



---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“ESTUDIO POR FOTOLUMINISCENCIA DE LOS EFECTOS DE LA  
CLORINACIÓN EN CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA”**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**ING. PABLO AMIEVA MÉRIGO**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

**OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO**

**2018**

“Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen de Grado y hubiere sido aprobado por el Sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él”

## Resumen

Por medio de este trabajo se estudió el efecto que tiene la clorinación, utilizando un gas de un compuesto llamado Freón ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ), en la estructura de una celda de telurio de cadmio ( $\text{CdTe}$ ) de película delgada. Este proceso fue realizado por medio de la técnica de caracterización conocida como fotoluminiscencia, la cual consiste en hacer incidir un haz de luz sobre una muestra, y después capturar la luz emitida la cual contiene la información de las propiedades optoelectrónicas del material. Las muestras utilizadas fueron provistas por el Laboratorio de Celdas Solares del CINVESTAV quienes usando freón clorinaron las muestras con variaciones en la proporción entre el gas y la cantidad de humedad presente durante el proceso. Se utilizaron muestras tratadas con  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  y aire natural, aire seco y en una mezcla de nitrógeno-oxígeno. Después de caracterizar las muestras por fotoluminiscencia se encontraron dos bandas, una asociada a la interface y otra banda de defectos. Se observó que aquellas muestras que fueron clorinadas con freón y aire seco tienen una mejores características que las demás. Posteriormente se utilizaron otros estudios como la curva de corriente-voltaje, la eficiencia cuántica externa (EQE) e interna (IQE). La gráfica J-V mostró que la estructura tratada con freón y nitrógeno tenía el mejor factor de llenado y la mejor eficiencia, sin embargo, las EQE e IQE determinaron que al igual que los resultados de la fotoluminiscencia la mejor muestra es la activada con aire seco. Esta no concordancia puede deberse a que los resultados de la curva J-V están influenciados por la calidad de los contactos de la muestra, En conclusión, podemos decir que la combinación de freón con aire seco generó los mejores resultados en cuanto a calidad de la estructura se refiere, siguiendo después la mezcla con Nitrógeno y por último el aire húmedo.

## Abstract

Through this work we studied the effect of chlorination, using a gas of a compound called Freon ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ), on the structure of a thin film cadmium tellurium cell ( $\text{CdTe}$ ). This process was carried out by means of the characterization technique known as photoluminescence, which consists in causing a beam of light to impinge on a sample, and then capture the emitted light which contains the information of the optoelectronic properties of the material. The samples used were provided by the Solar Cell Laboratory of CINVESTAV who, using freon, chlorinated the samples with variations in the proportion between the gas and the amount of moisture present during the process. Samples treated with  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  and natural air, dry air and in a nitrogen-oxygen mixture were used. After characterizing the samples by photoluminescence, two bands were found, one associated with the interface and another band of defects. It was observed that those samples that were chlorinated with freon and dry air have better characteristics than the others. Subsequently other studies were used such as the current-voltage curve, external quantum efficiency (EQE) and internal (IQE). Graph JV showed that the structure treated with freon and nitrogen had the best filling factor and the best efficiency, however, the EQE and IQE determined that, like the results of the photoluminescence, the best sample is the one activated with dry air. This lack of agreement may be due to the fact that the results of the JV curve are influenced by the quality of the contacts in the sample. In conclusion, we can say that the combination of freon with dry air generated the best results in terms of the quality of the structure. refer, then follow the mixture with Nitrogen and finally the humid air.



## Índice.

Introducción.....	1
Antecedentes.....	3
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
Capítulo 1. Celdas solares.....	5
Principios básicos.....	5
1.1 Celdas solares de CdTe.....	10
1.1.1 Procesos tecnológicos para la fabricación de una celda solar de CdTe.....	12
1.2 Proceso de clorinación.....	15
Capítulo 2. Fotoluminiscencia.....	16
2.1 Principio de funcionamiento.....	16
2.2 Aplicaciones de la técnica.....	18
2.3 Estudios de los efectos de la clorinación por FL.....	19
Capítulo 3. Desarrollo Experimental.....	22
3.1 Sistema de fotoluminiscencia.....	22
3.1.1 Componentes del sistema experimental.....	22
3.1.2 Programa de control y adquisición.....	33
3.2 Muestras.....	36
Capítulo 4. Resultados y Discusión.....	38
4.1 Resultados.....	38
4.2 Análisis de la dependencia de la posición de las bandas con la temperatura.....	41
4.2.1 Banda 1.8 eV.....	41
4.2.2 Banda 1.53 eV.....	45
4.3 Análisis de la dependencia de la intensidad de las bandas con la temperatura.....	47
4.4 Comprobación de los resultados de fotoluminiscencia con los parámetros fotovoltaicos de las celdas.....	48
Conclusiones.....	51
Bibliografía.....	52

## Introducción

En la actualidad ha habido un aumento en cuanto a problemas energéticos y ambientales, debido en mayor parte a la gran explotación de los combustibles fósiles como principal método de energía, derivándose así grandes problemas de contaminación a causa de los residuos producidos por los mismos combustibles al ser convertidos en energía. En estos últimos años el ser humano ha tenido un despertar con respecto a la utilización de los recursos renovables para la obtención de energía.

La utilización de la energía solar se ha logrado gracias a la implementación de las celdas solares, las cuales captan la energía emitida por el sol para transformarla en electricidad a través de un proceso, conocido como el efecto fotovoltaico, el cual consiste en hacer incidir fotones sobre la celda, estos pueden pasar a través de ella, ser reflejados o absorbidos. Cuando se absorben los fotones, su energía se transfiere a un electrón de un átomo del material absorbente de la celda. Con esta energía, el electrón se vuelve capaz de escapar de su posición normal asociada con un átomo para formar parte de la corriente eléctrica. (Castro, 2008)

Esta energía podría sustituir a los combustibles fósiles, debido a su carácter inagotable, limpio, silencioso y respetuoso del medio ambiente.

Uno de los factores que ha detenido a esta tecnología es la baja eficiencia que estas han tenido, sin embargo, hoy en día ya existen celdas competentes que han superado este problema, para así poder competir con las otras tecnologías que lideran la producción de energía.

El propósito de esta Tesis será el de examinar el comportamiento de celdas solares de película delgada basadas en CdTe, las cuales fueron sometidas a un tratamiento conocido como Clorinación, el cual es uno de los pasos más importantes para lograr altas eficiencias en celdas de este tipo. Los principales efectos de la activación es promover la recristalización de la película de CdTe, con el cual se incrementa el tamaño del grano, pasivación de las fronteras de grano, dopaje del compuesto CdTe y

un decremento en la resistividad. Las muestras serán analizadas por medio de la técnica de fotoluminiscencia a bajas temperaturas, a través de la cual se pueden estudiar las propiedades optoelectrónicas de los materiales y estructuras, por lo que se puede inferir la calidad de la celda. El propósito final será correlacionar el desempeño de las celdas con los espectros fotoluminiscentes de sus estructuras.

## Antecedentes.

La energía solar ha demostrado ser una fuente inagotable de energía, perfecta para poder ser utilizada como un reemplazo del carbón, y hasta del petróleo. Esto se debe a los grandes avances que han abarcado desde las primeras celdas fotovoltaicas conocidas como volumétricas, hasta las celdas actuales entre las cuales destacan las de película delgada.

Las celdas de película delgada demuestran ser mejores frente a las celdas volumétricas debido a que requieren una capa más delgada de materiales para absorber gran parte del espectro solar y aunque no tienen una eficiencia tan alta como las celdas de primera generación son más baratas.

El telurio de Cadmio (CdTe) desde hace mucho ha sido reconocido como un fuerte candidato para las aplicaciones en celdas solares de película delgada. Cuenta con un ancho de banda prohibida de 1.45 eV, el cual es casi ideal para la conversión de energía fotovoltaica. Debido a su alto coeficiente de absorción óptica, toda la radiación incidente con energía por mayor que la energía de la banda prohibida es absorbida en un espesor de 1-2  $\mu\text{m}$  de la superficie. Las celdas de película delgada de CdTe son típicamente heterouniones, utilizando el sulfuro de cadmio (CdS) como el conductor tipo n en la unión (Ferekides, 2000). Los valores de eficiencia a nivel de laboratorio han alcanzado el valor de 16% de eficiencia y por lo tanto ya es una tecnología que se comercializa mundialmente.

Las celdas compuestas de CdTe en particular demuestran gran aptitud entre todas las de película delgada, esto debido a que cuentan con un gran coeficiente de absorción y es un compuesto que puede ser producido por varios métodos.

La primera celda de CdTe de laboratorio fue reportada en 1972 por Bonnet y Rabnehorst, quienes desarrollaron una celda de película delgada con una heterounión p-n la cual poseía una eficiencia del 6%. (Lee, 2017) Actualmente la eficiencia de estas celdas es de y ya se encuentran en la fase comercial pero aún quedan muchos aspectos tecnológicos por analizar para la optimización de las celdas.

En el CINVESTAV, Mérida se fabrican celdas solares de CdTe de alta eficiencia (Rios, 2012) Las muestras son activadas mediante un proceso llamado Clorinación, el cual consiste en el recocido de la estructura ante una fuente de cloro, en este caso una mezcla de gases. Este proceso tiene muchas implicaciones en la dinámica de los portadores de los materiales involucrados y por consiguiente en el desempeño del dispositivo. Entender estos procesos en la estructura de la celda solar y optimizar así la celda es el propósito de este trabajo.

### Objetivo general.

Examinar el comportamiento de celdas solares de película delgada basadas en CdTe y tratadas en atmosfera que contenga cloro, por medio de la técnica de fotoluminiscencia.

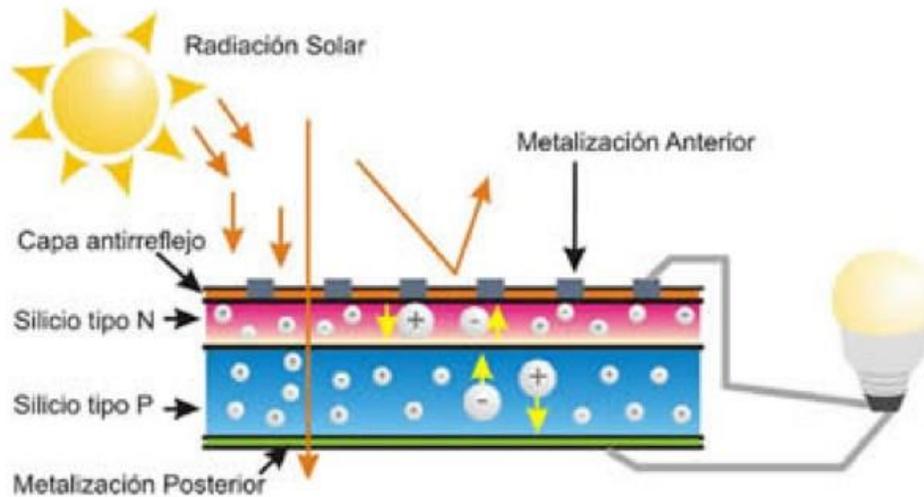
### Objetivos específicos.

- Identificar los niveles de energía asociados a la incorporación de cloro por medio de la activación utilizando mezcla de gases. ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ )
- Estudiar el comportamiento de estos niveles cuando varia la composición de la mezcla.

# Capítulo 1. Celdas solares

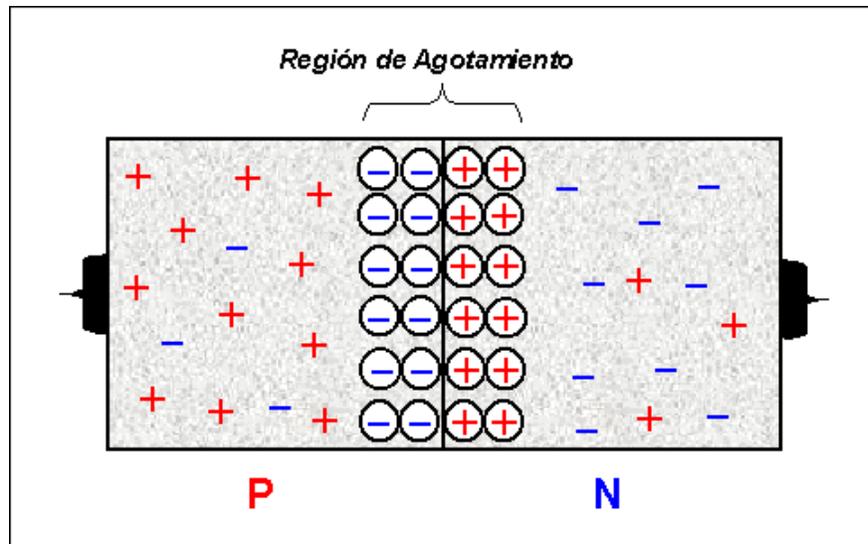
## Principios básicos

La celda solar es un dispositivo electrónico encargado de convertir la energía solar en energía eléctrica. Este proceso requiere un material en el que se lleva a cabo la absorción de luz, la cual eleva un electrón a un estado de energía más alto, el electrón se moverá a un circuito externo donde disipará su energía y después regresará a la celda solar. (figura 1.1)



**Figura 1.1** Diagrama de funcionamiento de la celda

La juntura  $p-n$  es una interfaz entre dos tipos de materiales semiconductores, uno de tipo  $p$  y otro de tipo  $n$ . El material “ $p$ ” (positivo) contiene un exceso de huecos, mientras que el material “ $n$ ” (negativo) contiene un exceso de electrones. (figura 1.2) La juntura  $p-n$  es creada por el proceso conocido como *doping*. El doping es una técnica usada para variar el número de electrones y huecos en los semiconductores.



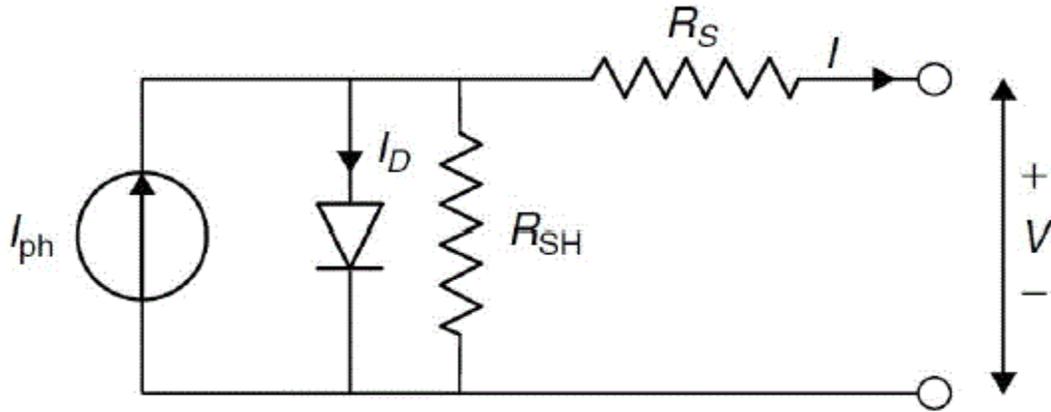
**Figura 1.2** Ejemplo Juntura P-N

El proceso de generación de corriente en una celda solar se lleva a cabo a través de dos procesos:

El primero es el de la absorción de fotones incidentes para crear pares de electrón-hueco. Estos pares son generados siempre que el fotón incidente tenga una energía superior al ancho de banda prohibida (band gap) del material. Los electrones y los huecos son meta-estables y solo existirán por un periodo de tiempo muy corto alrededor de  $10^{-9}$  segundos, dependiendo de los materiales de la juntura

El segundo proceso se encarga de evitar que se lleve a cabo la recombinación de los portadores al usar una juntura p-n para separar al electrón y al hueco. Estos son separados por un campo eléctrico existente en la juntura p-n, sin el cual este proceso no se podría llevar a cabo.

El circuito equivalente de una celda solar es el mostrado en la figura 1.3:



**Figura 1.3** Circuito equivalente

Dónde:

$I_{ph}$ = Irradiancia del sol.

$I_D$ = Juntura P-N

$R_{SH}$ = Resistencia en paralelo

$R_S$ = Resistencia en serie.

La curva IV de la celda se describe por la ecuación:

$$I = I_o \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad \text{Ec. 1} \text{ formula para calcular la curva IV}$$

Donde los parámetros representan:

$I_L$  = Corriente generada por luz

$n$  = Factor de idealidad

$k$  = constante de Boltzman

$T$  = Temperatura

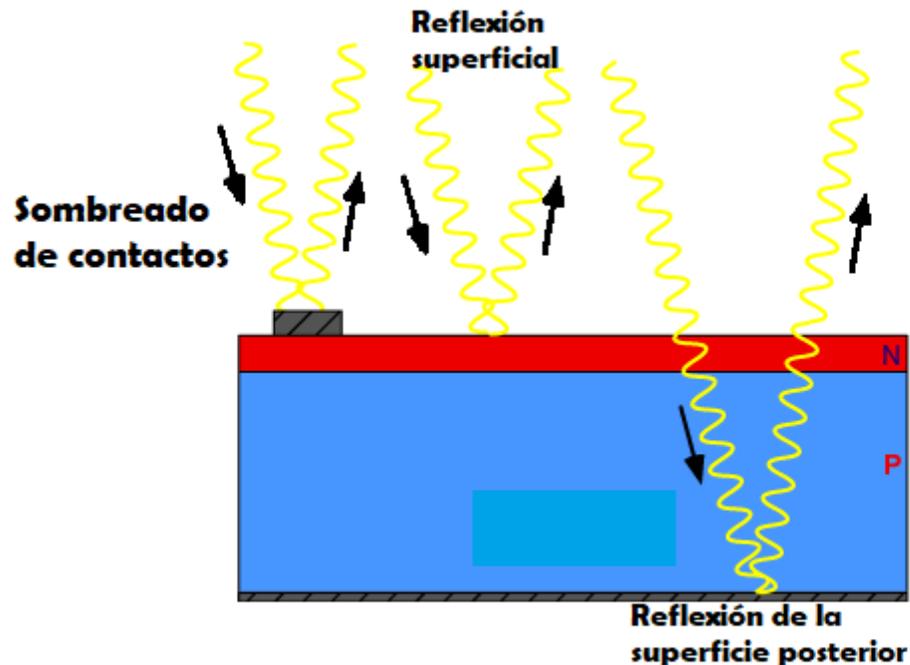
$q = \text{Carga del electrón}$

$I_o = \text{Corriente de saturación}$

La eficiencia de las celdas solares está limitada por diversos mecanismos de pérdida. Uno de los más importantes es:

- Óptica.

Las pérdidas ópticas se refieren a la luz que no pudo ser absorbida para generar pares electrón hueco, debido a que se reflejó en la superficie del dispositivo o en alguna de las interfaces de la celda. Generalmente causan una pérdida de la corriente de cortocircuito. Ver la figura 1.4.



**Figura 1.4** Efecto del sombreado

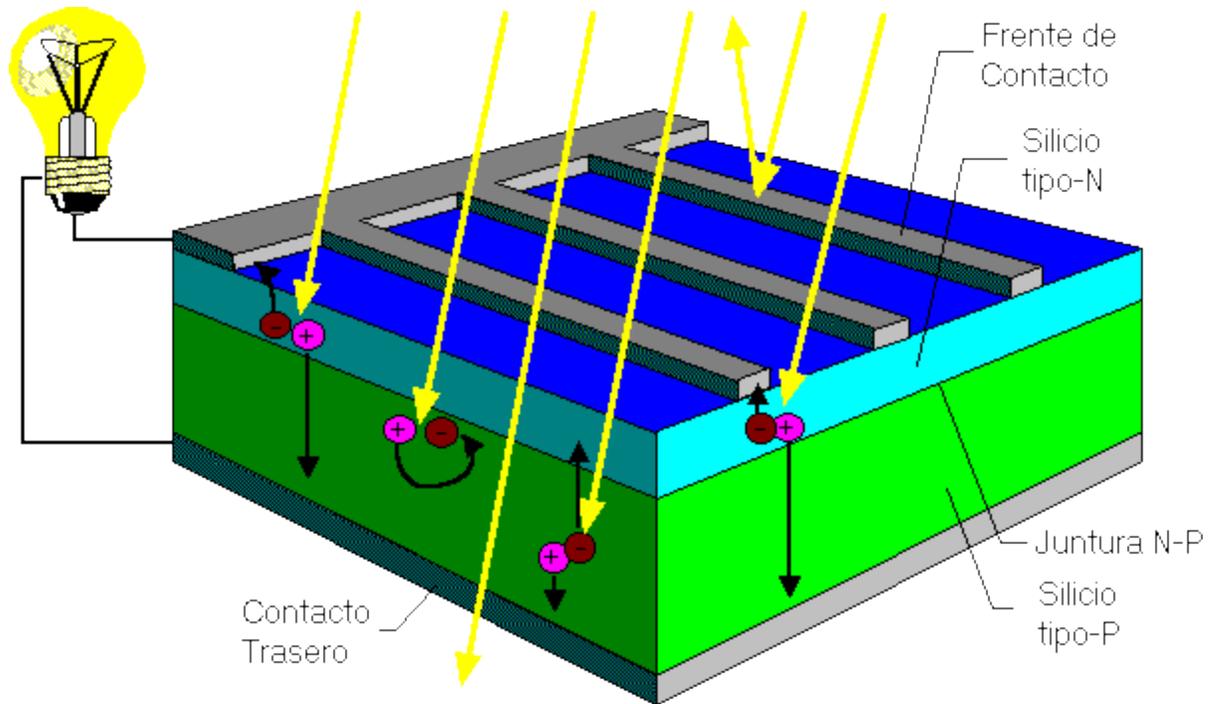
- Recombinación.

Para que la unión PN de la celda pueda coleccionar todos los portadores, se debe evitar la recombinación tanto superficial como volumétrica. La

siguiente es una condición requerida para lograr la máxima recolección en una celda:

1. Los portadores se deben generar en una región cercana a la juntura p-n que sea del orden o menor que la longitud de difusión de los portadores, de tal forma que puedan ser colectados antes de recombinarse.
- Resistencias:  
Los efectos resistivos en las celdas reducen su eficiencia al disipar poder en las resistencias, existen dos tipos de resistencias parásitas: en *serie* la cual se da debido a la resistencia propia del material al paso de la corriente, y *shunt (Paralelo)* se deben a diversas causas (imperfecciones de la unión P-N, dislocaciones en la estructura cristalina, fronteras de grano, etc, o incluso por pequeños cortocircuitos locales). El mayor efecto observado con este tipo de resistencia es la disminución del Factor de llenado (FF)

Las celdas solares de Si son las que mayormente se han comercializado y pertenecen a la primera generación de celdas solares. Estas tienen una estructura básica representada en la figura 1.5:



**Figura 1.5** Estructura de celda de Si

Las estructuras que estudiaremos en este trabajo corresponden a celdas de CdTe que pertenecen a la segunda generación de estos dispositivos, las cuales tienen como ventaja respecto a las primeras, el usar menos material debido a sus capas delgadas causando así una reducción drástica en el precio de la misma.

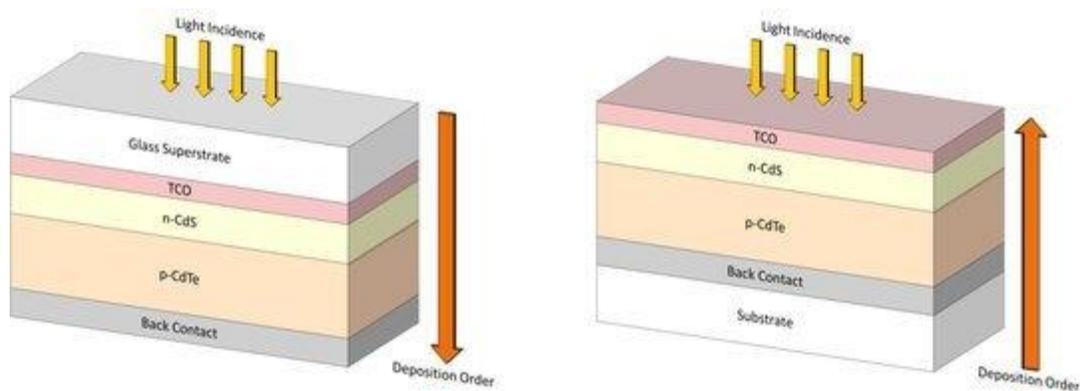
### 1.1 Celdas solares de CdTe

El CdTe es hoy la tecnología Fotovoltaica (Pv) de película delgada que tiene los mayores logros comerciales.

Sin embargo, a los científicos les tomó cerca de treinta años de R&D para lograr el desempeño actual que presenta la celda que fue de ~10% en los años 1980-1985 al 22.1% que hay en la actualidad que le permite a esta tecnología competir en el mercado PV.

La celda solar se fabrica en una de dos configuraciones: superestrato o substrato (Figura 1.6). Los dispositivos con la configuración de superestrato se procesan formando un óxido conductor transparente (TCO)/Capa ventana/ CdTe/ Contacto posterior; los cuales se apilan en una lámina transparente, el superestrato, a través del cual pasa la luz.

En la configuración de substrato, la secuencia de deposición se revierte y se apila en un substrato, el cual no necesita ser transparente.



**Figura 1.6** Configuraciones de celdas de CdTe

Las capas de la celda cumplen diferentes funciones:

- Substrato: sirve para la deposición de los materiales que formaran la celda, en el caso de la configuración de superestrato este debe ser transparente para permitir el paso de la luz.
- TCO: El óxido conductor transparente funciona en ambos casos como contacto frontal de la celda, de igual manera es un material transparente que permite el paso de la luz del sol.
- Capa ventana: La capa ventana compuesta de Sulfuro de Cadmio (CdS) permitirá pasar la luz para ser absorbida en la siguiente capa, también tendrá la función de material del tipo n de la juntura.

- Capa absorbente: compuesta por CdTe, esta capa se encarga de absorber la luz para que el efecto fotovoltaico pueda llevarse a cabo, funciona como el material tipo p de la juntura.
- Contacto trasero: es una placa, la cual suele ser de metal cuya función es cerrar el circuito de la celda para que esta pueda aprovechar la energía generada.

A diferencia de la celda solar de Si, la de CdTe es una heterojuntura, es decir los materiales de la juntura son diferentes por lo que existe un desacople reticular que provoca niveles asociados a defectos y trampas dentro de la banda prohibida que constituyen centros de recombinación en la celda.

Por otro lado, los materiales de la celda son policristalinos por lo que existen fronteras de grano que también representan centros de recombinación.

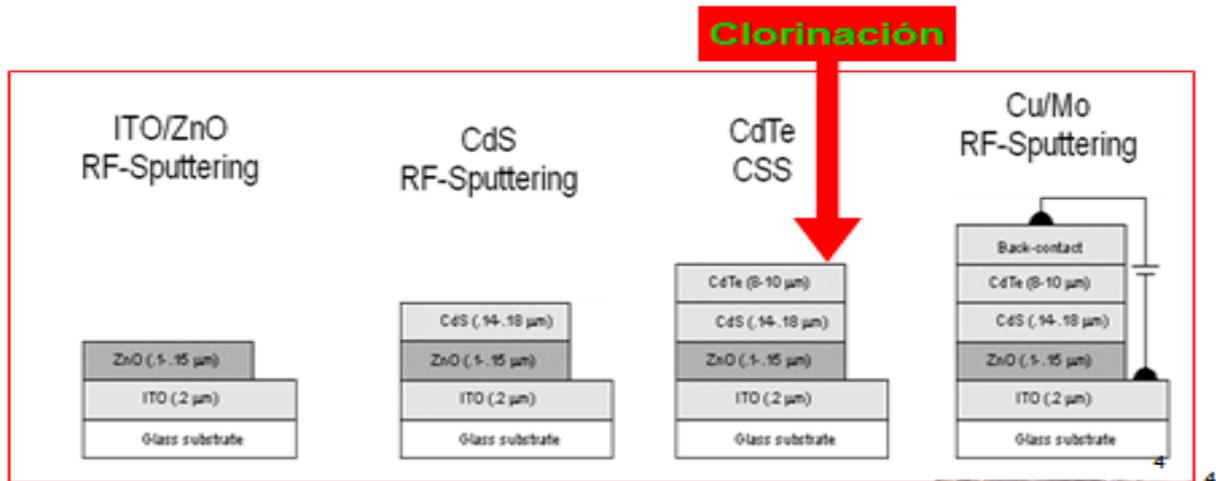
Ambos procesos constituyen mecanismos de pérdida en las celdas solares de CdTe/CdS.

### 1.1.1 Procesos tecnológicos para la fabricación de una celda solar de CdTe

Hay un amplio número de técnicas para depositar el CdTe como la electrodeposición, Screen printing, deposición de vapor metal-orgánico, *sputtering*, evaporación térmica y Sublimación en espacio cerrado (CSS). Cada una de estas técnicas resulta en una diferente estructura de grano, sin embargo, una simplificación es que a mayor temperatura se generaran mayores tamaños de grano.

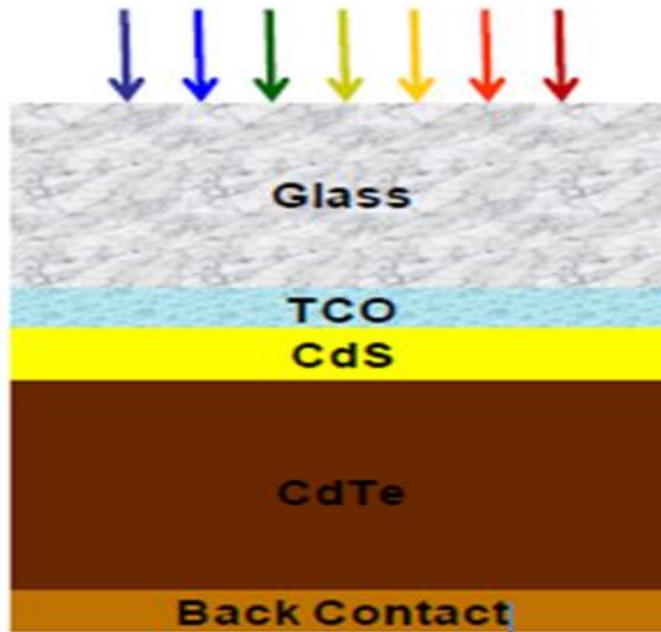
Los pasos para la fabricación de la celda se esquematizan en la Fig. 1.7

## Proceso de fabricación de celdas solares de CdS/CdTe



**Figura 1.7** Pasos para la fabricación de la celda de CdTe

El proceso involucra una cantidad considerable de aspectos críticos como el dopaje tipo p, la interfaz CdS/CdTe, y la pasivación potencial de las fronteras del grano. También se ve involucrado en el proceso el método de activación conocido como clorinación el cual se aplica antes de colocar el contacto posterior y trae consigo varios beneficios para la celda.



**Figura 1.8** Composición de la celda CdS/CdTe

En la figura 1.8 se aprecia como el sustrato de vidrio se deposita una capa delgada del TCO (Transparent Conductor Oxide) el cual funciona como contacto delantero de la celda, posteriormente se deposita el CdS el cual es el material tipo N de la juntura y permitirá el paso de la luz al CdTe para que se lleve a cabo el efecto fotovoltaico en la unión de las capas, finalmente se añade un contacto trasero (Comúnmente cobre o molibdeno) el cual cierra el circuito para poder llevar a cabo el transporte de la energía generada por la celda.

## 1.2 Proceso de clorinación

El tratamiento de las celdas con cloro por medio es considerado vital para producir celdas de alta eficiencia. Existen diversos métodos para estos procesos utilizando compuestos como  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  o  $\text{MgCl}_2$

El proceso de activación de la estructura de  $\text{CdS/CdTe}$  se realiza antes de depositarse el contacto posterior. Este es uno de los pasos críticos durante la fabricación del dispositivo para poder alcanzar una alta eficiencia de fotoconversión. Este proceso llamado Clorinación consiste en el recocido de la estructura en presencia de una fuente de cloro. El principal efecto de la activación es promover la recristalización de la película de  $\text{CdTe}$ , con el cual se incrementa el tamaño del grano, una pasivación de las fronteras de grano, dopaje del compuesto  $\text{CdTe}$  y un decremento en la resistividad. Existen dos métodos para esta activación, el húmedo y el seco. El método húmedo consiste en sumergir la celda en una solución de  $\text{CdCl}_2$  seguido de un recocido; los métodos secos son el recocido de la celda en presencia de vapor de  $\text{CdCl}_2$  generado de manera térmica y el recocido en una atmósfera gaseosa que contiene  $\text{CHClF}_2$ . Recientemente se ha demostrado que con el método de recocido en un gas  $\text{CHClF}_2\text{-O}_2$  mejora la eficiencia de las celdas y por lo tanto sus parámetros: Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), Densidad de corriente en corto circuito ( $I_{sc}$ ) y factor de llenado (FF). (Rios-Flores, 2012)

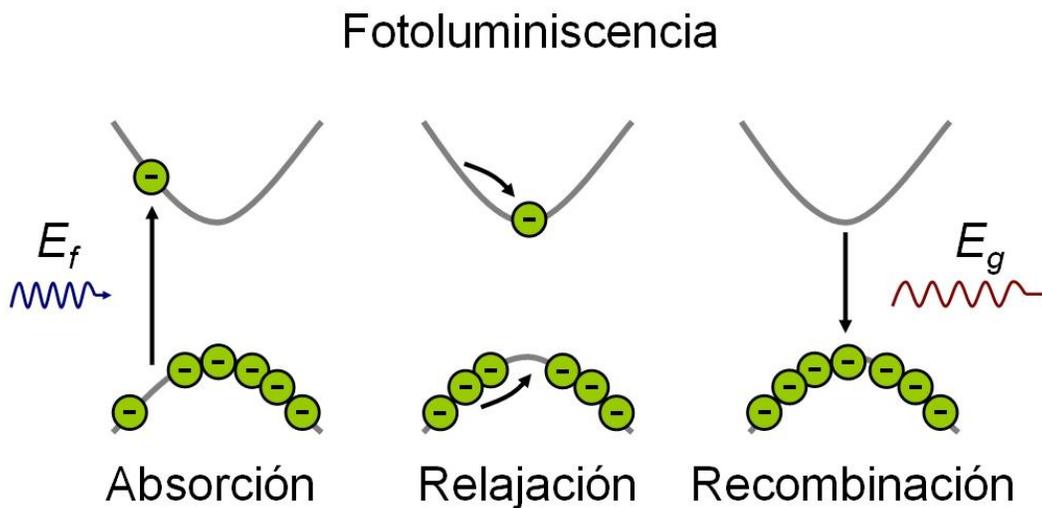
Las celdas utilizadas para este trabajo cuentan con activación utilizando el compuesto de Freón ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ), este método de Clorinación ha obtenido records de eficiencia del 17.3% (Rios-Flores, 2012).

En el proceso de activación la presión del freón esta fija en 50mbr, siendo así una presión óptima. El freón se descompone a  $400^\circ\text{C}$ , emitiendo cloro, el cual reacciona con las capas de  $\text{CdS/CdTe}$ . El recocido del gas a  $400^\circ\text{C}$  se hace durante 5 para poder limpiar los residuos de Cl y otros materiales en la superficie del  $\text{CdTe}$ , la mezcla de gas se remueve y se restaura el vacío. (Rejón, 2013)

## Capítulo 2. Fotoluminiscencia.

### 2.1 Principio de funcionamiento

La fotoluminiscencia es un método de estudio, el cual permite sondear la estructura electrónica de varios materiales. El proceso se basa en un haz de luz dirigida a una muestra, donde es absorbida y ocurre un proceso llamado foto-excitación. Este proceso hace que los electrones en la banda de valencia se transfieran a la banda de conducción del material por medio del proceso de la excitación, al dejar de incidir luz sobre el material, los portadores entran en un estado de relajación el cual los regresa a su estado original en sus respectivas bandas. (figura 2.1) Pasado un corto tiempo estos portadores recombinan, liberando la energía en forma de luz (fotones).



**Figura 2.1** Procesos involucrados en la Fotoluminiscencia

Es una técnica muy eficiente, que no necesita contacto, es no destructiva, y usada ampliamente para el análisis de las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores. Ha sido particularmente usada para la caracterización de la eficiencia

interna. La eficiencia interna es una medida de los portadores electrón-hueco, generados ópticamente, los cuales se recombinan radiativamente produciendo así luz.

El arreglo experimental típico de fotoluminiscencia cuenta con un criostato en el cual se coloca una muestra y se enfría a temperaturas cercanas al helio líquido. En esta configuración debe ser importante que la muestra se coloque de una manera que evite el aumento de tensión de la misma, ya que esa tensión puede afectar la luz emitida.

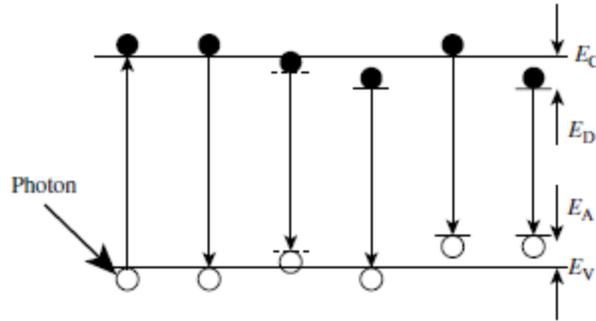
Las mediciones a baja temperatura son deseables debido a su capacidad de obtener la mayor información posible, esto se logra al reducir las recombinaciones que causan efectos térmicos en la muestra.

La muestra se suele excitar con una fuente óptica, típicamente un láser, generando pares electrón-hueco, los cuales se recombinan por uno o más mecanismos. Los fotones son emitidos por recombinación *radiativa*, pero no por recombinación *no radiativa*, o por recombinación superficial. De esta manera se puede generar la fórmula de eficiencia interna de fotoluminiscencia.

$$\eta_{int} = \int_0^d \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} \exp(-\beta x) dx \approx \int_0^d \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} dx$$

Donde  $d$  es el grosor de la muestra,  $\Delta n$  es la concentración de portadores minoritarios en exceso, y  $\beta$  el coeficiente de absorción óptica del material a la longitud de onda del láser

La energía del fotón resultante depende del proceso de recombinación, en la siguiente imagen se muestran las transiciones más comúnmente observadas de la fotoluminiscencia.



**Figura 2.2** Posibles transiciones electrónicas en un material

En el primer caso (Figura 2.2) tenemos como un fotón pasa de la banda de valencia a la de conducción por medio de una excitación, después se puede apreciar una recombinación, llamada banda-banda, la cual es que el fotón que llegó a la banda de conducción pueda regresar a la de valencia. Las siguientes transiciones se realiza a través de niveles de defectos e impurezas en el material. Estos defectos, son lo que se pretende ubicar y estudiar por medio del estudio de fotoluminiscencia.

## 2.2 Aplicaciones de la técnica

La sensibilidad que posee la técnica de FL, le permite hallar impurezas y defectos en los materiales semiconductores, los cuales afectan la calidad de los materiales y el desempeño del dispositivo. La impureza produce ciertos espectros característicos. Esto funciona a manera de huella digital, detectando el tipo de impureza. El método de igual manera permite hallar varias impurezas en un solo espectro.

La fotoluminiscencia también permite encontrar el ancho de banda de los semiconductores.

Las principales aplicaciones de la técnica son:

- Entender los mecanismos de recombinación
- Identificar los niveles asociados a la superficie, la interfaz, y los niveles de impureza del material
- Determinar el ancho de banda.

- Determinar la calidad del material.

### 2.3 Estudios de los efectos de la clorinación por FL

La técnica de fotoluminiscencia ha sido empleada anteriormente para el estudio de celdas solares y en particular para estudiar la influencia del proceso de Clorinación sobre la estructura de la celda solar. Algunos trabajos reportados en la literatura se describen a continuación:

Halliday y coautores estudiaron celdas compuestas por: ITO (Indium tin Oxide), 500 nm de CdS y 5 $\mu$ m de CdTe. Los dispositivos se crecieron por sublimación en espacio cerrado (CSS). Se les realizó un proceso de activación con CdCl<sub>2</sub> y se recocieron en aire a 400 °C. Con esto la eficiencia de la celda aumentó hasta alrededor de 10%. Un estudio de las celdas se hace al examinar la variación en la fotoluminiscencia desde la superficie de la capa de CdTe con un láser y una temperatura de muestreo de 10K para una celda crecida sin recocido, una con recocido y una con el tratamiento de CdCl<sub>2</sub>. Las tres bandas de fotoluminiscencia que se observaron fueron a 1.590, 1.555 y 1.45 eV. Estas se atribuyeron a las excitaciones del donador y el aceptor. Las emisiones se analizaron y correlacionaron a los cambios en las características de las celdas. (Halliday, 1998)

Hernández reportó las mediciones de fotoluminiscencia (PL) a baja temperatura para estudiar celdas solares de CdTe crecidas con el método de sublimación en espacio cerrado (CSS). Las muestras recibieron un tratamiento térmico después del crecimiento a 390 °C con HCl con una presión parcial de oxígeno de hasta 500 mbar. Se encontraron zonas de mayor intensidad fotoluminiscente donde se observó que tenían una mayor interdifusión entre el CdS y el CdTe. Se postuló que la oxigenación mejora las concentraciones de los defectos Cl<sub>Te</sub> y V<sub>Cd</sub> en CdTe, y mejora la difusión de Te en CdS, gracias a que las condiciones de oxidación generan moléculas complejas de Te-O. (Hernandez-Fenollosa, 2003)

Hussain declaró que la técnica de clorinación para la fabricación de celdas es un proceso muy usado para aumentar el tamaño de grano de las películas de CdTe, por medio de la introducción de CdCl<sub>2</sub>. La presencia de CdCl<sub>2</sub> durante su tratamiento térmico provoca disminuye el tamaño de la frontera de granos, incrementando así el tamaño promedio del grano (Lee, 1998). El tratamiento de CdCl<sub>2</sub> ayuda a la formación de una capa interfacial en la junta CdS/CdTe (la cual no suele tener buena heterojunta por si misma) y reduce así el desajuste de red. (Hussain, 2004).

Vatavu y coautores reportaron la influencia del oxígeno en el tratamiento de CdCl<sub>2</sub> en el espectro de fotoluminiscencia del CdTe de la unión de SnO<sub>2</sub>/CdTe. Esto fue estudiado en un rango de temperatura de 17-100 K. Los cambios del espectro de fotoluminiscencia se estudiaron como una función de la intensidad de excitación. Los análisis se llevaron a cabo con consideraciones del espectro obtenido de la unión de CdS/CdTe. El espectro de la fotoluminiscencia, tomada por el lado del CdTe consistió en picos alrededor de 1.450 eV-asociados con la banda de defectos y 1.243 eV (en temperaturas de 17K). En las muestras que contenían oxígeno desapareció el pico en 1.243 eV. El tratamiento de CdCl<sub>2</sub> es responsable de la aparición de una banda casi simétrica en 1.416 eV. (Vatavu, 2011)

Furstenberg reportó el estudio de la fotoluminiscencia en el CdTe. La fotoluminiscencia se midió en un rango espectral de 1.3-1.55 eV, un rango de temperaturas de 9 a 300 K. El espectro de la fotoluminiscencia se analizó en varios parámetros (posición pico, factor de Huang-Rhys, etc.) determinados. Con un modelo numérico de los espectros a baja temperatura se observó que en su mayoría la banda de defectos consiste en tres transiciones diferentes. También, se realizaron imágenes de la fotoluminiscencia a 77 K y se analizó la distribución espacial de los defectos. (Furstenberg, 2007)

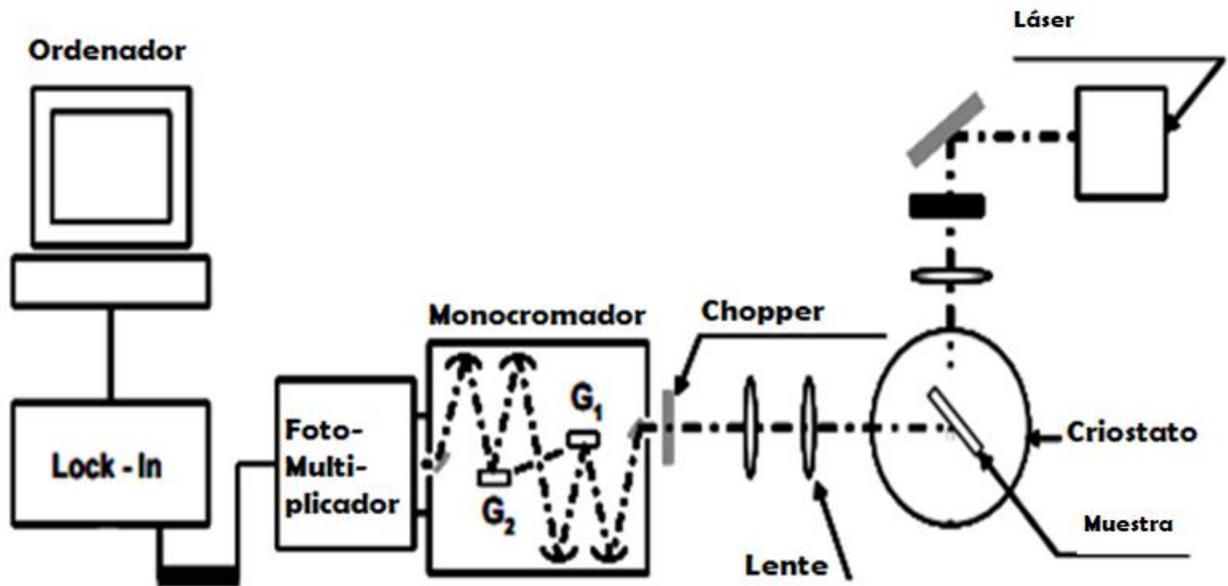
Todos esos trabajos contribuyen al entendimiento de la contribución que hace el cloro al desempeño de la celda y en particular a la calidad de la heteroestructura CdTe/CdS.

## Capítulo 3. Desarrollo Experimental

### 3.1 Sistema de fotoluminiscencia.

A continuación, se detallará el sistema experimental necesario para implementar la técnica de FL, los componentes del sistema y la función de cada uno. En la segunda parte del capítulo se describirán las muestras empleadas en el estudio.

#### 3.1.1 Componentes del sistema experimental

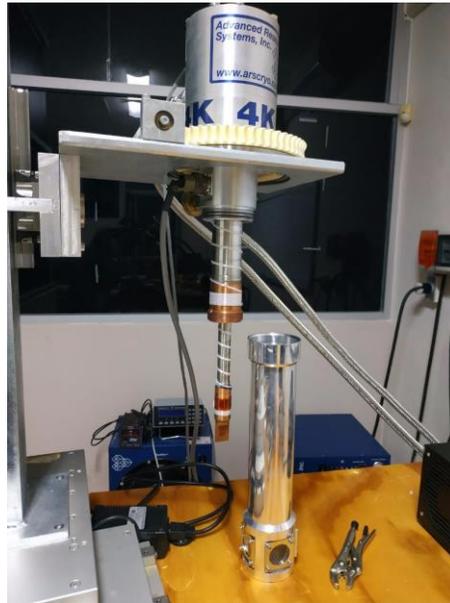


**Figura 3.1** Diagrama experimental

El sistema de fotoluminiscencia (Figura 3.1) funciona de la siguiente manera: al hacer incidir el haz de un láser en la muestra, la cual se encuentra dentro de un criostato, la luz incidente se absorbe, causando los procesos descritos en el capítulo anterior. Esta radiación producto de las recombinaciones radiativas en la muestra es enfocada por medio de lentes, para poder ser capturada por el monocromador donde se descompone el haz en sus longitudes de onda, para luego ser capturadas por el fotomultiplicador. El fotomultiplicador envía la señal mediante pulsos de voltaje al Lock-In, el cual se encarga de amplificar la señal y finalmente se recibe en un ordenador para ser procesada.

A continuación, se describen los componentes del sistema

### **A.-Criostato**



**Figura 3.2** Criostato

El criostato (Figura 3.2) está diseñado para mantener temperaturas tan bajas como los cuatro kelvin y cuenta con un soporte para las muestras de las celdas así como una capucha con cuatro ventanas para permitir el paso del láser al interior del criostato y a su vez facilitar la salida de la luz emitida por la muestra dirigida al monocromador. Nuestro sistema utiliza un criostato marca Arksys.

### **B.- Sistema de Control de temperatura**



**Figura 3.3** Circuito cerrado por helio

El criostato utiliza un sistema de circuito cerrado de Helio (Figura 3.3) para el control de la temperatura. Por esta razón el sistema cuenta con el compresor marca Advanced Research Systems y el *cool pack* igual de la marca Advanced Research Systems, el cual cumple la función de mantener un flujo de refrigeración para evitar el sobrecalentamiento del compresor.

Este sistema se encarga de bajar la temperatura del criostato hasta temperaturas cercanas al 4K. El proceso completo puede tomar hasta 3 horas, dependiendo del vacío inicial del criostato. La temperatura deseada puede ser controlada mediante su tablero de control.

Este vacío primario en el criostato se consigue con una bomba mecánica (Figura 3.4) marca Adixen, y un sensor de vacío de la marca MKS.



**Figura 3.4** Bomba de vacío y sensor de vacío

La bomba de presión se encarga de reducir la presión dentro del criostato, mientras que el sensor se encarga de medir la presión actual en el mismo. Este proceso se debe llevar a cabo hasta conseguir un vacío del orden de  $\times 10^{-4}$  Torr.

Con el objetivo de controlar la temperatura de medición también se cuenta con un Módulo de control Crio-con 32. (Ver Figura 3.5)



**Figura 3.5** Módulo de control de temperatura

Este módulo permite programar rampas de temperatura para realizar mediciones desde 4 hasta 300 K., simplemente se debe seleccionar la temperatura deseada y el equipo mostrará en tiempo real la temperatura actual del interior del criostato, mediante un sensor ubicado en el mismo.

### **C.- Modulador óptico (Chopper)**

La chopper regula el paso de la luz proveniente de la muestra al monocromador a una frecuencia determinada, lo que permite modular la intensidad de la luz que pasa al monocromador. (Figura 3.6).



**Figura 3.6** Chopper

Cuenta también con el controlador (Figura 3.7) donde se establece la frecuencia a la que gira el chopper, y que a su vez se conecta con el Lock in para sincronizar la frecuencia de modulación del chopper con la señal de referencia del Lock In. El chopper que se utiliza en nuestro sistema es de la marca Stanford Research Systems, modelo SR540.



**Figura 3.7** Controlador de Chopper

#### **D.- Monocromador**



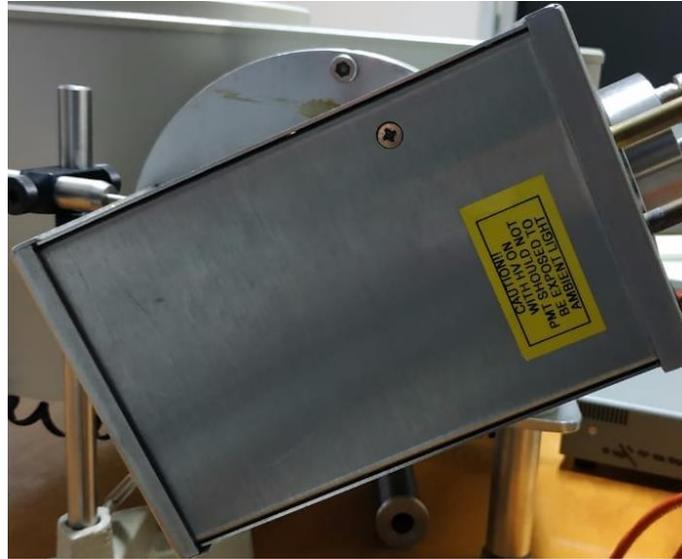
**Figura 3.8** Monocromador

Este equipo se muestra en la (Figura 3.8) y se encarga de atrapar la luz emitida de la muestra y descomponerla en sus diferentes longitudes de onda, este modelo (iHR550) cuenta con las características de la tabla 3.1.

<b>Model</b>		iHR550
<b>Focal length</b>		550 mm
<b>Entrance aperture ratio</b>		$f/6.4$
<b>Spectral range</b>	150 nm to 1500 nm with 1200 gr/mm grating 150 nm to 40 $\mu\text{m}$ with additional gratings	
<b>Grating size</b>		76 mm $\times$ 76 mm
<b>Number of gratings on turret</b>	3	
<b>Flat Field Size</b>	30 mm $\times$ 12 mm	
<b>Spectral resolution**</b>		0.025 nm
<b>Wavelength position accuracy</b>	$\pm 0.20$ nm	
<b>Wavelength repeatability</b>	$\pm 0.075$ nm	
<b>Spectral dispersion (at 500 nm)</b>		1.34 nm/mm
<b>Magnification</b>	1.1	
<b>Stray light</b>		$1 \times 10^{-4}$
<b>Scan speed (increasing wavelength)</b>	160 nm/s	
<b>Minimum drive step size</b>	0.002 nm	
<b>Computer interface</b>	USB 2.0 (USB 1.1 compatible)	
<b>Dimensions</b>	<b>Length</b>	647.98 mm (25.51")
	<b>Width</b>	459.59 mm (18.09")
	<b>Height</b>	192.51 mm (7.579")
	<b>Optical-axis height</b>	98.43 mm (3.875")
<b>Nominal weight</b>		28 kg (62 lb)
<b>Operating temperature range</b>	20–30°C (20–25°C for optimum performance)	
<b>Variation around average ambient temperature</b>	$\pm 2^\circ\text{C}$	
<b>Input power</b>	24 V DC supplied from universal power supply (input 100–240 V AC at 1.6 A)	

**Tabla 3.1** Especificaciones del monocromador iHT-550 de Horiba.

## E.- Detector de luz



**Figura 3.9** Fotodetector

El detector de nuestro sistema es un fotomultiplicador marca Horiba (Figura 3.9) que se encarga de captar la radiación proveniente de la muestra y separada en las diferentes longitudes de onda después de haber pasado por el monocromador. Por la sensibilidad que este dispositivo posee ante la luz es necesario mantenerlo aislado en una caja oscura con una sola entrada de luz que es la que se conecta al monocromador. De igual manera el fotomultiplicador posee un sistema de enfriamiento por agua la cual pasa por unos tubos de cobre por los que se conectan mangueras para el paso del líquido refrigerante

El fotomultiplicador esta acoplado a una Fuente de poder Horiba Scientific(ver figura 3.10)



**Figura 3.10** Fuente de voltaje

Esta fuente tiene un rango de voltajes de 0 a 2kV, para alimentar al fotomultiplicador.

#### **F.- Voltímetro selectivo (Lock In)**



**Figura 3.11** Lock In

Este dispositivo se encarga de detectar y medir señales AC muy bajas, hasta el orden de los nanovolts. Esto le permite mediciones certeras aun en la presencia de ruido en la señal, el cual puede ser mucho mayor a la señal en cuestión. El Lock-in usa una

técnica llamada detección de fase-sensitiva para encontrar el componente de la señal en una frecuencia y fase específica, por lo cual las señales de ruido ubicados a frecuencias distintas de la referencia son rechazadas.

El propósito de este sistema en nuestro arreglo es el de capturar la información entregada por el fotomultiplicador y amplificarla, de la misma manera regula la frecuencia del Chopper, este es el intermediario que se encarga de transferir la información recolectada del equipo a la PC.

La marca del equipo utilizado en nuestro sistema es Stanford Research Systems, y se muestra en la figura 3.11

### **G Fuente de luz**



**Figura 3.12** Láser de Argón

La fuente es un Laser de Argón (Figura 3.12), el cual emite a 488nm de longitud de onda. Este laser se debe enfocar por medio de lentes para concentrar la luz que incide en la muestra en el orden de los milímetros para generar mayor cantidad de fotoluminiscencia en la muestra.

El láser cuenta con una Fuente de poder (Figura 3.13), la cual se encarga de alimentarlo, cuenta con un seguro activado por llave, el cual evita que cualquiera pueda operar el equipo, haciendolo una medida de seguridad efectiva.

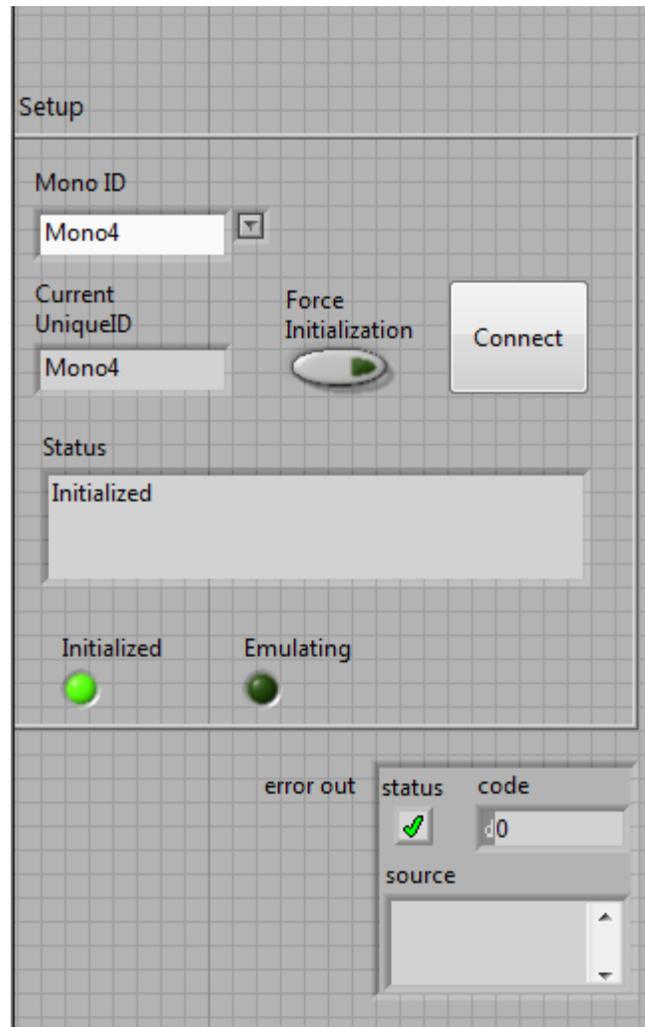


**Figura 2.13** Fuente de poder de láser

### 3.1.2 Programa de control y adquisición

Se desarrolló un software de control y adquisición de datos para el funcionamiento del sistema utilizando la interfaz de LabView. Este software se encarga de controlar 1) la apertura de las rendijas de entradas y salida del monocromador, 2) la longitud de onda en la que se ubicará en un momento dado el Monocromador para realizar la medición, 3) número de veces que se tomaran mediciones en un mismo punto para aumentar la

exactitud, así como el tiempo entre cada medición, permitiendo ver lo siguiente en su interfaz:



**Figura 3.14** Interconexión monocromador

Aquí se lleva a cabo la conexión entre el ordenador y el monocromador, se selecciona de la lista Mono ID el equipo y después se hace clic en conectar.

Refnu

### Grating / Wavelength Control

Grating Index	Current Grating	Description	
1	1200	1	
Current WL	Units	Target Grating	Target WL
897.999	nm	1200	898

#### Slits

Front Entrance	Units	Target Front Entrance
0	mm	0
Side Entrance	Units	Target Side Entrance
0	mm	0
Front Exit	Units	Target Front Exit
0	mm	0
Side Exit	Units	Target Side Exit
0	mm	0

#### Swing Mirrors

Entrance Mirror Position	Target Position Entrance Mirror
Front	Front
Exit Mirror Position	Target Position Exit Mirror
Front	Front

Move To Target Positions

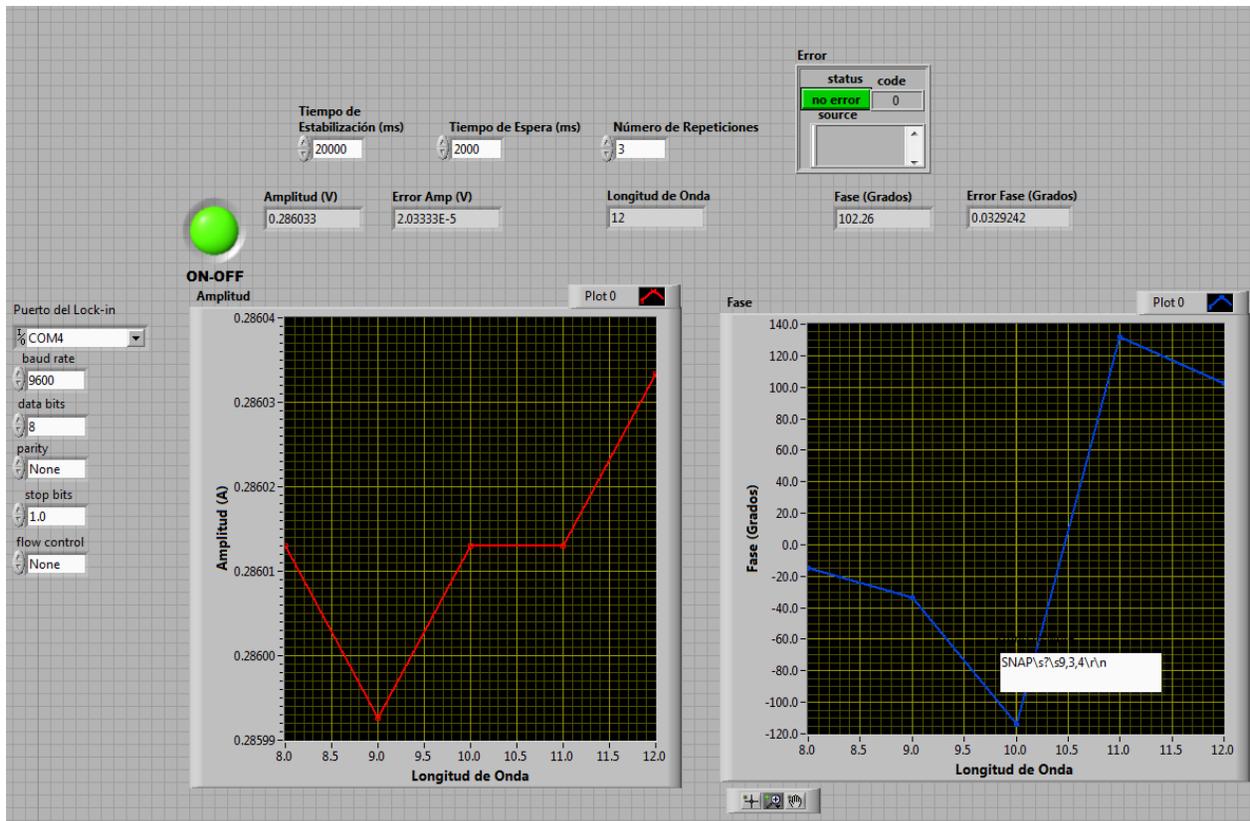
MOVE

LONGITUD DE ONDA INICIAL	LONGITUD DE ONDA FINAL	Numero de Puntos	
898	898	0	Tiempo de Estabilización (ms)

**Figura 3.15** Control de Monocromador.

En esta parte de la interfaz se lleva a cabo el control de la longitud de onda del monocromador, se puede seleccionar un rango de longitud con un número determinado de puntos, o solamente posicionarse en una longitud de onda. De igual manera se pueden controlar las entradas o compuertas del monocromador, para permitir el paso de la luz al equipo.



**Figura 3.16** Control de lock in y adquisición de datos

Por último, en esta parte se lleva a cabo el control del Lock in, se elige el puerto, se configura su tiempo de estabilización, el tiempo de espera entre cada medición y el número de repeticiones. Las gráficas mostrarán en tiempo real la amplitud y la fase vs la longitud de onda en la que se está midiendo.

### 3.2 Muestras

Para este estudio se desarrollaron tres tipos de muestra fabricadas en las mismas condiciones siguiendo los pasos descritos en el apartado 1.2.1. El proceso de clorinación se realizó según la metodología mencionada en 1.3 para la activación con el gas  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ , pero se varió en la mezcla gaseosa el porcentaje de humedad para cada muestra. La primera se activó con la mezcla  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  en presencia de aire natural (HF). Esta es el procedimiento que se ha realizado habitualmente y el cual ha sido reportado [REF]. La segunda contenía una mezcla de  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  y aire seco (DF) y en la tercera la mezcla contenía  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  nitrógeno y oxígeno (NOF). Estas dos con el objetivo de estudiar la influencia del porcentaje de humedad durante la activación en el desempeño

de las celdas solares. A continuación, se presentan en una tabla las composiciones de los gases en cada tratamiento.

Muestra	Composición de la mezcla	
HF	CHF <sub>2</sub> Cl + N + O +vapor de agua 40%	Aire normal
DF	CHF <sub>2</sub> Cl + N + O +vapor de agua 15%	Aire seco
NOF	CHF <sub>2</sub> Cl + N + O	

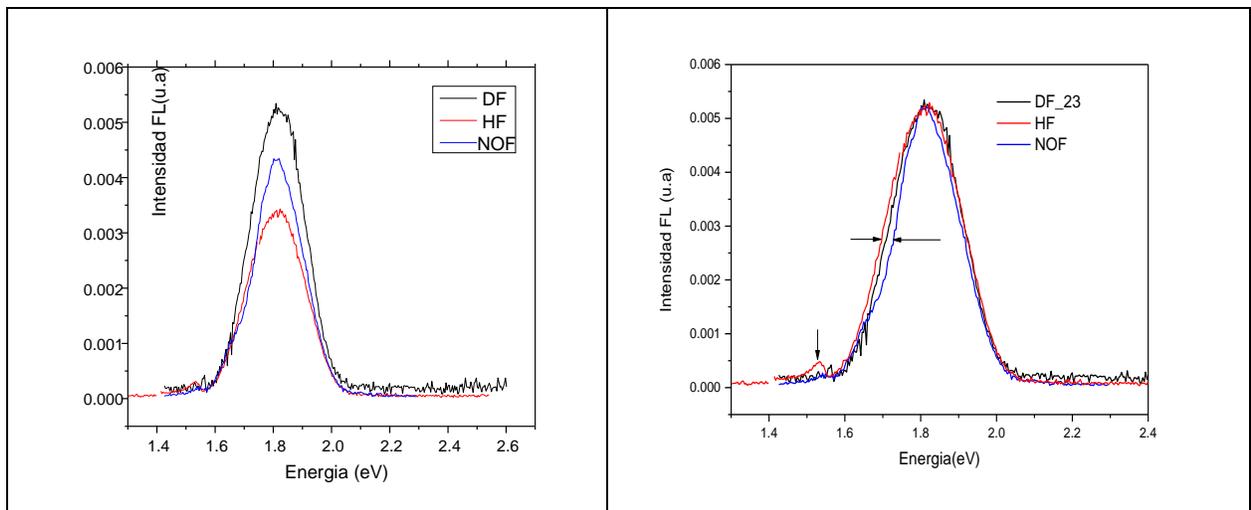
**Tabla 3.1.-** Clasificación de muestras a medir

## Capítulo 4. Resultados y Discusión.

### 4.1 Resultados

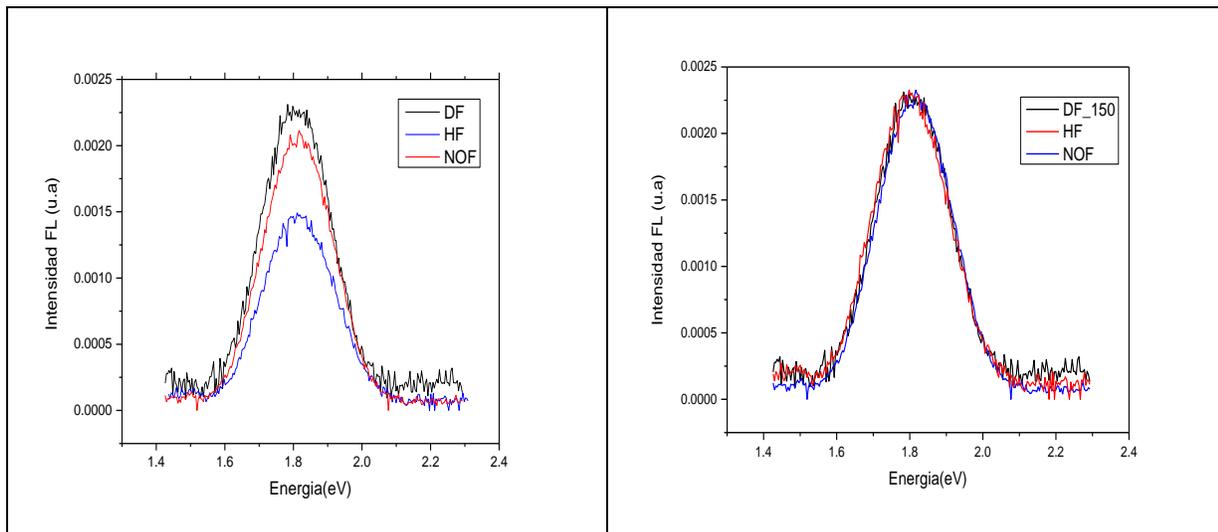
A continuación, se presentan los resultados de las mediciones de fotoluminiscencia realizadas a las muestras activadas en atmósferas con diferentes composiciones de gases (ver Tabla 3.1). Todas fueron estudiadas a 23, 50, 100 y 150 K con el objetivo de identificar las transiciones involucradas. El haz del láser incidió por el lado del vidrio, pasando por la capa de CdS y posteriormente por la de CdTe.

Los espectros de FL medidos a 23 K se muestran en la Fig. 4.1 a). Se observa una banda ancha centrada alrededor de 1.8 eV en las tres muestras. La intensidad de la señal es mayor para la muestra que contiene 15 % de vapor de agua, le sigue en intensidad la que no contiene vapor de agua y por último la que fue tratada en un ambiente de aire normal. Si comparamos los tres espectros normalizados (Fig. 4.1b) se observa que es muy pequeña la variación del máximo entre las tres curvas y que los semianchos de las bandas aumentan a medida que aumenta el porcentaje de humedad en la mezcla de gases.



**Fig 4.1** a) Comparación de las tres muestras a 23K b) Mismas curvas normalizadas para mostrar semiancho y energía del máximo

Un análisis similar se realizó para los espectros obtenidos a 150 K (Fig. 4.2). Las intensidades de las bandas mantienen la misma relación que se mostró para los espectros medidos a la temperatura de 23 K, sin embargo, en este caso la variación de los semianchos de las bandas no es significativa.



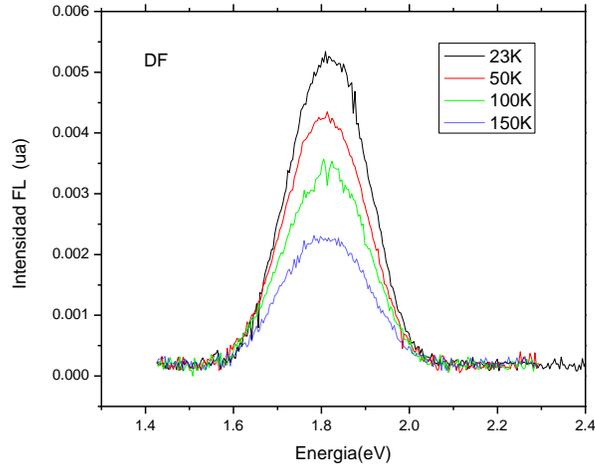
**Fig 4.2** a) Comparación de las tres muestras a 150K b) Mismas curvas normalizadas para mostrar semiancho y energía del máximo.

Teniendo en cuenta que la energía del bandgap del CdTe a 23 K esta alrededor de 1.6 eV, la emisión que aparece en el espectro proviene del CdS y/o de la región de la interface donde producto de la difusión de Te y S, se forma el compuesto  $CdTe_xS_{1-x}$ .

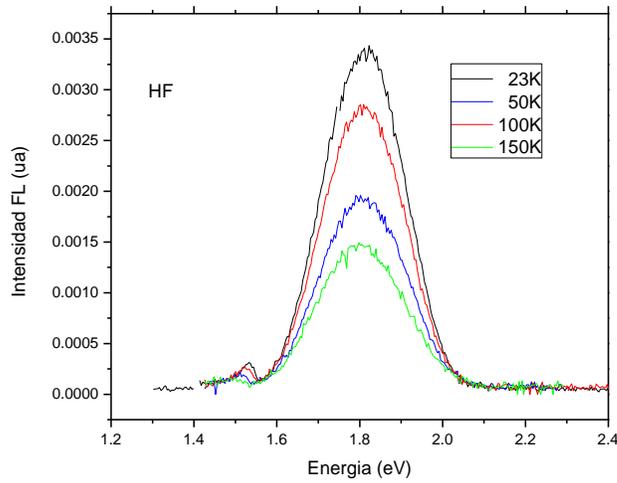
El pico que aparece en 1.53 eV está relacionado con una transición dentro del CdTe de un nivel donador a un nivel aceptor (DAP, donor acceptor pair). Según lo reportado en la literatura en esta transición están involucradas las vacancias de Cd ( $V_{Cd}$ ) como nivel aceptor (Aguilar\_2003)

La dependencia de los espectros de FL con la temperatura se muestra en las figuras 4.3-4.5. A medida que la temperatura aumenta las intensidades de los espectros disminuyen en todos los casos debido a que el calor es un mecanismo de perdida, el

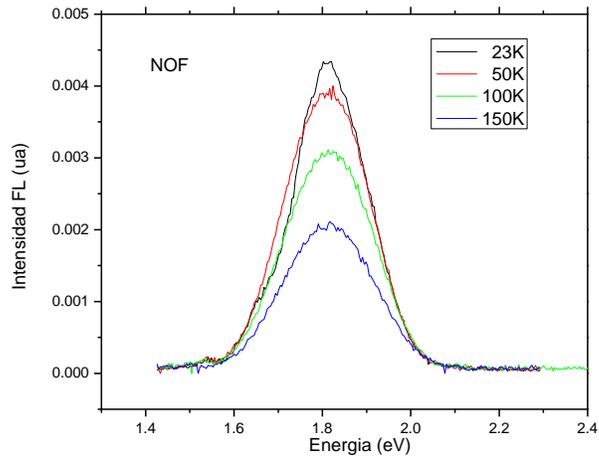
cual hace que la celda sea incapaz de absorber de manera adecuada la radiación luminosa y convertirla en energía.



**Fig. 4.3** Dependencia del espectro FL de la muestra DF con la temperatura



**Fig. 4.4** Dependencia del espectro FL de la muestra HF con la temperatura



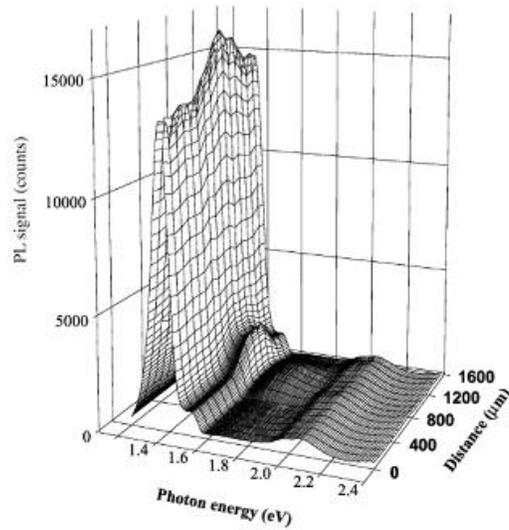
**Fig. 4.5** Dependencia del espectro FL de la muestra NOF con la temperatura

## 4.2 Análisis de la dependencia de la posición de las bandas con la temperatura

### 4.2.1 Banda 1.8 eV

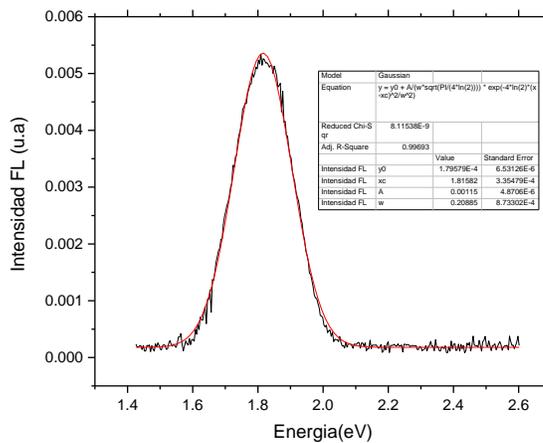
Según lo reportado por Abken, 2009, el CdS tiene una banda llamada “banda roja” en la región comprendida entre 1.59 eV y 2.00 eV relacionada con niveles de defecto debido a impurezas encontradas en el material, las cuales suelen aparecer después de recocer la muestra entre temperaturas de 450°C y 550°C.

Por otro lado el compuesto ternario  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  que se forma producto de la inclusión de Te en CdS y de S en CdTe, dependiendo de la composición,  $x$ , varía su bandgap. Hernandez Fenollosa\_2003 estudió la estructura CdTe/CdS y reportó que la emisión en el rango 1.6 – 1.8 eV era debida a la inclusión de Te in CdS. Este se puede observar en la imagen 1 donde se evidencia la aparición de la banda 1.8 eV cercana a la interface con el CdTe.



**Figura4.6** Espectros de FL de una estructura CdTe/CdS medidos en diferentes puntos de la estructura CdS/CdTe. La posición 0 representa la cara de la película de CdS (1.5 µm de espesor) Tomado de *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 176–180

Para corroborar si el origen de la banda es una transición en el CdS se comparan sus dependencias con la temperatura. Utilizando el Origin se ajustaron gaussianas a los datos experimentales y se obtuvieron los parámetros de cada banda: energía del máximo, semiancho de la banda e intensidad del pico. Como ejemplo se muestra el ajuste realizado para la muestra DF.

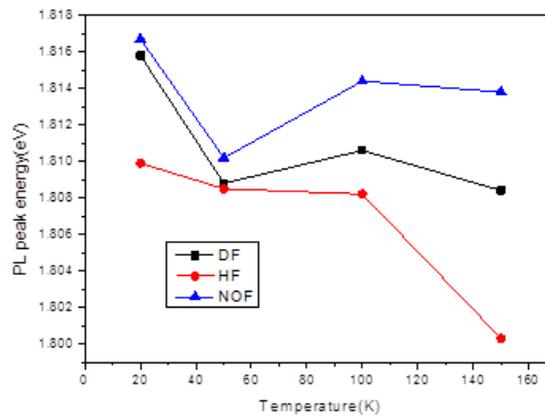


**Fig. 4.6** Deconvolución con un solo pico como ejemplo de la banda 1.8 eV

Los parámetros obtenidos para las tres muestras estudiadas se enlistan en la Tabla 4.1 y los datos se grafican en la Fig.4.7

Muestra	T, K	E, eV	W, eV
DF	20	1.8158	0.2088
	50	1.8088	0.2155
	100	1.8106	0.2227
	150	1.8084	0.2418
HF	20	1.8030	0.2385
	50	1.8082	0.2354
	100	1.8085	0.2281
	150	1.8099	0.2261
NOF	20	1.8138	0.2370
	50	1.8144	0.2319
	100	1.8102	0.2237
	150	1.8167	0.2035

**Tabla 4.1** Relación de muestras a diferentes temperaturas, mostrando energía del pico y semiancho.



**Fig. 4.7** Energía del pico máximo de cada muestra en relación con la temperatura de la banda 1.8 eV

En los tres casos, la tendencia general es el desplazamiento del máximo hacia bajas energías cuando aumenta la temperatura. Este es un comportamiento típico debido a que el band gap aumenta conforme a la temperatura, haciendo más difícil el transporte de los electrones, la

Formula de Varshni para la determinación de la energía del gap en dependencia de la temperatura (  $E_0$  energía del gap a 0K,  $\alpha$ - coeficiente de variación de la banda con la temperatura y  $\theta$ - temperatura de Debye)

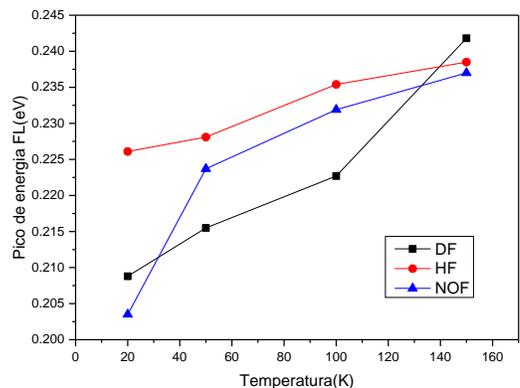
$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{(\theta + T)}$$

**Ec. 2** Formula de Varshni

para el CdS volumétrico los valores de las constantes son:

$E_0=2.53$  eV,  $\alpha=0.00028$  y  $\theta=4.2 \times 10^6$

Si observamos como varía el bandgap del CdS con la temperatura, utilizando la expresión Ec. 2 y lo comparamos con la dependencia de la banda de 1.8 eV se puede notar que las dependencias no son iguales, lo que sugiere que la banda de 1.8 eV no es una banda correspondiente al CdS, sino a la zona de interdifusión.

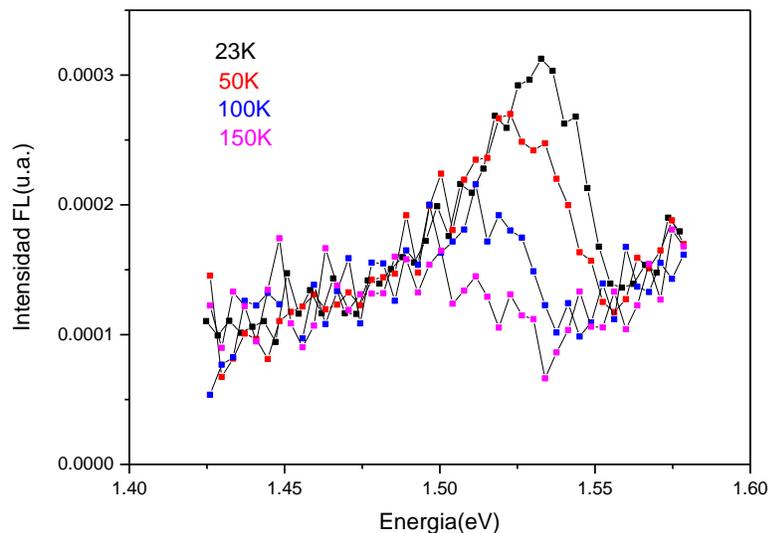


**Fig. 4.8** Tendencia del semiancho de las bandas en relación con la temperatura

Otro parámetro característico de las bandas de fotoluminiscencia al variar la temperatura es el semiancho espectral. Este parámetro caracteriza el ancho de la banda a la mitad de la altura y es utilizado para observar de manera clara como aumenta el pico de generación con respecto a las mediciones de diferente temperatura. Para las muestras estudiadas se observa el comportamiento típico, a medida que aumenta la temperatura, aumenta el semiancho de las bandas.

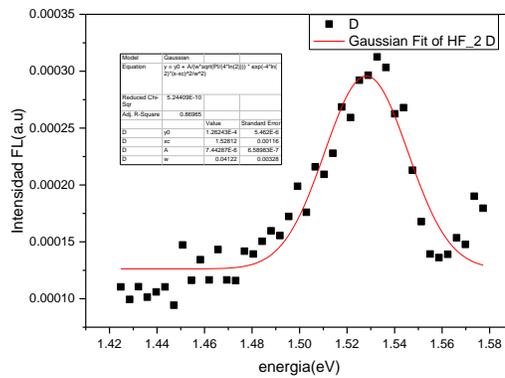
#### 4.2.2 Banda 1.53 eV

En dos de las muestras estudiadas se observó una banda de menor intensidad alrededor de 1.53 eV. La variación de la posición del máximo de esta banda con la temperatura es significativa, comparada con la variación de la banda 1.8 eV lo cual sugiere que la naturaleza de esta transición es diferente a la anteriormente analizada (ver Fig. 4.9).



**Fig. 4.9** Relación de la muestra HF en la banda 1.53 eV con relación a la temperatura

Realizando el mismo procedimiento de ajuste con curvas gaussianas, obtuvimos la energía del máximo para estas bandas. En la figura 4.10 se muestra un ejemplo del ajuste realizado a la muestra HF. Los máximos para esta muestra a las temperaturas de 23, 50 y 100 K se obtuvieron a 1.528, 1.520 y 1.508 Ev respectivamente. A la temperatura de 150 K no fue posible realizar el ajuste porque la intensidad de la banda era muy débil. De las tres muestras estudiadas solo se observó esta banda en las muestras tratadas con HF.



**Fig. 4.10** Deconvolución con un solo pico como ejemplo de la banda 1.53

Esta banda en el CdTe ha sido ampliamente tratada en la literatura. Aguilar\_2003 lo asigna a una transición de un nivel aceptor relacionado con el Cu a un nivel asociado a vacancia de Cd, Furstenberg\_2007 lo relaciona con una banda de defectos que aparece más pronunciada en aquellas muestras o zonas de la muestra donde existe mayor densidad de defectos. Siguiendo este último razonamiento, esta banda sería un indicador de defectos en la estructura. En el caso de las muestras estudiadas, en la muestra HF fue en la que se observó la banda con mayor intensidad, seguida de la muestra NOF.

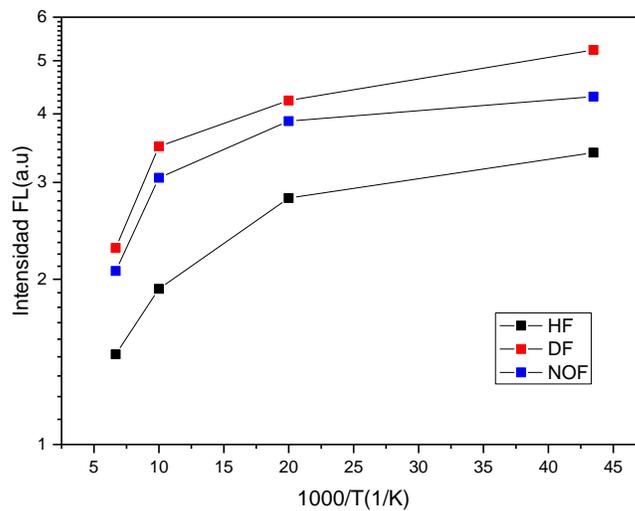
### 4.3 Análisis de la dependencia de la intensidad de las bandas con la temperatura

A partir de la dependencia de la intensidad de la banda con la temperatura se puede obtener la energía de activación del defecto, en el caso de que este fuera el origen de la banda.

La Fig 4.11 muestra esta dependencia para la banda 1.8 eV, la cual relacionamos con transiciones radiativas en la zona de la interface. A medida que aumenta la temperatura la intensidad de la banda disminuye y este fenómeno se explica por la presencia de centros de recombinación no radiativos los cuales gobiernan la eficiencia de la FL a altas

temperaturas

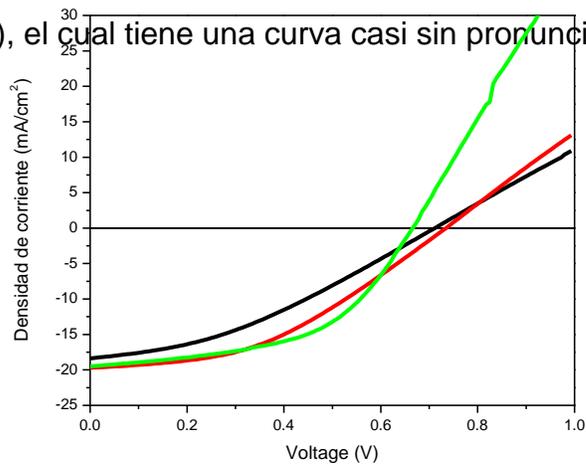
[Iambkin1994].



**Fig 4.11** Intensidad de la banda 1.8 eV en relación con la temperatura

#### 4.4 Comprobación de los resultados de fotoluminiscencia con los parámetros fotovoltaicos de las celdas.

En la Fig. 4.12 se muestran las curvas J-V de las tres muestras y en la Tabla 4.2 los parámetros fotovoltaicos de cada una de ellas. Se puede apreciar en la figura 4.13 las curvas J-V de los materiales donde se puede observar que el NOF (curva verde) presenta un mejor Factor de Llenado, también conocido como Fill Factor (FF), esto debido a lo pronunciada que es esta curva, la siguiente sería la curva del material DF (roja) la cual no tiene una curva tan pronunciada pero aun así es mejor que la del material HF (negro), el cual tiene una curva casi sin pronunciación.

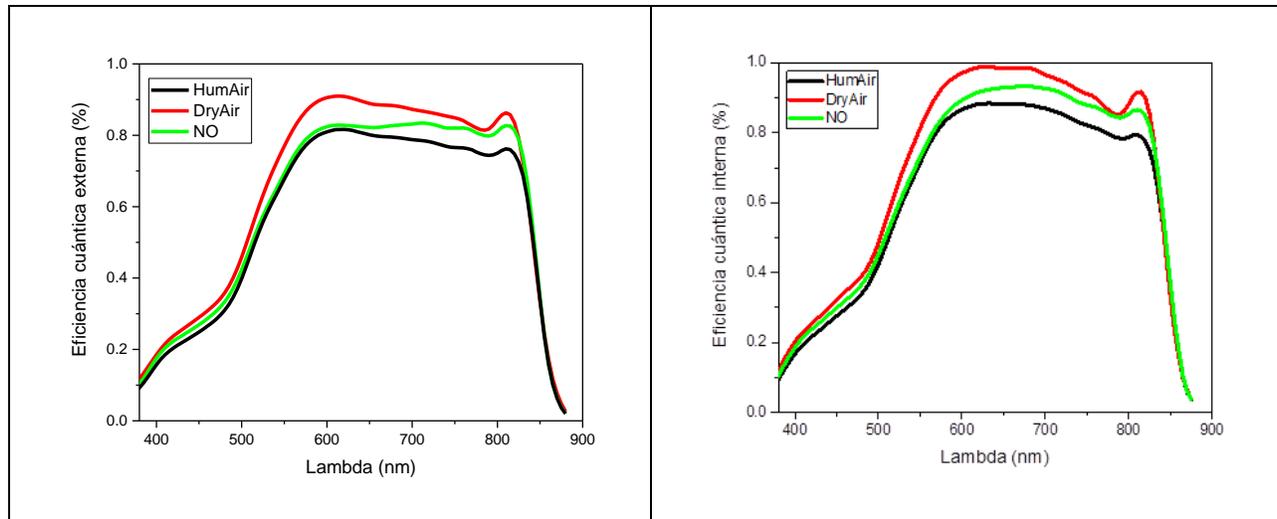


**Fig. 4.13** J-V de las tres muestras

<b>Parámetros eléctricos de celdas solares: activadas con CHClF<sub>2</sub></b>					
<b>Sample</b>	<b>Voc</b>	<b>FF</b>	<b>Jsc</b>	<b>Efficiency</b>	<b>Area</b>
	[mV]	[%]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[%]	[cm <sup>2</sup> ]
<b>HF</b>	<b>711</b>	<b>35.37</b>	<b>18.35</b>	<b>4.62</b>	<b>1.041</b>
<b>DF</b>	<b>734</b>	<b>41.57</b>	<b>19.7</b>	<b>6.01</b>	<b>0.551</b>
<b>NOF</b>	<b>666</b>	<b>51.92</b>	<b>19.5</b>	<b>6.74</b>	<b>0.587</b>

**Tabla 4.2** Parámetros comparativos de las celdas medidas.

Las curvas de IQE y EQE muestran resultados similares (Fig. 4.13). La muestra con mayor desempeño es la DF y la peor es la HF, lo cual difiere de los resultados observados en la Tabla 4.13, pero concuerda con los resultados de FL obtenidos. La discrepancia en los datos observados en la tabla con la grafica J-V se deben principalmente a un problema de contacto en el material. Ya que la fotoluminiscencia no depende de los contactos, debido a que mide directamente al material se puede determinar esto, por lo que se acoge la siguiente idea lógica en la cual la fotoluminiscencia así como las curvas de IQE y EQE son correctas.



**Fig. 4.13 a)** Análisis EQE de las 3 muestras **y b)** Análisis IQE de las tres muestras.

Por medio del estudio de Fotoluminiscencia se puede observar que la muestra que tiene mejor calidad en la interface es la DF, ya que tiene mayor intensidad de FL y también presenta mejor EQE e IQE. La JV para esta muestra no es la mejor por presentar problemas en los contactos eléctricos de las muestras.

El estudio también demuestra que la banda de 1.53 eV se debe a defectos y aparece más pronunciada en HF, lo cual concuerda con los resultados de eficiencia de las celdas.

Conclusiones.

## Bibliografía

- Abken, A. E. (2009). Fotoluminescence study of polycrystalline photovoltaic CdS thin film layers grown by close-spaced sublimation and chemical bath deposition. *Journal of applied physics*.
- Aguilar-Hernández, J. (2003). Analysis of the 1.55 eV PL band of CdTe polycrystalline films. *Materials Science and Engineering*, 203-206.
- Castro, C. (2008). *Estudio de la optimización y estabilidad del contacto posterior Cu/Au de la celda solar CdS/CdTe*. Merida: Universidad Autónoma de Yucatán.
- Furstenberg, R. (2007). Photoluminescence study of the 1.3–1.55 eV defect band in CdTe. *Journal of Crystal Growth*, 228-236.
- Galán, O. V. (2011). *Fotovoltaicos: Fundamentos y aplicaciones*. México DF: Instituto Politécnico Nacional.
- Halliday, D. (1998). A photoluminescence study of polycrystalline thin-film CdTe/CdS solar cells. *Journal of crystal growth*, 543-439.
- Hernandez-Fenollosa, M. (2003). Photoluminescence studies of CdS/CdTe solar cells treated with oxygen. *Thin Solid Films*, 176-180.
- Hussain, M. (2004). *Vapor CdCl<sub>2</sub> Processing of CdTe Solar Cells*. South Florida.
- Jahn. (2001). Intermixing en CdS: banda 2.04 eV (yellow band) debida a complejo con Cd intersticial desaparece con la inclusión de CdCl<sub>2</sub>.
- Lambkin, J. (1994). Temperature dependence of the photoluminescence intensity of ordered and disordered In<sub>0.48</sub>Ga<sub>0.52</sub>P. *Applied Physics Letters*, 65-73.
- Lee, J.-H. (1998). Effects of the Annealing Temperature and CdCl<sub>2</sub> Treatment on the Photovoltaic Properties of the CdS/CdTe Solar Cell. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 3357-3362.

- Lee, T. D. (2017). A review of thin solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1286-1297.
- Manzanares, J. B. (2008). Fundamentos de la inversión Fotovoltaica: La Célula Solar. *EOI*.
- Rejón, V. (2013). Study of CdS/CdTe solar cells activated with an oxygen-CHClF<sub>2</sub> gas mixture. *Solar energy*, 319-324.
- Rios-Flores, A. (2012). Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF<sub>2</sub>Cl gas. *Solar energy*, 780-784.
- Vatavu, S. (2011). Photoluminescence studies of CdTe/SnO<sub>2</sub> and CdTe/CdS heterojunctions: The influence of oxygen and the CdCl<sub>2</sub> heat treatment. *Thin Solid Films*, 7176–7179.