

基于皮秒激光诱导击穿光谱技术的镓酸锌薄膜的快速定量分析研究

董丽丽¹, 高 晴², 吴家森², 夏祥宇², 刘世明², 修俊山^{2*}

(1. 山东理工大学 化学化工学院, 山东 淄博 255000;
2. 山东理工大学 物理与光电工程学院, 山东 淄博 255000)

摘 要: 采用射频磁控溅射方法在不同的溅射功率下制备了掺杂 Ga 元素的 ZnO 透明导电薄膜材料 (ZnGa₂O₄, GZO), 在 GZO 薄膜的制备过程中, 溅射功率会对样品的组分配比产生影响, 从而导致 GZO 薄膜的性能产生差异。文中利用皮秒激光诱导击穿光谱技术 (PS-LIBS) 对 GZO 薄膜进行了微烧蚀分析, 对 GZO 薄膜的关键元素浓度比进行了快速定量分析研究。结果表明 GZO 薄膜的光学性能与元素谱线强度比之间存在一定的联系, 随着溅射功率的增加, Zn/Ga 的谱线强度比值与浓度比呈现出一致的变化, Ga 元素的含量与样品的禁带宽度变化一致。同时, 使用玻耳兹曼斜线法与斯塔克展宽法对等离子体温度与电子密度进行了计算。所有结果表明, PS-LIBS 技术可以实现 GZO 薄膜关键组分配比的快速分析, 为磁控溅射法制备 GZO 薄膜的工艺现场的快速性能分析、制备参数的实时优化提供了技术参考。

关键词: 射频磁控溅射法; 皮秒激光诱导击穿光谱技术; 等离子体温度; 电子密度; 定量分析
中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220470

0 引 言

随着对于纳米材料研究的不断深入, 纳米材料的重要性与先进性也日益凸显, 对于一些结构新颖, 性能独特的半导体纳米材料的研究正得到越来越广泛的关注。透明导电氧化物纳米薄膜由于具备良好的导电性、可见光范围内较高的透过率等特性, 在平面显示器、液晶显示屏幕、薄膜太阳能电池等诸多领域都有广泛的应用。目前, 较为常用的由锡掺杂氧化铟 (ITO) 薄膜^[1-3]、氟掺杂 SnO₂ 导电薄膜 (FTO)^[4-6]、铝掺杂 ZnO 薄膜 (AZO)^[7-9] 等。但是, 它们在大量使用的同时也伴随着一些缺点, 例如原料储存量少、不够环保、成本昂贵等等。因此, 寻求它们的替代产品, 一直是该领域的一个重要的研究方向。

镓酸锌 (ZnGa₂O₄, GZO) 薄膜是通过 ZnO 薄膜掺杂 Ga 元素得到的, 其性能接近传统的 ITO 薄膜^[10-11], 并且 Ga 元素可以提高其载流子浓度, 获得宽禁带的

新型透明导电薄膜材料。射频磁控溅射法作为一种工艺成熟的薄膜材料制备方法, 由于其方法稳定、成膜质量较高等优点, 已经被广泛地应用到科研以及工业领域^[12-13]。此次实验使用射频磁控溅射的方法在不同的溅射功率下沉积制备 GZO 薄膜样品, 在 GZO 薄膜材料的制备过程中, 溅射工艺参数的变化往往会使其组分配比产生差异, 导致样品的性能不同。因此需要对制备得到的 GZO 薄膜进行快速的组分配比分析, 从而对样品的性能进行分析, 优化溅射的工艺参数。

目前, 常用的一些分析测试手段有 X 射线荧光分析法^[14-15]、辉光放电发射光谱法^[16-17] 等, 虽然在材料的元素分析领域都有着较为广泛的应用, 但是这些方法的测试过程复杂繁琐, 测试时间比较长。对于 GZO 纳米薄膜的快速、实时、微损伤分析要求都或多或少的存在一定的差距。

收稿日期: 2022-11-10; 修订日期: 2022-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (11704228); 山东省自然科学基金 (ZR2022MA044, ZR2016AQ22)

作者简介: 董丽丽, 女, 实验师, 硕士, 主要从事薄膜材料制备及表征方面的研究。

通讯作者: 修俊山, 男, 副教授, 博士, 主要从事激光光谱探测及光电传感器方面的研究。

激光诱导击穿光谱 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 技术是一种非常具备潜力的实时、原位成分分析技术^[18]。该技术不需要对检测样品进行复杂的预处理过程,同时能够实现多种元素的分析。LIBS 技术具备的一系列优势让它在多个领域都有广泛的应用,其中机器学习结合 LIBS 技术是目前研究的热点^[19]。前期工作中,对于皮秒激光诱导击穿光谱 (Picosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopy, PS-LIBS) 技术在纳米薄膜材料领域的应用已经进行了大量的研究,使用 LIBS 技术对铜铟镓硒薄膜进行了微损伤快速定量分析^[20-21],对于 Al-In-Sn-O 薄膜也进行了关键元素含量的定量分析研究^[22],同时利用 PS-LIBS 技术实现了 ZCTO 薄膜的膜厚估测和定量分析^[23]。文中使用 PS-LIBS 技术对 GZO 薄膜进行快速定量分析,进一步完善该技术在纳米薄膜材料领域的应用。

1 实验分析

1.1 GZO 样品制备

此次实验使用的不同溅射功率的镓酸锌薄膜样品是通过射频磁控溅射的方法制备得到的,仪器选用的是 JGP500 C2 型高真空多层膜磁控溅射系统(中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司)。所用靶材为特制的氧化锌掺杂镓元素的陶瓷靶材,尺寸大小为

直径 75 mm×3 mm (厚度) 并绑定在直径 75 mm×1 mm (厚度) 的 Cu 板上。使用普通的载玻片作为基底,单片基底的规格为 10 mm×20 mm×1 mm,在正式溅射之前,依次使用丙酮、去离子水、无水乙醇对基底进行超声水洗,时间设置为 15 min。腔体在溅射前需使用分子泵将真空度抽到 3.0×10^{-4} Pa,调节射频电源的功率分别为 70、80、90、95 W,正常起辉之后调节反射功率至最小,同时为了清洗靶材,需要进行 15 min 预溅射去除靶材表面的杂质。其他的溅射参数为:使用流量显示仪控制工作气体氩气(纯度是 99.99%)的流量为 20 sccm,工作气压为 3.0 Pa,溅射时间设定为 20 min。

1.2 GZO 样品的光学性能分析

使用 X 射线能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS, TFIS Thermo Scientific Apreo S HiVac, FEI 公司) 对不同溅射功率下沉积制备的镓酸锌薄膜样品进行了分析,得到了镓酸锌薄膜的组成元素与其浓度含量,结果如表 1 所示,每个数据是取自四个不同样品位置的平均值。由表 1 可知,在不同溅射功率下,沉积得到的样品组分含量会产生相应的差异。由于 GZO 薄膜是在 ZnO 的基础上掺杂 Ga 元素得到的,Ga 元素的含量与 Zn 元素的含量对于 GZO 薄膜的光学性能是至关重要的,因此,根据得到的 EDS 数据,计算得到了 Zn/Ga 原子浓度比值,由表 1 可知,Zn/Ga 的原子浓度比值随着溅射功率的增大逐渐增大。

表 1 不同溅射功率下 GZO 薄膜的 EDS 数据

Tab.1 EDS data of GZO films at different sputtering powers

Sputtering parameters		Atomic concentration ratios		
Power/W	Zn	Ga	O	Zn/Ga
70	2.53	9.78	87.69	0.259
80	2.32	9.58	88.09	0.242
90	2.73	11.64	85.63	0.235
95	2.93	13.32	83.74	0.220

使用紫外可见分光光度计 (UV-3600 plus, 岛津公司) 在可见光范围内分析了不同溅射功率沉积的 GZO 薄膜,图 1 显示了 GZO 薄膜可见光范围内的透过率变化情况。由图 1 可知,随着溅射功率的增加,透过率曲线出现蓝移现象,这是由于随着溅射功率的增加,载流子浓度逐渐增加,导致等离子体共振频率

决定的波长向短波方向移动。

GZO 薄膜的禁带宽度可以采取外推法得到,通过绘制 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的曲线图,通过外推法得出每条曲线的切线^[24],切点即为对应条件下的 GZO 薄膜的禁带宽度 E_g , α 为光学吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为频率。图 2 显示的是不同溅射功率得到的 GZO 薄膜的

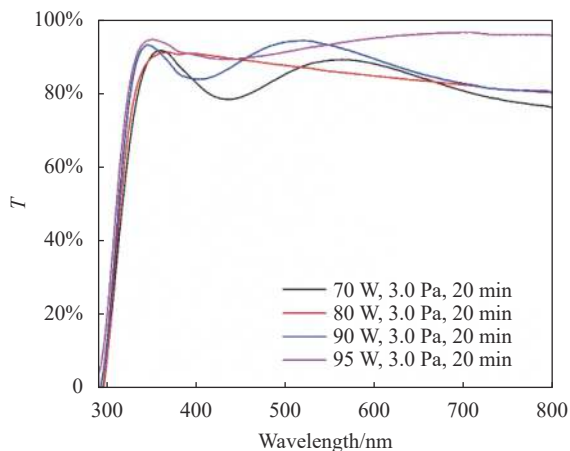


图 1 不同溅射功率下 GZO 薄膜的透过率曲线

Fig.1 Transmittance of GZO films at different sputtering powers

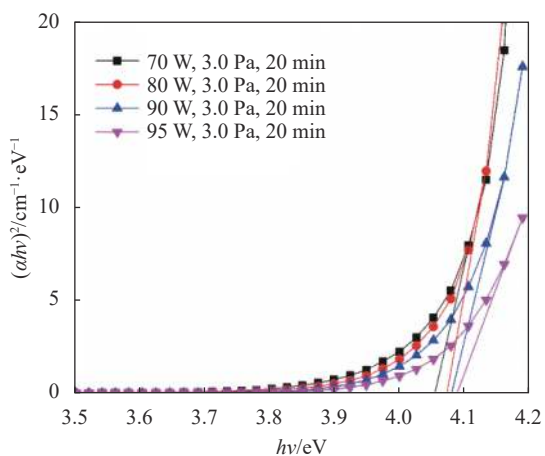


图 2 不同溅射功率下 GZO 薄膜的光学禁带宽度

Fig.2 Optical band gap widths of GZO films at different sputtering powers

禁带宽度的关系,由图 2 可知,溅射功率为 70、80、90、95 W 的条件下,相应的禁带宽度依次是 4.053、

4.071、4.080、4.088 eV,随着溅射功率的增加,禁带宽度逐渐增大,均大于未掺杂 Ga 元素的 ZnO 薄膜的禁带宽度 (3.30 eV)。因此,在 ZnO 薄膜的基础上通过掺杂 Ga 元素可以获得较大的禁带宽度。通过掺杂不同比例的 Ga 元素,提高了载流子浓度,费米能级进入导带,由于 Burstein-Moss 效应,使得禁带宽度增大^[25],与图 1 的透过率曲线蓝移一致。

1.3 PS-LIBS 实验装置

PS-LIBS 的实验装置如图 3 所示,选用微芯片皮秒半导体激光器 (MCD-1064-0.5-120, 北京杏林睿光科技有限公司) 作为激发光源,其波长为 1064 nm,脉宽为 350 ps,重复频率为 500 Hz,激光能量为 122 μJ。脉冲激光被透镜组合 L1($f=35$ mm) 和 L2($f=35$ mm) 进行扩束,然后被透镜 L3($f=35$ mm) 聚焦在 GZO 薄膜样品的表面,GZO 样品被固定在一个具备位移能力的平台上,使得单个激光能够被聚焦在样品表面的不同位置,位移平台的参数由相应的软件控制。产生的等离子体发射由透镜组合 L4($f=35$ mm) 和 L5($f=16$ mm) 收集并耦合到光纤中,通过紧凑型光纤光谱仪 (Ava-SpecMini2048 CL-SOT8, Avantes Technology) 对数据进行分析,光谱仪的探测波长范围为 240~420 nm,光谱分辨率为 0.01 nm。激光脉冲聚焦点设置在 GZO 薄膜样品表面以下 0.2 mm,获得烧蚀坑的直径被测量为 50 μm,同时利用前期 PS-LIBS 测量膜厚的方法估测 GZO 被测样品的薄膜厚度大约为 400 nm,单次激光脉冲烧蚀坑的中心深度大约为 100 nm,详细测量方法见参考文献 [24]。实验探测参数详见参考文献 [24] 中,光谱仪积分时间设定为 500 ms,水平位移平台的

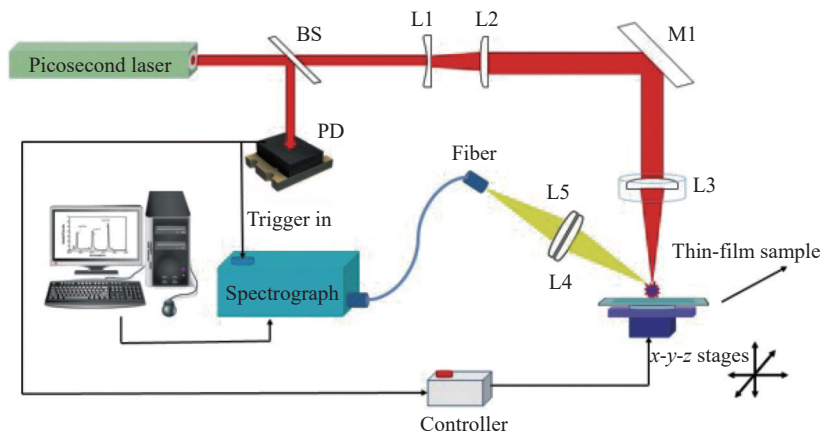


图 3 PS-LIBS 实验装置示意图

Fig.3 Schematic diagram of PS-LIBS experimental set up

速度和位移分别设置为 25 mm/s 和 12.5 mm, 位移平台和光谱仪的同步由图 3 中的光电二极管 (PD) 进行触发, 当激光脉冲重复频率为 500 Hz 时, 相当于互不重叠的 250 个脉冲烧蚀在薄膜样品表面 250 个位置, 长度为 12.5 mm。每个光谱图为 250 个脉冲的累加烧蚀获得。

2 结果与讨论

2.1 GZO 的 PS-LIBS 光谱分析

利用 PS-LIBS 技术对 GZO 样品进行检测分析, 得到了在 240~420 nm 范围内的光谱图, 如图 4 所示。根据 NIST 原子光谱数据库以及图 4 可知, Ga 元素的特征谱线有 287.42 nm、294.36 nm 和 403.29 nm, Zn 元素的特征谱线有 328.23 nm、330.26 nm 和 334.50 nm, 如表 2 所示, 3 条 Ga 元素谱线, 3 条 Zn 元素谱线。由图 4 可知, Ga 元素的谱线强度总体要大于 Zn 元素的谱线强度, 这与两种元素的浓度含量是一致的。为了对 GZO 样品进行 PS-LIBS 方法分析, 获得较好的分析结果, 需要分别为 Ga 元素与 Zn 元素选出分析谱

线, 首先考虑到 Ga I 403.29 nm 与 Zn I 334.50 nm 两条谱线的发射强度较其它几条特征谱线较高, 其次需要考虑到它们是否被干扰、有无自吸收等, 最终将 Ga I 403.29 nm 与 Zn I 334.50 nm 两条特征谱线作为 Ga 元素、Zn 元素的分析谱线。

表 2 目标元素的谱线

Tab.2 Spectral lines of target elements

Element	Number of lines	Wavelength at the peak positions/nm
Ga I	3	287.42, 294.36, 403.29
Zn I	3	328.23, 330.26, 334.50

2.2 皮秒激光诱导等离子体温度和电子密度

2.2.1 等离子体温度

为了更好地了解皮秒激光脉冲诱导等离子体的特征参数和激光与材料的相互作用, 为实验测量和元素定量分析提供保证, 文中对等离子体温度和电子密度两个重要的参数进行了分析。此次实验使用玻耳兹曼斜率法对等离子体温度进行了计算:

$$\ln \frac{\overline{I}_\lambda^{ki}}{g_k A_{ki}} = \frac{-E_k}{k_B T} + \ln \frac{F C_s}{U_s(T)} \quad (1)$$

式中: A_{ki} 、 E_k 、 g_k 分别表示跃迁几率、上能级能量与统计权重; k_B 、 T 分别为玻耳兹曼常数与等离子体温度; $U_s(T)$ 为等离子体温度下的配分函数; C_s 为对应元素的浓度含量; F 为实验参数。通过对公式 (1) 进行变形可得:

$$y_i = m x_i + q_s \quad (2)$$

由公式 (1) 可知等式左侧的对数项与 F 成正比, 由公式 (2) 可知, 等离子温度是与斜率相关的负倒数。根据表 2 中列出的镓元素谱线, 其对应的光谱参数如表 3 所示。同时, 图 5 显示了获得的玻耳兹曼图, 线性拟合方程也呈现在图中, 因此, 等离子体温度计算为 $T=5426.8$ K。

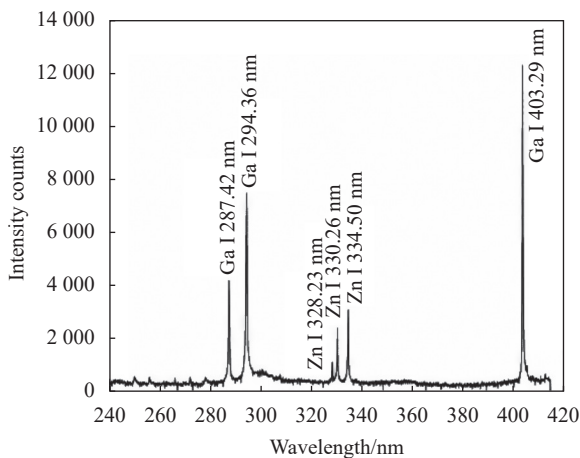


图 4 GZO 薄膜的 LIBS 光谱图

Fig.4 Typical LIBS spectra of GZO thin films

表 3 用于计算等离子体温度的 Ga 谱线数据

Tab.3 Spectral lines data of Ga using to calculate the plasma temperature

Elements	Spectral lines/nm	Atomic spectral lines data		
		A_{ki}/s^{-1}	E_k/eV	g_k
Ga I	287.42	1.17×10^8	4.3123	4
	294.36	4.02×10^8	4.3131	2
	403.29	4.85×10^7	3.0734	2

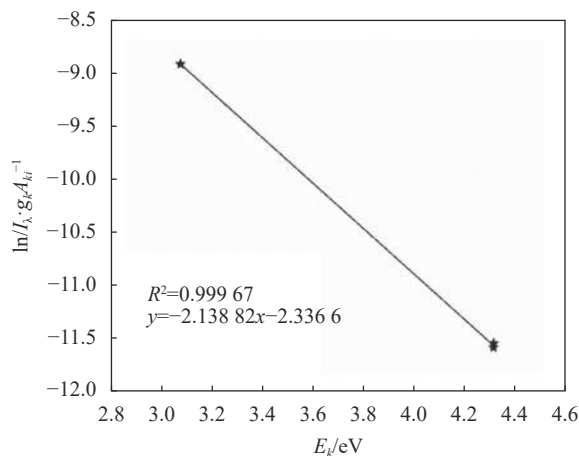


图 5 Ga 元素谱线的玻耳兹曼图

Fig.5 Boltzmann diagram obtained from Ga lines

2.2.2 电子密度

使用斯塔克展宽计算电子密度,具体的关系表达式为:

$$\lambda_{stark} = 2\omega \frac{Ne}{10^{16}} \quad (3)$$

式中: Ne 是电子密度; ω 是谱线的碰撞参数,可以通过查阅参考文献 [26] 得知; λ_{stark} 是谱线的斯塔克展宽,使用获得的谱线 Ga I 403.29 nm 对电子密度进行求解,并获得了该谱线的 Voigt 拟合图,如图 6 所示。根据公式 (3),最终计算得到的电子密度 $Ne=4.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

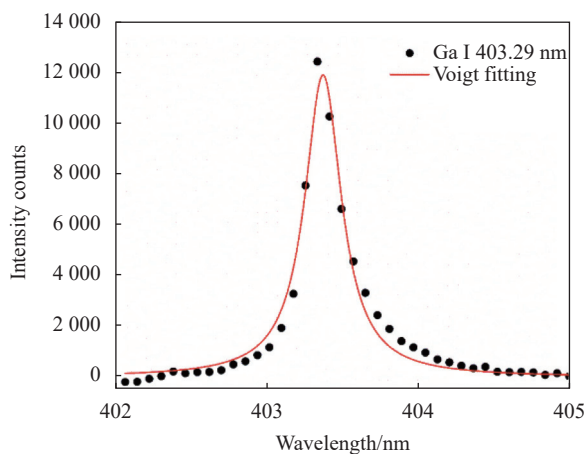


图 6 谱线 Ga I 403.29 nm 的 Voigt 拟合图

Fig.6 Voigt fitting of Ga lines I 403.29 nm

为了验证皮秒激光与 GZO 薄膜样品发生相互作用过程中产生的等离子体是处于局部热力学平衡的,电子密度必须足够高才能满足 McWhirter 准则。

$$Ne(\text{cm}^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3 \quad (4)$$

式中: T 为计算得到的等离子体温度; ΔE 为选用谱线的上下能级差(谱线 Ga I 403.29 nm 的 $\Delta E=3.07 \text{ eV}$),由公式 (4) 计算可知满足条件的电子密度最小值为 $Ne=3.41 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,根据上述结果可知,皮秒激光烧蚀 GZO 薄膜产生的等离子体满足局部热力学平衡条件。

2.3 GZO 薄膜的快速定量分析

2.3.1 PS-LIBS 对薄膜样品的表面均匀性检测

对于功能性纳米薄膜而言,薄膜样品表面元素分布的均匀性是至关重要的,因此,文中对射频磁控溅射法制备 GZO 薄膜的表面均匀性进行了评估。由于玻璃基底在较短的同一水平位置上的溅射沉积能力基本一致,因此对 GZO 样品自上而下进行了不同垂直位置的 PS-LIBS 方法扫描分析。实验中选用的玻璃基底的规格为 $15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$,设定 20 条自上而下由位移平台进行控制的不同行的垂直位置,同样是以 Ga I 403.29 nm 谱线强度为研究对象,同一水平位置的强度是通过薄膜样品水平 250 个脉冲激发辐射谱线强度的累加平均值,与探测的实验参数一致。如图 7 所示,计算的相对标准偏差为 0.67%,显示了较小的信号波动,一方面说明系统探测的稳定性较好,另一方面验证了制备的薄膜表面成分分布的均匀性较好。由图 7 也可知,不同位置的 Ga I 403.29 nm 谱线强度呈现出中心较高,两侧较低的趋势,总体变化较为平稳,这与射频磁控溅射法的特点是一致的,在玻璃基底的中心位置,由于其正对靶材,入射的靶

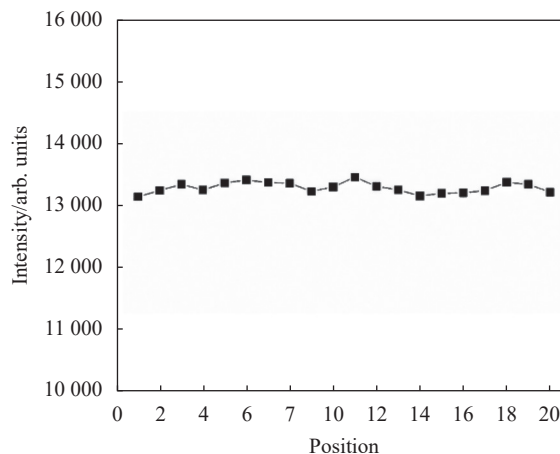


图 7 不同位置的谱线 Ga I 403.29 nm 的强度变化

Fig.7 Intensity variation of Ga lines I 403.29 nm at different positions

材原子较为密集,但总体的致密性较好,可以通过采用旋转基底的方法使得 GZO 样品表面的元素分布均匀性得到进一步的优化。

2.3.2 GZO 薄膜的 PS-LIBS 分析与 EDS 分析对比

由 GZO 薄膜的光学性能分析可知, GZO 薄膜的禁带宽度不仅受到沉积参数的影响,而且与 Ga 元素、Zn 元素的组分配比也是息息相关的。为了快速获得 GZO 薄膜两种组分配比的关系,使用 PS-LIBS 技术对不同功率沉积得到的 GZO 样品进行了快速分析,探讨目标元素分析谱线强度比与样品中两种元素的成分比例之间的关系。如图 8 所示,选用 Ga I 403.29 nm 谱线强度与 Zn I 334.50 nm 谱线强度计算得到了不同功率下沉积 GZO 薄膜的 Zn/Ga 组分配比的演化趋势,以及 EDS 获得的 Zn/Ga 的原子浓度比。由图 8 可知,随着溅射功率的增加,两种方法获得的 Zn/Ga 的比值的趋势是一致的,呈现出逐渐下降的趋势,随着溅射功率的增加, Ga 和 Zn 两种元素的含量都出现了变化,通过 PS-LIBS 获得的谱线强度比可以实现 Zn/Ga 组分配比的快速分析。

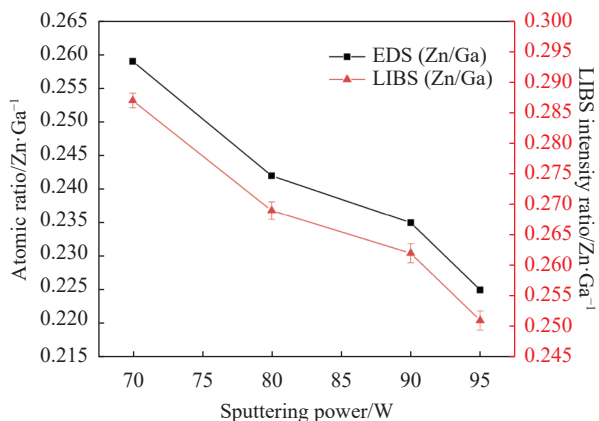


图 8 不同溅射功率下 GZO 薄膜的 Zn/Ga 谱线强度比与原子浓度比
Fig.8 Zn/Ga spectral line intensity ratio and atomic concentration ratio of GZO films at different sputtering powers

2.3.3 PS-LIBS 对 GZO 薄膜的定量分析

为了实现对 Zn/Ga 组分配比的快速检测,从而达到 GZO 薄膜光学性能快速分析与沉积参数的快速评估的目的,根据 EDS 数据分析的结果以及获得的 PS-LIBS 的光谱数据,以 EDS 数据的原子浓度比为横轴,以获得的分析谱线强度比为纵轴,绘制了关于 Zn/Ga 组分配比的定标曲线,如图 9 所示。图 9 中,每个点

为 7 次重复测量谱线强度比的平均值,误差棒为 7 次重复测量的标准偏差。由图 9 可知,线性拟合方程为:

$$y=1.05479x+0.0138$$

线性拟合系数 R^2 达到了 0.998,显示了较好的拟合效果。EDS 数据计算得到 Zn/Ga 组分配比的计算值与使用 PS-LIBS 方法获得的光谱强度比值之间的吻合度较高。根据图 9 的定标曲线,对 GZO 样品进行性能分析时,可以快速得到其关键元素的组分配比的相关信息,实现对 GZO 样品的快速检测。同时针对射频磁控溅射法在不同功率条件下沉积 GZO 样品时,可以依据该定标曲线对相应的沉积参数进行 PS-LIBS 方法的评估,以实现沉积条件的评估与沉积参数的优化。

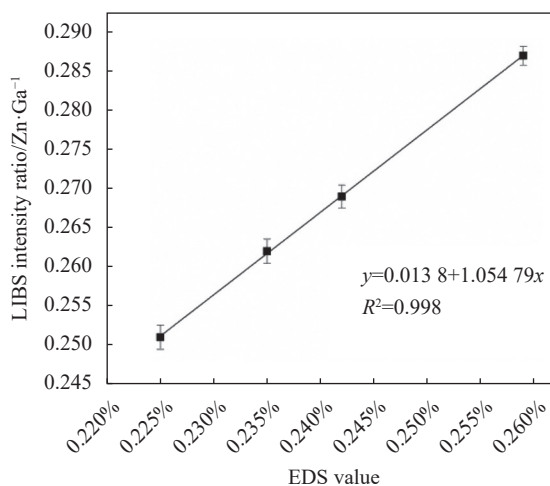


图 9 不同溅射功率下 GZO 薄膜的 Zn/Ga 的定标曲线
Fig.9 Zn/Ga calibration curves of GZO films at different sputtering powers

3 结论

利用 PS-LIBS 技术对射频磁控溅射法沉积得到的不同溅射功率下的镓酸锌薄膜进行了 Zn/Ga 组分配比的快速定量分析研究,定标曲线的线性拟合系数达到了 0.998,此外,计算得到的等离子体温度 ($T=5426.8\text{ K}$) 与电子密度 ($Ne=4.2\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$) 保证了定量分析的准确性。分析结果表明:不同溅射功率下的 PS-LIBS 光谱图的 Zn/Ga 强度比与样品的光学性能有着密切的联系,Zn/Ga 分析谱线强度比与原子含量比均随着溅射功率的增加而下降,禁带宽度随着镓元素含量的增加而增大,在 95 W 时达到最大值。实验结

果验证了目标元素的谱线强度变化可以反映样品中元素的含量变化,表明 PS-LIBS 方法凭借其快速、实时、原位、微损伤分析等优势,对于镓酸锌薄膜的快速性能分析以及射频磁控溅射法的参数优化具有积极的意义。

参考文献:

- [1] Guo H, Zhang K, Jia X, et al. Effect of ITO film deposition conditions on ITO and CdS films of semiconductor solar cells [J]. *Optik*, 2017(7), 140: 322-330.
- [2] Ferhati H, Djeflal F, Benhaya A. Optimized high-performance ITO/Ag/ITO multilayer transparent electrode deposited by RF magnetron sputtering [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2019, 129(5): 176-184.
- [3] Rezaie M N, Manavizadeh N, Abadi E M N, et al. Comparison study of transparent RF-sputtered ITO/AZO and ITO/ZnO bilayers for near UV-OLED applications [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392(1): 549-556.
- [4] Yu S, Li L, Lyu X, et al. Preparation and investigation of nano-thick FTO/Ag/FTO multilayer transparent electrodes with high figure of merit [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-8.
- [5] Zhu B L, Liu F, Li K, et al. Sputtering deposition of transparent conductive F-doped SnO₂ (FTO) thin films in hydrogen-containing atmosphere [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(13): 10288-10298.
- [6] Olson D H, Rost C M, Gaskins J T, et al. Size effects on the cross-plane thermal conductivity of transparent conducting indium tin oxide and fluorine tin oxide thin films [J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 2018, 9(1): 51-57.
- [7] Yu J, Gao Y, Wang L, et al. Anti-reductive properties of AZO/FTO bilayered transparent conducting films [J]. *Surface Engineering*, 2020, 36(1): 1-5.
- [8] Zhao B, Tang L, Wang B, et al. Optical and electrical characterization of gradient AZO thin film by magnetron sputtering [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(10): 10320-10324.
- [9] Tseng S F. Investigation of post-annealing aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films by a graphene-based heater [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 448: 163-167.
- [10] Sürücü Ö B. Characterization of GZO thin films fabricated by RF magnetron sputtering method and electrical properties of In/GZO/Si/Al diode [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(21): 19270-19278.
- [11] Tsay C Y, Hsu W T. Comparative studies on ultraviolet-light-derived photoresponse properties of ZnO, AZO, and GZO transparent semiconductor thin films [J]. *Materials*, 2017, 10(12): 1379.
- [12] Gudmundsson J T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2020, 29(11): 113001.
- [13] Chang C H, Yang C B, Sung C C, et al. Structure and tribological behavior of (AlCrNbSiTiV) N film deposited using direct current magnetron sputtering and high power impulse magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2018, 668: 63-68.
- [14] Billiet J, Dams R, Hoste J. Multielement thin film standards for XRF analysis [J]. *X-Ray Spectrometry*, 1980, 9(4): 206-211.
- [15] Li F, Ge L, Tang Z, et al. Recent developments on XRF spectra evaluation [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2020, 55(4): 263-287.
- [16] Habazaki H, Matsuo T, Konno H, et al. Analysis of anodic films on Nb and NbN_x by glow discharge optical emission spectroscopy [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2003, 35(7): 618-622.
- [17] Heikkilä I, Eggertson C, Randelius M, et al. First experiences on characterization of surface oxide films in powder particles by Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES) [J]. *Metal Powder Report*, 2016, 71(4): 261-264.
- [18] Jolivet L, Leprince M, Moncayo S, et al. Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 151: 41-53.
- [19] Yang Y, Zhang L, Hao X, et al. Classification of iron ore based on machine learning and laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(5): 20210219. (in Chinese)
- [20] Liu S, Gao Q, Dong L, et al. Picosecond laser ablation and depth profile of Cu (In, Ga) Se₂ thin film layer [J]. *Optics Communications*, 2020, 462(5): 125369.
- [21] Xiu J, Liu S, Fu S, et al. Rapid qualitative and quantitative analysis of elemental composition of Cu (In, Ga) Se₂ thin films using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(4): 1040-1047.
- [22] Liu S, Gao Q, Xiu J, et al. Rapid micro-analysis of Al-In-Sn-O thin film using laser induced breakdown spectroscopy with picosecond laser pulses [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 160(10): 105684.
- [23] Gao Q, Liu S, Wu J, et al. Rapid quantitative analysis and optical properties of ZCTO thin films based on picosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Physics B: Lasers*

- and Optics*, 2021, 127(12): 161-168.
- [24] Haacke G. New figure of merit for transparent conductors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(9): 4086-4089.
- [25] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 225(2-4): 110-113.
- [26] Griem H R. Plasma Spectroscopy[M]. New York: McGraw-Hill, 1964.

Rapid quantitative analysis of ZnGa₂O₄(GZO) thin films using picosecond laser induced breakdown spectroscopy

Dong Lili¹, Gao Qing², Wu Jiasen², Xia Xiangyu², Liu Shiming², Xiu Junshan^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

2. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract:

Objective In recent years, with the rapid development of the research on nanomaterials, transparent conductive oxide nanofilms have been widely used in many fields such as flat display, liquid crystal display screen and thin film solar cell due to their good conductivity and high transmittance in visible light range. ZnGa₂O₄ (GZO) nanofilms are prepared by doping gallium elements in zinc oxide thin films, and its performance is close to that of traditional tin doped indium oxide (ITO) thin films. Radio frequency (RF) magnetron sputtering, as a mature preparation method for thin film materials, has been widely used in scientific research and industrial fields due to its advantages of stability and high film forming quality. However, in the preparation process of GZO thin film materials, changes in magnetron sputtering parameters often lead to differences in the composition ratio, resulting in different performance of the samples. Therefore, it is necessary to quickly analyze the composition ratio of the prepared GZO films, so as to analyze the performance of the sample and optimize the process parameters of magnetron sputtering. For this purpose, an available and effective analytical method was used to achieve the detection of the composition ratio of the prepared GZO films by radio frequency magnetron sputtering at different sputtering powers.

Methods During the deposition process of the GZO thin film, the sputtering powers affected the composition ratio of the samples, resulting in a difference in the performance of the GZO thin film, such as the transmittance (Fig.1) and optical band gap widths (Fig.2) of GZO films. In this work, the GZO thin films were analyzed by picosecond laser induced breakdown spectroscopy (PS-LIBS), and the critical element concentration ratios of GZO films were quantitatively analyzed.

Results and Discussions PS-LIBS experimental setup (Fig.3) and the corresponding LIBS spectroscopy of GZO thin film (Fig.4) were shown. Moreover, the plasma temperature and electron density produced by picosecond laser ablation of GZO film were calculated as 5 426.8 K and 4.2×1 016 cm⁻³, which satisfied the local thermodynamic equilibrium condition (Equ.4) so as to achieve the quantitative analysis. The results obtained by PS-LIBS showed that there is a certain relationship between the optical properties of the GZO thin films and the intensity ratios of the element spectral lines. With the increase of the sputtering power, the Zn/Ga spectral line intensity ratios and the concentration ratios show a consistent change (Fig.8). Taking the Zn/Ga ratio of the key component of the GZO thin films as the main analysis target, rapid quantitative analysis was carried out on the change of the ratios under different sputtering parameters. The calibration curves of GZO thin films were established with the Zn/Ga spectral line intensity ratios and its energy dispersive spectrometer (EDS) values (Fig.9), and the corresponding linear fitting coefficient was greater than 0.99 which showed good fitting results.

Conclusions In this study, PS-LIBS technology was used to analyze the Zn/Ga component ratios of GZO thin films deposited by RF magnetron sputtering under different sputtering powers. The linear fitting coefficient of calibration curve was up to be 0.998. The calculated plasma temperature ($T=5\ 426.8\ \text{K}$) and electron density ($N_e=4.2\times 1\ 016\ \text{cm}^{-3}$) ensured the accuracy of quantitative analysis. The Zn/Ga intensity ratios detected by PS-LIBS under different sputtering powers were closely related to the optical properties of the GZO samples. Both the Zn/Ga intensity ratios and atomic content ratios decreased with the increase of sputtering power. Moreover, the corresponding optical band gap widths increased with the increase of gallium content in the GZO thin films, reaching the maximum value at the sputtering power of 95 W. It indicates that the PS-LIBS method has positive significance for the fast performance analysis of GZO thin films with its advantages of fast, real-time, in situ and micro-damage analysis, and it can also achieve real-time optimization of preparation parameters for GZO films deposited by radio frequency magnetron sputtering.

Key words: radio frequency magnetron sputtering; picosecond laser induced breakdown spectroscopy; plasma temperature; electron density; quantitative analysis

Funding projects: National Science Founding of China (1704228); Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2022MA044, ZR2016AQ22)