Classification
Physics Abstracts
61.16 — 68.55

Caractérisation par microsonde électronique de couches minces de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ pour cellules solaires

J. F. Bresse, M. Lumbreras-Ginter (*), A. Rossi et M. Cadene (*)

Laboratoire de Microscopie Electronique et Microanalyse,
(*) Groupe de Dynamique des Phases Condensées (L.A. 233)
U.S.T.L., pl. E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 25 juin 1979, révisé le 25 septembre 1979, accepté le 2 octobre 1979)

Résumé. — Des couches de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, obtenues par une méthode d'évaporation classique à partir d'une solution solide de quelques micromètres d'épaisseur, ont été analysées grâce à une microsonde électronique de Castaing. Dans l'épaisseur des couches correspondant à $x = 0,09$ et $0,10$, un gradient important de l'élément Zn a pu être mis en évidence et caractérisé quantitativement parallèlement aux éléments Cd et S. Les mesures effectuées sur la tranche à partir des profils d'émission X et sur la surface pour différentes énergies du faisceau incident ont été comparées et ont permis en particulier de mettre en évidence la variation des gradients lors d'un recuit thermique.

Abstract. — $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ layers obtained by an evaporation of solid solution powders, a few microns thick have been analyzed by a Castaing microprobe. The particularity of these layers ($x = 0,09$ and $0,10$) which corresponds to an important Zn gradient in thickness has been characterized by X-Ray profiles. Quantitative measurements on profiles and on layers surface using different excitation energies permit to have a good idea of the concentration gradient and its variation as a function of thermal treatments.

1. **Généralités.** — Les profils de concentration et les analyses quantitatives ont été effectuées avec une microsonde électronique CAMECA de type MS 46.

Avec cet appareil, le spectre X caractéristique émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons focalisés (diamètre du point d'impact : environ $1\text{ }\mu\text{m}$) est analysé en longueur d'onde par des spectromètres classiques à cristaux. Les émissions X sont détectées par des compteurs proportionnels.

L'analyse quantitative est faite à partir de la comparaison des émissions X de même longueur d'onde de l'échantillon et d'un témoin pur ou complexe de composition connue, avec des conditions expérimentales identiques [1], [2].

Dans le cas présent, pour l'analyse CdZnS , nous avons disposé, comme témoins, d'un cristal de CdS et de zinc pur.

1.1 MESURES. — Soit un échantillon contenant l'élément A.

Soient :

$I(A)$ le comptage, pendant un temps t , de l'intensité X émise par l'élément A dans le témoin de concentration connue,

$C(A)$ la concentration dans le témoin de l'élément A, I_A le comptage, pendant le temps t , de l'intensité X émise par l'élément A dans l'échantillon,

K_A la concentration apparente de l'élément A dans l'échantillon est :

$$K_A = \frac{C(A) \times I_A}{I(A)}.$$

Mais la concentration vraie diffère en général de la concentration apparente à cause des effets de rétrodiffusion des électrons du faisceau incident, d'absorption et de fluorescence des rayons X, qui sont différents dans l'échantillon et dans les témoins.

1.2 CORRECTIONS. — C_A , la concentration vraie de l'élément A dans l'échantillon est déduite de K_A après des calculs itératifs où interviennent trois corrections appelées globalement ZAF [1], [2].

a) La correction Z, de numéro atomique, pour tenir compte des pertes d'ionisation par rétrodiffusion des électrons du faisceau incident et du ralentissement des électrons ionisants dans la masse de l'échantillon [3].

b) La correction A, d'absorption, pour tenir compte de l'absorption du rayonnement X dans l'échantillon lui-même avant qu'il en émerge [4], [5].

c) Correction F, de fluorescence, pour tenir compte des émissions X provoquées par les émissions caractéristiques et de fond continu [3], [6].

1.3 CALCUL DES CORRECTIONS. — On voit dans la formule précédente qu'il s'agit de calculer les intensités X effectivement émises par l'échantillon et les témoins, en tenant compte des corrections énumérées ci-dessus. Pour chaque élément analysé, on procède de la façon suivante : en première approximation, en prenant comme concentration vraie C_A^0 la concentration apparente K_A/K_i , on calcule à l'aide de coefficients tabulés, l'intensité X totale I_A émergeant de l'échantillon ainsi que $I_{(A)}$ correspondant au témoin utilisé pour l'élément A. A partir de ces deux intensités, on déduit une valeur calculée de K_A puis, par itération, une nouvelle valeur de la concentration C_A^1 . Dans la plupart des cas, le calcul des valeurs successives de la concentration converge vers la concentration vraie dont la valeur est obtenue en arrêtant le calcul par un critère de précision. Ce calcul est effectué sur machines grâce à des programmes appropriés.

1.4 PROGRAMMES DE CALCULS DE CORRECTIONS. — Les programmes utilisés pour cette étude sont : le programme MAGIC IV de Colby [7] et le programme de Morlevat et Fialon [8].

a) Le programme MAGIC IV de Colby est d'une grande facilité d'emploi. Il suffit d'entrer en données les conditions d'expériences, les symboles chimiques et raies analysées, les comptages et temps de comptages, les témoins et leur concentration. Il calcule les énergies d'excitation des niveaux caractéristiques correspondant aux raies analysées, les coefficients de rétrodiffusion, d'absorption. Il donne les concentrations corrigées en poids et normalisées en atomiques. Si l'on procède à plusieurs analyses d'un échantillon supposé homogène, il donne des concentrations en chaque point d'analyse, la moyenne, l'écart à la moyenne et l'erreur calculée sur deux écarts-types. Il donne aussi les coefficients de correction, les coefficients d'absorption, et les rapports pic sur bruit de fond.

b) Pour le programme Morlevat et Fialon, il faut entrer en données les conditions d'expériences, les tensions d'excitation des niveaux caractéristiques correspondant aux raies analysées et les coefficients d'absorption. Il faut faire les corrections de temps mort des compteurs et calculer les concentrations apparentes avant de les entrer en données. Mais il a le grand avantage de pouvoir calculer les concentrations avec des mesures effectuées à différentes tensions d'accélération des électrons incidents, ce qui permet de travailler aux conditions optimales pour

chaque raie analysée (taux d'excitation = 3) et d'obtenir une analyse quantitative correspondant à un volume identique pour chaque élément présent dans l'échantillon.

2. Préparation des échantillons. — Les couches d'épaisseur voisine de 10 μm ont été obtenues par évaporation thermique à partir de solutions solides sous formes de poudres [9], [10]. La composition des poudres $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ est définie comme suit :

$$X = \frac{\text{Nombre de mole ZnS}}{\text{Nombre de mole CdS} + \text{nombre de mole ZnS}}$$

les poudres étudiées sont du CdS (Koch Light) ⁽¹⁾ et du ZnS (Koch Light) ⁽¹⁾.

Les couches minces obtenues sont polycristallines de type Wurtzite avec l'axe C perpendiculaire au support.

Dans notre étude nous avons utilisé des couches déposées sur verre conducteur (Baltracon) ⁽²⁾. Les pourcentages étudiés sont $X = 9\%$ et $X = 10\%$.

En vue de l'analyse par microsonde électronique, nous avons inclus les couches dans de la résine afin de pouvoir en analyser la section sous une incidence normale. Les échantillons ont été finement polis. Dans l'appareil, les sections ont été orientées, par rapport aux spectromètres, de manière à ne pas présenter des absorptions aux rayons X différentes selon les directions d'émergence.

3. Profils. — Les profils des émissions X des différents éléments ont été tracés avec une énergie des électrons incidents de 25 keV. La pénétration utile, pour la raie analysée, est calculée selon la formule (11) :

$$d(\mu\text{m}) = 0,033(E_0^{1,7} - E_c^{1,7}) \frac{A}{Z\rho}$$

où E_0 est l'énergie primaire en keV,

E_c est l'énergie d'excitation du niveau considéré,

A est la masse atomique moyenne de l'échantillon,

Z est le numéro atomique moyen de l'échantillon,

ρ est la densité moyenne de l'échantillon.

Ici, nous prendrons une densité moyenne de 4,9 g/cm³.

Les pénétrations utiles à 25 keV sont :

— pour la raie $K\alpha_1$ de Zn = 2,85 μm ,

— pour la raie $K\alpha_1$ de S = 3,15 μm ,

— pour la raie $L\alpha_1$ de Cd = 3,65 μm .

En approchant le volume analysé par une sphère, nous trouvons un volume d'environ :

— pour le zinc 12 μm^3 ,

— pour le soufre 16 μm^3 ,

— pour le cadmium 25 μm^3 ,

⁽¹⁾ Koch Light Laboratories, Colnbrook, Grande-Bretagne.

⁽²⁾ Balzers Transparent Conductor. Chez Sté Balzers, 9496 Balzers, Fürstentum, Liechtenstein.

ce qui est relativement important par rapport à l'épaisseur des couches.

Rappelons que le diamètre de la sonde au point d'impact est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$.

Lors du tracé des profils des émissions X des différents éléments dans la section de la couche, il est évident que les défauts inhérents au voisinage du bord apparaîtront quand la sonde va s'approcher de la surface.

Fig. 1. — Pertes d'ionisation au voisinage d'un bord d'échantillon.

[Ionisation losses in vicinity the sample edge.]

En supposant que la concentration d'un élément soit constante, les pertes d'ionisation au voisinage des bords se traduisent par un profil gaussien de l'intensité de l'émission X (voir Fig. 1).

Nous avons procédé aux enregistrements des profils des émissions X de Cd, Zn et S dans les échantillons et les émissions X des mêmes éléments dans les témoins et nous avons pu effectuer des calculs approchés de concentrations sur ces profils, correspondant à une valeur moyenne sur les volumes analysés (voir Tableau I).

Les profils correspondant aux couches CdS, CdSZn 10 % et CdSZn 9 % et CdSZn 9 % recuit sont reportés sur la figure 2.

Chaque tracé reporte simultanément les concentrations des trois éléments présents dans la couche Cd, Zn et S et donne les variations de concentration de ces éléments en fonction de la distance à la surface.

D'après la forme de ces profils, il apparaît une variation importante de la concentration en zinc depuis le support jusqu'à la surface.

Il semble enfin que, tenant compte des défauts d'émission X inhérents à la proximité du bord, la concentration en zinc à la surface de la couche doit être extrapolée car le maximum de Zn sur le profil correspond à un volume maximum d'émission X dont le centre se situe à environ $1,5\text{ }\mu\text{m}$ de la surface.

En ce qui concerne les profils des échantillons 9 % Zn et 9 % Zn recuit, les maximums des concentrations en zinc sont situés à des distances différentes de la surface.

4. Analyses à différentes énergies des électrons incidents. — Afin de confirmer l'extrapolation de la concentration en zinc en surface, nous avons procédé à des analyses à différentes hautes tensions non plus

(³) Nous avons conservé la partie décimale de certains résultats afin que la somme des pourcentages atteigne 100 %.

Tableau I. — Résultats des calculs de corrections d'après les mesures sur profil à 25 keV (par programme MAGIC IV), exprimés en pourcentage atomique (³).

[Results of calculations for corrected measurements obtained with X-rays profiles.]

Echantillon	Point de la mesure	Cd	Zn	S
10 % Zn	Maxi de Zn	38,6 % $\pm$ 2,8 %	9,6 % $\pm$ 1,5 %	51,8 % $\pm$ 4 %
sur	Milieu de couche	41,5 % $\pm$ 3 %	6,5 % $\pm$ 0,9 %	52 % $\pm$ 4 %
Baltracon	Maxi de Cd	44 % $\pm$ 3 %	4 % $\pm$ 0,6 %	52 % $\pm$ 4 %
9 % Zn	Maxi de Zn	39,1 % $\pm$ 2,8 %	10,2 % $\pm$ 1,5 %	51,7 % $\pm$ 4 %
sur	Milieu de couche	44 % $\pm$ 3 %	5,6 % $\pm$ 0,9 %	50,4 % $\pm$ 4 %
Baltracon	Maxi de Cd	50 % $\pm$ 4 %	1,6 % $\pm$ 0,4 %	48,4 % $\pm$ 4 %
9 % Zn	Maxi de Zn	39,8 % $\pm$ 3 %	9,5 % $\pm$ 1,3 %	50,7 % $\pm$ 4 %
sur	Milieu de couche	45,5 % $\pm$ 3 %	4,5 % $\pm$ 0,6 %	50 % $\pm$ 4 %
Baltracon	Maxi de Cd	48 % $\pm$ 3 %	2 % $\pm$ 0,3 %	50 % $\pm$ 4 %

Fig. 2. — Profil d'intensités des éléments Cd, Zn et S sur des couches de CdS, CdZnS 10 % et CdZnS 9 % avant et après recuit (unités arbitraires).

[X-rays intensity profiles of cadmium, zinc, sulfure elements of $Cd_{0,9}Zn_{0,1}S$ and $Cd_{0,91}Zn_{0,09}S$ thin films before and after annealing (a.u.).]

sur la section, mais normalement à la surface. Les énergies primaires différentes vont déterminer des pénétrations différentes, des volumes d'émission X différents et, selon la pénétration, nous devrions retrouver l'allure du profil de l'émission X du zinc en fonction de la profondeur.

Les énergies des électrons utilisées ont été 25 keV, 20 keV, 16 keV et, pour une même analyse, 16 keV pour le zinc et 12,5 keV pour le cadmium et le soufre.

Le tableau II donne les pénétrations pour les raies et les éléments analysés en fonction des énergies primaires utilisées.

Tableau II. — Pénétrations utiles pour les raies et éléments analysés.

[Average depth corresponding to different analyzed elements and lines.]

E_0 Elément		12,5 keV	16 keV	20 keV	25 keV
Zn	$K\alpha_1$		0,96 μm	1,70 μm	2,80 μm
S	$K\alpha_1$	0,95 μm	1,45 μm	2,15 μm	3,15 μm
Cd	$L\alpha_1$	1 μm	1,60 μm	2,45 μm	3,65 μm

L'analyse à 16 keV pour le zinc Kα₁ et à 12,5 keV pour le soufre Kα₁ et le cadmium Lα₁ correspond donc à une pénétration utile pour les 3 éléments d'environ 1 μm.

Le tableau III donne les résultats des analyses aux tensions de 25, 20 et 16 keV pour les trois éléments Cd, Zn et S, ainsi que les mesures faites à deux tensions 16 keV pour Zn et 12,5 keV pour Cd et S.

Les premiers résultats (correspondant à une seule tension d'analyse) ont été corrigés par le programme MAGIC IV de Colby. Les résultats obtenus avec deux énergies d'électrons différentes ont été corrigés par le programme Morlevat et Fialon.

Tableau III. — Pourcentages atomiques des éléments dans les échantillons 9 % et 10 % de Zn pour les mesures faites normalement à la surface.

[Atomic percent for elements Cd, Zn, S in Cd_{0.91}Zn_{0.09}S and Cd_{0.9}Zn_{0.1}S samples for measurements perpendicular to the surface.]

à E ₀ = 25 keV			
Elément Echantillon	Cd	Zn	S
9 %	36,5 % ± 2 %	12,5 % ± 0,5 %	51 % ± 2,5 %
10 %	34 % ± 2 %	14,5 % ± 0,5 %	51,5 % ± 2,6 %
à E ₀ = 20 keV			
Elément Echantillon	Cd	Zn	S
9 %	37 % ± 1,9 %	13,5 % ± 0,5 %	49,5 % ± 2,6 %
10 %	34 % ± 1,8 %	16 % ± 0,6 %	50 % ± 2,7 %
à E ₀ = 16 keV			
Elément Echantillon	Cd	Zn	S
9 %	36 % ± 2,3 %	13,5 % ± 0,6 %	50,5 % ± 3 % (*)
10 %	33 % ± 2,3 %	17 % ± 0,8 %	50 % ± 3 %
à E ₀ = 16 keV pour Zn et E ₀ = 12,5 keV pour S et Cd			
Elément Echantillon	Cd	Zn	S
9 %	33 % ± 3 %	21 % ± 1,9 %	47 % ± 4 %
10 %	30 % ± 2,5 %	21 % ± 1,4 %	49 % ± 4 %

5. Interprétation des résultats. — L'examen détaillé des résultats obtenus à partir des mesures faites par tranche, ou en surface, à différentes énergies d'électrons permettent de comparer les deux méthodes.

(*) La partie décimale a été conservée pour que la somme des pourcentages atteigne 100 %.

Un profil de composition variable en épaisseur peut être déterminé à condition que la profondeur de pénétration utile soit la même pour les trois éléments analysés, en supposant que la variation des facteurs de correction, due au gradient de composition de chaque élément reste négligeable.

Cette méthode peut être comparée à celle d'analyse par déplacement du faisceau transversalement à la couche.

L'effet de l'élargissement du faisceau d'électrons dans la couche et de la largeur apparente correspondant au volume d'émission X est particulièrement important lorsque le profil de concentration de l'élément analysé varie sensiblement dans la couche. Cet effet est bien mis en évidence pour l'élément dont le maximum de concentration se trouve près de la surface.

Ce résultat s'appuie sur l'évolution de la concentration mesurée en surface sur différentes valeurs de l'énergie d'excitation. Ainsi, pour l'échantillon 9 %, la concentration en Zn mesurée passe de 12,5 % à 25 keV (pénétration moyenne 3 μm) à 13,5 % à

Fig. 3. — Modèle de gradient de concentration proposé pour le Zn dans l'échantillon 9 % avant et après recuit thermique.

[Concentration gradient modelisation for Zn in Cd_{0.91}Zn_{0.09}S sample before and after annealing.]

16 keV (pénétration moyenne 1,5 μm) lors de mesures à pénétration utile constante de 1 μm pour les 3 éléments, c'est-à-dire pour des énergies des électrons de 16 keV pour Zn et 12,5 keV pour Cd et S, nous mesurons une concentration de 20,6 %. La dernière valeur de 20,6 % pour une pénétration constante de 1 μm pour les trois éléments est à comparer à la valeur maximale obtenue par l'étude d'une section normale (10,2 % pour 25 keV). Ce maximum de concentration sur la section est situé en effet, à environ 1 μm de la surface, soit dans un volume ionisé diminué qui coupe cette surface (l'échantillon 10 % présente le même type d'évolution).

Cet effet est également observé, dans une moindre mesure, pour les éléments Cd et S dont l'évolution peut s'effectuer en sens contraire. Il est intéressant de noter par exemple que les résultats des mesures de concentration de soufre faites à 25 keV à partir de la surface (pénétration de l'ordre de 3 μm) donne des résultats voisins de ceux obtenus sur les sections normales en milieu de tracé, soit vers 3 à 4 μm de la surface (voir les tableaux I et III).

L'allure du profil des intensités des émissions X des différents éléments près de la surface permet de suggérer un modèle de profil de concentration et également de suivre son évolution en fonction du traitement thermique.

Par exemple, nous avons représenté sur la figure 3, un modèle de concentration de Zn dans l'épaisseur de la couche 9 % avant et après recuit. L'allure gaussienne du profil d'émission X de Zn (Fig. 2b) déterminée par l'étude de la tranche de l'échantillon avant recuit suggérerait la présence d'un plateau dont l'épaisseur peut être évaluée à au moins 1 μm

puisque la valeur sur la tranche du pic mesurée, située à 1 μm de la surface, est égale à environ 0,5 fois la valeur de la concentration mesurée près de la surface (épaisseur 1 μm) par la première méthode.

D'autre part, l'allure très abrupte du profil de l'émission X de Zn déterminé sur la tranche de l'échantillon après recuit semble présupposer une modification du gradient de Zn très près de la surface.

Il semble en effet que le traitement thermique diminue la concentration de zinc en surface par diffusion de zinc interstitiel vers l'intérieur de la couche. La présence de ce gradient de Zn est préjudiciable à la qualité cristallographique des couches. Il est un des éléments qui permettrait d'expliquer la diminution du photocourant dans les cellules solaires $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

6. Conclusion. — Les mesures quantitatives des concentrations des éléments Cd, Zn et S, faites simultanément à partir des profils des intensités d'émissions X obtenus sur la tranche des couches évaporées d'épaisseur de l'ordre de 10 μm et sur la surface en utilisant différentes énergies des électrons, permettent d'obtenir une bonne idée du gradient de concentration des éléments présents dans la couche. L'étude de ces résultats a permis dans le cas du zinc de suggérer un modèle de variation du gradient lors d'un recuit thermique.

Remerciements. — Les auteurs remercient tout particulièrement P. Domens qui a effectué la préparation des couches de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ par évaporation à un seul creuset de poudres de solutions solides de diverses compositions.

Bibliographie

- [1] CASTAING, R., Thèse. Université de Paris. Publication ONERA N° 55 (1952).
- [2] REED, S. J. B., *Electron Microprobe Analysis* (Cambridge University Press) 1975.
- [3] BISHOP, H. E., *Proc. Phys. Soc.* **85** (1965) 855.
- [4] PHILIBERT, J., *X-Ray Optics and Microanalysis*. Stanford (Academic Press, New York) 1963, 379.
- [5] FRAZER, J. Z., *A computer fit to mass absorption*. Coefficient data. University of California (La Jolla. California) **510** (1967) 67-29.
- [6] HENOC, J. et MAURICE, F., Calcul de l'intensité du rayonnement de fluorescence. Colloque A.N.R.T. Nov. 1970. *J. Microsc.* **12** (1971) 7.
- [7] COLBY, J. W., *Advances in X-Ray Analysis* **11** (1968) 287.
- [8] MORLEVAT, J. P. et FIALON, J. P., Note CEA N° 1289 CENG Grenoble (1970).
- [9] MARTINUZZI, S., CABANE-BROUTY, F., CABOT, T., FRANCO, A., KALLIONTZIS, J., *Proc. Int. Conf. on Solar Electricity*. Toulouse (CNES-CNRS), p. 293 (1976).
- [10] DOMENS, P., Thèse 3^e cycle, U.S.T.L. Montpellier (juin 1976).
- [11] CASTAING, R., *Adv. Electron. Electron. Phys. Suppl.* **13** (1960) p. 317