

# EFECTOS DEL RECOCIDO DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ EN ATMOSFERA $\text{Ar}+\text{CHClF}_2$ : MORFOLOGÍA Y ESTEQUIOMETRÍA.

Israel Collí-Godoy<sup>1</sup>, María Fernanda Escalante-Paredes<sup>1</sup>, Víctor Rejón-Moo<sup>2</sup>, Eduardo Flores-Cuevas<sup>2</sup>, Inés Riech-Méndez<sup>3</sup>, Jesús Sandoval-Gío<sup>1,\*</sup>, Carlos Alberto Luján-Ramírez<sup>1</sup>, Víctor Sandoval-Curmina<sup>1</sup>, Agustín Hernández-Benítez<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Mérida. Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica. Av. Tecnológico S/N Km. 4.5 C.P. 97118, Mérida, Yucatán, México.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada, Km 6 Carretera Antigua a Progreso, A.P. 73 Cordemex, C.P. 97319, Mérida, Yucatán, México.

<sup>3</sup>Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería, Mérida, 97130, México. Avenida Industrias no contaminantes por Anillo periférico Norte s/n, C.P. 97203, Mérida, Yucatán, México.

Fecha de recepción: 25 de enero de 2025 - Fecha de aceptación: 24 de marzo de 2025

## Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del recocido de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  en un ambiente de  $\text{Ar}+\text{CHClF}_2$ . Como primera etapa se diseñó y construyó un sistema de bajo costo para realizar los recocidos y estudiar los cambios en la morfología y estequiometría. Las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  han sido depositadas mediante la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS). Se observaron las formaciones de nuevas estructuras en las fronteras de grano y la formación de cristales cúbicos sobre la superficie. Los análisis EDS indican que esas nuevas estructuras están enriquecidas con Se. Las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  fueron depositadas sobre vidrio y mediante el recocido tiene potencial aplicación en la fabricación de celdas solares.

**Palabras claves:** Seleniuro de antimonio, celdas solares, películas delgadas, recocido.

## EFFECTS OF ANNEALING $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ THIN FILMS IN $\text{Ar}+\text{CHFCl}_2$ ATMOSPHERE: MORPHOLOGY AND STOICHIOMETRY.

## Abstract

In this paper, the results of annealing of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films in an  $\text{Ar}-\text{CHClF}_2$  atmosphere are presented. As a first step, a low-cost system was designed and built to perform the thin film annealing and study its changes in morphology and stoichiometry. The  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  films have been deposited by using Close-Spaced-Sublimation (CSS) technique. The formation of new structures at the grain boundaries and the formation of cubic crystals on the surface were observed. EDS

---

\*jesus.sg@merida.tecnm.mx

analysis indicates that these new structures are Se enriched. The  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films were deposited on glass and, by using the proposed annealing, have potential application in the fabrication of solar cells.

**Keywords:** Antimony selenide, solar cells, thin film, annealing

## 1 Introducción

Actualmente, el silicio es el material que lidera la fabricación y destino comercial de celdas solares, sin embargo, presenta algunas características desventajosas: es un semiconductor con una banda prohibida ( $E_g$ ) de transición indirecta, de modo que, para absorber la totalidad de la luz incidente, requiere de un espesor de alrededor de 1000  $\mu\text{m}$ ; esto lo vuelve impráctico para depositarse en forma de película delgada (Neville, 1995). Adicionalmente, su punto de fusión es de 1415  $^\circ\text{C}$ , lo cual hace difícil realizar su depósito por métodos térmicos como la sublimación en espacio cercano (Closed Space Sublimation, CSS). Se ha planteado por varios autores, que las celdas solares de película delgada (CSPD) pueden ser una alternativa viable a las tradicionales fabricadas con silicio mono o policristalino debido a su bajo precio, flexibilidad, ligereza y nuevas aplicaciones (Chopra et al., 2004), (Duan et al., 2022). Las CSPD se fabrican depositando varias capas delgadas de diversos materiales en una amplia variedad de estructuras (ElKhamisy et al., 2024). Se han obtenido relevantes mejoras en su eficiencia energética superando el 20% utilizando CdTe como capa absorbente, sin embargo, la toxicidad del Cd y la escasez del Te limitan su aplicación a gran escala (Luo et al., 2014), (Mavlonov et al., 2020). Por tal motivo, se buscan alternativas de materiales abundantes en la tierra, menos tóxicos, más económicos y eficientes en la conversión energética para sustituir al CdTe como capa absorbente (Duan et al., 2022). En este ámbito el seleniuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) promete ser una excelente alternativa debido a sus excelentes propiedades como su alto

coeficiente de absorción óptica ( $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  de 1.17 eV (muy deseable para celdas solares) y abundancia terrestre (Chen et al., 2017). En 2018 se reportó una eficiencia de 7.6% utilizando  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  como capa absorbente en celdas solares de películas delgadas. Los autores utilizaron la técnica de depósito por transporte de vapor (Vapor Transport Deposition, VTD) en estructura super sustrato (Wen et al., 2018). En (Z. Li et al., 2019) se publicaron los resultados de la fabricación de una celda solar de película delgada con  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  como capa absorbente reportando un 9.2% de eficiencia de conversión energética; los autores utilizaron la técnica CSS para depositar el semiconductor  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  sobre Mo/MoSe<sub>2</sub> en configuración sustrato.

El depósito de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se ha realizado por varios métodos como evaporación térmica, depósito por baño químico CBD (Chemical Bath Deposit), pulverización catódica (sputtering) y CSS (Razykov et al., 2018), sin embargo, entre estos métodos, el CSS ha destacado debido a su factibilidad de incrementar la eficiencia de conversión de energía (Z. Li et al., 2019), a la vez que es una opción altamente viable para escalar la técnica a manufactura industrial (Phillips et al., 2017). Por otra parte, es bien conocido que, uno de los principales factores que limitan el incremento en la conversión de energía en las celdas solares de película delgada son las pérdidas debidas a el proceso de recombinación (Zhou et al., 2015), asociadas estas a las deficiencias de Se que se producen cuando el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se deposita por métodos térmicos como el CSS (Leng et al., 2014).

Cuando el método CSS es utilizado para el depósito de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , varios autores coinciden en la necesidad de un proceso adicional post-depósito para mejorar la morfología y la estequiometría, esto con el propósito de disminuir defectos en el semiconductor. Uno de estos tratamientos es el recocido (annealing), donde diversos autores han probado distintas atmósferas con la finalidad de compensar las deficiencias de Se que se presentan durante la evaporación térmica (Zhang et al., 2021). El tratamiento de recocido de películas delgadas es una técnica que busca obtener una mejora en la eficiencia energética de las celdas solares. En (Al-Obeidi & Al-Maiyaly, 2023) se investiga el efecto del recocido sobre las propiedades estructurales y ópticas del seleniuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ), los autores evaporaron polvo de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  sobre sustratos de vidrio amorfo a temperatura ambiente y una presión de vacío de  $4.5 \times 10^{-6}$  mbar para formar películas delgadas amorfas. Mediante análisis de difracción de rayos X (XRD) y microscopía de fuerza atómica (AFM), el autor demostró la transformación del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  amorfo a policristalina después del recocido. En (Kumar et al., 2019) se estudió el recocido post-depósito al vacío de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , preparadas mediante el método de evaporación térmica a baja temperatura, y muestra que este proceso desempeña un rol muy importante en el rendimiento final de una celda solar fabricada en la configuración superestrato con la estructura Vidrio/ITO/ZnO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ /Au. Se reportó que la estructura cristalina unidimensional de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  con una orientación (211), (221) es la más beneficiosa para alcanzar unas mayores eficiencias de las celdas solares con recocido al vacío a 300 °C. En (Kim et al., 2022) se reportó películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  recocidas en atmósfera de  $\text{N}_2$ , en un rango de 230 °C a 310 °C. Aquí se estudió la orientación preferencial del material a diferentes temperaturas de recocido y se observó que el aumento en las intensidades de las orientaciones (211) y (221)

disminuyó las pérdidas por recombinación, y se observó una disminución de la intensidad de la orientación (120), mejorando la eficiencia del dispositivo. En (Vadakkedath Gopi et al., 2023) realizó una investigación sistemática del efecto del recocido al vacío y al aire, a temperaturas entre 200 y 400 °C sobre las propiedades del CdS depositado por baño químico, la capa absorbente  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se depositó por CSS. El impacto directo del recocido del CdS también mejoró la eficiencia del dispositivo. Se reportó que al variar la temperatura de recocido de 200 a 400 °C en un ambiente al vacío como en aire, la morfología del CdS cambia de una estructura de grano pequeño altamente disperso a granos densos. Las condiciones de recocido de la capa de CdS impacta significativamente en las propiedades estructurales y morfológicas del absorbente  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . La película delgada de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  depositada sobre el CdS exhibió granos de forma irregular con bordes afilados y mayor porosidad interna. El  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  depositado sobre el CdS recocido al vacío a 200 °C y 400 °C cambia a granos más grandes, compactos y bien empaquetados. El análisis DRX mostró que el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  tiende a crecer más verticalmente en la película de CdS recocida al aire en comparación con las muestras de CdS recocidas al vacío.

Por otra parte, se ha reportado que al semiconductor CdTe también se le han realizado recocidos como parte del proceso de fabricación de la respectiva celda solar, esto con el propósito de producir un enriquecimiento de la superficie con Te. Por ejemplo, en (Rios-Flores et al., 2012) se realizó el tratamiento térmico de películas de CdTe en atmósfera de  $\text{Ar} + \text{CHClF}_2$ ; cuya reacción en la superficie está dada por  $\text{CdCl}_2 + 2\text{Te}$ , mediante un lavado con agua destilada es retirado el  $\text{CdCl}_2$  y por consiguiente la superficie queda enriquecida con Te. Esto permitió continuar el proceso de fabricación de la respectiva celda solar, depositando una pequeña película delgada de Cu para formar al semiconductor  $\text{CuTe}_x$  y su respectivo contacto metálico

posterior de Mo. Los autores reportaron que el recocido fue realizado en un tubo de cuarzo a una presión parcial de  $\text{CHClF}_2$  de aproximadamente 37.50 Torr, una presión total entre 300 a 600 Torr y temperatura de 400 °C durante un intervalo de tiempo de 5 minutos. A estos autores les otorgaron la patente 355563 llamada “Proceso de fabricación de películas delgadas de CdS/CdTe para celdas solares”.

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  antes y después de ser recocidas a 400 °C en atmósfera de Ar +  $\text{CHClF}_2$ , utilizando 0, 1, 2 Torr de presión parcial de  $\text{CHClF}_2$ . La reacción química esperada en la superficie del semiconductor está dada por  $\text{SbCl}_x + \text{Se}$ . En este estudio, los residuos de la reacción no son

eliminados intencionalmente para ser analizados por FE-SEM y EDS.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Descripción del sistema de recocido.

Para este trabajo se diseñó y construyó un sistema para el proceso de recocido de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , el sistema alcanza una presión base de  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr; posee dos puertos de entrada de gas, una para inyectar Ar y otra para inyectar al gas reactivo de  $\text{CHClF}_2$ . El sistema está dotado de dos lámparas de halógeno en forma de barra de 150 W, que permite alcanzar una temperatura de 400 °C para descomponer el  $\text{CHClF}_2$  (G. L. Li et al., 1996). El diagrama esquemático del diseño se muestra en la Figura 1.

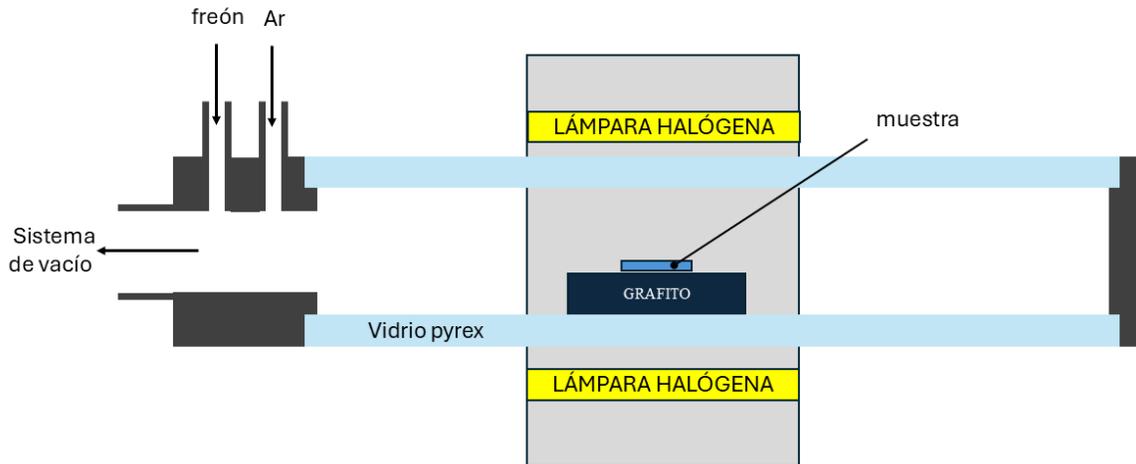


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema de recocido de películas delgadas.

El sistema es conectado a las bombas mecánica y turbomolecular mediante un tubo flexible de acero, e interconectado al sensor de vacío. Para la inyección de los gases se utilizaron dos

válvulas de aguja (Needle Valve LV10K). La cámara de reacción consiste en un tubo de vidrio tipo Pyrex® de una pulgada de diámetro externo, el cual internamente tiene un bloque

de grafito de aproximadamente una por media pulgada para alojar la muestra de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  que será recocida. En una lateral del tubo pyrex tiene un pasamuro para un termopar tipo K, para la medición de la temperatura. El recocido

se realiza siguiendo una trayectoria térmica, la cual se programa mediante un controlador PID de la serie 7000 de OMEGA Engineering. Imágenes del sistema de recocido construido se presenta en la Figura 2.

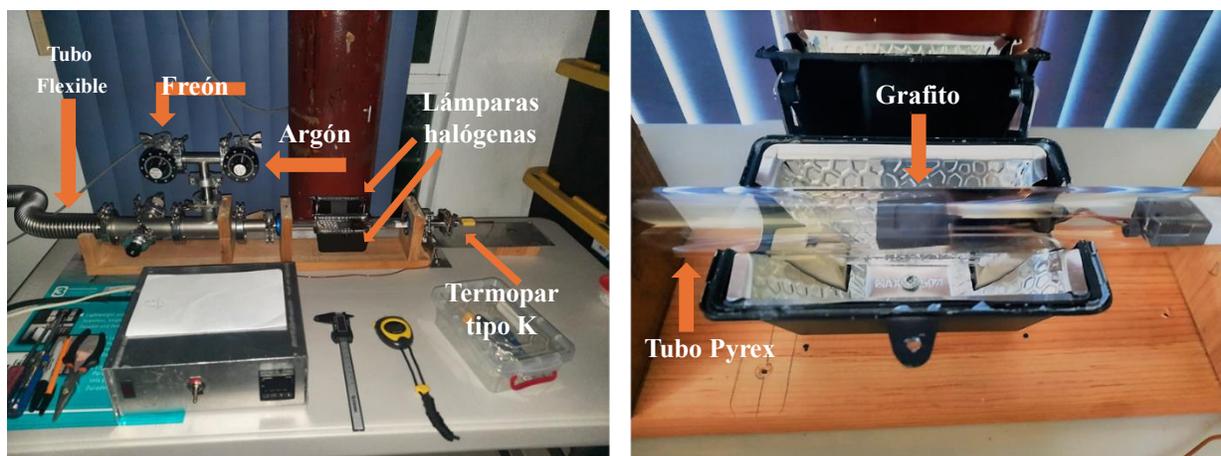


Figura 2. Diseño del sistema para recocidos de películas delgadas.

## 2.2 Condiciones de depósito de las muestras.

Los experimentos parten de la información obtenida en un trabajo previo (Escalante-Paredes, 2024), en el cual se realizaron depósitos de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  sobre vidrio mediante la técnica CSS en atmósfera de Ar, se observó que existen variaciones importantes en la estequiometría y morfología de los granos depositados a diferentes temperaturas de fuente y sustrato. Una película delgada de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se depositó sobre un sustrato de vidrio de aproximadamente  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ , la cual se nombró como M11. El depósito se realizó mediante una combinación de trayectorias térmicas de la fuente y sustrato de la siguiente manera: se inició con  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  en la temperatura de la fuente ( $T_f$ ) y la temperatura del portasustrato ( $T_s$ ); tales temperaturas se incrementaron a razón de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto, seguidamente la temperatura de la fuente se incrementó hasta alcanzar  $515 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{f1}$ ), y la del

portasustrato hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{s1}$ ). Las temperaturas de ambos se mantuvieron durante un tiempo de 3 minutos denominado STBY. Para corroborar la sublimación del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se utilizó un vidrio como monitor; pasados estos 3 minutos se acopló el portasustrato sobre la fuente y se realizó la primera etapa de depósito durante 5 minutos ( $t_{d1}$ ); pasado este tiempo se incrementó la temperatura del portasustrato a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{s2}$ ) durante un tiempo de 2 minutos ( $t_{asc}$ ), la fuente se mantuvo a  $515 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{f2}$ ) y se realizó la segunda etapa de depósito durante 5 minutos ( $t_{d2}$ ), la presión ambiente de argón  $P_{Ar}$  fue de 1 Torr durante todo el proceso. En la Figura 3 se observa un gráfico de la combinación de trayectorias térmicas y la evolución en el tiempo de las temperaturas de fuente y portasustrato,  $T_f$  y  $T_s$ , utilizadas en el depósito de la muestra M11.

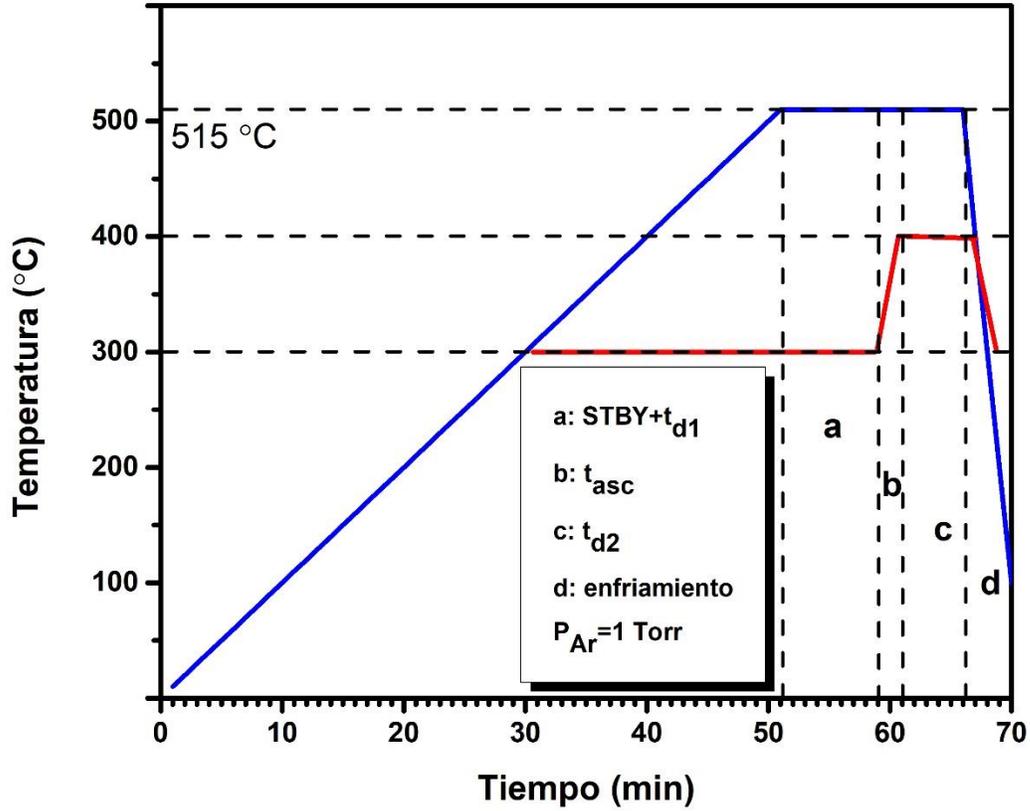


Figura 3. Trayectorias térmicas para el depósito de la película delgada M11.

### 2.3 Proceso de recocido.

La película delgada M11 fue dividida en cuatro secciones, una de ellas es preservada y tres de ellas se sometieron al proceso de recocido, a las que se denominaron S1, S2 y S3. La

temperatura y la presión total para el recocido fue de 400 °C y 10 Torr, respectivamente, pero se variaron las presiones parciales de Ar y el CHClF<sub>2</sub>, estas condiciones se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de recocido de las muestras sin recocido y S1, S2, S3.

| Muestra      | Condiciones de recocido |                                       |                            |                             |
|--------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|              | P <sub>Ar</sub> (Torr)  | P <sub>CHClF<sub>2</sub></sub> (Torr) | T <sub>recocido</sub> (°C) | t <sub>recocido</sub> (min) |
| Sin recocido | -                       | -                                     | -                          | -                           |
| S1           | 10                      | 0                                     | 400                        | 5                           |
| S2           | 9                       | 1                                     | 400                        | 5                           |
| S3           | 8                       | 2                                     | 400                        | 5                           |

## 2.5 Caracterización morfológica y estequiométrica.

Todas las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido Scanning Electron Microscopy (SEM) para observar la morfología y espesor de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . La cuantificación de los elementos presentes en las muestras se obtuvo por la técnica de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS). El análisis EDS se realizó en un área aproximada de  $40 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$  de la película delgada. Se utilizó un Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) marca JEOL,

modelo JSM-7601F, con espectrómetro EDS marca Cambridge. Para realizar los análisis SEM y EDS, las muestras fueron metalizadas con Au-Pd; se utilizó una metalizadora DC – sputtering marca QUORUM Technologies, modelo Q 150R ES.

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Resultados

En la Figura 4 puede observarse una imagen SEM del corte transversal de la muestra M11 sin tratamiento térmico. El espesor de la película delgada obtenida es de aproximadamente 500 nm.

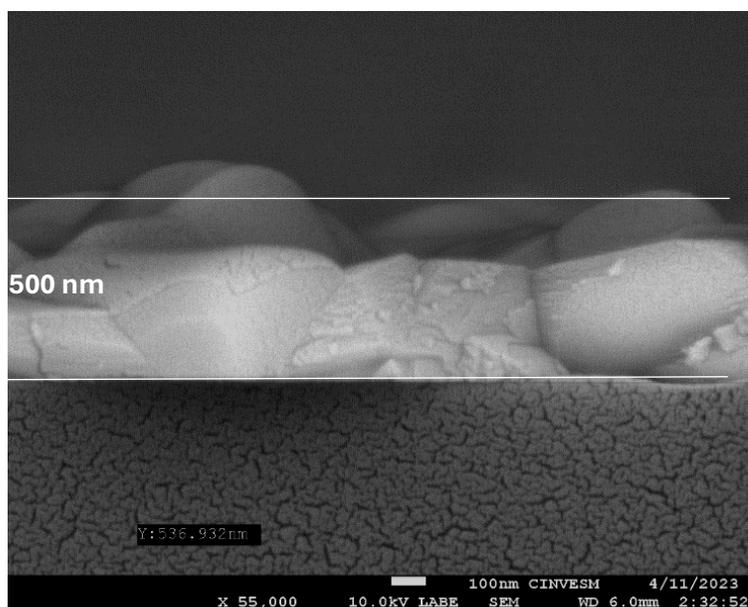


Figura 4. Corte transversal de la muestra M11, sin tratamiento térmico.

En la Figura 5 se presenta la morfología superficial de las muestras recocidas S1, S2 y S3 provenientes de la muestra M11. En la Figura 5(a) se observa la superficie de la muestra sin recocido, los granos son lisos con diversas facetas y sin formaciones de alguna estructura en las fronteras; En la Figura 5(b) se presenta la superficie de la muestra S1,

recocida con 10 Torr de argón + 0 Torr de  $\text{CHClF}_2$ , se observa que la superficie de los granos y la frontera han sido erosionados, nuevos y diminutos granos han sido formados siendo algunos de ellos de aspecto cúbico; En la Figura 5(c) se presenta la muestra S2 recocida con 9 Torr de argón + 1 Torr de  $\text{CHClF}_2$ , se observa la formación de nuevas

estructuras en las fronteras del grano y sobre la superficie; En la Figura 5(d) se presenta la muestra S3 recocida con 8 Torr de argón + 2 Torr de  $\text{CHClF}_2$ , se observa la formación de

algunas nuevas estructuras en la frontera de los granos y la formación de granos de aspecto cubico sobre la superficie, estos últimos de mayor tamaño que los de las muestras S1 y S2.

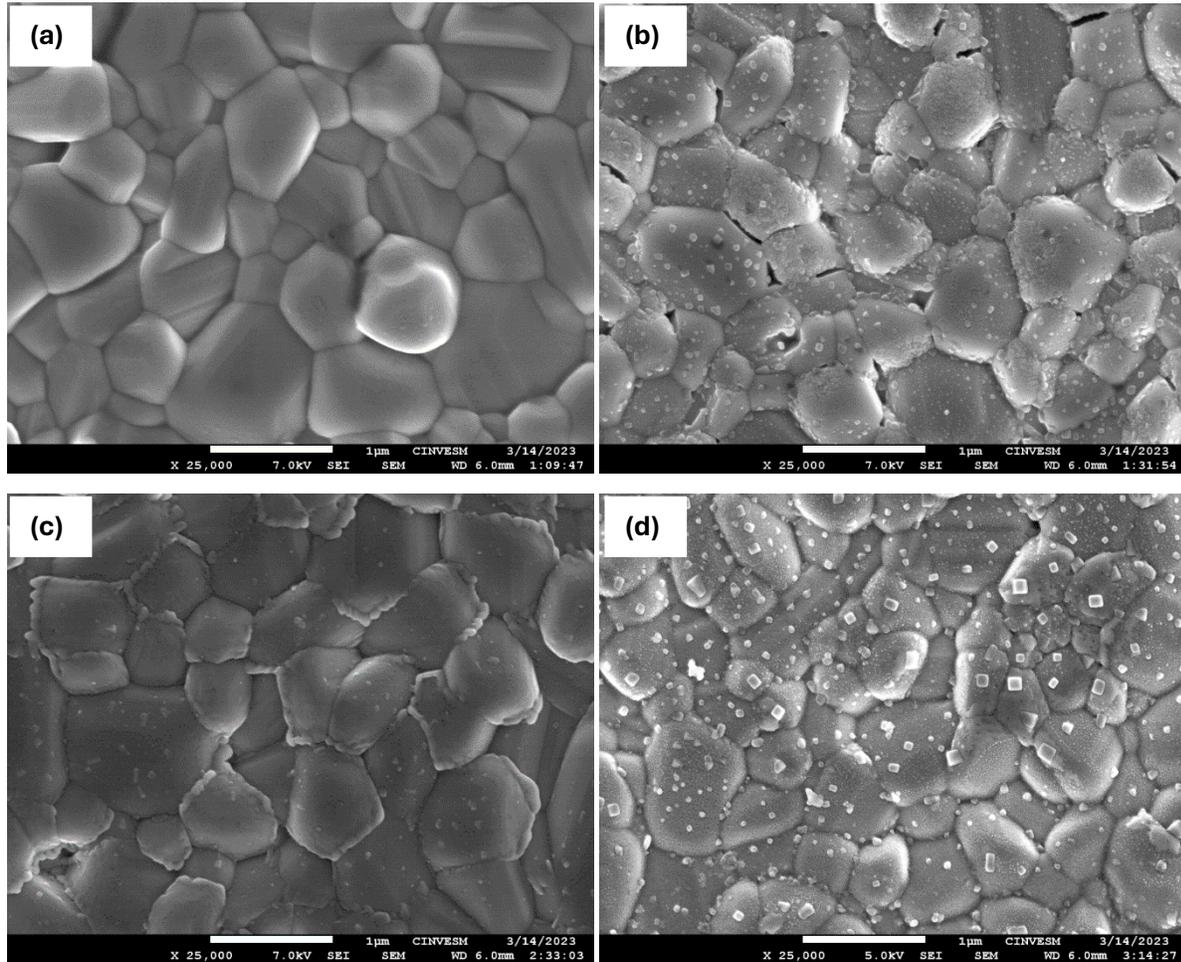


Figura 5. Análisis SEM. (a) Sin recocido. (b) S1. (c) S2. (d) S3.

Mediante la técnica EDS se cuantificaron los elementos químicos presentes en la muestra sin recocido y las recocidas S1, S2 y S3; para cada muestra se realizó una cuantificación general en un área  $1200 \mu\text{m}^2$  y para las muestras S2 y

S3 se realizaron análisis puntuales denominados A (nueva estructura) y B (superficie de un grano), esto con la finalidad de determinar la composición química de las nuevas formaciones.

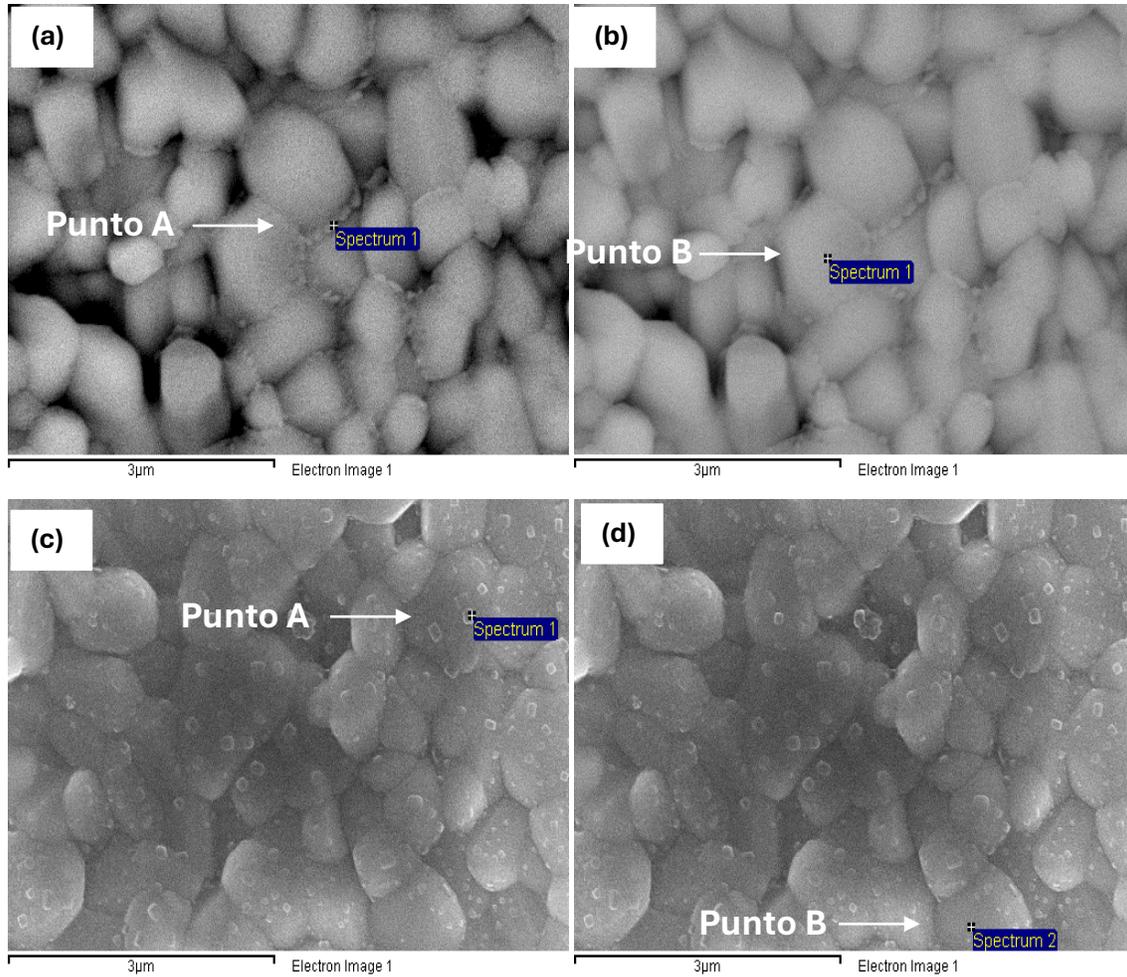


Figura 6. Análisis EDS de los puntos A y B. (a) y (b) S2. (c) y (d) S3.

En la Tabla 2 se presenta el resultado de los análisis de las muestras sin y con recocido, y las respectivas presiones parciales de Ar y  $\text{CHClF}_2$  en las que S1, S2 y S3 recibieron el

tratamiento. Se observa la presencia de Na en tres de las cuatro muestras, incluyendo a la muestra sin tratamiento, en la sección de discusión se abundará en detalles.

Tabla 2. Parámetros para el recocido, porcentaje de Na y relación Se/Sb de las cuantificaciones generales y de los puntos A y B.

|                     | $P_{\text{Ar}}$ | $P_{\text{CHClF}_2}$ | Se/Sb (general) | Se/Sb (punto A) | Se/Sb sobre el $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (punto B) | % Na (general) |
|---------------------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|---|----------------|
| <b>Sin recocido</b> | -               | -                    | 1.4490          | -               | -   | 0.77           |
| <b>S1</b>           | 10              | 0                    | 1.5620          | -               | -   | 1.82           |
| <b>S2</b>           | 9               | 1                    | 1.3977          | 1.5160          | 1.4937  | -              |
| <b>S3</b>           | 8               | 2                    | 1.4693          | 1.4996          | 1.1949  | 0.75           |

### 3.2 Discusión de resultados

En la muestra sin recocido se observan granos lisos, empaquetados, sin grietas y de un tamaño donde la mayoría de los granos son de tamaño de 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente. La relación Se/Sb es de 1.4490, lo que indica que es ligeramente deficiente en Se, también se detectó la presencia de Na. Debido a que los análisis EDS se realizaron con 15kV, que el espesor de la película delgada es de 500nm, entonces es altamente probable que el Na sea parte del contenido del vidrio utilizado como sustrato, esto debido a que la emisión de Rayos X puede provenir de una profundidad de 5  $\mu\text{m}$ . Cuando la muestra es recocida utilizando solamente 10 Torr de argón a 400 °C dentro de un tubo de Pyrex, se observa que la superficie de los granos se han erosionado y nuevas estructuras nanométricas sobre la superficie se han formado, los análisis EDS general indica que la relación Se/Sb se incrementó a 1.5620, es decir, se obtiene un incremento en Se, pero la cantidad de Na también se ha incrementado; Cuando la muestra es recocida utilizando la mezcla 9 Torr de Argón+1 Torr de CHClF<sub>2</sub>, se observa la formación de nuevas estructuras en la frontera de los granos y nuevos granos nanométricos en la superficie, el análisis EDS general indica que la relación Se/Sb disminuye a un valor de 1.3977, lo cual podría ser un indicador que se ha perdido una cantidad importante de Se. Sin embargo el análisis puntual EDS en la frontera del grano (en la nueva estructura) indica que se tiene un valor de Se/Sb=1.5160, es decir, esa estructura tiene un ligero exceso de Se y por otra parte el análisis EDS sobre la superficie de uno de los granos indica que se tiene un valor de Se/Sb=1.4937, ambos análisis puntuales indican que se incrementó la cantidad de Se con

respecto a la muestra que no recibió tratamiento térmico, en esta muestra no se detectó la presencia de Na; Cuando la muestra es recocida utilizando 8 Torr de Argón+2 Torr de CHClF<sub>2</sub>, se observa la formación de algunas nuevas estructuras en las fronteras de grano y la formación de estructuras cúbicas en la superficie, el análisis EDS general indica que la relación de Se/Sb=1.4693 es ligeramente superior al de la muestra sin tratamiento, la nueva estructura formada en la frontera del grano tiene un valor de Se/Sb=1.4996 cercano al valor ideal de Se/Sb=1.5, ambos análisis indican que también se ha incrementado la presencia de Se con respecto a la muestra sin tratamiento, el análisis EDS sobre la superficie de un grano indica que se ha perdido Se, en general también se detectó la presencia de Na.

Los granos nanométricos en forma cúbica que se formaron sobre la superficie del Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> durante el proceso de recocido podrían ser cristales de NaCl, los cuales podrían haberse formado al reaccionar el Cl proveniente de la descomposición del CHClF<sub>2</sub> y el Na presente en el tubo Pyrex que conforma la cámara donde se realizaron los recocidos. El vidrio Pyrex tiene en su composición un 4% de Na<sub>2</sub>O (Corning Incorporated., 2023). En la Figura 7, se presenta un mapeo de elementos químicos a la muestra S3 para corroborar la presencia de Na, se observan trazas distribuidas de Na, estas impurezas pueden provenir de dos posibles lugares: 1) el sustrato de vidrio lo que explica la distribución homogénea del mapeo del elemento Na, 2) del tubo Pyrex, de la reacción del Cl proveniente del CHClF<sub>2</sub> con el Na que se encuentra en el tubo de pyrex, y al formarse el cristal NaCl, éste se precipitó depositándose en la superficie de la muestra.

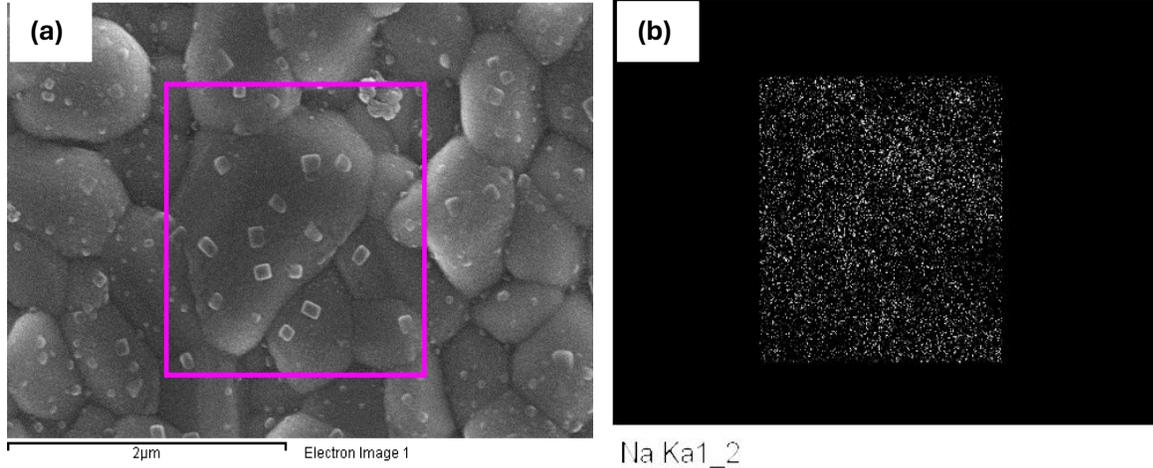


Figura 7. Análisis de elementos químicos de la muestra S3. (a) Zona analizada. (b) Cuantificación de Na.

La presencia del NaCl no es favorable para el proceso de fabricación de la celda solar basada en  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , porque el Na podría dopar al  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y producir un semiconductor tipo N (Bosio et al., 2023). Sin embargo, los cristales de NaCl son solubles en agua, lo cual puede ser eliminado mediante un lavado con agua destilada.

#### 4 Conclusiones.

Se diseñó y construyó un sistema experimental de bajo costo basado en un tubo de Pyrex para el recocido de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , para aplicarse en la construcción de celdas solares. Se recocieron tres muestras  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ /vidrio con presiones parciales de 0, 1, 2 Torr de  $\text{CHCl}_2$ . Se observó la formación de nuevas estructuras en la frontera de los granos enriquecidas con Se. Se observó también la formación de estructuras cúbicas de NaCl sobre la superficie del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  que pueden provenir por reacción del Cl con el tubo Pyrex, y pueden ser eliminadas con un lavado con agua destilada. Las muestras recocidas con esta

metodología podrían ser utilizadas para la fabricación de celdas solares.

#### Agradecimientos.

Israel Collí-Godoy y María Fernanda Escalante-Paredes, son maestros en ingeniería egresados del Tecnológico Nacional de México campus Mérida y agradecen al Conahcyt las becas No. 1178385 y 1178332 respectivamente, otorgadas para realizar sus estudios de posgrado. Agradecemos al Tecnológico Nacional de México por el apoyo brindado para la realización de esta investigación a través de la Convocatoria 2024 de Proyectos de Investigación Científica, Desarrollo Tecnológico e Innovación con el proyecto con clave 20296.24-P. Los autores agradecen a LANNBIO-CINVESTAV por el uso de la infraestructura para los análisis realizados XRD, SEM-EDS, adquiridos mediante los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

## Referencias

- Al-Obeidi, A. H. H., & Al-Maiyaly, B. K. H. (2023). Effect of thermal annealing on the structural and optical properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films. *AIP Conference Proceedings*, 2593. <https://doi.org/10.1063/5.0123125>
- Bosio, A., Foti, G., Pasini, S., & Spoltore, D. (2023). A Review on the Fundamental Properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Based Thin Film Solar Cells. In *Energies* (Vol. 16, Issue 19). <https://doi.org/10.3390/en16196862>
- Chen, C., Bobela, D. C., Yang, Y., Lu, S., Zeng, K., Ge, C., Yang, B., Gao, L., Zhao, Y., Beard, M. C., & Tang, J. (2017). Characterization of basic physical properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and its relevance for photovoltaics. *Frontiers of Optoelectronics*, 10(1). <https://doi.org/10.1007/s12200-017-0702-z>
- Chopra, K. L., Paulson, P. D., & Dutta, V. (2004). Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(2–3), 69–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pip.541>
- Collí-Godoy, I. (2024). *Propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> recocidas a diversas temperaturas para aplicación en celdas solares* [Tesis de Maestría]. Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Mérida.
- Corning Incorporated. (2023). PYREX® and Corning® Glass and Reusable Plastic Product Selection Guide. In *Datasheet* (Issue CLS-GL-001 REV14).
- Duan, Z., Liang, X., Feng, Y., Ma, H., Liang, B., Wang, Y., Luo, S., Wang, S., Schropp, R. E. I., Mai, Y., & Li, Z. (2022). Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin-Film Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency Enabled by Injection Vapor Deposition Technology. *Advanced Materials*, 34(30). <https://doi.org/10.1002/adma.202202969>
- ElKhamisy, K., Abdelhamid, H., El-Rabaie, E.-S. M., & Abdel-Salam, N. (2024). A Comprehensive Survey of Silicon Thin-film Solar Cell: Challenges and Novel Trends. *Plasmonics*, 19(1), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s11468-023-01905-x>
- Escalante-Paredes, M. F. (2024). *Propiedades morfológicas y estequiométricas de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> obtenidas por el método CSS (Closed Spaced Sublimation) para aplicación en celdas solares* [Maestría]. Tecnológico Nacional de México/ Instituto tecnológico de Mérida.
- Kim, S., Lee, S., Park, J., Kim, S., & Kim, Y. (2022). Influence of Annealing Temperature on Crystal Orientation of Electrodeposited Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin-Film Photovoltaic Absorbers. *Korean Journal of Materials Research*, 32(5). <https://doi.org/10.3740/MRSK.2022.32.5.243>
- Kumar, V., Artegiani, E., Kumar, A., Mariotto, G., Piccinelli, F., & Romeo, A. (2019). Effects of post-deposition annealing and copper inclusion in superstrate Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> based solar cells by thermal evaporation. *Solar Energy*, 193, 452–457. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.09.069>

- Leng, M., Luo, M., Chen, C., Qin, S., Chen, J., Zhong, J., & Tang, J. (2014). Selenization of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> absorber layer: An efficient step to improve device performance of CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells. *Applied Physics Letters*, 105(8). <https://doi.org/10.1063/1.4894170>
- Li, G. L., Tatsumi, I., Yoshihiko, M. O., & Yusaku, T. (1996). Catalytic decomposition of HCFC22 (CHClF<sub>2</sub>). *Applied Catalysis B: Environmental*, 9(1–4). [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(96\)90084-3](https://doi.org/10.1016/0926-3373(96)90084-3)
- Li, Z., Liang, X., Li, G., Liu, H., Zhang, H., Guo, J., Chen, J., Shen, K., San, X., Yu, W., Schropp, R. E. I., & Mai, Y. (2019). 9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07903-6>
- Luo, M., Leng, M., Liu, X., Chen, J., Chen, C., Qin, S., & Tang, J. (2014). Thermal evaporation and characterization of superstrate CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells. *Applied Physics Letters*, 104(17). <https://doi.org/10.1063/1.4874878>
- Mavlonov, A., Razykov, T., Raziq, F., Gan, J., Chantana, J., Kawano, Y., Nishimura, T., Wei, H., Zakutayev, A., Minemoto, T., Zu, X., Li, S., & Qiao, L. (2020). A review of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells. In *Solar Energy* (Vol. 201). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.009>
- Neville, R. C. (1995). *Solar Energy Conversion. The Solar Cell* (2nd ed.). Elsevier Science.
- Phillips, L., Yates, P., Hutter, O., Baines, T., Bowen, L., Durose, K., & Major, J. (2017). *Close-Spaced Sublimation for Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Solar Cells*.
- Razykov, T. M., Shukurov, A. X., Atabayev, O. K., Kuchkarov, K. M., Ergashev, B., & Mavlonov, A. A. (2018). Growth and characterization of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films for solar cells. *Solar Energy*, 173. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.082>
- Rios-Flores, A., Arés, O., Camacho, J. M., Rejon, V., & Peña, J. L. (2012). Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF 2Cl gas. *Solar Energy*, 86(2). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.12.002>
- Vadakkedath Gopi, S., Spalatu, N., Basnayaka, M., Krautmann, R., Katerski, A., Josepson, R., Grzibovskis, R., Vembris, A., Krunks, M., & Oja Acik, I. (2023). Post deposition annealing effect on properties of CdS films and its impact on CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells performance. *Frontiers in Energy Research*, 11. <https://www.frontiersin.org/journals/energy-research/articles/10.3389/fenrg.2023.1162576>
- Wen, X., Chen, C., Lu, S., Li, K., Kondrotas, R., Zhao, Y., Chen, W., Gao, L., Wang, C., Zhang, J., Niu, G., & Tang, J. (2018). Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency. *Nature Communications*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04634-6>
- Zhang, L., Wu, K., Yu, J., Yu, Y., & Wei, Y. (2021). Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films fabricated by thermal evaporation and post annealing. *Vacuum*, 183, 109840. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109840>
- Zhou, Y., Wang, L., Chen, S., Qin, S., Liu, X., Chen, J., Xue, D. J., Luo, M., Cao, Y., Cheng, Y., Sargent, E. H., & Tang, J. (2015). Thin-film Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photovoltaics with oriented one-

dimensional ribbons and benign grain boundaries. *Nature Photonics*, 9(6).  
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.78>