

УДК 543.4,546.3

## СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ZnO, ДОПИРОВАННЫХ Ga, In, И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ СОСТАВА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ<sup>1</sup>

© Д. Г. Филатова<sup>2</sup>, Н. А. Воробьева<sup>2</sup>, М. Н. Румянцева<sup>2</sup>, В. Б. Барановская<sup>3</sup>,  
А. Е. Баранчиков<sup>3</sup>, В. К. Иванов<sup>3</sup>, А. М. Гаськов<sup>2</sup>

*Статья поступила 8 июля 2016 г.*

Предложен подход для исследования состава синтезированных тонких пленок на основе цинка, допированных In и Ga, с применением методов локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Установлена зависимость содержания и распределения добавок в образце от условий синтеза на вращающихся подложках. Результаты определения доминирующих примесей методом ИСП-МС в растворах пленок использованы для аттестации результатов, полученных методом ЛРСА без пробоподготовки. Показано, что определение допирующих примесей с содержанием менее 1 % ат. возможно только методом ИСП-МС.

**Ключевые слова:** новые материалы; тонкие пленки; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; рентгеновская спектроскопия; цинк; галлий; индий.

Оксид цинка является перспективным функциональным полупроводником с уникальными оптическими и электрическими свойствами. Материалы на основе ZnO относятся к группе прозрачных проводящих оксидов и в форме пленок используются в качестве прозрачных электродов [1, 2]. Однако недопированный ZnO является высокорезистивным материалом, поэтому необходимы поиск и исследование легирующих добавок для увеличения его проводимости. Нами предложен способ синтеза тонких пленок на основе оксида цинка с добавками галлия и индия методом напыления на вращающуюся подложку (spin coating), исследованы оптические и электрические свойства полученных пленок ZnO (Ga), ZnO (In) и ZnO (Ga, In) [3]. Отмечено, что при использовании данного метода синтеза свойства синтезированного материала в отдельных частях пленок различаются. Поэтому необходимо изучение распределения допирующих элементов от центра к краям пленок. Ранее нами предложен подход к определению индия и галлия в порошках на основе ZnO методом ИСП-МС в растворах, полученных в результате разложения пробы, и методом РФА ПВО в твердой фазе без разложения пробы [4]. При этом результаты, полученные методом ИСП-МС, использованы для аттестации результатов определения допирующих примесей в образцах без пробоподготовки. Толщина стеклянного носителя для пленок составляет

несколько миллиметров, поэтому анализ методом РФА ПВО в данном случае затруднен. Нами предложено определять катионный состав пленок двумя методами — ИСП-МС и ЛРСА. Последний имеет преимущество неразрушающего анализа, не требующего дополнительной пробоподготовки. Метод ИСП-МС был использован для подтверждения правильности полученных результатов в условиях отсутствия стандартных образцов состава пленок.

*Синтез.* Тонкие пленки на основе оксида цинка получали из раствора методом напыления на вращающуюся подложку. В качестве источников цинка, галлия и индия использовали соответствующие нитраты  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ ,  $In(NO_3)_3 \cdot 4,5H_2O$ , которые растворяли в 2-метоксиэтанолу (2-МЕ) при перемешивании магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение 2 ч. Полученные растворы фильтровали через бумажный фильтр и смешивали таким образом, чтобы концентрация допирующей добавки составляла 0–5 % ат. Для получения пленок ZnO (Ga, In) отношение галлия к цинку  $[Ga]/([Ga] + [Zn])$  в растворе составляло 0,74 % ат., содержание индия варьировали в интервале 0–4,7 % ат. Общая концентрация катионов ( $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$ ) в растворе составляла 0,4 моль/л.

В качестве подложек использовали предметные стекла для микроскопа толщиной 1,0–1,2 мм, предварительно разрезанные на квадраты со стороной 2,5 см. Перед нанесением раствора стекла очищали в течение 10–15 мин в ультразвуковой ванне в ацетоне и затем в деионизованной воде, после чего сушили на воздухе при 200 °С в течение 10 мин.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ по проектам № 14-03-00688 и № 15-03-03015.

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: gak1\_analyt@gmail.com

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

После нанесения каждого слоя подложку с пленкой сушили при 200 °С в течение 5 мин. Процесс нанесения слоя и сушки повторяли 10 раз для получения пленок толщиной 400 – 500 нм. После нанесения всех слоев пленки сушили при 200 °С, затем нагревали со скоростью 1,3 °С/мин до 500 °С и выдерживали на воздухе при этой температуре в течение 6 ч.

**Приборы и материалы.** Состав образцов методом ЛРСА определяли с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX.

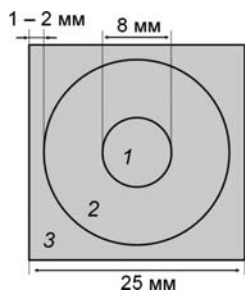
Анализ катионного состава пленок проводили от центра к краю (углу) с шагом 1 или 2 мм для прямоугольных областей размером 1 × 3 мм. Помимо содержания галлия и индия, в пленках для всех точек было определено соотношение суммарного содержания катионов в пленке к содержанию кремния ( $[Zn] + [M]/[Si]$ ), пропорциональное толщине пленки. Кремний входит в материал подложки (стекло), и уменьшение интенсивности его линии свидетельствует о росте толщины пленки [5].

Тонкие пленки — нанокристаллический слой ZnO (толщиной ~300 нм), нанесенный на стеклянный носитель, с содержанием допирующих примесей от 0,5 до 10 %. Исследовали разные участки пленки на подложке, для обоих методов анализа площадь проанализированного участка пленки для единичного измерения составляла 2 – 3 мм<sup>2</sup>.

Пленки анализировали методом ИСП-МС с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500С (Япония), характеристики которого приведены ниже:

Плазма:	
мощность генератора, Вт . . . . .	1400
скорость потока плазмообразующего газа, л/мин. . . . .	15
скорость подачи пробы, л/мин. . . . .	1
Масс-спектрометр:	
разрешение, масс . . . . .	0,7
вакуум без плазмы, Торр . . . . .	$4 \cdot 10^{-5}$
вакуум с плазмой, Торр . . . . .	$4 \cdot 10^{-4}$
Параметры измерения:	
время измерения, с . . . . .	0,3
количество точек на пик . . . . .	3

Для измерения использовали следующие изотопы: <sup>66</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn, <sup>68</sup>Zn, <sup>69</sup>Ga, <sup>71</sup>Ga, <sup>115</sup>In.



**Рис. 1.** Схематическое изображение расположения различных участков пленки: 1 — центральный; 2 — средний; 3 — крайний

В работе использовали дозаторы объемом 50 мкл (Eppendorf, Германия), 100 мкл (Ленпипет Колор, Россия), 100 – 1000 мкл, 1 – 5 мл, 1 – 5 мкл (LabMate, Польша), одноразовые наконечники (VWR, США) и полипропиленовые пробирки объемом 2, 10 и 50 мл (Greiner Bio-One GmbH, Германия).

Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали концентрированную азотную кислоту (65 %) марки «р. а.» (Merck, Германия) и деионированную воду Millipore Simplicity (Millipore, Франция, 18,2 МОм · см).

Градуировочные растворы, содержащие 1, 10 и 100 мкг/л определяемых элементов, готовили последовательным разбавлением 1 %-ной HNO<sub>3</sub> стандартного многоэлементного раствора ICP-MS-68 (High-Purity Standards, США) с содержанием определяемых элементов 10 мг/л. Для определения Ga и In в тонких пленках на стеклянном носителе без учета их распределения по объему материала методом ИСП-МС было предложено смывать пленки азотной кислотой. Для этого часть стекла с нанесенной проводящей пленкой помещали в пробирку, добавляли 400 мкл азотной кислоты и 600 мкл деионированной воды. В качестве контрольной пробы были взяты образцы стекла — носителя без пленки. Анализировали пленки, допированные Ga, In и Ga + In.

Для оценки равномерности распределения галлия в тонких пленках отбирали пробы в различных частях (край, середина, центр). Затем пробы помещали в пробирку и добавляли 200 мкл HNO<sub>3</sub>, доводили объем раствора до 1 мл деионированной водой.

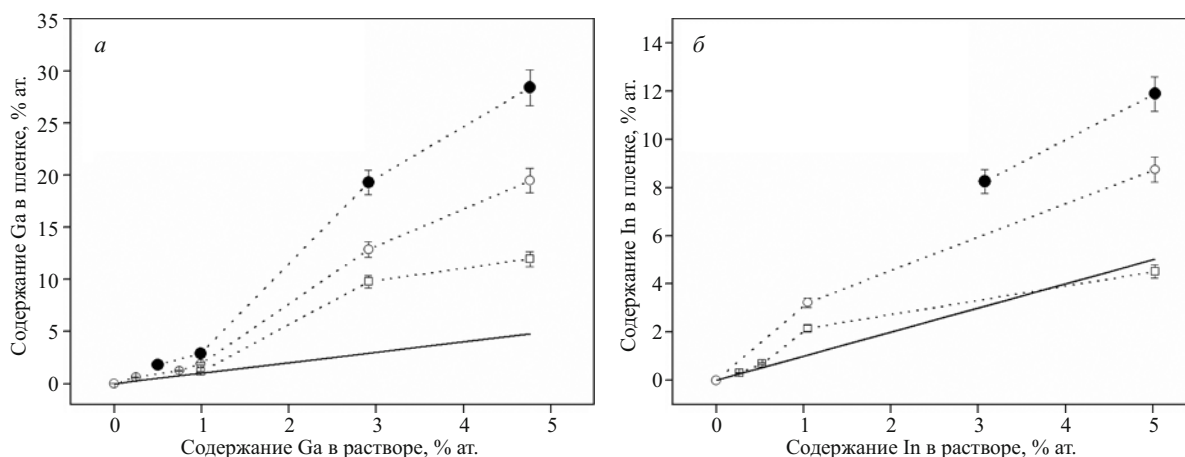
**Анализ пленок методом ИСП-МС.** Результаты определения галлия и индия в растворах пленок методом ИСП-МС представлены в табл. 1 – 3.

Как видно из полученных данных, определение отношения содержания In и Ga к суммарному содержанию катионов (In + Zn + Ga) в тонких пленках на основе оксида цинка возможно со стандартным отклонением  $S_r(Ga) = 0,06$ ;  $S_r(In) = 0,07$ .

Для оценки равномерности распределения галлия и индия в тонких пленках ZnO в условиях синтеза на вращающихся подложках отбирали пробы в различных частях пленки (рис. 1): край, середина, центр. Зависимости содержания Ga в ZnO (Ga) и In в ZnO (In) для разных участков пленки от состава исходного раствора представлены на рис. 2. Приведенные в табл. 1 – 3 содержания галлия и индия соответствуют «среднему» участку пленок между центром и кра-

**Таблица 1.** Результаты определения Ga в пленках ZnO ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Заложено Ga/(Zn + Ga), % ат.	Найдено Ga/(Zn + Ga), % масс.	Рассчитано Ga/(Zn + Ga), % ат.
0,25	$0,27 \pm 0,03$	0,26
0,5	$0,64 \pm 0,07$	0,62
1,0	$1,2 \pm 0,1$	1,10
3,0	$12,8 \pm 0,9$	12,0
5,0	$18,0 \pm 2,0$	19,0



**Рис. 2.** Зависимости содержания Ga (а) и In (б) для центрального (●), среднего (○) и крайнего (□) участков пленки ZnO (Ga) от состава исходного раствора (сплошная линия соответствует точному совпадению катионного состава пленки с составом исходного раствора)

ем, где образовывалась более равномерная по толщине и свойствам пленка (см. рис. 1). В результате проведенного исследования выявлены условия синтеза, при которых получают однородные по составу пленки: образец стекла с нанесенной пленкой в три слоя, содержащий 1 % Ga, приготовленный при температуре отжига 500 °С. В однородных пленках проведено определение галлия и рассчитаны метрологические характеристики:  $PO(Ga) = 0,06$  мкг/л;  $PO(Zn) = 2,87$  мкг/л.

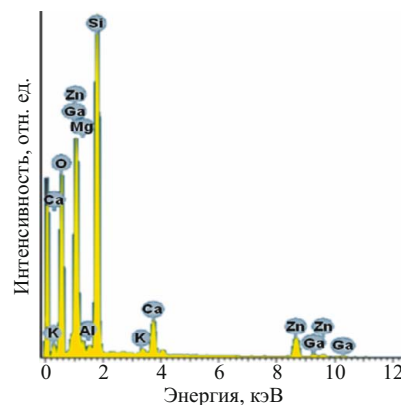
Установлено, что катионный состав пленок, синтезированных с добавлением Ga и In, отличается от состава исходных растворов, с увеличением содержания допирующих примесей это отклонение увеличивается (см. табл. 1 – 3). Обнаружено также, что состав разных участков пленки различен: для центра пленки содержание допирующих примесей выше (см. рис. 2).

Нами установлено, что для системы ZnO (Ga, In) наблюдается меньшее отклонение состава от заданного при синтезе (см. табл. 3).

*Анализ пленок методом ЛРСА.* Пример спектра ЛРСА для участка пленки ZnGa<sub>3</sub> на расстоянии 8 мм от центра представлен на рис. 3. В спектрах ЛРСА присутствуют линии элементов, входящих как в состав подложки (O, Mg, Al, Si, K, Ca), так и пленки (O, Zn, Ga).

На рис. 4 представлены результаты исследования состава пленки ZnGa<sub>3</sub> при переходе от центра к углу подложки.

От центра к краю увеличивается соотношение  $([Zn] + [Ga])/[Si]$ , что свидетельствует об увеличении толщины пленки. Содержание галлия, напротив,



**Рис. 3.** Спектр ЛРСА для участка пленки ZnGa<sub>3</sub> на расстоянии 8 мм от центра

уменьшается от 20 – 22 % ат. для центра до 4 – 5 % ат. для края пленки. Полученные данные согласуются с результатами, полученными методом ИСП-МС в растворах: от 18 % ат. для центра до 7 % ат. для края пленки (см. рис. 2).

Для пленок ZnIn<sub>3</sub> и ZnGaIn<sub>3</sub> обнаружены аналогичные тенденции в изменении содержания допирующей примеси.

**Таблица 2.** Результаты определения In в пленках ZnO ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Заложено In/(Zn + In), % ат.	Найдено In/(Zn + In), % масс.	Рассчитано In/(Zn + In), % ат.
0,25	0,50 ± 0,06	0,26
0,5	2,10 ± 0,08	1,15
1,0	6,0 ± 0,4	3,2
5,0	14,2 ± 0,9	8,4

**Таблица 3.** Результаты определения In и Ga в пленках ZnO ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Заложено Ga/(Zn + In + Ga), In/(Zn + In + Ga), % ат.	Найдено In/(Zn + In + Ga), % масс.		Рассчитано Ga/(Zn + In + Ga), % ат.	
	Найдено In/(Zn + In + Ga), % масс.	Рассчитано In/(Zn + In + Ga), % ат.	Найдено Ga/(Zn + In + Ga), % масс.	Рассчитано Ga/(Zn + In + Ga), % ат.
GaIn <sub>0,5</sub>	1,20 ± 0,06	0,70	1,40 ± 0,07	1,30
GaIn <sub>1</sub>	2,0 ± 0,2	1,2	1,42 ± 0,07	1,30
GaIn <sub>3</sub>	6,0 ± 0,4	3,30	1,40 ± 0,07	1,30

щей добавки и толщины пленки при переходе от центра к краю подложки (рис. 5), данные для пленок ZnIn<sub>3</sub> согласуются с данными ИСП-МС (см. рис. 3). Отличие состава и толщины в разных участках пленки больше для ZnGa<sub>3</sub>, чем для ZnGaIn<sub>3</sub>, что ранее также установлено методом ИСП-МС (см. табл. 3).

Для пленки ZnGaIn<sub>3</sub> установлено, что во всех областях присутствуют цинк и индий, галлий был обнаружен только для некоторых участков пленки на уровне 1,0–1,6 % ат. (рис. 6). Можно предположить, что это обусловлено низкой чувствительностью метода ЛРСА.

Одним из объяснений отклонения катионного состава пленок от заданного при синтезе может быть

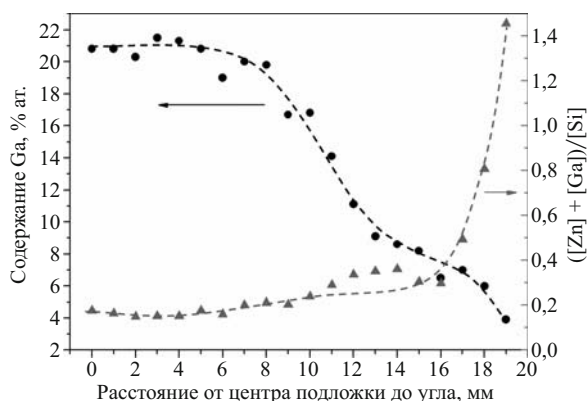


Рис. 4. Результаты исследования состава пленки ZnGa<sub>3</sub> при переходе от центра к углу подложки

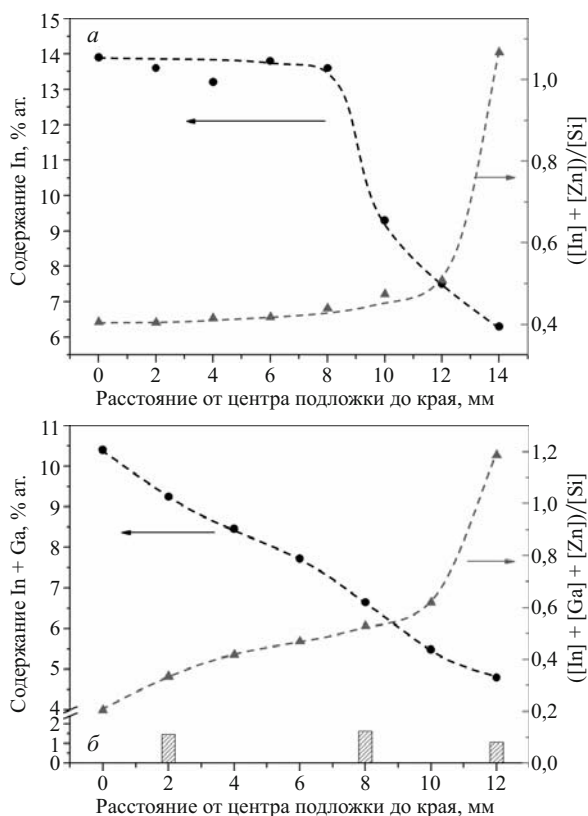


Рис. 5. Результаты исследования состава пленок ZnIn<sub>3</sub> (а) и ZnGaIn<sub>3</sub> (б) при переходе от центра к краю подложки

завышение концентрации допирующей добавки вследствие частичного испарения оксидов с поверхности материала при отжиге. В работе [6] приведены значения парциальных давлений основных компонентов пара (Zn, In<sub>2</sub>O, Ga<sub>2</sub>O), образующих газовую фазу при испарении оксидов цинка, индия и галлия. При 1265–1266 °С (минимальная температура, для которой представлены данные по испарению Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) соотношение парциальных давлений Zn:In<sub>2</sub>O:Ga<sub>2</sub>O составляет примерно 2300:67:1. Таким образом, наиболее летучим компонентом пленок является оксид цинка, наименее летучим — оксид галлия, что может приводить к большему завышению содержания галлия по сравнению с индием в пленках после отжига. Толщина пленок невелика и лежит в интервале 250–370 нм для 10 нанесенных слоев, следовательно, испарение оксидов с поверхности играет существенную роль. Предположение об испарении оксида цинка было высказано авторами работы [7] для объяснения изменения содержания индия в порошках ZnO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при отжиге при 600–1000 °С.

Другой фактор, который может влиять на изменение состава, — частичное растворение и удаление с поверхности ZnO, образованного при сушке предыдущих слоев, при нанесении последующих слоев пленки. Сопоставление констант гидролиза для Zn<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup> и In<sup>3+</sup> (рК = 9,0, 2,6 и 4,0 соответственно [8]) показывает, что для растворов, содержащих данные катионы в одинаковых концентрациях, водородный показатель рН уменьшается в ряду Zn<sup>2+</sup> ≫ In<sup>3+</sup> > Ga<sup>3+</sup>. Увеличение кислотности раствора может приводить к частичному растворению поверхностных слоев ZnO и удалению катионов цинка (например, в форме гидратированного иона Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) с подложки в процессе вращения.

Как видно из полученных данных, результаты определения Ga и In методами ИСП-МС и ЛРСА сходятся. При этом с помощью метода ЛРСА можно подтвердить локальную однородность/неоднородность синтезированных пленок, получение информации о количественном составе по всему объему образца

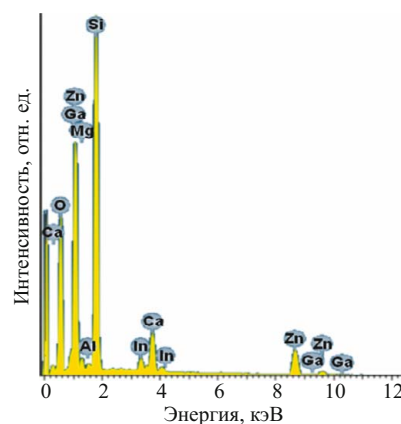


Рис. 6. Спектр ЛРСА для участка пленки ZnGaIn<sub>3</sub> на расстоянии 2 мм от центра

ограничено размером пучка. Метод ИСП-МС удобен для определения допирующих добавок в однородных участках материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Ellmer K.** Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives / Handbook of transparent conductors (Eds. D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine) — New York: Springer, 2010. P. 193 – 263.
2. **Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., et al.** A comprehensive review of ZnO materials and devices / *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98 P. 103.
3. **Vorobyeva N. A., Rumyantseva M. N., Vasiliev R. B., et al.** Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films / *Vacuum*. 2015. Vol. 114. P. 198 – 204.
4. **Filatova D. G., Alov N. V., Vorobyeva N. A., et al.** Quantification of modifiers in advanced materials based on zinc oxide by total reflection X-ray fluorescence and inductively coupled plasma mass spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016. Vol. 118. P. 62 – 65.
5. **Бриггс Д., Сих М. П.** Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. — М.: Мир, 1987. — 600 с.
6. **Казенас Е. К., Цветков Ю. В.** Испарение оксидов. — М.: Наука, 1997. — 543 с.
7. **Wang Z., Huang B., Dai Y., et al.** Photocatalytic ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heteronanostructures Synthesized by a Coprecipitation Method / *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 4612 – 4617.
8. **Wulfsberg G.** Principles of Descriptive Inorganic Chemistry. — Sausalito: University Science Books, 1991. — 461 p.

## REFERENCES

1. **Ellmer K.** Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives / Handbook of transparent conductors (Eds. D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine) — New York: Springer, 2010. P. 193 – 263.
2. **Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., et al.** A comprehensive review of ZnO materials and devices / *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98 P. 103.
3. **Vorobyeva N. A., Rumyantseva M. N., Vasiliev R. B., et al.** Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films / *Vacuum*. 2015. Vol. 114. P. 198 – 204.
4. **Filatova D. G., Alov N. V., Vorobyeva N. A., et al.** Quantification of modifiers in advanced materials based on zinc oxide by total reflection X-ray fluorescence and inductively coupled plasma mass spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016. Vol. 118. P. 62 – 65.
5. **Briggs D., Seah M. P.** Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. — Wiley: Chichester, 1983.
6. **Kazenas E. K., Tsvetkov U. V.** Испарение оксидов [Oxide evaporation]. — Moscow: Nauka, 1997. — 543 p. [in Russian].
7. **Wang Z., Huang B., Dai Y., et al.** Photocatalytic ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heteronanostructures Synthesized by a Coprecipitation Method / *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 4612 – 4617.
8. **Wulfsberg G.** Principles of Descriptive Inorganic Chemistry. — Sausalito: University Science Books, 1991. — 461 p.