cera: cera vegetal de carnauba (CC), cera mineral parafínica liviana (PL) y china (PC), donde los criterios de selección se basan en la consistencia de la película (capacidad de formar películas continuas) y su coeficiente de expansión térmica.

Consistencia de la película: Cada una de las ceras se disuelven al 4, 12 y 15 % P/P en hexano y se deposita una película sobre vidrio por spin coating dinámico a 1000 rpm durante 45 segundos; posteriormente se mide el espesor con la ayuda de un perfilómetro.

Expansión térmica de la cera: Mediante spin coating dinámico (aceleración= 1000 rpm, $t= 45$ seg, 1000 rpm), se deposita una película de cera al 12% en hexano sobre una lámina de cobre (5 x 5 mm) y se procede a remover el cobre: Se lleva la muestra a flotar en una solución de persulfato de amonio 1M (cera/cobre/solución) durante 5 horas. Cuando el cobre esté completamente removido, se lava la muestra en agua desionizada

a temperatura ambiente varias veces. Posteriormente, se procede a realizar el estudio de la expansión térmica, donde se mide la longitud de uno de sus lados en función de la temperatura, llevando la muestra a flotar en agua desionizada inicialmente a 17°C y se aumenta paulatinamente la solución 5°C, repitiendo el procedimiento hasta que la película se quiebre.

Caracterización química de las ceras mediante FTIR: Se caracteriza mediante FTIR (Perkin Elmer-Spectrum two) las ceras, en un rango de 3500 a 500 cm^{-1} .

5.2. Selección de condiciones de proceso

El proceso de transferencia de grafeno consta de varias etapas como se muestra en la Figura 9c, sin embargo, se hará énfasis en las condiciones de deposición de la película de cera para obtener un espesor adecuado mediante spin coating y su posterior remoción, además de una selección objetiva de las temperaturas de la transferencia.

Espesor de la película de cera: Se hace un estudio del espesor de la película en función de la velocidad del spin coating a 1000, 2000 y 3000 rpm por 45 segundos sobre vidrio. Posteriormente se mide el espesor con la ayuda de un perfilómetro.

Temperaturas del proceso: La temperatura del baño de agua, del secado de la muestra y la remoción de la cera, son seleccionadas con base a los resultados de la expansión térmica.

Remoción de la cera: Se realiza el proceso de transferencia a un sustrato de Si/SiO₂, iniciando con la deposición de la película de cera mediante spin coating dinámico (aceleración=1000 rpm, vel=3000 rpm t=4 seg) sobre la muestra grafeno/cobre, realizando la remoción del cobre en una solución de persulfato de amonio 1M durante 5 horas y su posterior limpieza en agua desionizada. Se lleva la muestra al baño en agua desionizada a 35°C y 40°C, para la cera de PL y CC, respectivamente durante una hora. Al volver a temperatura ambiente, la muestra se transfiere al sustrato (cera/grafeno/Si/SiO₂), y se lleva a la estufa a la misma temperatura del baño de agua durante 16 h. Se procede a realizar evaluación de la remoción de las ceras en una solución de clorobenceno a 40 y 45°C para las muestras de PL y CC, respectivamente, realizado en el montaje en la Figura 11, con el fin de que durante este proceso haya una ligera recirculación del clorobenceno en contacto con la muestra, y arrastre de una manera más efectiva la cera. Esta agitación se lleva a cabo a 50 rpm, para evitar el desprendimiento de la película de grafeno. Se evalúa la cinética de remoción de la cera mediante microscopía óptica durante 1'30 horas, haciendo observaciones cada 30 minutos.

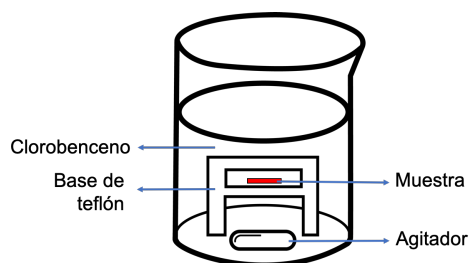


Figura 11: Esquematzación del montaje de remoción de parafina

5.3. Comparación transferencia PMMA y PL

Transferencia con PMMA: Se realiza la deposición de la película de PMMA al 4 % en anisol por spin coating dinámico (aceleración=1000 rpm, vel=1000 rpm, t= 1 min) sobre la muestra grafeno/cobre y se procede con la remoción del cobre en una solución de persulfato de amonio 1M por 5 horas, se lava la muestra PMMA/grafeno en agua destilada y se deposita sobre el sustrato. La muestra PMMA/grafeno/Si/SiO₂ se lleva a una estufa a 100°C por 1 hora y se procede a la remoción del PMMA, en una solución de clorobenceno a 100°C por 30 minutos.

Transferencia con PL: Se realiza la deposición de la película de cera PL al 12 % en hexano por spin coating dinámico (aceleración=1000 rpm, t= 45 seg, vel= 1000 y 3000 rpm para la cera PL y CC, respectivamente) sobre la muestra grafeno/cobre y se procede con la remoción del cobre en una solución de persulfato de amonio 1M por 5 horas, se lava la muestra PL/grafeno en agua desionizada y se realiza el baño de agua desionizada a 35°C durante 1 hora. Al volver a temperatura ambiente, se deposita sobre el sustrato. La muestra PL/grafeno/Si/SiO₂ se lleva a una estufa a 35°C por 16 hora y se procede a la remoción de la cera PL, en una solución de clorobenceno a 40°C por 20 minutos.

5.4. Caracterización de la película de grafeno

Ambas muestras son evaluadas mediante microscopía óptica (Nikon ECLIPSE MA100), AFM (MFP-3D Infinity Asylum Research), Raman (Horiba Jobin Yvon) y UV-VIS (Varian Cary 100).

5.5. Fabricación de la celda solar de perovskita con grafeno como película modificadora de la película ETL.

Inicialmente, el vidrio recubierto con ITO se limpia por sonicación en agua, acetona e isopropanol, por 5 minutos cada una, seguido por un tratamiento UV-ozono por 15 minutos; posteriormente se deposita una película de SnO₂ en dos pasos: primero, por spin coating (vel=3000 rpm, t= 30 seg) se deposita una película de 0,048 M SnO₂·2H₂O sobre

ITO, llevando luego los sustratos a un proceso de secado a 180°C durante 1 hora. Segundo, estos sustratos son sumergidos en un baño químico por 3 horas a 70°C, el cual está compuesto por: 3.75 g de úrea, 62,5 μL de ácido mercaptopropiónico, 3,75 mL de HCl y 675 mg de $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 250 mL de agua desionizada; luego, estos sustratos se lavan con agua desionizada, se realiza de nuevo un proceso de secado a 180°C por 1 hora y se someten a un tratamiento de UV-ozono por 15 minutos. Consecuentemente, se realiza la transferencia de grafeno de la forma anteriormente descrita con cera PL sobre la película de SnO_2 . Luego de terminada la transferencia, se procede a depositar la película de 500 nm de perovskita CsFAMAPbIBr, para esto, inicialmente se prepara la solución de CsFAMAPbIBr mezclando 1.15 M PbI_2 , 0.19 M PbBr_2 , 1.1 M yoduro de formamidinium (FAI) y 0.19 M de bromuro de metilamonio (MABr) en una mezcla de DMF y DMSO en una relación de volumen 4:1 (solución A); se fabrica una solución B mezclando 1.15 M CsI y 1.15 M PbI_2 en DMSO y por último, las soluciones A y B se mezclan en una relación 10:1; la deposición se lleva a cabo por spin coating a 2000 rpm por 12 seg y a 5000 rpm por 25 seg, en este último se deposita clorobenceno 9 segundos antes de terminar el proceso y se llevan a un proceso de secado a 100°C por 1 hora. Luego, se deposita el spiro-OMeTAD, el cual es preparado al disolver clorobenceno a 70 mM y agregar 4-terbutilpiridina y Li-TFSI en acetonitrilo, en una relación molar Spiro:Li-TFSI:TBP de 1:0.5:3.3. Finalmente, se deposita el electrodo de oro por evaporación térmica, con un espesor de 70 nm. En la Figura 12 se esquematiza la estructura final de la celda.

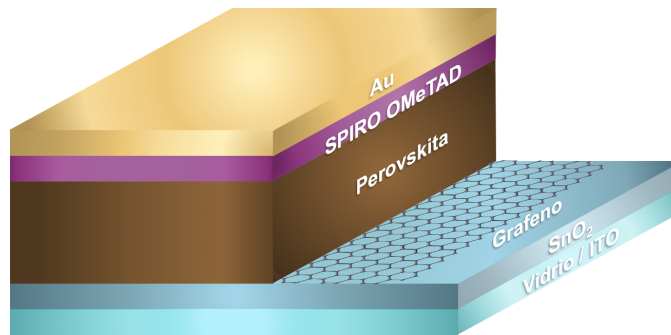


Figura 12: Estructura de la celda solar de perovskita fabricada.

5.6. Caracterización de la celda solar

Este se realiza en un simulador solar Oriel sol3A, el cual es un equipo de medida para obtener las curvas de funcionamiento de un módulo fotovoltaico bajo condiciones de iluminación que simulan la radiación solar, calibrado a AM1.5G a condiciones estándar usando una celda de referencia Oriel 91150 V. Adicionalmente se evalúa la Eficiencia Cuántica Externa (EQE por sus siglas en inglés), la cual es la relación entre el número de


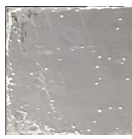







portadores recolectados y el número de fotones de la radiación incidente sobre la celda.

6. Resultados y análisis

6.1. Transferencia de grafeno

En el Cuadro 3 se muestran las ceras en diferentes concentraciones depositadas bajo las mismas condiciones sobre vidrio, donde además se especifica el valor del espesor de cada una. Al 4% todas las ceras presentan un espesor muy delgado, por lo que no brindarían la rigidez necesaria para esta aplicación específica. Al aumentar la concentración a un 15%, las películas depositadas muestran una alta cantidad de precipitados, ya que se está cerca (o se ha sobrepasado en el caso de la muestra PC) el punto de solubilidad máxima de la cera en hexano, lo cual se pudo notar al preparar la solución debido a que se mostraba muy inestable, presentando precipitados luego de algunos minutos de finalizada la agitación de la solución, lo que llevó a la no formación de una película continua; a esta misma concentración se presenta gran cantidad de precipitados en las muestras restantes; dichos precipitados podrían introducir defectos en la película de grafeno o incluso actuar como concentradores de esfuerzo y llegar a fracturar la película durante el proceso, ya que en estos puntos se presenta una mayor rigidez. Las películas formadas con una concentración del 12% se muestran mucho más uniformes y continuas, con poca presencia

Cuadro 3: Consistencia de las películas de cera en diferentes concentraciones.

	(Concentración de cera en hexano %wt)		
	4	12	15
PC			
	906,03 ± 85,39 nm	1752,66 ± 341,22 nm	-
PL			
	1291,38 ± 138,08 nm	2488,17 ± 162,60 nm	4047,58 ± 156,02 nm
CC			
	1103,93 ± 148,20 nm	3651,29 ± 620,24 nm	15506,16 ± 1568,93 nm

de precipitados y espesores en un rango adecuado, exceptuando la muestra PC, la cual en ninguna de las condiciones formó una película con un espesor adecuado, llegando a valores muy bajos, por lo que se decide realizar el ensayo de expansión térmica a esta concentración.

En la Figura 13 se muestran las gráficas de porcentaje de deformación versus temperatura, en donde se ven diferencias marcadas con respecto a la muestra CC, que presenta menor porcentaje de deformación en un mismo rango de temperaturas, con un máximo de 25 % de deformación a 50°C en comparación con un 38 % de las demás ceras a una temperatura de 45°C aproximadamente. En el caso específico de la expansión térmica durante el proceso de transferencia, no resulta conveniente que la expansión de la película sea muy alta, ya que más allá de aplanar las arrugas, podría generar fuerzas de tensión dentro de la película, generando el rompimiento del grafeno y resultando perjudicial para el proceso, por este motivo se decide descartar la cera PC, ya que posee una expansión térmica alta y además, la calidad de las películas formadas es muy baja y de poco espesor como se evidenció en el Cuadro 3, de modo que no se obtendría un desempeño adecuado para esta aplicación; Se evalúa entonces el comportamiento de las muestras CC y PL durante la transferencia, con el fin de comparar sus diferentes comportamientos, ya que a pesar de que la muestra CC presenta menor coeficiente de expansión térmica en relación a la cera PL, indicando cambios no tan bruscos a medida que se aumenta la temperatura pero, como se mencionó, el origen de la cera sugiere la presencia de grupos funcionales, lo cual llevaría a mayor interacción con el grafeno y a una disminución de las propiedades, a diferencia de la muestra PL que únicamente contiene hidrocarburos alcanos, sin embargo, su caracterización química se discutirá más adelante.

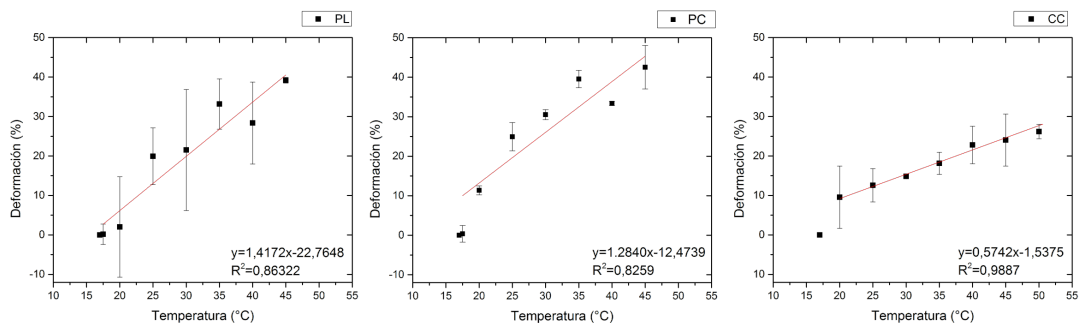


Figura 13: Gráficas de expansión térmica en función de la temperatura.

Las condiciones de deposición de la película de cera por spin coating fueron seleccionadas en base a los resultados del Cuadro 4, ya que como se mencionó anteriormente, se necesita un espesor mínimo necesario para garantizar suficiente soporte mecánico al grafeno y que no sea complicado su proceso de remoción, seleccionando una velocidad

Cuadro 4: Espesores de la película de cera al 12 % en función de la velocidad del spin coating.

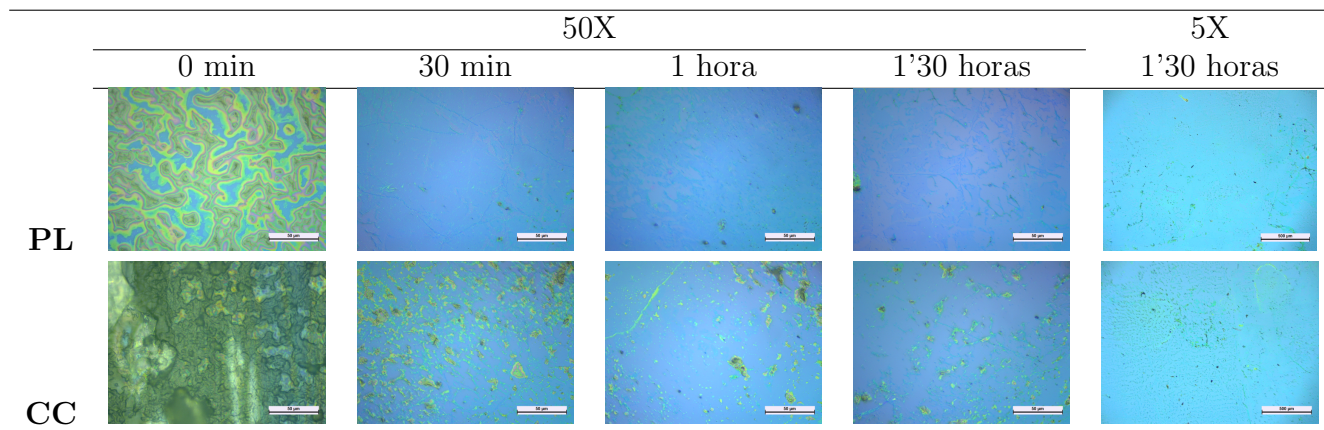
	1000 rpm	2000 rpm	3000 rpm
PL	2614,86 ± 352,67 nm	1967,23 ± 246,32 nm	995,56 ± 459,30 nm
CC	3910,0 ± 836,8 nm	3268,6 ± 236,8 nm	2782,6 ± 458,32 nm

de 1000 y 3000 rpm para la cera PL y CC respectivamente, para un espesor cercano a 3 micras.

Las temperaturas durante el proceso se seleccionan teniendo en cuenta las gráficas de expansión térmicas discutidas anteriormente (Figura 13). Inicialmente, para el baño de agua se tuvo como principal criterio una deformación máxima de la cera del 10 % (con respecto a una temperatura inicial de 25°C), con el fin de evitar un rompimiento de la película durante el proceso, seleccionando una temperatura de 35 y 40°C para las muestras PL y CC, respectivamente, y se selecciona esta misma temperatura para el proceso de secado en la estufa luego de la transferencia al nuevo sustrato, ya que a pesar de que su único fin es la eliminación del agua residual, es un proceso que toma una cantidad de tiempo considerable y ocasiona un reblandecimiento de la cera, por lo que aumentar mucho la temperatura puede generar tensiones en la película de grafeno. Por último, se seleccionó la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de remoción de la parafina, eligiendo la máxima temperatura a la cual fue posible realizar la medición de la expansión térmica antes de romperse, ya que en estas condiciones es posible decir que la cera está en su punto de fusión y su desprendimiento será mucho más fácil; sin embargo, para la cera PL se realiza también la remoción a la misma temperatura del baño de agua y del proceso de secado, con el fin de evaluar su comportamiento a esta temperatura y seleccionar objetivamente los parámetros para este proceso. Como solvente se seleccionó clorobenceno, un solvente orgánico con un punto de ebullición alto (133°C) con el fin de evitar la evaporación del solvente durante el proceso de remoción, ya que la aparición de burbujas genera una solución turbulenta y puede ocasionar el desprendimiento de la película de grafeno del sustrato.

En el Cuadro 5 se muestra el estudio de la cera presente en la película transferida a Si/SiO₂, en función del tiempo de remoción con las condiciones anteriormente mencionadas para cada una de las ceras. Se pueden ver diferencias significativas entre ambas ceras desde la primera observación a 30 minutos, donde en la transferencia realizada con CC se evidencia una gran cantidad de cera (color verde), y a pesar de que esta disminuye a mayor tiempo de remoción, este cambio no es muy significativo; por otro lado, en la transferencia con PL, con solo 30 minutos en este proceso se logra remover una gran cantidad de cera de la película, observando únicamente sitios puntuales donde aún hay presencia de esta y no

Cuadro 5: Micrografías a 50X de la cinética de remoción de las ceras CC y PL en función del tiempo



se ve una mejoría en la remoción al aumentar el tiempo, indicando un tiempo adecuado de remoción igual o menor a 30 minutos. El comportamiento de ambas ceras se puede explicar gracias a los espectros de FTIR mostrados en la Figura 14, en la cual se señalan los picos principales. En el espectro correspondiente a la cera PL se pueden ver pocos picos de absorción, los cuales corresponden un movimiento de estiramiento y flexión del enlace carbono-hidrógeno a $2918-2846\text{ cm}^{-1}$ y 1475 cm^{-1} , respectivamente; la vibración a 1374 cm^{-1} es causada por el estiramiento simétrico del enlace carbono-hidrógeno del grupo CH_3 y por último, la absorción causada por el balanceo del CH_2 a 725 cm^{-1} , confirma la estructura alifática lineal saturada de la cera parafínica y consecuentemente, confirma su baja reactividad química; caso contrario es el de la cera CC, que presenta picos adicionales a 1730 cm^{-1} atribuido al grupo carbonilo, y a 3400 cm^{-1} al grupo alcohol. Estos grupos funcionales se pueden también observar en el espectro del PMMA, adicionando vibraciones atribuidas al estiramiento $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (1150 a 1250 cm^{-1}) y al grupo metilo (1388 y 754 cm^{-1}). Como se mencionó anteriormente, estos grupos funcionales presentes en la cera CC y el PMMA, favorecen la formación de enlaces intermoleculares gracias a su alta energía adhesiva, resultando en una interacción con los defectos en la estructura cristalina del grafeno y contaminando la película y consecuentemente, disminuyendo su calidad. Otro factor a tener en cuenta es el alto peso molecular que presentan las ceras de origen vegetal (CC), lo cual hace difícil su solubilización en el solvente y consecuentemente su remoción. Por lo mencionado anteriormente, resulta inviable realizar un proceso de transferencia de una película de alta calidad con la cera CC.

En el Cuadro 5, A 5X se logra obtener un panorama más general de las condiciones de remoción de la cera en la película, encontrando que efectivamente hubo una remoción más completa en la muestra con cera PL; adicionalmente, solo en la transferencia con esta cera se logra observar a 50 X grandes áreas de grafeno libres de arrugas (color azul claro), las

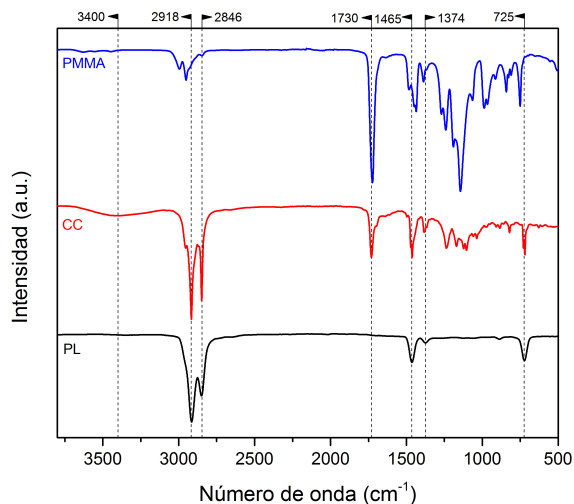


Figura 14: Comparación de los espectros de FTIR de las ceras PL, CC y el PMMA.

cuales se van deteriorando a medida que se aumenta el tiempo de remoción, mostrando quiebres y el recogimiento del grafeno. Gracias a que la cera PL presentó mejor desempeño durante el proceso de remoción, se decide continuar con esta el proceso de transferencia, con un tiempo de remoción de 20 minutos.

La presencia de grafeno se comprueba mediante Espectroscopía Raman e imágenes de AFM. En la Figura 15, se comparan los espectros Raman de una película transferida de grafeno asistido con PMMA y con cera PL, este último realizado a una temperatura de remoción de 35°C durante 20 minutos. En ambos casos se observan los picos -2D y -G característicos del grafeno, y su relación de intensidad (I_{2D}/I_G) nos comprueba que dicho grafeno es monocapa. A pesar de que en ambos espectros se encuentre también un pico asociado a un desorden en la estructura (-D), este pico es más prominente en el espectro del PMMA, causado por las transmutaciones locales de sp^2 a sp^3 de los átomos de carbono, que a su vez es causado por la interacción entre los grupos funcionales y la estructura cristalina del grafeno; adicionalmente, en este espectro se observan otros picos asociados a la presencia de PMMA remanente luego de la transferencia, como se logra ver en las zonas brillantes de la imagen AFM (Cuadro 15d), con una altura máxima de 1,25 μm , mostrando también una alta rugosidad general causada por la rigidez de este polímero como se explicó anteriormente; a pesar de que en la imagen AFM de la transferencia con cera PL también se logra observar restos de cera (Figura 15c), el grafeno transferido se ve más uniforme, con áreas planas de hasta 3 μm aproximadamente y a una escala mucho menor, con un pico máximo de 37,5 nm, los cuales son asociados a la cera remanente y a algunos pliegues de grafeno, que como se observó a en las micrografías anteriores (Figura 5), hay una tendencia de la película a enrollarse, posiblemente causado por las fuerzas de

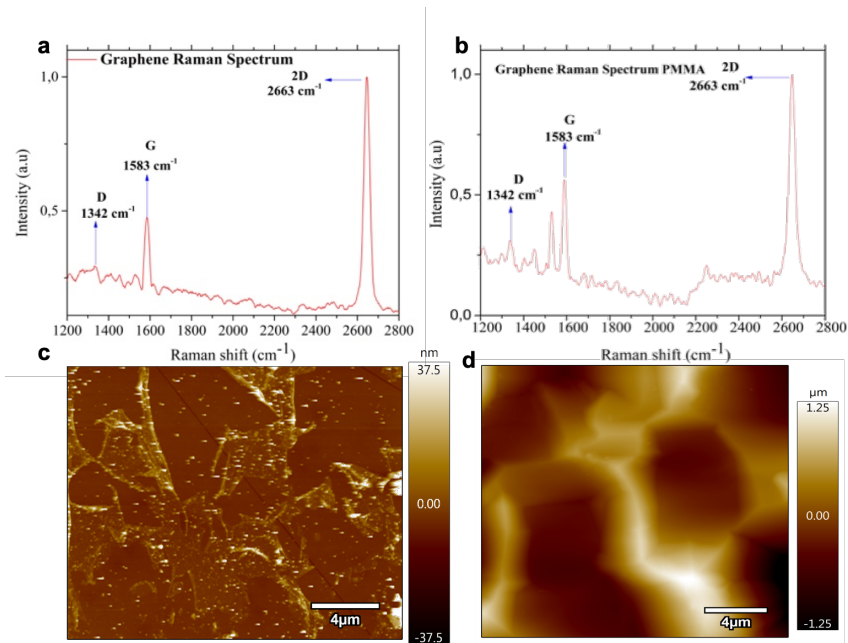


Figura 15: Espectros Raman e imagenes AFM de las transferencias de grafeno asistido con cera PL (a y c) y con PMMA (b y d).

cizalla generadas sobre el sustrato debido a la agitación magnética durante la remoción de la parafina, lo cual indica una selección de velocidad de agitación aún bastante alta, no obstante, se puede concluir que el proceso de relajación térmica aprovechando el alto coeficiente de la cera PL disminuye altamente la rugosidad en la película transferida. Cabe mencionar que el porcentaje de cobertura del grafeno se puede mejorar cambiando parámetros en el tiempo y velocidad de agitación durante el proceso de remoción de la cera.

6.2. Aplicación de grafeno en una celda solar de perovskita

Para la fabricación de la celda solar de perovskita (Figura 12), el sustrato en el cual se debe depositar el grafeno es ahora ITO/SnO₂, siendo necesario verificar de nuevo la transferencia, ya que el ITO presenta una morfología mas rugosa que el Si/SiO₂ y el SnO₂ que se deposita sobre el ITO, copia su rugosidad. Esta caracterización se hace mediante imágenes de AFM conductivo para no solo ver la topografía, sino también mejorar el contraste. En la Figura 16 se muestran los resultados de dicha caracterización bajo las dos condiciones de remoción, observando una conductividad uniforme en ambas transferencias, de alrededor 75 pA, sin embargo, siendo consecuente con los resultados anteriores, no se logra cubrir gran porcentaje del área, por lo que al momento de fabricar la celda solar, quedarán zonas del SnO₂ en contacto con la perovskita, no pudiendo evitar los estados

trampa y/o posibles recombinaciones en la ETL, llevando a la posible disminución de la corriente, ya que se tiene un orbital de distribución de energía no homogéneo; esto último se puede comprobar gracias a que en las Figuras 16b y 16d, se logra observar la topografía del SnO₂ en formas de hojuelas, siendo más evidente en la esquina inferior izquierda de esta última, zona donde posteriormente quedará depositada la perovskita, y posiblemente se verá afectada su cristalización en este sustrato gracias a la presencia de cera.

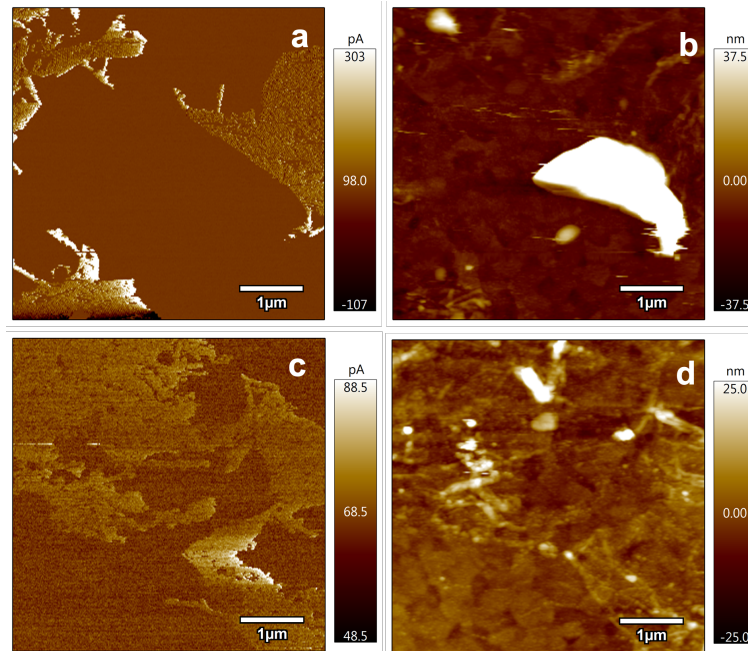


Figura 16: Imágenes de AFM Conductivo de la influencia de la temperatura de remoción de la cera en el proceso de transferencia realizado a 35°C (a y b) y a 45°C (c y d).

En la Figura 17 se muestra el porcentaje de transmitancia en un rango del ultravioleta al visible, realizado para un sustrato de ITO/SnO₂ como referencia, y este mismo sustrato con grafeno en ambas condiciones de remoción sobre el SnO₂, a 35°C (G35T) y a 45°C (G45T). Como se mencionó anteriormente, el grafeno tiene idealmente un porcentaje de absorción de 2,3% promedio en este rango para una película suspendida, sin embargo, se observa un promedio de absorción de las películas del 6% en comparación con el blanco de referencia, la cual puede ser causada por las zonas de película doblada, lo que genera grafeno bicapa o multicapa y/o por la presencia de cera remanente. Esta absorción para ambas condiciones de transferencia es muy similar, encontrando pequeñas variaciones entre ambos espectros como se puede observar en el recuadro interno de esta misma figura, por lo que se espera que el porcentaje de radiación que llegue a la perovskita sea menor que la referencia en ambos casos, afectando consecuentemente a la corriente del dispositivo.

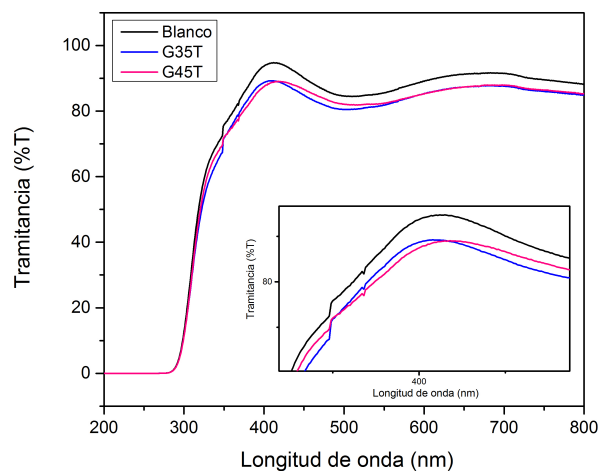


Figura 17: Transmitancia del sustrato ITO/SnO₂ (Blanco) y con grafeno depositado sobre el SnO₂, realizando una posterior remoción de la cera a 35°C (G35T) y a 45°C (G45T), en el rango del UV-Visible.

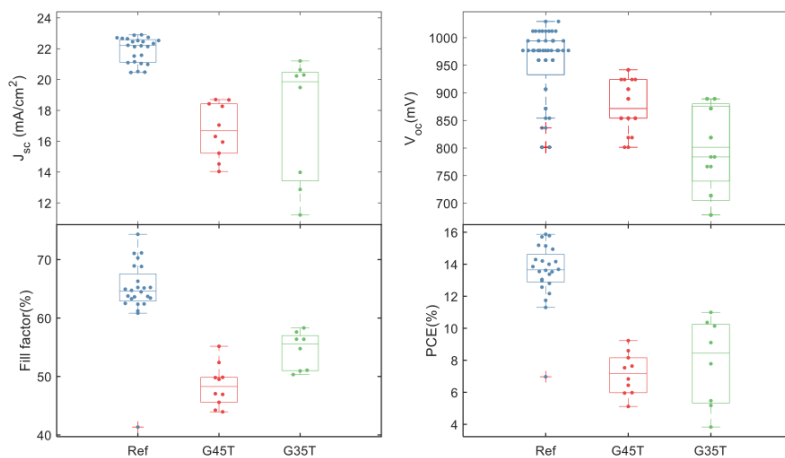


Figura 18: Diagrama de cajas obtenida en el simulador solar.

Los resultados discutidos anteriormente se ve reflejados en los resultado obtenidos en el simulador solar (Figura 18), donde se muestran los resultado obtenidos para cada condición, encontrando mejores desempeños para el dispositivo de referencia en todos los parámetros, alcanzando un valor PCE de 15,87 %. En cuanto a la comparación entre las celdas con la película de grafeno en su configuración, se observa mejor desempeño general de los dispositivos G35T, los cuales presentan un PCE máximo de 10,99 % en compa-

ración con 9,23 % del G45T (ver Cuadro 6), resaltando una mayor corriente alcanzada ($21,21 \text{ mA/cm}^2$), siendo consecuente con la curva de EQE mostrada en la Figura 19, en la cual se obtiene una mayor área bajo la curva para el dispositivo G35T y por consiguiente, más portadores recolectados en este rango (UV-Vis). En ambos casos la disminución del Voc se pudo ver afectada por la cera residual y por los cambios en la cristalización de la perovskita, lo cual puede llevar a una dinámica aún más compleja de entrada y/o recombinación de electrones en la interfaz perovskita-ETLs, llevando también a una disminución en el %FF en comparación con las celdas de referencia (ver Figura 19b).

Cuadro 6: Valores de Jsc, Voc, FF y PCE de los dispositivos evaluados en el simulador solar. Los valores máximos de cada parámetro se encuentran en paréntesis.

	JSc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF (%)	PCE (%)
Ref	22.21 ± 0.82 (22.71)	976.79 ± 68.19 (994.33)	64.61 ± 6.04 (70.28)	13.65 ± 1.86 (15.87)
G35T	19.86 ± 4.07 (21.21)	801.43 ± 80.09 (889.11)	55.57 ± 3.23 (58.31)	8.44 ± 2.72 (10.99)
G45T	16.68 ± 1.77 (18.70)	871.58 ± 47.52 (941.72)	48.28 ± 3.59 (52.40)	7.18 ± 1.31 (9.23)

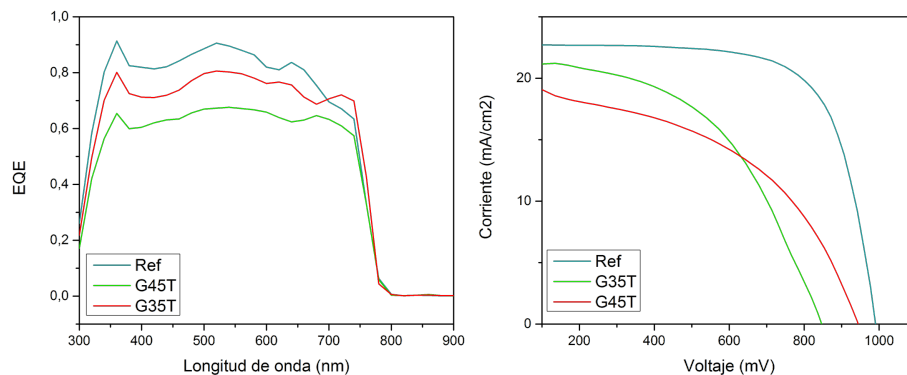


Figura 19: Curva a) EQE y b) I-V característica de la mejor eficiencia reportada para cada condición.

7. Conclusiones

Se transfirió exitosamente una película monocapa CVD de grafeno a diferentes sustratos, utilizando como película de soporte una cera parafínica liviana (PL) con una naturaleza química basada en una estructura alifática lineal saturada de baja reactividad química, disminuyendo la posibilidad de una posible interacción química entre la cera y el grafeno, adicionalmente, se redujo considerablemente la rugosidad en comparación con la transferencia asistida con PMMA, aprovechando el alto coeficiente de expansión que

posee la cera PL, al hacer un baño térmico a 35°C durante una hora previo a la transferencia. La película transferida fue caracterizada mediante microscopía óptica, Espectroscopía Raman y AFM, encontrando que se debe ajustar la velocidad de agitación del medio durante el proceso de remoción de la cera, ya que la película logró desprenderse y deformarse, llevando a dificultar aún más el proceso de remoción, no obstante, la presencia de una película monocapa con una conductividad homogénea fue comprobada. Las celdas solares fabricadas disminuyeron su eficiencia debido a la presencia de cera en el sustrato, lo cual llevó a la disminución en la transmitancia y consecuentemente, disminución de portadores recolectados y de Jsc, adicionalmente, debido a que no se logró cubrir toda el área, posibles recombinaciones pudieron haber tenido lugar en la interfaz perovskita-ETLs, llevando a la disminución del Voc y consecuentemente de su PCE, no obstante, la transferencia a 35°C es un punto de partida para la optimización del desempeño de las celdas solares en los cuales se podría mejorar la cantidad de cera residual y el porcentaje de cobertura del grafeno a través de pequeñas modificaciones en el proceso de transferencia, como por ejemplo, tiempo de remoción y agitación.

Referencias

- [1] Z. Zhen and H. Zhu, “Structure and Properties of Graphene,” in *Graphene*, 2018, pp. 1–12.
- [2] J. Sun, “Graphene: Science and technology - Chalmers University of Technology,” Available at <https://courses.edx.org/courses/course-v1:ChalmersX+ChM001x+3T2018/course/> (2019/05/09).
- [3] M. Chen, R. C. Haddon, R. Yan, and E. Bekyarova, “Advances in transferring chemical vapour deposition graphene: a review,” *Materials Horizons*, vol. 4, no. 6, pp. 1054–1063, 2017. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7MH00485K>
- [4] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” *Nature Photonics*, vol. 4, no. 9, pp. 611–622, 2010.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, mar 2007. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/nmat1849>
- [6] Y. Wu, “Tracking global trends - Chasing the promise of graphene cas,” 2018,” Available at <https://www.cas.org/blog/tracking-global-trends-chasing-promise-graphene> (2019/05/09).
- [7] I. Future Markets, “The global market for graphene,” [urlhttps://www.researchandmarkets.com](https://www.researchandmarkets.com), December 2019.

- [8] OECD/IEA, “World energy outlook 2019,” [urlhttps://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019](https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019), December 2019.
- [9] H. C. Lee, W. W. Liu, S. P. Chai, A. R. Mohamed, A. Aziz, C. S. Khe, N. M. Hidayah, and U. Hashim, “Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 26, pp. 15 644–15 693, 2017.
- [10] P. Qi, Y. Huang, Y. Yao, Q. Li, Y. Lian, L. Lin, X. Wang, Y. Gu, L. Li, Z. Deng, Y. Peng, and Z. Liu, “Wax-assisted crack-free transfer of monolayer CVD graphene: Extending from standalone to supported copper substrates,” *Applied Surface Science*, vol. 493, no. July, pp. 81–86, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.007>
- [11] W. S. Leong, H. Wang, J. Yeo, F. J. Martin-Martinez, A. Zubair, P.-C. Shen, Y. Mao, T. Palacios, M. J. Buehler, J.-Y. Hong, and J. Kong, “Paraffin-enabled graphene transfer,” *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 867, 2019. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/s41467-019-08813-x>
- [12] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nature Materials*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3064>
- [13] A. K. Geim and A. H. MacDonald, “Graphene: Exploring carbon flatland,” *Physics Today*, vol. 60, no. 8, pp. 35–41, 2007.
- [14] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites,” pp. 75–127, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>
- [15] K. S. Novoselov, V. I. Fal’Ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nature11458>
- [16] X. J. Lee, B. Y. Z. Hiew, K. C. Lai, L. Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, and S. Rigby, “eSynthesis methods and potential industrial implementation,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 98, pp. 163–180, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>
- [17] L. Lin, J. Zhang, H. Su, J. Li, L. Sun, Z. Wang, F. Xu, C. Liu, S. Lopatin, Y. Zhu, K. Jia, S. Chen, D. Rui, J. Sun, R. Xue, P. Gao, N. Kang, Y. Han, H. Q. Xu, Y. Cao, K. S. Novoselov, Z. Tian, B. Ren, H. Peng, and Z. Liu, “Towards super-clean graphene,” *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2019.

- [18] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colomba, and R. S. Ruoff, “Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4359–4363, 2009.
- [19] Z. Moradi, M. Vaezzadeh, and M. Saeidi, “Temperature-dependent thermal expansion of graphene,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 512, pp. 981–985, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2018.08.149>
- [20] J. D. Zapata-Caro, A. M. Cárdenas-Soto, R. Henao-Henao, and E. A. T. De Souza, “Graphene samples preparation and some possible uses in developing optical communication devices,” *Revista Facultad de Ingenieria*, vol. 1, no. 75, pp. 1–117, 2015.
- [21] T. Mahmoudi, Y. Wang, and Y. B. Hahn, “Graphene and its derivatives for solar cells application,” *Nano Energy*, vol. 47, no. February, pp. 51–65, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.047>
- [22] S. A. Olaleru, J. K. Kirui, D. Wamwangi, K. T. Roro, and B. Mwakikunga, “Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics,” *Solar Energy*, vol. 196, no. July 2019, pp. 295–309, 2020.
- [23] NREL, “Best research-cell efficiencies,” [urlhttps://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html](https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html), 2020.
- [24] E. E. R. ENERGY, “Perovskite solar cells,” [urlhttps://www.energy.gov/eere/solar/perovskite-solar-cells](https://www.energy.gov/eere/solar/perovskite-solar-cells), December 2019.
- [25] P. You, G. Tang, and F. Yan, “Two-dimensional materials in perovskite solar cells,” *Materials Today Energy*, vol. 11, pp. 128–158, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.11.006>
- [26] P. You, Z. Liu, Q. Tai, S. Liu, and F. Yan, “Efficient Semitransparent Perovskite Solar Cells with Graphene Electrodes,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 24, pp. 3632–3638, 2015.
- [27] J. Lian, B. Lu, F. Niu, P. Zeng, and X. Zhan, “Electron-Transport Materials in Perovskite Solar Cells,” *Small Methods*, vol. 2, no. 10, p. 1800082, oct 2018. [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/smtd.201800082>
- [28] J. Xie, K. Huang, X. Yu, Z. Yang, K. Xiao, Y. Qiang, X. Zhu, L. Xu, P. Wang, C. Cui, and D. Yang, “Enhanced Electronic Properties of SnO₂ via Electron Transfer from Graphene Quantum Dots for Efficient Perovskite Solar Cells,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 9, pp. 9176–9182, 2017.