

Wpływ trybu zasilania magnetronu na właściwości warstw SnSe

Streszczenie. Selenek cyny w jest intensywnie badanym pod kątem zastosowań w urządzeniach termoelektrycznych, fotowoltaicznych i optoelektrycznych. Jako materiał półprzewodnikowy charakteryzuje się niskim przewodnictwem cieplnym, co znacząco utrudnia proces jego rozpylania magnetronowego. Celem pracy było zbadanie wpływu trybu zasilania magnetronu (DC lub AC) na właściwości termoelektryczne otrzymywanych warstw. Parametry pracy magnetronu (napięcie katoda-anoda i prąd katody) monitorowano za pomocą oscyloskopu, dla impulsów o częstotliwości od 0,2-1kHz. Mikrostrukturę i skład warstw badano posługując się skaningową mikroskopią elektronową i mikroanalizą rentgenowska (SEM i EDS).

Abstract. Tin selenide is intensively studied for applications in thermoelectric, photovoltaic and optoelectronic devices. As a semiconductor, it is characterized by low thermal conductivity, which makes the process of magnetron sputtering rather difficult. The aim of this work was to investigate the influence of different modes of magnetron power supply (DC or AC) on thermoelectric properties of the obtained films. The operating parameters (cathode-anode voltage and cathode current) were monitored by an oscilloscope for pulse frequencies 0.2-1kHz. Microstructure and composition of SnSe layers were analyzed by SEM and EDS. (**Influence of the magnetron power mode on the properties of SnSe layers**)

Słowa kluczowe: warstwy SnSe, rozpylanie magnetronowe, materiały termoelektryczne

Keywords: SnSe layers, magnetron sputtering, thermoelectric materials

Wstęp

Selenek cyny jest interesującym materiałem funkcjonalnym intensywnie badanym pod kątem zastosowań w urządzeniach optoelektrycznych, fotowoltaicznych i termoelektrycznych [1-4]. Istotnym elementem komercjalizacji urządzeń zawierających generatory termoelektryczne jest optymalizacja właściwości materiałów użytych do ich wytwarzania. Współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT, wykorzystywany do oceny przydatności materiałów termoelektrycznych do praktycznych zastosowań, można określić na podstawie przewodnictwa elektrycznego, współczynnika Seebecka i przewodnictwa cieplnego. Materiał termoelektryczny powinien charakteryzować się wysoką wartością współczynnika ZT, który można optymalizować poprzez zwiększanie iloczynu kwadratu współczynnika Seebecka i przewodności elektrycznej (tzw. współczynnik mocy) lub minimalizowanie przewodnictwa cieplnego. Selenek cyny charakteryzuje się dobrymi właściwościami termoelektrycznymi, a ponadto jest materiałem nietoksycznym i można go otrzymać z łatwo dostępnych substratów [4-6]. SnSe wykazuje przewodnictwo elektryczne typu p, które wynosi ok. 10^3 S/m i wysoką ruchliwość nośników, rzędu 10^4 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Wartości współczynnika Seebecka dla tego materiału zmieniają się w zakresie 200 – 300 $\mu\text{V/K}$, a przewodnictwa cieplnego od 0,7 do 0,3 W/mK. Jest półprzewodnikiem mającym zarówno skośną jak i prostą przerwę energetyczną, o szerokości odpowiednio 0,9 i 1,3 eV.

Synteza

Warstwy SnSe otrzymywano metodą rozpylania magnetronowego [7-9]. Target SnSe o średnicy ϕ 60 mm, grubości 4 mm i czystości 99,99 zakupiony w firmie Cathay Advanced Materials Limited umieszczono w planarnej wyrzutni magnetronowej WMK50. Proces rozpylania magnetronowego prowadzono przy pomocy zasilacza Dora Power System o mocy 10 kW, który pracował w trybie stałoprądowym (DC) i zmiennoprądowym (AC). Stabilne wyładowania magnetronowe pozwalające otrzymać warstwy w kontrolowanych i powtarzalnych warunkach, uzyskano dla prądów zmieniających się w zakresie od 0,05 do 0,12 A. Moc wydzielana na katodzie wynosiła 150 W. Ciśnienie gazu roboczego ustalono na poziomie $1,5 \cdot 10^{-3}$

mbar. Warstwy SnSe nakładano na podłoża, które umieszczono na ruchomym stoliku wykonującym 160 obrotów w trakcie syntezy trwającej 60 min. Grubość otrzymanych warstw zmierzono przy pomocy profilometru igłowego. Skład chemiczny i morfologię warstw SnSe analizowano metodą SEM/EDS. Wykonano pomiary napięcia anoda-katoda i prądu katody w procesach rozpylania magnetronowego, w których użyto zasilacza pracującego w impulsowym trybie stałoprądowym (DC) oraz w trybie zmiennoprądowym (AC). Przy pomocy urządzenia TFA (ang. *Thin Film Analyzer*) określono właściwości termoelektryczne warstw SnSe, które obejmowały pomiary przewodnictwa elektrycznego, współczynnika Seebecka, przewodnictwa cieplnego. Pomiary te prowadzono w warunkach próżniowych w zakresie temperatur 25 – 225°C.

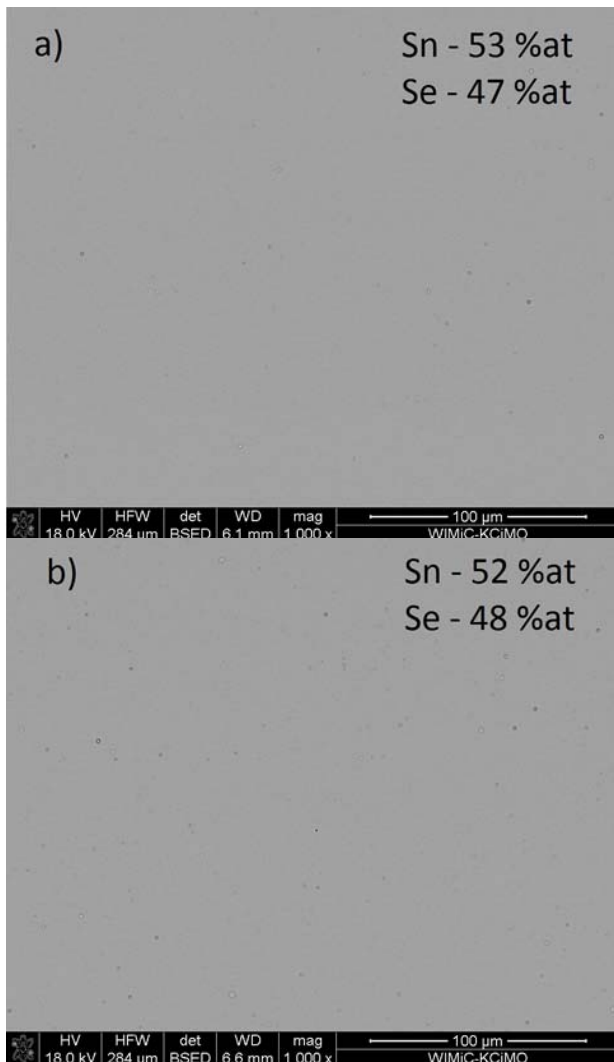
Rezultaty badań

Pomiary grubości otrzymanych warstw zostały wykonane przy pomocy profilometru igłowego Bruker DektakXT, a wyniki opracowano w programie Vision64. Próbkę do badań przygotowano nanosząc marker na podłoża w postaci szkła, który po depozycji warstwy usuwano w płuczce ultradźwiękowej przy pomocy alkoholu izopropylowego. Pomiar grubości sprowadzał się do pomiaru profilu warstwy obejmującego obszar zlokalizowany przy krawędzi schodka uzyskanego w materiale. Wykonano pięć pomiarów grubości warstw otrzymanych w procesach DC i AC, uzyskując średnie grubości wynoszące odpowiednio 719 i 743 nm.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów SEM obrazujące morfologię powierzchni warstw SnSe naniesionych na szkło. Niezależnie od rodzaju użytego zasilania warstwy są gładkie, jednorodne, dobrze przylegają do podłoża i charakteryzują się budową amorficzną [10-12]. Na podstawie analiz EDS, określono skład chemiczny warstw, który odbiegał od spodziewanych zawartości cyny i selenu wynikających ze stechiometrii SnSe. Występujący niedomiar Se można uzasadnić procesami związanymi z rozkładem otrzymywanego związku i postępującą desorpcją selenu z powierzchni narastającej warstwy w warunkach obniżonego ciśnienia [11, 13].

Na rysunku 2 zamieszczono czasowe przebiegi napięcia anoda-katoda oraz prądu katody, które zostały zmierzone dla procesu rozpylania magnetronowego zasilanego

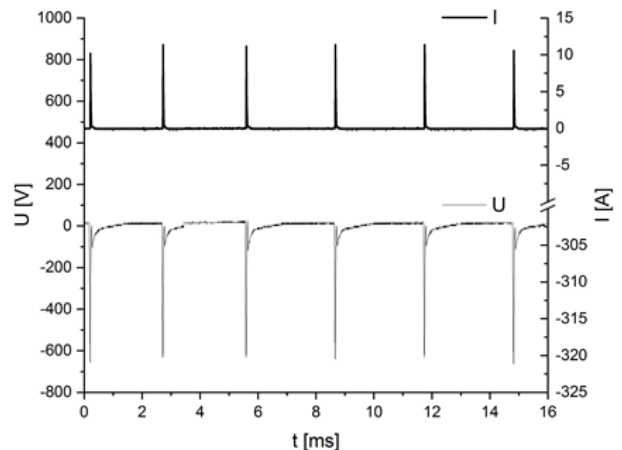
impulsowym sygnałem stałoprądowym (DC). Częstotliwość grupowa uzyskanych impulsów wynosiła ok. 325 Hz. Przebiegi tych wielkości w obrębie pojedynczych impulsów przedstawiono na rysunku 3. Zmierzona maksymalna wartość prądu katody wynosiła 11,4 A, a czas trwania pojedynczego impulsu prądowego oszacowano na 20 μ s. Odnosząc tę wartość do okresu załączania plazmy, który wynosił 3060 μ s otrzymujemy współczynnik wypełnienia przebiegu prądu katody, który przemnożony przez wartość maksymalną pozwala wyznaczyć wartość średnią prądu płynącego przez wyrzutnie magnetronową w trakcie procesu rozpylania wynoszącą 0,075 A. Parametry wyznaczone na podstawie analizy odpowiednich oscylogramów pozostają w dobrej zgodności z wielkościami skutecznymi prądu, które zostały zarejestrowane przy pomocy mierników zintegrowanych z zasilaczem impulsowym. Maksymalne wartości napięć anoda–katoda zmierzone w trakcie wyładowania magnetronowego zasilanego impulsowym sygnałem stałoprądowym zmieniały się w zakresie od -632 do -664 V. Proces rozpylania magnetronowego przebiegał stabilnie przy częstotliwościach grupowych zmieniających się w zakresie od 0,2 do 1 kHz.



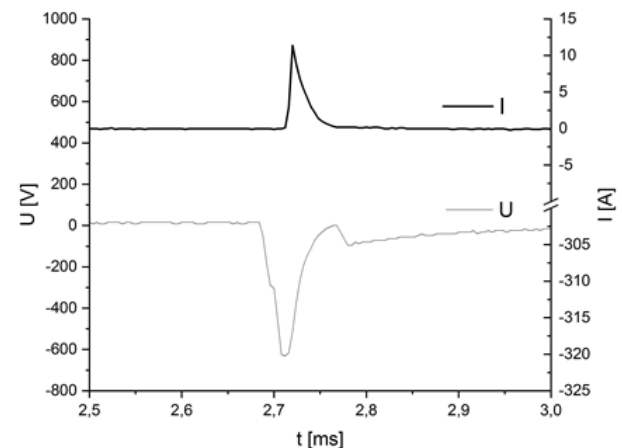
Rys.1. Wyniki analiz SEM/EDS uzyskane dla warstw SnSe otrzymanych metodą stałoprądową (a) i zmiennoprądową (b)

Niewielkie przewodnictwo cieplne selenku cyny i wynikające z tego trudności w efektywnym chłodzeniu katod wykonanych z tego materiału, często prowadzą do

lokalnych przegrzań, które mogą przyczyniać się do powstawania niekontrolowanych wyładowań łukowych. Przeprowadzone modyfikacje układu zasilania wyrzutni magnetronowej pozwalają na skuteczne blokowanie wyładowań łukowych, które mogą przyczynić się do uszkodzenia powierzchni targetu. W tym celu zasilacz magnetronu pracujący w trybie zmiennoprądowym (AC) wyposażono w dodatkowy układ, którego pracą polegała na okresowym wyłączaniu i włączaniu plazmy wyładowania magnetronowego z częstotliwością do 1 kHz. Układ taki może mieć formę czwórnika złożonego z elementów półprzewodnikowych i kondensatorów dobranych w taki sposób, aby wartość maksymalna napięcia wyładowania magnetronowego nie powodowała ich uszkodzenia.



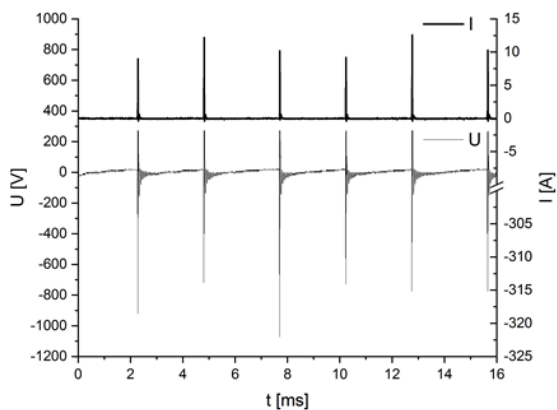
Rys. 2. Przebiegi napięcia anoda-katoda oraz prądu katody uzyskane w procesie rozpylania magnetronowego zasilanego sygnałem stałoprądowym (DC)



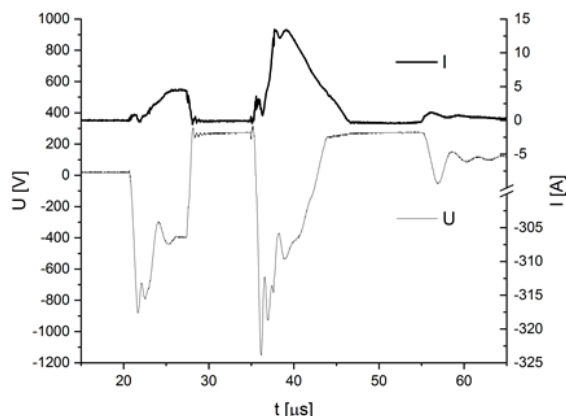
Rys. 3. Przebiegi napięcia anoda-katoda oraz prądu katody zarejestrowane dla pojedynczych impulsów w procesie rozpylania magnetronowego zasilanego sygnałem stałoprądowym (DC)

Zastosowanie dodatkowego układu umożliwiającego wykorzystanie trybu zmiennoprądowego (AC) zasilacza impulsowego do prowadzenia stabilnych i efektywnych procesów pozwala również na sterowanie parametrami elektrycznymi plazmy wyładowania magnetronowego. Istotną cechą wymienionego rozwiązania jest możliwość podwyższenia energii cząstek poprzez zwiększenie napięcia plazmy generowanej w wyrzutni magnetronowej [14-16]. Efekt ten jest osiągnięty dzięki odpowiedniej modyfikacji sygnału zmiennoprądowego, w którym po dwupołkowym prostowaniu można wyróżnić naprzemiennie występujące stany znacznie podwyższonego ujemnego napięcia (dwukrotny wzrost

amplitudy w stosunku do trybu stałoprądowego), które zmieniając polaryzację na dodatnią prowadzi do szybkiego wyzerowania sygnału prądowego i wyłączenia plazmy. Taki sposób zasilania magnetronu powoduje, że generowana w nim plazma jest silnie nierównowagowa, a uzyskiwane z niej warstwy mogą posiadać korzystne właściwości ze względu na dostępność cząstek o wyższych energiach. Warto dodać, że sposób zasilania wyrzutni magnetronowej bazujący na zmiennoprądowym wyjściu zasilacza korzystnie wpływa na właściwości eksploatacyjne targetu SnSe. Obserwacje wolnej od defektów (kratery) powierzchni targetów SnSe poddanych działaniu plazmy (AC), pozwalają przypuszczać, że ten sposób zasilania magnetronu jest rozwiązaniem korzystnym. W celu potwierdzenia tych przypuszczeń wykonano pomiary parametrów elektrycznych wyładowania magnetronowego podłączonego do zasilacza pracującego w trybie zmiennoprądowym. Zarejestrowane czasowe przebiegi napięcia anoda-katoda oraz prądu katody dla tego przypadku zaprezentowano na rysunku 4.



Rys. 4. Przebiegi napięcia anoda-katoda oraz prądu katody uzyskane w procesie rozpylania magnetronowego zasilanego sygnałem zmiennoprądowym (AC)

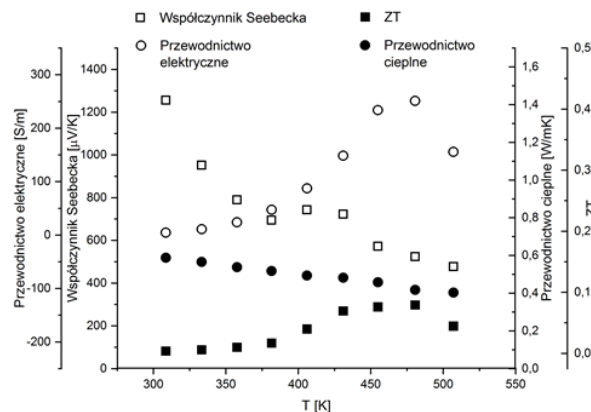


Rys. 5. Przebiegi napięcia anoda-katoda oraz prądu katody zarejestrowane dla pojedynczych impulsów w procesie rozpylania magnetronowego zasilanego sygnałem zmiennoprądowym (AC)

W celu uwidocznienia wszystkich istotnych zmian mierzonych wielkości, na rysunku 5 umieszczono oscylogramy zarejestrowane dla pojedynczych impulsów. Przebieg prądu katody jest ściśle związany ze zmianami napięcia anoda-katoda wyrzutni magnetronowej. W obrębie każdej grupy impulsów zarejestrowanych dla sygnału napięciowego występują dwa impulsy o amplitudach przyjmujących dla analizowanego przykładu wartości -880 V i -1152 V. Uzyskane wartości napięć anoda-katoda znacząco przekraczają wartości uzyskane w trybie zasilania stałoprądowego (ok. -650 V). Ponadto pomiędzy impulsami

o ujemnej polaryzacji występują impulsy dodatnie o maksymalnej amplitudzie 280 V. Zmiana znaku napięcia wyrzutni magnetronowej w każdym cyklu pracy, powoduje natychmiastowe wygaszenie plazmy (prąd katody przyjmuje wartość zero). Występujące naprzemiennie procesy włączania i wyłączenia plazmy realizowane z częstotliwością kilkuset Hz, pozwalają na stabilizację procesu rozpylania magnetronowego poprzez skuteczną eliminację wyładowań łukowych występujących w trakcie rozpylania targetów wykonanych z selenku cyny.

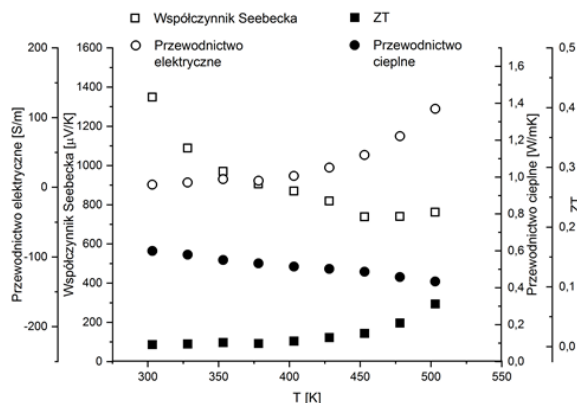
Na rysunku 6 przedstawiono wyniki pomiarów właściwości termoelektrycznych uzyskanych dla warstw SnSe otrzymywanych w procesie stałoprądowego rozpylania magnetronowego.



Rys. 6. Zależności współczynnika Seebecka, przewodnictwa elektrycznego, przewodnictwa cieplnego i współczynnika ZT od temperatury dla warstw SnSe otrzymywanych w procesie rozpylania magnetronowego zasilanego sygnałem stałoprądowym (DC).

Przewodnictwo elektryczne warstw SnSe rośnie z temperaturą uzyskując maksymalną wartość 251 S/m w temperaturze 480 K. Współczynnik Seebecka przyjmuje dodatnie wartości, które zmieniają się od 1256 μ V/K w temperaturze 308 K do 477 μ V/K w temperaturze 508 K. Dodatnie wartości współczynnika Seebecka w całym zakresie badanych temperatur sugerują, że nośnikami większościowymi w tym materiale mogą być dziury elektronowe. Przewodnictwo cieplne maleje wraz z temperaturą uzyskując minimalną wartość $0,4$ W/mK w temperaturze 508 K. Współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT przyjmuje maksymalną wartość $0,08$ w temperaturze 481 K.

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki pomiarów właściwości termoelektrycznych uzyskanych dla warstw SnSe otrzymywanych w procesie zmiennoprądowego rozpylania magnetronowego.



Rys. 7. Zależności współczynnika Seebecka, przewodnictwa elektrycznego, przewodnictwa cieplnego i współczynnika ZT od temperatury dla warstw SnSe otrzymywanych w procesie rozpylania magnetronowego zasilanego sygnałem zmiennoprądowym (AC).

Zależności temperaturowe charakterystyk opisujących właściwości termoelektryczne warstw SnSe nakładanych w procesach rozpylania magnetronowego wykorzystujących sygnał zmiennoprądowy są podobne do tych, które uzyskano w procesie stałoprądowym i pokrywają się z rezultatami prac prezentowanymi przez inne zespoły badawcze [17-20]. Warto jednak zauważyć, że warstwy SnSe otrzymywane przy pomocy zasilacza pracującego w trybie zmiennoprądowym charakteryzują się wyższymi wartościami współczynnika Seebecka w temperaturach powyżej 400 K. Wysokie wartości współczynnika Seebecka w połączeniu z rosnącym przewodnictwem elektrycznym i malejącymi wartościami przewodnictwa cieplnego pozwalają utrzymać korzystną tendencję zmian wartości współczynnika ZT, który dynamicznie narasta w analizowanym zakresie temperatur.

Podsumowanie

Warstwy SnSe otrzymywane metodą rozpylania magnetronowego mogą mieć korzystne właściwości termoelektryczne. Zmiany parametrów elektrycznych plazmy wyładowania magnetronowego mają wpływ na właściwości otrzymywanych warstw i w pewnych przypadkach pozwalają poprawić warunki eksploatacyjne targetów wykonanych z selenku cyny poprzez ograniczenie wyładowań łukowych. Warstwy SnSe wymagają dalszej optymalizacji właściwości termoelektrycznych, którą można zrealizować poprzez modyfikacje mikrostruktury i wprowadzenie domieszek.

Podziękowania

Badania zrealizowane w niniejszej pracy były finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach projektu nr 2016/23/B/ST8/01248.

Autorzy: dr inż. Krzysztof Mars, mgr inż. Mateusz Sałęga-Starzecki, prof. dr hab. inż. Elżbieta Godlewska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: kmars@agh.edu.pl

LITERATURA

- [1] Kumar M., Rani S., Singh Y., Gour K. S., Singh V. N., Tin-selenide as a futuristic material: properties and applications, *RSC Adv.*, 11, (2021), 6477
- [2] Reddy M., Gedi V., Pejjai S. et al., Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review, *Journal Materials Science*, 27, (2016), 5491–5508
- [3] Makori N. E., Amatalo I. A., Karimi P. M., Njoroge W. K., Optical and Electrical Properties of SnSe Thin Films for Solar Cell Applications, *American Journal of Condensed Matter Physics* 4(5), (2014), 87 – 90
- [4] Shi W., Gao M., Wei J., Fan C., Ashalley E., Li H., Wang Z., Tin Selenide (SnSe): Growth, Properties and Applications, *Advanced Science*, 5, (2018), 1700602
- [5] Nguyen Q., Kim J. and S. Cho, A Review of SnSe: Growth and Thermoelectric Properties, *Journal of the Korean Physical Society*, 72, (2018), No. 8, 841-857
- [6] Chang Ch., Wu M., He D., Pei Y., et al., 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals, *Science*, 360, (2018), 778–783
- [7] Chen Z., Shen T., Li K., and Si J., Effect of substrate temperature on structural and thermoelectric properties of RF-magnetron sputtered SnSe thin film, *Functional Materials Letters*, 12, (2019), 1950040
- [8] Song L., Zhang J. and Iversen B.B., Enhanced thermoelectric properties of SnSe thin films grown by single-target magnetron sputtering, *Journal of Materials Chemistry A*, (2019)
- [9] Delicea S., Isikb M., Gullub H. H., Terlemezoglu M., Temperature dependence of band gaps in sputtered SnSe thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 131, (2019), 22 – 26
- [10] Guille C., Montero J., and Herrero J., Characteristics of SnSe and SnSe₂ thin films grown onto polycrystalline SnO₂-coated glass substrates, *Wiley Online Library*, 208, (2011), 679-683
- [11] Kim D., Park J., Choi J., Compositional ratio effect on the physicochemical properties of SnSe thin films, *Science Direct*, 612, (2021), 412890
- [12] Jeong G., Jaung Y. H., Kim J. K., Song Y. J., Shin B., Sn_{1-x}Se thin films with low thermal conductivity: role of stoichiometry deviation in thermal transport, *Journal of Materials Chemistry*, DOI: 10.1039/C8TC03051K, (2018)
- [13] Chen Z.J., Shen T., Nutor R.K. et al., Influence of Local Heterojunction on the Thermoelectric Properties of Mo-SnSe Multilayer Films Deposited by Magnetron Sputtering, *Journal of Electronic Materials*, 48, (2019), 1153–1158
- [14] Wiatrowski A., Kijaszek W., Posadowski W. M., Oleszkiewicz W., Jadczyk J., Kunicki P., Deposition of diamond-like carbon thin films by the high power impulse magnetron sputtering method, *Diamond and Related Materials*, 72, (2017), 71 -76
- [15] Macak K., Kouznetsov V., Schneider J., Helmersson U., Ionized sputter deposition using an extremely high plasma density pulsed magnetron discharge, *Journal Vacuum Science Technology A*, 18(4), (2000), 1533-1537
- [16] Munz W. D., Schenkel M., Kunkel S., Paulitsch J., Industrial application of HIPIMS, *Journal of Physics Conferences Series*, 100(8):082001, (2008)
- [17] Urmila K. S., Namitha T. A., Rajani J., Philip R. R., Pradeep B., Optoelectronic properties and Seebeck coefficient in SnSe thin films, *Journal of Semiconductors*, Vol. 37, (2016), 093002
- [18] Zhao L. D. et al., Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature*, vol. 508, (2014), 373–377
- [19] Wang X., Xu J., Liu G. Q. et al., Texturing degree boosts thermoelectric performance of silver-doped polycrystalline SnSe, *NPG Asia Materials*, 9, (2017)
- [20] Suen C. H., Shi D., Su Y., Zhang Z., Chan C. H., Tang X., Li Y., Lam K. H., Chen X., Huang B. L., Zhou X. Y., Dai J. Y., Enhanced thermoelectric properties of SnSe thin films grown by pulsed laser glancing-angle deposition, *Journal of Materiomics*, (2017), 1-6