DETERMINACIÓN DE FACTORES DE SENSIBILIDAD EDS, AES Y XPS DE ESTÁNDARES DE CuInSe₂ E In₂Se₃

M.P. Herrera-Gorocica¹, P. Bartolo-Pérez^{2*}, C. Calderón³, J.L. Peña²

¹ Instituto Tecnológico de Mérida, Facultad Ingeniería Civil. Mérida, Yuc., México
 ² CINVESTAV-IPN. Departamento de Física Aplicada. Mérida, Yuc., México
 ³ Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, Bogotá, Colombia

*Autor de correspondencia, Email: pascual@mda.cinvestav.mx

Recibido: Septiembre 2011 Aprobado: Febrero 2012 Publicado: Febrero 2012

RESUMEN

Las celdas solares basadas en la tecnología de película delgada de CuInSe₂ actualmente se están estudiando ampliamente. El análisis químico cuantitativo correcto es muy importante para el funcionamiento adecuado de este tipo de celdas solares. Usando estándares de alta pureza de CuInSe₂ y In₂Se₃, se determinaron los factores de sensibilidad relativos correctos para la cuantificación con las espectroscopias EDS, AES y XPS. Para hacer un análisis correcto con EDS de este tipo de películas delgadas (> 0.5 µm) es importante conocer aproximadamente las profundidades que penetran los electrones y desde donde provienen los rayos X, por lo que se determinan estas profundidades mediante formulas analíticas y simulaciones de Monte Carlo. Se comparan los factores de sensibilidad obtenidos con los reportados en los manuales de AES y XPS.

Palabras claves: Estándares, cuantificación, sensibilidad, CuInSe₂, In₂Se₃.

ABSTRACT

Solar cells based on thin film technology CuInSe2 are currently being studied extensively. The correct quantitative chemical analysis is very important for the appropriate functioning of this type of solar cells. Using high-purity CuInSe2 and In2Se3 standards the correct relative sensitivity factors for quantification with EDS, AES and XPS spectroscopy are determined. To correct EDS analysis of such thin films (> 0.5 μ m) is important to know about that penetrate deep where the electrons and X rays come from, so that these depths are determined by analytical formulas and Monte Carlo simulations. We compare the sensitivity factors obtained with those reported in the AES and XPS handbooks.

Keywords: Standards, quantification, sensitivity, CuInSe₂, In₂Se₃.

INTRODUCCIÓN

Debido a las consideraciones ecológicas ligadas con el problema del calentamiento global, se ha planteado la necesidad de buscar fuentes de energía alternativa. Actualmente se tiene la necesidad de hallar nuevas y económicas fuentes de energía y usar las actuales más eficientemente. Los materiales sintéticos o creados en laboratorios juegan un rol significante en este desarrollo de la búsqueda de nuevas fuentes de energía alternativa, tales como la conversión directa de luz solar en energía eléctrica por medio de celdas solares. Para la fabricación de las celdas solares usualmente se utilizan materiales complejos y de costo elevado. Para asegurar la viabilidad de la tecnología de los diversos tipos de celdas solares, los materiales que son altamente eficientes en la conversión de energía solar a eléctrica y a bajo costo deben ser desarrollados [1,2]. Los requisitos de un material para fabricar una celda solar ideal son: banda de energía prohibida entre 1.1 y 1.7 eV, estructura de banda directa, técnica de depósito reproducible y adecuada para producción en área grande, buena eficiencia de conversión fotovoltaica y buena estabilidad para un tiempo prolongado [3].

Tradicionalmente el Si ha sido el material base para la conversión fotovoltaica de la energía solar, aunque a un costo relativamente alto. En las celdas solares de película delgada de bajo costo, se han logrado grandes avances mediante el desarrollo de materiales fotovoltaicos con propiedades especiales [4,5]. En los últimos 30 años se han investigado una gran cantidad de materiales fotovoltaicos; sin embargo, en la actualidad sólo tres materiales pasaron del desarrollo a nivel de laboratorio a la producción a nivel industrial. Estos son el silicio amorfo (a-Si) [6], telurio de cadmio (CdTe) [7] y compuestos tipo calcopirita de Cu(In,Ga)(S,Se)₂ [8,9], que se designan como CIGS.

Cuando se reporta la eficiencia una celda solar, normalmente, sólo se mencionan datos de sus propiedades eléctricas, como su voltaje de circuito abierto, corriente de cortocircuito y factor de llenado [10]. Una celda solar basada en la tecnología de película delgada es una estructura formada por varias capas con espesores diferentes, que van desde algunas decenas de nanómetros hasta varias micras [11, Fig. 1]. Para optimizar las propiedades ópticas, eléctricas, estructurales, morfológicas y químicas, se usan varias técnicas para medir estas propiedades, después de la preparación de cada capa y/o al final de la preparación de toda la celda solar.

Para la caracterización química de una celda solar o sus diversas capas que la forman, se usan frecuentemente el análisis de energía dispersa por rayos X (EDS) [12], la espectroscopía de electrones Auger (AES) y la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) [13-15]. Para determinar la composición química en AES y XPS [16], con frecuencia se usa la formula $C_x = (I_x / S_x) / \sum (I_i / S_i)$, donde I_x es la intensidad de la señal en el espectro y S_x es el factor de sensibilidad. En la espectroscopía AES la intensidad corresponde a la amplitud pico-pico del espectro derivado, (dN(E)/dE), mientras que en XPS es el área del pico en el espectro directo N(E). Para la cuantificación con frecuencia se usan factores de sensibilidad relativos de algunos handbooks [17,18]. Pero la cuantificación de materiales formados por varios elementos con estos factores de sensibilidad en ocasiones es incorrecta, debido a que estos se determinaron en su gran mayoría a partir de materiales formados por uno o dos elementos químicos. Además se ha mostrado que los factores de sensibilidad en AES y XPS dependen de la composición del material [19,20]. También se sabe que la cuantificación con AES en comparación con XPS puede tener más incertidumbre, ya que los electrones que se usan para la excitación producen problemas adicionales tales como el corrimiento de los picos y calentamiento de la zona excitada. En este trabajo se determinaron los factores de sensibilidad relativos de los estándares de CuInSe₂ e In₂Se₃, para la cuantificación con las espectroscopias EDS, AES y XPS. También se determina aproximadamente la profundidad que penetran los electrones y la distancia desde donde provienen los rayos X en EDS.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron los estándares de CuInSe₂ e In₂Se₃ de Cerac con una pureza de 99.999%. Los análisis EDS se realizaron en un equipo ESEM-EDAX, 30-Phillips. El voltaje de aceleración de los electrones que usualmente se utiliza va de 5-25 keV. Previo al análisis EDS se obtiene una imagen de la topografía con SEM, para seleccionar el punto o la región donde se desea hacer EDS. Para obtener la imagen se analizan los electrones secundarios o retrodispersados. La imagen con estos últimos electrones se utiliza principalmente cuando se desea diferentes fases sobre la superficie.

La profundidad aproximada que penetran los electrones en un material sólido se puede obtener analíticamente y por medio de simulaciones de Monte Carlo [21-23]. El volumen de interacción es una región tridimensional compleja que depende de la energía del haz de electrones, parámetros del material y de la inclinación de la muestra. Para hallar el volumen de interacción se usa el rango de penetración del electrón, dado por la expresión propuesta por Kanava-Okavama para incidencia normal [24]:

$$R_{KO}(\mu m) = \frac{0.0276AE_0^{1.67}}{Z^{0.89}\rho}$$

donde *A* es el peso atómico, E_{θ} es la energía de los electrones (en keV), *Z* es el número atómico y ρ es la densidad del material en g/cm³. Para hallar la profundidad desde donde provienen los rayos X se usa la expresión propuesta por Anderson-Hasler[21]:

$$r_x(\mu m) = 0.064(E_0^{1.68} - E_c^{1.68}) / \rho$$
,

donde E_c es la energía (en keV) de los picos principales de los elementos en el espectro EDS. Con esta expresión se puede determinar que la profundidad puede ser hasta de varias micras, por lo que los rayos X pueden sufrir absorción y producir fluorescencia, durante toda su trayectoria desde donde son originados hasta llegar a la superfície. Con frecuencia se usa el algoritmo ZAF para la cuantificación, donde Z es el número atómico, A y F son la absorción y la fluorescencia de los rayos X.

Los análisis AES y XPS se realizaron en un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer a una presión del orden de 1×10^{-9} Torr. Para eliminar la contaminación superficial y hacer los perfiles de concentración Auger se usa un cañón de iones de Ar⁺ con una energía de 4 keV y corriente de 0.36 μ A/cm². Al hacer la erosión se debe tratar de evitar la erosión preferencial. El tiempo de erosión depende del grado de contaminación que tenga la superfície. En AES se usó un tiempo de erosión de 5 min, mientras que en XPS fue de 15 min en una zona de 5×5 mm. Para los análisis AES se usa un haz de electrones de 3 keV de energía. Este valor de energía del haz de electrones es el que usa con más frecuencia en la gran mayoría de los laboratorios, ya que mayores valores de

energía producen acumulación de carga en la superficie, la cual dificulta el análisis y produce corrimientos de los picos Auger. Los análisis XPS se obtienen con una fuente de rayos X generados por un ánodo de Al con energía de 1486.6 eV. Para calibrar la energía del espectrómetro se usó un metal de Cu puro, cuyos picos de Cu2p_{3/2} y Cu3p_{3/2} están en 932.4 y 74.9 eV, respectivamente. A los espectros AES y XPS no se les realizó ningún proceso de suavizado, ya que los espectros obtenidos son de poco ruido. Para corregir los corrimientos de los picos en XPS debidos a carga electrostática se usa como referencia el pico de C 1s en 284.6 eV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis con EDS de películas delgadas es importante conocer la profundidad aproximada que penetran los electrones en el sólido, así como la profundidad desde donde provienen los rayos X. En la Fig. 1 se presentan los resultados del rango de penetración promedio de los electrones para los estándares de CuInSe₂ e In₂Se₃, para obtener estas graficas se han usado las densidades de 5.77 y 5.55 g/cm³ para el CuInSe₂ e In₂Se₃, respectivamente [25]. En rango de penetración de los electrones es ligeramente menor para el CuInSe₂, debido a que su densidad es más grande. En esta figura se nota la importancia de usar la energía mínima necesaria de los electrones cuando se desea usar EDS para el análisis de películas delgadas, ya que se observa que para estos estándares se tiene una rango de penetración aproximado de 0.8 µm para una energía de 10 keV, mientras que para una energía de 25 keV es de 3.6 µm.

La interacción de un haz de electrones con un sólido es muy compleja, ya que los electrones sufren interacciones elásticas e inelásticas. Cada electrón experimenta un número grande de eventos dispersivos y cada trayectoria es única. Debido a que en un microscopio electrónico típico hay del orden de 10^{10} /s electrones golpeando la superfície, es claro que no hay una manera simple y compacta de describir la distribución espacial de las innumerables interacciones que pueden ocurrir. Lo mejor es asignar probabilidades a los eventos específicos, tales como la oportunidad de que el electrón sea transmitido o retrodispersado. El método de Monte Carlo computa un posible conjunto de eventos de dispersión para un electrón cuando viaja a través de un sólido [22]. En la Fig. 2 se presenta la simulación de Monte Carlo en CuInSe₂, usando el programa CASINO v2.42 [23], para 200 electrones con un haz de 10 nm de diámetro y energías de 10, 15, 20 y 25 keV. Se observa que al aumentar la energía se incrementa la profundidad que penetran los electrones en el sólido. Las líneas de color rojo correspondes a los electrones retrodispersados, se observa que algunos escapan de la superficie y son usados para formar la imagen en SEM. En la Fig. 3 se presenta la simulación de Monte Carlo en In₂Se₃.



Fig. 1. Rango de penetración promedio de los electrones en CuInSe₂ e In₂Se₃.



Fig. 2. Simulación de Monte Carlo en $CuInSe_2$ para electrones con energía de a) 10, b) 15, c) 20 y d) 25 keV.



Fig. 3. Simulación de Monte Carlo en In_2Se_3 para electrones con energía de a) 10, b) 15, c) 20 y d) 25 keV.

Otro dato importante cuando se trabaja con películas delgadas es conocer la profundidad desde donde provienen los rayos X, para lo cual se usa la expresión propuesta por Anderson-Hasler [21]. En al Fig. 4 se presenta la profundidad de escape promedio para los estándares de CuInSe₂ e In₂Se₃. Se observa que la profundidad es menor para el CuInSe₂ debido a que este compuesto tiene una densidad mayor, comparado con el In₂Se₃. Para electrones con una energía de 10 keV se tiene una profundidad de los rayos X de 0.5 µm, mientras que para una energía de 25 keV es cercana a 2.5 µm.



Fig. 4. Profundidad de escape promedio de los rayos X en CuInSe₂ e In₂Se₃.



Fig. 5. Espectro EDS del estándar de CuInSe₂.

En la Fig. 5 se presenta el espectro EDS del estándar de CuInSe₂ obtenido bombardeando con un haz de electrones con energía de 25 keV. En la tabla 1 (recuadro superior) se presentan los resultados de la cuantificación atómica del estándar de CuInSe₂, estos son proporcionados por el equipo de manera automática usando el método ZAF; para esta cuantificación en peso

se usan la expresión
$$C_i(Wt\%) = \frac{K_i}{Z_i A_i F_i} \times 100$$
 y los

picos L de Cu, In y Se. En esta tabla se observa que el resultado de la concentración atómica es incorrecto. También se obtiene un resultado incorrecto para el estándar de In_2Se_3 . En la misma tabla se presenta la intensidad de cada pico (recuadro inferior), la cual se usa para determinar los factores de sensibilidad usando la formula para la cuantificación y la composición del estándar. Para le estándar de CuInSe₂ se obtienen los factores de sensibilidad de 0.219, 1.00 y 0.641 para Cu, In y Se, respectivamente. Usando las intensidades y los factores anteriores se obtienen las concentraciones atómicas de 25.0%, 25.0% y 50.0% para Cu, In y Se, respectivamente. Es importante mencionar que para que los factores determinados se puedan usar para obtener la composición química de celdas solares de CuInSe, estas se deben analizar con condiciones experimentales similares a las usadas para determinar los factores de sensibilidad.

Tabla 1. Concentración atómica e intensidad de los picosEDS para el estándar de CuInSe2.

EDAX ZAF Quantification (Standardless) CulnSe ₂ Element Normalized SEC Table : Default Standarless element coeficients										
Element	W/t %	At %	K-Ratio	z	A	Ē				
CuL	13.2	17.8	0.0511	1.0615	0.3633	1.0031				
SeL	60.0	55.4	0.249	0.9956	0.49	1.0013				
InL	35.8	26.8	0.2915	0.9719	0.8371	1				
Total	100	100								
		1								
Element	Net Inte.	Bkgd Inte	Inte, Error	P/B	_					
CuL	29.65	3.41	2.04	8.7						
SeL	173.4	5.02	0.78	34.54						
InL	135.17	11.77	0.93	11.48						

En las Fig. 6 y 7 se presentan los espectros AES y XPS del estándar de CuInSe₂. Para determinar los factores de sensibilidad relativos en XPS para este estándar se usan los picos de Cu2p_{3/2}, In3d_{5/2} y Se3d. También se presentan en la Fig. 8 los espectros de alta resolución de los picos principales de Cu, In y Se del estándar de CuInSe₂. Se observa que los picos de Cu2p_{1/2} y Cu2p_{3/2} se encuentran en 951.2 y 931.4 eV, respectivamente; los picos de In3d_{3/2} y In3d_{5/2} se encuentran en 451.4 y 443.8 eV, respectivamente y finalmente el pico de Se3d se encuentra en 53.6 eV. En la Fig. 9 se presentan los espectros de alta

resolución de los picos principales de In y Se del estándar de In₂Se₃.



Fig. 6. Espectro AES del estándar de CuInSe₂.



Fig. 7. Espectro XPS del estándar de CuInSe₂.

Se observa que los picos de $In3d_{3/2}$ y $In3d_{5/2}$ se encuentran en 452.0 y 444.4 eV, respectivamente y el pico de Se3d se encuentra en 54.0 eV. Estos valores coinciden con resultados experimentales previos [26,27], hay que tomar en cuenta que en esta ultima referencia toman en pico de C 1s en 285 eV.



Fig. 8. Espectros XPS de Cu 2p, In 3d y Se 3d del estándar de CuInSe₂.



Fig. 9. Espectros XPS de In 3d y Se 3d del estándar de In_2Se_3 .

En la Tabla 2 se presentan los factores de sensibilidad relativos obtenidos experimentalmente con las técnicas EDS, AES y XPS de los estándares de CuInSe₂ e In₂Se₃. Para las técnicas AES y XPS también se presentan los factores de sensibilidad reportados en los *handbooks* AES y XPS [17,18]. Los factores se obtuvieron después de la limpieza de la superficie con un cañón de iones, por lo que se puede considerar que el análisis se realiza en la parte del volumen del estándar, también es conveniente considerar que el material es homogéneo. Cuando el material no es homogéneo en profundidad, como es el caso de las celdas solares que son formadas por diversas capas, se deben usar para la cuantificación los factores de sensibilidad adecuados para cada capa.

Estándar	Cu	In	Se	Cu	In	Se		
	Calculados EDS							
CuInSe ₂	0.219	1	0.641					
In ₂ Se ₃		1	0.592					
	Calculados XPS			Handbook XPS				
CuInSe ₂	3.477	2.85	0.248	4.3	2.85	0.48		
	Calculados AES			Handbook AES				
	0.155	0.95	0.079	0.21	0.95	0.06		
	Calculados XPS			Handbook XPS				
In_2Se_3		2.85	0.268		2.85	0.48		
	Calc	Calculados AES			Handbook AES			
		0.95	0.082		0.95	0.06		

Tabla 2. Factores de sensibilidad relativos EDS, AES y XPS de los estándares de CuInSe₂ e In₂Se₃. También se presentan los factores de los *handbooks* AES y XPS.

En EDS se observa una variación del 8% en el factor de sensibilidad del Se en ambos estándares analizados, lo cual indica que el factor de sensibilidad depende del ambiente químico. El factor de sensibilidad AES del Cu en el estándar CuInSe₂ analizado, difiere hasta en un 35% con respecto al del handbook [17]; mientras que en el factor de sensibilidad del Se la diferencia es del 32%. Por otro lado, el factor de sensibilidad AES del Se en el estándar In₂Se₃ analizado, difiere hasta en un 37% con respecto al del handbook. Para el caso de la espectroscopía XPS el factor de sensibilidad del Cu en el estándar CuInSe₂ analizado, difiere hasta en un 22% con respecto al del handbook [18]; mientras que en el factor de sensibilidad del Se la diferencia es del 94%. Por otro lado, el factor de sensibilidad XPS del Se en el estándar In₂Se₃ analizado, difiere hasta en mas del 37% con respecto al del handbook.

CONCLUSIONES

En este trabajo se determinan los factores de sensibilidad relativos de los estándares de CuInSe₂ In₂Se₃ para la cuantificación con las espectroscopias EDS, AES y XPS. Los factores de sensibilidad dependen del estado de oxidación (ambiente químico) en el que se encuentra el Acta Microscopica Vol. 21, No. 1, 2012, pp. 15-23

elemento. Estos factores pueden variar considerablemente con respecto a los valores reportados en los *handbooks* AES y XPS [17,18], esta variación se debe a que estos últimos se obtuvieron a partir de elementos puros u otros compuestos. También se observa que la profundidad de la cual provienen los rayos X en EDS va desde 0.5 hasta cerca de 2.5 μ m, para una energía del haz de electrones de 10 y 25 keV, respectivamente. Este tipo de información es de gran utilidad para el análisis de películas delgadas, como es el caso de las celdas solares de CdTe y CuInSe₂, en las cuales los espesores de algunas de las capas que se usan para fabricarlas son de este orden.

AGRADECIMIENTOS

Herrera-Gorocica y Bartolo-Pérez agradecen el apoyo económico del CONACYT a través del proyecto 59998. También se agradece el apoyo técnico de Wilian Cauich.

REFERENCIAS

- [1] W. Callister. *Materials science and engineering. An introduction.* 7th edition, John Wiley, 2007.
- [2] E.W. Merkle, R. Tölle, M. Sturm. The economic perspective: Is concentrator PV capable of breaking the economic barrier (pp. 143). En V. Petrova-Koch, R. Hezel, A. Goetzberger (editors). High-efficient low-cost photovoltaics. Recent developments. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [3] Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock. (2003) "Photovoltaic materials, history, status and outlook" *Materials Science and Engineering* R 40:1-46.
- [4] Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov (editors). Thin film solar cells. Fabrication, characterization and applications. John Wiley, 2006.

- [5] A. Shah, P. Torres, R. Tscharner, N. Wyrsch, H. Keppner. (1999) "Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells" *Science* 285:692-698.
- [6] Wilfried G.J.H.M. van Sark, Lars Korte Francesco Roca (Eds.). *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [7] A.W. Brinkman. Cadmium telluride-based solar cells. pp. 187. En R. Triboulet, P Siffert (editors). CdTe and related compounds. Crystal growth surfaces and applications. Elsevier, Great Britain, 2010.
- [8] Subba Ramaiah Kodigala. Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells. Academic Press, San Diego, Ca., USA, 2010.
- [9] S. Siebertritt, U. Rau (editors). Wide-gap chalcopyrites. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [10] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop. (2012) "Solar cell efficiency tables (Version 39)" *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 20:12-20.
- [11] C. Calderón, P. Bartolo-Pérez and G. Gordillo. (2004) "Development of CIS solar cells with evaporated In_xSe_y buffer layer" *Phys. Stat. Sol. C* 1: S92-S95.
- [12] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy and Charles E. Lyman. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3rd edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
- [13] Ken Durose, Sally E. Asher, Wolfram Jaegermann, Dean Levi, Brian E. McCandless, Wyatt Metzger, Helio Moutinho, P.D. Paulson, Craig L Perkins, James R. Sites, Glenn Teeter and Mathias Terheggen. (2004) "Physical characterization of thin-film solar cells" *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 12:177-217.

- [14] J.C. Vickerman, I.S. Gilmore (editors). Surface analysis. The principal techniques. John Wiley, United Kingdom, 2009.
- [15] J.C. Riviere, S. Myhra (editors). Handbook of surface and interface analysis. Methods for problems-solving. Second edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.
- [16] P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña, M.H. Farías. (1998) "El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X" *Rev. Mex. Fís.* 44:9-23.
- [17] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg G.E. Riach, and R.E. Weber. *Handbook of Auger electron spectroscopy*. Physical Electronics, Eden Prairie, 1978.
- [18] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Eds.). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, 1979.
- [19] P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña, M.H. Farías. (1999)
 "Auger relative sensitivity factors for CdTe oxide" Superficies y Vacío 8:59-63.
- [20] P. Bartolo-Pérez, R. Castro-Rodríguez, F. Caballero-Briones, W. Cauich, J.L. Peña, M.H. Farías. (2002) "X-ray photoelectron spectroscopy study of CdTe oxide films grown by rf sputtering with an Ar-NH₃ plasma" *Surf. Coat. Technol.* 155:16-20.
- [21] C.A. Anderson, M.F. Hasler. Proc 4th Intl. Conf Xray Optics and Microanalysis, Herman, Paris, p. 310, 1966.
- [22] David C. Joy. Monte Carlo modeling for electron microscopy and microanalysis. Oxford University Press, New Cork, 1995.
- [23] Dominique Droun, Alexandre Real Couture, Dany Joly, Xavier Tastet, Vincent Aimez, Raynald Gauvin. (2007) "CASINO V2.42 - A fast and easyto-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users". *Scanning* 29:92-101.

- [24] K. Kanaya, S. Okayama. (1972) "Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets" J. Phys. D: Appl. Phys. 5:43-58.
- [25] 40. O. Madelung. Semiconductors basic data. Springer, 1996.
- [26] D. Briggs, M.P. Seah. Practical surface analysis, Vol. 1, Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. John Wiley, 1994.
- [27] J.F Moulder, W. S. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, J. Chastain. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, 1992.