

Análisis AES y XPS de películas delgadas de óxidos de CdTe crecidas por sputtering en Ar-N₂O

Bartolo-Pérez P.

¹CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada
A. P. 73 Cordemex, Mérida, Yuc., México

Jhonny Ceh

Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería Física
Av. Industrias no Contaminantes A. P. 150 Cordemex, Mérida, Yuc., México

Peña J.L.¹, Zapata-Navarro A.

CICATA-IPN Altamira,
Km. 14.5 Carr. Tampico-Puerto Industrial Altamira, 89600 Altamira, Tamaulipas, México

Farias M.H.

Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM
A.P. 2681, Ensenada, B.C., México

Se crecieron por rf sputtering sobre sustratos de vidrio películas de óxidos de CdTe usando un plasma controlado de Ar-N₂O. Las películas fueron estudiadas mediante la espectroscopia electrónica Auger (AES) y la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). En los perfiles de concentración Auger se muestran que, después de un periodo inicial, las amplitudes pico-pico de Cd, Te y O son constantes. El análisis cuantitativo con XPS muestra que la composición química depende de la presión parcial de N₂O usada durante el crecimiento. La cantidad de oxígeno incorporado llega hasta aproximadamente el 60 at. %, mientras que el Cd y Te disminuyen desde el 40 at. % hasta el 20 at. %. Cuando se incrementa la presión parcial del N₂O, se observa que la cantidad de enlaces Te-O aumenta, hasta llegar a su saturación cuando se forma el compuesto CdTeO₃.

CdTe oxide thin films were grown by means of rf sputtering on glass substrates using an Ar-N₂O controlled plasma. Films were studied by Auger electron spectroscopy (AES) and by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The Auger in-depth profiles show, after an initial period, the peak-to-peak amplitudes of Cd, Te and O to be constant. The XPS quantitative analysis shows the chemical composition to depend on the N₂O partial pressure used during film growth. The incorporation of oxygen reaches up to about 60 at. %, while the Cd and Te decrease, from 40 at. % down to 20 at. %. When the partial pressure of N₂O is increased, it is observed an increase in the amount of Te-O bonds, until reaching saturation when CdTeO₃ compound is formed.

Keywords: CdTe oxidado; XPS; Cuantificación; Ar-N₂O

PACS: 71.23.Cp; 81.15.C; 82.82.P

1. Introducción

Los óxidos de CdTe juegan un papel importante en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos en la industria microelectrónica. Por ejemplo, en celdas solares basadas en películas delgadas de CdTe se han logrado eficiencias hasta del 15.8% [1]. La cuantificación de este tipo de compuestos usualmente se ha realizado con la espectroscopia AES [2-4]. Al cuantificar con las espectroscopias electrónica Auger (AES) [2-3] y de fotoelectrones de rayos X (XPS) [5] se han cometido errores considerables, debido a que no se han considerado los diferentes factores de sensibilidad para el Te que existen en este tipo de compuestos. Además se ha demostrado que es difícil incorporar la contribución de los diferentes estados de oxidación del Te, debido a la forma compleja que se presenta en el pico Auger del Te [6]. En este trabajo se presenta la en análisis AES y XPS de películas de CdTeO crecidas por sputtering en un plasma de Ar-N₂O. Se realiza la cuantificación con un método desarrollado recientemente para CdTeO crecido en un

plasma de Ar-NH₃ [7]. Se determina la cantidad de estados de oxidación del Te⁻² y Te⁺⁴ que se presenta en este tipo de compuestos.

2. Parte experimental

Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio Corning 7059 por rf-sputtering usando un blanco de CdTe con 99.99% at. de pureza en una atmósfera de Ar-N₂O. Se usaron gases Ar de Linde y N₂O de MG-Industries con 99.999% at. de pureza y la presión base fue de 1.5×10⁻⁶ Torr. Se crecieron 7 muestras con una presión total en la cámara de de 1×10⁻² Torr. La presión parcial de N₂O fue variada de 8×10⁻⁶ Torr a 2×10⁻⁴ Torr, para presiones mayores la cantidad de oxígeno incorporado a las películas no aumentó. La potencia de la fuente de rf fue de 30 watts. Previo al depósito el blanco fue limpiando por sputtering durante 10 min y el tiempo de crecimiento fue de 20 min.

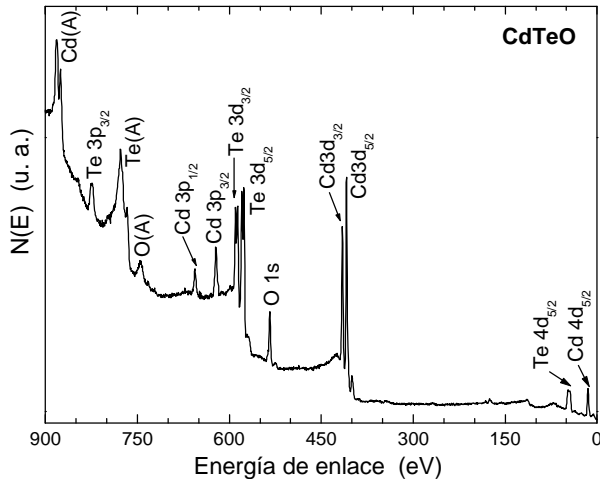


Figura 1. Espectro XPS de una película de CdTeO crecida a una presión parcial de N₂O de 30×10⁻⁶ Torr.

Los análisis AES y XPS se realizaron en un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso, con una presión base de 1×10⁻⁹ Torr. Antes de los análisis las muestras se limpiaron por erosión con iones de Argón con energía de 4 keV y corriente de 0.36 μA/cm². Los análisis Auger se realizaron bombardeando con un haz de electrones de 2 keV. Se usa esta relativamente baja energía para disminuir los efectos de carga de las películas delgadas. Los análisis XPS fueron obtenidos después de la erosión con Ar⁺ durante 30 min. en una región de 5×5 mm. Para el análisis se excitó con rayos X de Mg(K_α) con energía de 1253.6 eV. Los espectros XPS fueron obtenidos en dos condiciones diferentes: primero, un espectro general en una región de 900-0 eV para detectar todos los picos de interés y, posteriormente, un espectro sobre una región de energía pequeña para determinar los estados de oxidación del Te. El espectrómetro fue calibrado usando los picos de Cu 2p_{3/2} (932.4 eV) y Cu 3p_{3/2} (74.9 eV). Para la calibración de la energía se tomó el pico de C 1s en 284.6 eV.

3. Resultados y discusión

Para la presión parcial más baja de N₂O (8×10⁻⁶ Torr) la película es oscura como el CdTe, mientras que para la más alta (2×10⁻⁴ Torr) es transparente. En la Figura 1 se presenta el espectro XPS de la película de CdTeO crecida a una presión parcial de N₂O de 30×10⁻⁶ Torr. En este espectro se observan los picos XPS principales de Te 3d_{3/2} (586 eV), Te 3d_{5/2} (576 eV), O 1s (533 eV), Cd 3d_{3/2} (415 eV) y Cd 3d_{5/2} (409 eV). También se presentan los picos Auger de Cd (881 eV), Te (778 eV) y O (746 eV), así como picos XPS secundarios de Te 3p_{3/2} (828 eV), Cd 3p_{1/2} (656 eV), Cd 3p_{3/2} (622 eV), Te 4d_{5/2} (44 eV) y Cd 4d_{5/2} (15 eV). En este espectro también se observan variaciones en la forma de los picos de Te 3d_{3/2} y Te 3d_{5/2}, más

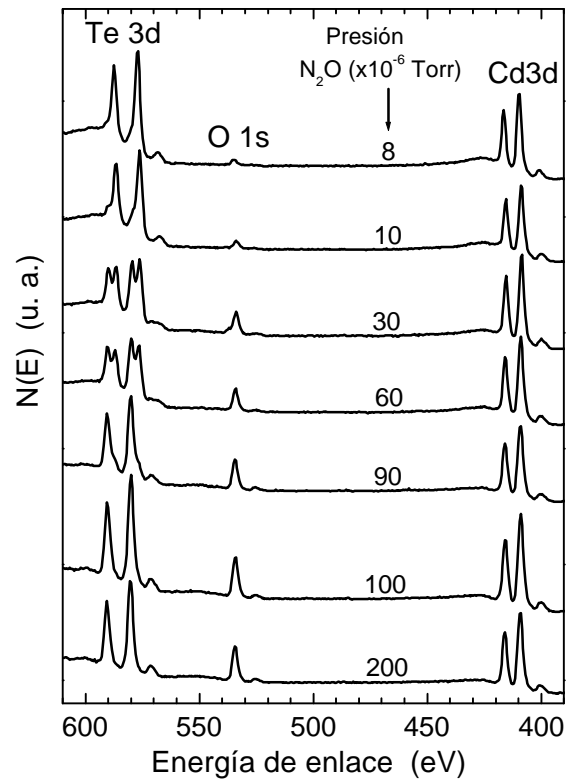


Figura 2. Espectros XPS de películas de CdTeO crecidas a diferente presión.

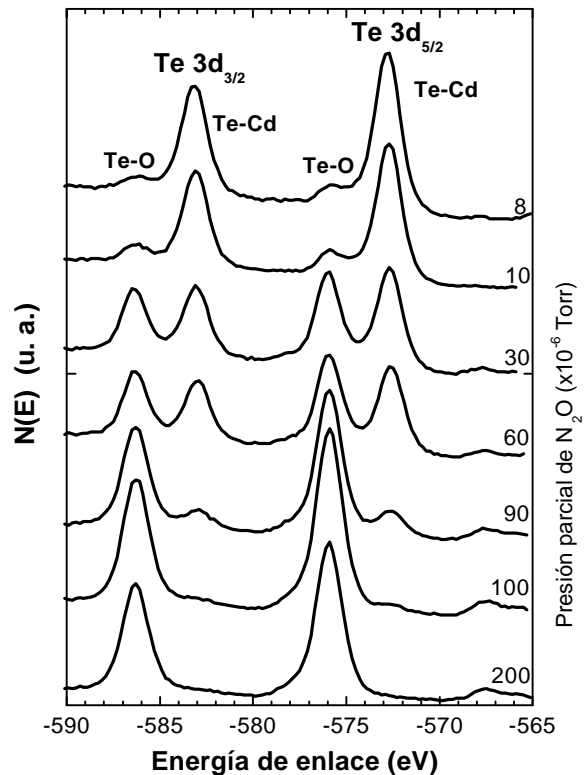


Figura 3. Espectros XPS del Te 3d_{5/2} de CdTeO crecidas a diferente presión.

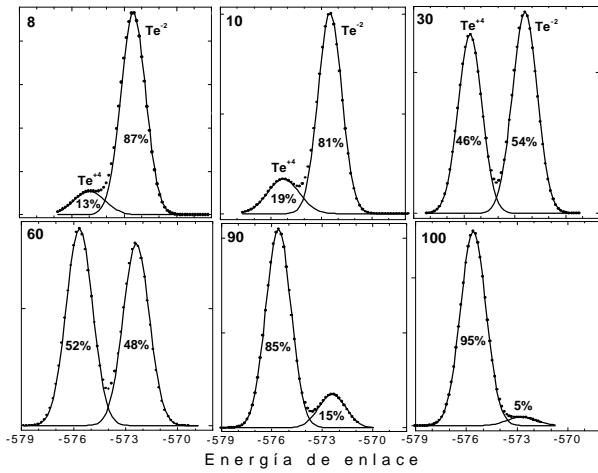


Figura 4. Porcentaje de estados de oxidación de Te⁻² y Te⁺⁴ en CdTeO crecidos a diferente presión de N₂O

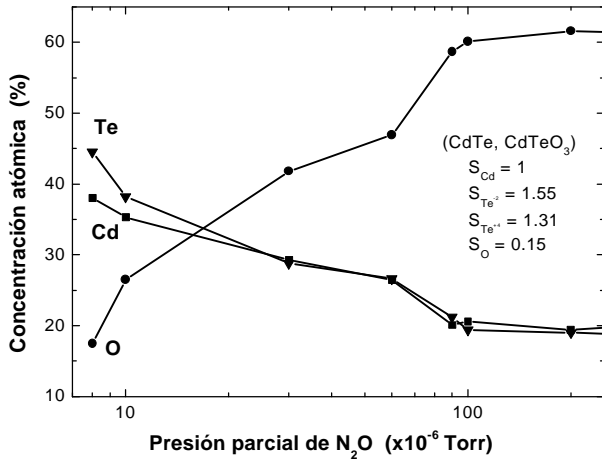


Figura 5. Concentración atómica de Cd, Te y O en películas de CdTeO.

adelante se mostrará que esta variación está relacionada con la presencia de dos estados de oxidación del Te en este tipo de materiales.

En la Figura 2 se presentan los picos XPS principales de las películas de CdTeO crecidas a presiones parciales de N₂O que varían de 8×10⁻⁶ Torr hasta 2×10⁻⁴ Torr. En este espectro se observa que al aumentar la presión parcial de N₂O se incrementa el pico del O 1s. También, se hacen más notorios los cambios en el pico de Te 3d. Con la finalidad de observar con más detalle los cambios de este pico, en la Figura 3 se presentan los espectros XPS obtenidos con alta resolución de los picos de Te 3d_{3/2} y Te 3d_{5/2}. El pico XPS de Te 3d_{5/2} que aparece en 572.4 eV está relacionado con los enlaces Te-Cd que se forman en el CdTe, mientras que el pequeño pico adicional que aparece en 575.6 eV para presiones bajas está relacionado con los enlaces Te-O que se forman en el CdTeO₃. Por lo anterior, se observa que para presiones parciales bajas de N₂O, se tiene una gran cantidad de enlaces Te-Cd y, al aumentar la presión, se incrementa la cantidad de enlaces Te-O. En la Figura 4 se presenta el porcentaje de los estados de oxidación Te⁻² y Te⁺⁴ en las películas de CdTeO crecidas a diferente presión

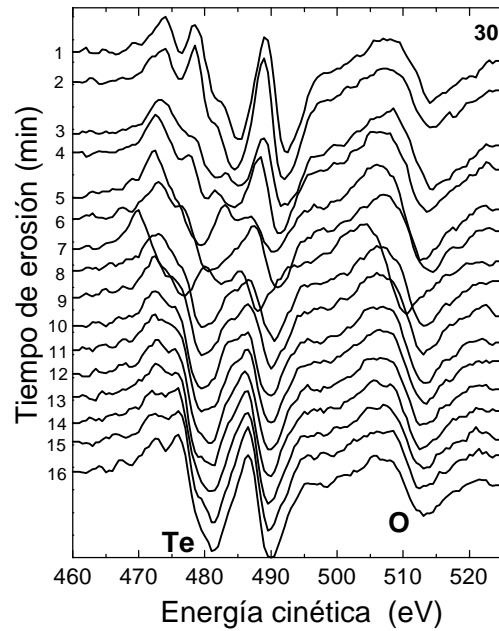


Figura 6. Espectro Auger de CdTeO crecido a una presión de 30×10⁻⁶ Torr.

parcial de N₂O. Estos estados de oxidación corresponden a los compuestos CdTe y CdTeO₃, respectivamente.

Para la cuantificación correcta de CdTeO se ha mostrado que se debe tomar en cuenta la existencia de CdTe (Te⁻²) y CdTeO₃ (Te⁺⁴), cada uno de estos compuestos con diferente factor de sensibilidad para el Te [7]. Los factores de sensibilidad relativos que se usan son S_{Cd}=1 y S_{Te}=1.55, obtenidos a partir de un estándar de CdTe, y S_{Te}=1.31 y S_O=0.15 obtenidos a partir de un estándar de CdTeO₃. Usando la información de la Figura 2 y el porcentaje de los estados de oxidación Te⁻² y Te⁺⁴ de la Figura 4, se obtiene la concentración atómica porcentual de Cd, Te y O presentada en la Figura 5. Se observa que al aumentar la presión parcial de N₂O, desde 8×10⁻⁶ Torr hasta 2×10⁻⁴ Torr, la cantidad de O se incrementa desde 17.5 at. % hasta aproximadamente el 60 at. %, mientras que las cantidades de Cd y Te disminuyen hasta el 20 at. %. Se ha observado que al crecer películas con una presión parcial de N₂O mayor de 2×10⁻⁴ Torr ya no se incorpora más oxígeno.

En la Figura 6 se presentan los espectros Auger de Te y O en función del tiempo de erosión para una película de CdTeO crecida a una presión parcial de N₂O de 3×10⁻⁵ Torr. Para esta muestra, con una cantidad de CdTe de 54% y CdTeO₃ de 46%, se observa que la forma de pico de Te varía considerablemente, comparado con el pico Auger del CdTe. Esta variación es ocasionada por la presencia de ambos compuestos, lo cual dificulta la cuantificación con la espectroscopia Auger de compuestos de CdTeO.

4. Conclusiones

Se ha realizado una cuantificación correcta con XPS de compuestos de CdTeO crecidas por rf sputtering en un ambiente controlado de Ar-N₂O. Se ha considerado la presencia de estados de oxidación de Te⁻² y Te⁺⁴. Usando

factores de sensibilidad relativos, obtenidos a partir de compuestos estándar, se logra incorporar la contribución de ambos estados de oxidación. Con esto se logra corregir la cuantificación que se realizaba en este tipo de compuestos. Se obtiene que para películas de CdTeO crecidas con una presión parcial de N₂O de 2×10^{-4} Torr, estas se encuentran formadas únicamente de CdTeO₃.

Agradecimientos

Agradecemos al Ing. W. Cauich por su apoyo en la obtención de los espectros XPS. También se agradece el apoyo técnico proporcionado por V. Rejón, M. Herrera y O. Gómez, así como el apoyo secretarial de L. Pinelo. Este trabajo fue parcialmente financiado por CONACYT mediante el proyecto número 38667-E.

Referencias

- [1] J. Britt and C. Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2851 (1993).
- [2] F.J. Espinoza-Beltrán, O. Zelaya, F. Sánchez-Sinencio, J.G. Mendoza-Alvarez, M.H. Farías, and L. Baños, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 3062 (1993).
- [3] A. Zapata-Navarro, M. Zapata-Torres, Victor Sosa, P. Bartolo-Pérez, and J.L. Peña, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 714 (1994).
- [4] H. Bubert and H. Jenett, *Surface and thin films analysis: A compendium of principles, instrumentation, and applications*. (Wiley, New York, 2002).
- [5] M.Y. El Azhari, M. Azizan, A. Bennouna, A. Outzourhit, E.L. Ameziane and M. Brunel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **45**, 341 (1997).
- [6] A. Zapata-Navarro, P. Bartolo-Pérez, M. Zapata-Torres, R. Castro-Rodríguez, J.L. Peña and M.H. Farías, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2537 (1997).
- [7] P. Bartolo-Pérez, R. Castro-Rodríguez, F. Caballero-Briones, W. Cauich, J.L. Peña, M.H. Farías, *Surf. Coat. Technol.* **155**, 16 (2002).