

# 8

ESTUDIO  
FÍSICO-QUÍMICO  
DEL ZNO MEDIANTE  
LA TÉCNICA DE XPS

# Estudio físico-químico del ZnO mediante la técnica de XPS

*M. Loeza-Poot<sup>1</sup>, J.L. Peña<sup>1</sup>, MO Vazquez-Lepe<sup>2</sup>, R. Mis-Fernández<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Mérida  
Km. 6 carretera antigua a Progreso Mérida, Yucatán, México C. P. 97310*

*<sup>2</sup>Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería de la Universidad de Guadalajara  
Boulevard Marcelino García Barragán N° 1421 C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco*

## Resumen

En este trabajo se explica el fundamento básico de la técnica de espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS) tanto superficial como de profundidad, mediante el análisis de una película delgada de ZnO. Los espectros generales de XPS tomados en la superficie de la muestra revelaron que la película delgada de ZnO no se encuentra contaminada con otros elementos, por lo que se confirma la calidad química del material. A través de las mediciones de profundidad se obtuvo que la concentración atómica de los elementos de Zn y O a lo largo del espesor de la película delgada permanecen constantes y sin contaminantes.

## Introducción

La espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es una de las herramientas más poderosas para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos que conforman la superficie de un material. A través de esta se puede obtener la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que lo conforman; se dice que es una técnica superficial porque nos da información de las primeras 3 o 4 capas de átomos en la superficie de la muestra [1].

El principio básicos de funcionamiento de esta técnica se basa en el bombardeo con una fuente de rayos X de un

material; estos al interactuar con los átomos de la superficie, mediante el efecto fotoeléctrico, causa la emisión de electrones con una determinada energía. Los electrones emitidos alcanzan el detector para ser analizados. La relación matemática que involucra la energía de excitación de los rayos X ( $h\nu$ ), la energía cinética del electrón emitido (KE), la energía de ligadura del orbital atómico desde el cual se emite el electrón (BE) y la función trabajo ( $\phi_s$ ), está dado por [2]:

$$BE = h\nu - KE - \phi_s$$

Otra modalidad en la cual se puede utilizar esta técnica es haciendo un análisis de profundidad. En este la muestra es bombardeada con iones de Argón ( $Ar^+$ ) por un determinado tiempo y posteriormente se hacen mediciones de XPS, el proceso se repite sucesivamente en todo el espesor de la muestra. Obteniendo de esta forma el perfil de composiciones de los elementos presentes en el material a lo largo de todo el espesor.

Por otro lado, esta técnica es aplicada en las celdas solares de película delgada ya que es de vital importancia conocer la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos

que conforman cada una de las capas. Por lo tanto, en este trabajo se realiza un análisis tanto superficial como de profundidad de la película delgada de óxido de zinc (ZnO).

En la celda solar este material es utilizado como capa barrera, la cual evita el contacto eléctrico entre el contacto frontal y el absorbedor.

## 1. Metodología experimental

La película delgada de ZnO fue depositada sobre un sustrato de vidrio Corning con un área de 1 pulgada cuadrada, utilizando un blanco de zinc metálico de 2 pulgadas de diámetro y 99.99% de pureza. La cámara de vacío fue evacuada a una presión base de  $1 \times 10^{-5}$  Torr. El depósito se llevó a cabo mediante la técnica de RF-Sputtering reactivo utilizando una atmósfera de  $Ar+O_2$ , estableciendo una presión de trabajo de 20 mTorr y usando una potencia de 80 W. El sustrato fue calentado a  $400^\circ C$  y el espesor de la muestra fue de 50 nm. Dicha muestra fue depositada en el laboratorio de Celdas Solares del Cinvestav-Unidad Mérida.

Con el fin de conocer la composición química de la muestra de ZnO se realizaron mediciones de XPS superficial y de profundidad, las mediciones fueron



Figura 1. Na

realizadas en el Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara. La caracterización se llevó a cabo en un sistema de XPS de la marca SPECS PHIBOS 150, con una fuente monocromada de rayos X de Al  $k_{\alpha}$ , cuya energía de excitación es de 1486.7 eV. Todos los espectros obtenidos fueron calibrados usando el pico de emisión del C1s localizado a 284.8 eV.

## 2. Análisis de resultados

En la figura 1 se muestran los espectros generales del XPS para la superficie de la película delgada de ZnO. En ella se pueden identificar los picos relacionados con el Carbono (C), Oxígeno (O) y Zinc (Zn).

La presencia de C en la superficie es debida a la interacción de la muestra con la atmósfera. Dado que todos los picos presentes en el espectro de XPS fueron identificados, se puede inferir que la calidad química del ZnO es alta y se concluye que la muestra no presenta algún elemento contaminante en la superficie.

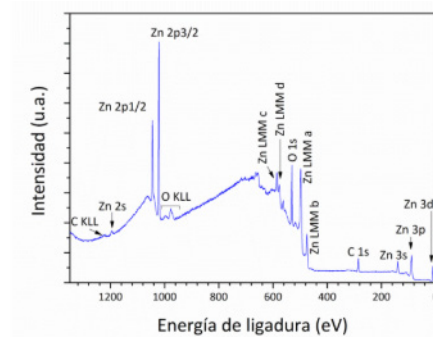


Figura 1. Espectro general de XPS para la película delgada de ZnO.

Con el objetivo de conocer la composición química de la película delgada de ZnO en la superficie y los enlaces que en ella se forman, se llevaron a cabo mediciones de alta resolución para las emisiones de C1s, O1s y Zn2p (figura 2). Dichos espectros fueron ajustados con respecto al pico de C 1s (284.8 eV) y los datos experimentales fueron ajustados mediante curvas tipo pseudo-voigt usando el modelo Shirley-Sherwood para el background [3,4].

En la figura 2a se muestra el espectro de alta resolución para el C1s. Este fue ajustado con dos picos localizados a 283.79 y 288.51 eV, los cuales corresponden a las especies de C-C y C-O, respectivamente [5]. El pico de emisión para el Zn2p se descompone en un doblete relacionado con el Zn2p<sub>3/2</sub> (1021.22 eV) y Zn2p<sub>1/2</sub> (1044.11 eV). Este doblete se atribuye a la especie Zn<sup>2+</sup>. El pico correspondiente al O1s se

descompone en dos picos los cuales se encuentran asociados con la especie  $O^{2-}$ , uno a 530.11 eV y otro a 531.85 eV; este último es atribuido al enlace O-C. Por lo tanto, la presencia de las especies  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  dan como resultado la formación del ZnO en la muestra, mientras que los enlaces C-O son debidos a la interacción de la película con la atmósfera.

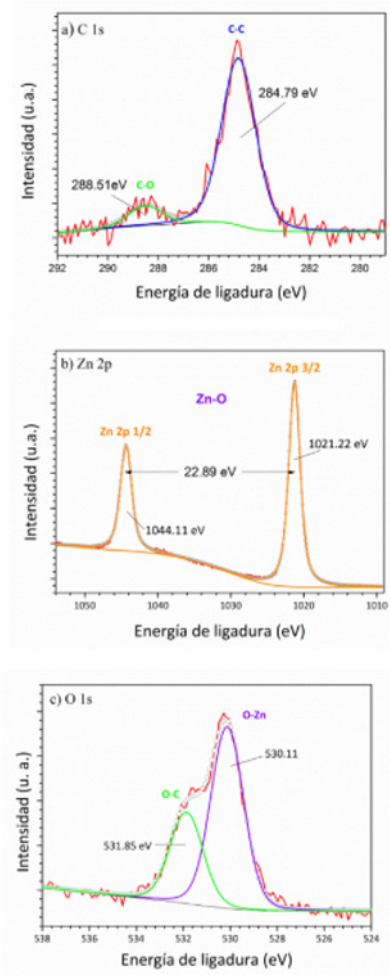


Figura 2. Espectros de alta resolución para el (a) C 1s, (b) Zn 2p y (c) O 1s.

Además, con los espectros de la figura 2 se puede determinar la concentración de cada elemento en la superficie de la película delgada, por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \eta = \frac{I_{ij}/\sigma_{ij}(KE)^{0.7}}{\sum I_{ij}/\sigma_{ij}(KE)^{0.7}}$$

Donde  $I_{ij}$  y  $\sigma_{ij}$  son el área bajo la curva de cada pico, el factor de Scofield para cada elemento y la energía cinética del electrón, respectivamente. En la tabla 1 se presentan los porcentajes atómicos para cada uno de los elementos presentes en la muestra, así como los parámetros utilizados.

	C 1s		Zn 2p		O 1s	
	C-C	C-O	2p3/2	2p1/2	O-Z	O-C
BE	284.79	288.51	1021.22	1044.109	530.12	531.85
KE	1201.90	1198.19	465.67	442.59	956.58	954.84
$I_{ij}$	883.92	103.46	64332	33039.7	3774.8	1908.69
% $\eta$	9.94		67.14		22.91	

Tabla 1. Concentraciones de los elementos presentes en la superficie de la película delgada de ZnO

En la tabla 1 podemos observar que el C tiene un porcentaje del 9%, dado la interacción de la muestra con la atmósfera, mientras que para el Zn y el O son de 67.14 y 22.91%, respectivamente.

El comportamiento de los elementos C, Zn y O a lo largo del espesor de la película delgada se determinó mediante un análisis de XPS de profundidad.

Para esto, se realizaron 9 mediciones a los siguientes tiempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 150, 240 y 390 segundos.

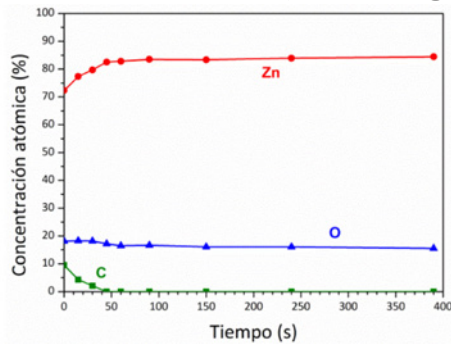


Figura 3. Análisis por XPS de profundidad de la película delgada de ZnO.

La figura 3 muestra el perfil de medición, en el podemos observar que durante los primeros 30 segundos se tiene la presencia del C, debido a la interacción de la muestra con la atmósfera, tal como se había obtenido en los espectros superficiales que se muestran en la figura 2. La concentración atómica del Zn y el O permanece constante a lo largo del espesor de la muestra.

### 3. Conclusiones

La película delgada de ZnO obtenida mediante la técnica de RF-Sputtering no presenta contaminantes en su superficie y a lo largo de su espesor, salvo la presencia del enlace C-O debido a la contaminación atmosférica. Los espectros de XPS revelan la formación de ZnO, así como una uniformidad de la

concentración atómica de los elementos presentes en la muestra a lo largo de todo el espesor.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Red de Energía Solar del Conacyt, así como por CONACYT-SENER (México) a través de los proyectos CeMiE -Sol 207450/P25 y Consolidación del Laboratorio de Energía Renovable del Sureste (LENERSE) 254667. M. Loeza-Poot agradece el financiamiento otorgado por la beca (número 556332) en el departamento de Física aplicada del Cinvestav-Mérida. Los autores agradecen a M.C. José Rivero por el soporte técnico, y a L. Pinelo y S. Rodríguez por el apoyo secretarial. A sí mismo se agradece al CUCEI de la Universidad de Guadalajara por el equipo y las instalaciones proporcionadas.

## REFERENCIAS

[1] J. C. Vickerman y I. S. Gilmore, Surface Analysis - The Principal Techniques, John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

[2] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol y K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer

[3] D.A. Shirley, Phys. Rev., 55 (1972) 4709.

[4] Sherwood, P. A. J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1980, 5, 475-486

[5] F. Kayaci, S. VEmpati, C. Ozgit, I. Donmez, N. Biyiklin and T. Uyar, Nanoscale, 2013, 5, 2142 -2151.

[6] J. Das, S.K. Pradhan, D.R. Sahu, D.K. Mishra, S.N. Sarangi, B.B. Nayak, S. Verma, B.K. Roul, Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics, Physica B 405 (2010) 2492 -2497

● ● Red de Energía Solar ● ●