

УДК 621.793.02:621.362.1

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОМИЧЕСКИХ ПЛЕНОЧНЫХ КОНТАКТОВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА НЕЙ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

© 2023 г. М. Ю. Штерн^а, А. А. Шерченков^а, Ю. И. Штерн^а, М. С. Рогачев^{а, *}, Е. П. Корчагин^а

^аНациональный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, 124498 Россия

*e-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Предложены способы и установлены критерии подготовки поверхности наноструктурированных термоэлектрических материалов для нанесения тонко- и толсто пленочных омических контактов. Установлены параметры механического и химического способов обработки поверхности термоэлектрических материалов перед нанесением контактов. Исследованы шероховатость и морфология поверхности образцов термоэлектрических материалов и полученных пленок. Установлены критерии и оптимальные значения шероховатости поверхности термоэлектрических материалов. Определены режимы получения тонко- и толсто пленочных контактов. Тонко пленочные контакты (толщиной до 300 нм) получали магнетронным напылением Ni. Толсто пленочные контакты формировали химическим и электрохимическим осаждением Ni. Полученные пленки содержали различное количество никеля в составе. Удельное электрическое сопротивление пленок Ni, полученных химическим осаждением, значительно выше, чем для пленок Ni, полученных электрохимическим осаждением. Удельное контактное сопротивление системы металл–термоэлектрический материал в случае нанесения пленок Ni магнетронным напылением оказалось наименьшим среди рассмотренных образцов. А в случае нанесения контактов химическим осаждением сравнимо с таковым для пленок Ni, сформированных электрохимическим осаждением. Адгезионная прочность пленок Ni, полученных различными способами, имеет высокие значения, превосходящие отраслевой стандарт для пленочных покрытий в микроэлектронике. По электрофизическим свойствам и адгезионной прочности все полученные омические контакты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкции эффективных термоэлементов.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, омические контакты, подготовка поверхности, способы получения пленок, удельное и контактное электрические сопротивления, адгезионная прочность.

DOI: 10.31857/S1028096023110183, **EDN:** WGPHRM

ВВЕДЕНИЕ

Производство и преобразование энергии относятся к важнейшим направлениям развития целого ряда областей науки и техники. Однако глобальный растущий спрос на энергию сдерживается ограниченными ресурсами ископаемого топлива. Кроме того, беспокойство по поводу влияния ископаемого топлива на окружающую среду из-за воздействия парниковых газов, таких как диоксид углерода, значительно и постоянно растет. Эти проблемы стимулируют повышенный интерес к альтернативным и возобновляемым источникам энергии [1]. Одним из решений этих проблем является использование термоэлектрического преобразования энергии [2–7].

Термоэлектрические устройства, используют для прямого преобразования тепловой энергии в

электрическую и наоборот. Термоэлектрическим генераторам, работающим на эффекте Зеебека и преобразующим тепловую энергию в электрическую, находят применение там, где нужны надежные источники электроэнергии с большой удельной мощностью, длительным сроком эксплуатации и не требующие обслуживания. Для работы термоэлектрических генераторов могут использоваться самые разнообразные источники тепла, в частности бесполезно теряемое (бросовое) тепло, доля которого превышает 60% от вырабатываемой в мире энергии. Термоэлектрические устройства, работающие на эффекте Пельтье и активно используемые для получения и регулирования низких температур, перспективны в качестве тепловых насосов для отопления и кондиционирования помещений [8, 9].

Эффективность термоэлементов (ТЭ), работающих на эффектах Пельтье и Зеебека, являющихся основой любого термоэлектрического устройства, существенным образом определяется качеством омических контактов [10–13]. ТЭ состоит из двух ветвей, изготавливаемых из термоэлектрических материалов (ТЭМ) с *n*- и *p*-типами проводимости. Контакты в ТЭ выполняют следующие функции: являются омическими контактами на ТЭМ; а также диффузионными барьерами, предотвращающими взаимную диффузию соединяемых материалов, и обеспечивают необходимую адгезию контактов к ТЭМ. Последняя функция имеет важное значение, так как является лимитирующим фактором механической прочности ТЭ. Поэтому адгезионная прочность контактов в ТЭ должна быть не ниже 8 МПа [14–17].

В простых ТЭ, ветви которых состоят из одной секции, изготовленной из определенного ТЭМ, контакты используют для коммутации этих ветвей. В многосекционных ТЭ контакты необходимы для коммутации не только ветвей, но и секций, из которых формируют ветви. Секции изготавливают из различных ТЭМ, имеющих максимальную эффективность при рабочих температурах. Поэтому роль контактов в многосекционных ТЭ значительно усиливается [15, 18, 19].

Перспективным способом формирования омических контактов в ТЭ является вакуумное напыление металлических пленок толщиной порядка 1 мкм. Этот способ обеспечивает низкое значение контактного сопротивления и может быть использован в совокупности с другими методами, например, химическим и электрохимическим осаждением контактных слоев [15, 16, 18, 20, 21]. Однако для реализации соединения ветвей и секций в ТЭ, работающих при повышенных температурах, например, пайкой или с помощью эвтектических сплавов, требуется увеличение толщины пленочных контактов. Это необходимо для предотвращения разрушения материала контакта в процессе коммутации при повышенных температурах. Экспериментально установлено [19], что толщина контактного слоя должна быть не менее 5 мкм. Необходимо отметить, что при такой толщине контакта существенно усиливаются его барьерные функции. Получить такую толщину вакуумным напылением без существенных внутренних напряжений в пленке, которые снижают адгезионную прочность, сложно. Перспективными способами получения толстопленочных (до 20 мкм) контактов, являются химическое и электрохимическое осаждение металлических пленок [13, 17, 22–25].

Важно отметить, что в процессе создания контактов, состояние поверхности ТЭМ, на которой формируются контактные слои, является решающим фактором и определяет их контактное со-

противление и адгезионную прочность [13–16, 20, 26–28]. Величины сопротивления омических контактов в ТЭ, приведенные к единице площади, не должны превышать 10^{-8} Ом м² [15, 17, 19, 20, 29–33]. Омический контакт – это контакт металл–полупроводник, в котором не проявляется потенциальный барьер на границе раздела. Результаты расчета зависимости контактного сопротивления от концентрации носителей, предложенные в работе [34], показывают, что при концентрации носителей заряда $N \geq 10^{19}$ см⁻³ сопротивление контакта определяется, в основном, туннельными процессами и быстро уменьшается по мере повышения степени легирования примесями. ТЭМ, на поверхности которых формируют контакты при изготовлении ТЭ, имеют высокую степень легирования, концентрация носителей превышает 10^{19} см⁻³. Это, в некоторой степени, облегчает задачу изготовления омических контактов к ТЭ, но предъявляет повышенные требования к подготовке поверхности.

Подготовка поверхности ТЭМ в зависимости от способов формирования контактов может включать несколько стадий: механическую обработку; химическое травление; электрохимическую полировку и финишную очистку перед непосредственным нанесением пленки. На начальной стадии проводят механическую обработку поверхности с целью удаления нарушенного при резке ТЭМ слоя, а также получения необходимой шероховатости. Важно отметить, что с одной стороны, шероховатость поверхности ТЭМ увеличивает площадь соприкосновения контактного слоя и ТЭМ. Это должно повышать адгезионную прочность. Однако высокая шероховатость приводит к деформации наносимого контактного слоя и, как следствие, снижению адгезии и увеличению контактного сопротивления. Шероховатость поверхности ТЭМ не должна превышать толщину контактного слоя [15, 16]. Оптимально, если шероховатость не превышает 2/3 толщины контактного слоя. В многослойных контактных системах шероховатость не должна превышать толщину первого слоя, формируемого непосредственно на поверхности ТЭМ [15–17, 19]. Указанные условия механической обработки необходимо соблюдать при любых способах нанесения пленочных контактов.

Механическую обработку поверхности ТЭМ выполняют при всех способах нанесения пленочных контактов. Однако подготовку поверхности после механической обработки проводят индивидуально для каждого из способов формирования контактов. При вакуумном нанесении контактов после механической обработки для снижения шероховатости проводят полирующее электрохимическое травление, в процессе которого происходит равномерное удаление нарушенного по-

верхностного слоя ТЭМ и дополнительное снижение шероховатости. Затем, перед вакуумным нанесением тонких пленок, непосредственно в вакуумной камере проводят финишную очистку поверхности ТЭМ. При химическом и электрохимическом способах формирования контактов, после механической обработки проводят химическое травление поверхности ТЭМ, которое способствует очистке поверхности от оксидов и адсорбирующих загрязнений.

Цель настоящей работы установить влияние подготовки поверхности ТЭМ и условий формирования тонкопленочных и толстопленочных контактов на их электрофизические свойства и адгезионную прочность, а также исследовать морфологию и состав формируемых пленок.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения шероховатости поверхности образцов и толщины формируемых пленок Ni использовали профилометр Tencor P-7 (KLA Instruments). Для исследования морфологии поверхности пленок использовали оптический микроскоп Eclipse L200N (Nikon). Исследование элементного состава пленок проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6480LV (JEOL), снабженном приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY Dry Cool. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) получали энергодисперсионные рентгеновские спектры состава пленок, а также проводили картирование элементов по РЭМ-изображению пленок. Исследования адгезионной прочности наносимых пленок проводили методом прямого отрыва на установке Force Gauge PCE-FM50 (PCE Instruments). Для оптимизации процесса измерения с помощью фотолитографии на металлических пленках, нанесенных на образцы, формировались контактные площадки размером 1 мм². Погрешность измерений не превышала 5%. Для определения удельного контактного сопротивления использована методика и измерительный стенд, описанные в [35]. Поверхностное сопротивление пленки ($R_{\text{пов}}$) измеряли четырехзондовым методом на установке RM3000 (Jandel). На основании полученных данных проводили расчет удельного сопротивления (ρ) осажденного Ni по формуле: $\rho = R_{\text{пов}}/h$, где h – толщина пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Подготовка поверхности ТЭМ и получение тонкопленочных контактов

На первой стадии подготовки поверхности был использован безабразивный способ механической обработки ТЭМ на стеклянных притироч-

ных пластинах, представленный нами в [14]. После механической обработки образцы ТЭМ отмывали в растворителе Нефрас С2-80/120 и затем в деионизированной воде для удаления остатков отработанного ТЭМ и минерального масла. С помощью профилометра проводили исследования шероховатости (H) и расчет параметра R_a , который определяет среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины измерений (200 мкм).

ТЭМ, чаще всего используемые для изготовления ТЭ делают на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , GeTe , SiGe , они обладают низкой твердостью (кроме ТЭМ на основе SiGe), что в значительной степени затрудняет механическую обработку [14]. Поэтому, в качестве примера, в настоящей работе представлены результаты обработки поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$), обладающего минимальной из указанных выше ТЭМ твердостью. Разработка способов подготовки поверхности и нанесения пленочных контактов проводили на наноструктурированных ТЭМ, обладающих максимальной термоэлектрической эффективностью [19, 36–38]. Наноструктурированные ТЭМ получали искровым плазменным спеканием нанодисперсного порошка (с преобладанием частиц от 10 до 100 нм).

В качестве примера, на рис. 1а представлены результаты сканирования шероховатости поверхности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,8}\text{Se}_{0,2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки в пределах базовой длины измерений. Образцы были подготовлены для вакуумного нанесения Ni толщиной 300 нм, поэтому поверхность ТЭМ обрабатывали до шероховатости, не превышающей 120 нм. Подобные результаты обработки поверхности были получены также для всех указанных выше ТЭМ. Параметр R_a поверхности ТЭМ не превышал 70 нм для SiGe и 120 нм для ТЭМ на основе Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , GeTe , что необходимо, для вакуумного нанесения пленок толщиной более 200 нм.

Для пленок малой толщины, получаемых вакуумным напылением, после механической обработки необходимо проводить полирующее электрохимическое травление, в процессе которого происходит равномерное удаление поверхностного слоя ТЭМ и уменьшение шероховатости. Полирующее травление также способствует очистке поверхности от оксидов и адсорбирующих загрязнений. Например, при полировке низкотемпературных (рабочие температуры до 400 К) и среднетемпературных (рабочие температуры до 600 К) ТЭМ на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , в качестве растворителя в растворе используют водные растворы щелочей. Введение в состав раствора комплексообразователя (винной кислоты) повышает растворимость продуктов реакции. Хорошие результаты получены при использовании для элект-

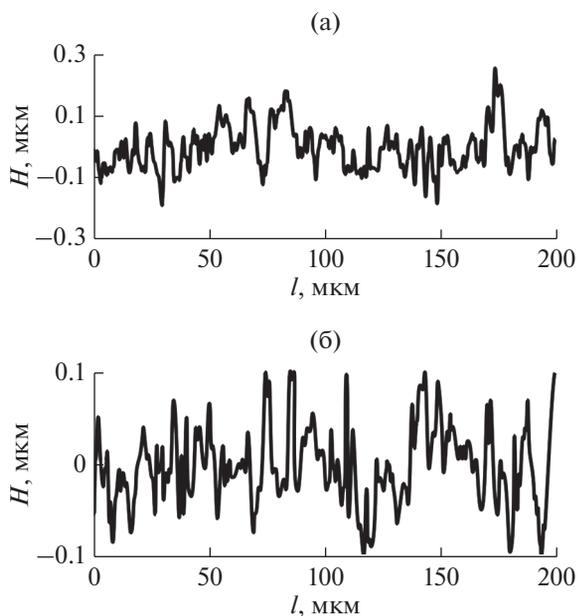


Рис. 1. Шероховатость поверхности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки (а) и после полирующего травления (б).

трохимического полирующего травления раствора, содержащего следующие ингредиенты. Для образцов ТЭМ p -типа на основе SbTe : KOH – 85–95 г/л; $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – 60–70 г/л; остальное – деионизованная вода. Для образцов ТЭМ n -типа на основе BiTe : NaOH – 70–80 г/л; $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – 60–70 г/л; остальное – деионизованная вода. Плотность тока при обработке материала p -типа – 20 А/дм², время процесса – 6 мин. Для образцов n -типа плотность тока 22 А/дм², время процесса – 8 мин. При электрохимическом травлении не удастся полностью удалить продукты реакции с поверхности образцов ТЭМ. С целью интенсификации процесса очистки поверхности, после электрохимического травления, применяется ультразвуковая (50 кГц) обработка образцов в суспензии из абразивного порошка и водного раствора винной кислоты (100 г/л). В результате электрохимического травления достигается шероховатость (параметр R_a), порядка 50 нм. Для примера, на рис. 1б представлена шероховатость поверхности образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки и полирующего травления в пределах базовой длины измерений.

Перед вакуумным нанесением тонких пленок, непосредственно в вакуумной камере, проводят финишную очистку поверхности ТЭМ. При использовании в настоящей работе магнетронном напылении металлических контактов перед загрузкой в камеру напылительной системы образцы промывали в изопропиловом спирте (Kontakt IPA) с последующей сушкой азотом. Формирова-

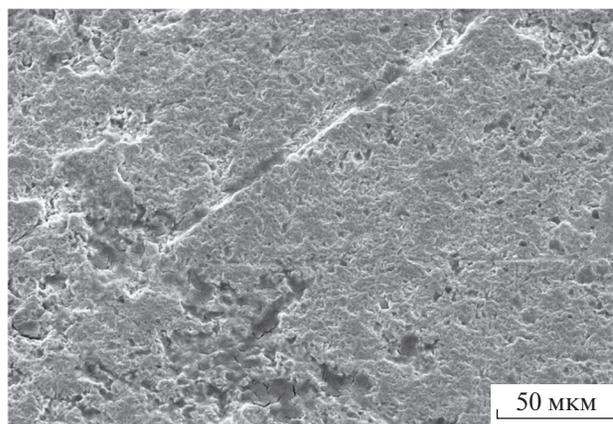


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности никелевого покрытия на образце ТЭМ.

ние контактов осуществляли с использованием высоковакуумной системы напыления Angstrom EvoVac 34. Непосредственно в камере проводили вакуумно-термический отжиг образцов при начальном давлении 7×10^{-8} Торр и температуре 200°C с целью удаления остатков воды и других загрязнений. После отжига проводили очистку поверхности образцов ТЭМ бомбардировкой ионами аргона в течение 30 с. В процессе вакуумно-термического отжига при помощи квадруполя SRS RGA 200, входящего в состав напылительной системы, были исследованы испарения с поверхности ТЭМ. Обнаружены пары воды, азота, а также углекислого газа.

В качестве материала контактных слоев в настоящей работе был использован Ni, обладающий совокупностью свойств, которые удовлетворяют требованиям к контактам в ТЭ [15, 18, 29, 30, 39]. Напыление никелевых контактов проводили ионно-плазменным методом после ионной очистки и достижения в камере рабочих параметров давления (вакуума). Режимы напыления были следующие: давление в камере – 7×10^{-8} Торр; материал – Ni (99.99%); скорость напыления – 2 Å/с; давление газа, Ar – 2×10^{-3} Торр; температура – 200°C. В результате получали равномерное однородное никелевое покрытие толщиной 300 нм. РЭМ-изображение поверхности пленки Ni представлено на рис. 2. Толщину пленки контролировали с помощью профилометра, однородность – с помощью РЭМ.

Подготовка поверхности и получение пленочных контактов химическим и электрохимическим осаждением никеля

В случае использования химического осаждения для нанесения контактов основное ограничение состоит в том, что шероховатость подложки не должна превышать толщину осаждаемого слоя

металла, которая составляет несколько мкм. Оптимальная шероховатость поверхности образцов ТЭМ, пригодных для электрохимического осаждения, не должна превышать 350 нм. Это необходимо для предотвращения образования пор на поверхности ТЭМ из-за высокой плотности тока на ее выступах при высокой шероховатости. Однако, чтобы исключить внутренние напряжения в пленке, подготавливали поверхность с шероховатостью, не превышающей порядка 1.0 мкм. Высокая шероховатость не снижает качество пленки при химическом осаждении даже в том случае, когда нанесение контактов выполняют на предварительно напыленный слой Ni толщиной 300 нм. Это связано с тем, что дополнительный слой Ni выполняет только функции катализатора и морфология его поверхности не снижает адгезионную прочность контакта в целом. На рис. 3 представлено трехмерное изображение этой поверхности, полученное с помощью оптического профилометра (Eclipse L200N, Nikon). Выявлено, что механическая обработка поверхности от центра к периферии образца оказалась неравномерной. Однако шероховатость поверхности (R_a) составляет 250 нм, изменяется незначительно и не влияет на результаты эксперимента.

После механической подготовки поверхности при химическом и электрохимическом осаждении Ni проводили химическую обработку образцов ТЭМ, которая заключалась в декапировании и травлении. В процессе декапирования удаляется только поверхностный слой оксида на ТЭМ, а сам материал и его рельеф не изменяются. В случае травления происходит растворение как поверхностного оксидного слоя, так и самого материала, что влечет изменение рельефа поверхности. Изменение рельефа в большинстве своем зависит от состава и текстуры ТЭМ, а также состава используемого раствора для травления. Например, основная сложность при обработке ТЭМ на основе BiSbTe и BiTeSe заключается в наличии висмута в составе обрабатываемого материала, что осложняет подбор составов для декапирования и травления. Следует отдавать предпочтение тем кислотам, которые могут растворить поверхностный оксид и в то же время не образовывать соединений, склонных к гидролизу. Поэтому использовали раствор HNO_3 вследствие хорошей растворимости образующихся оксидов. Однако в этом случае необходимо учитывать возможность увеличения шероховатости ТЭМ при травлении вследствие различной скорости травления элементов составляющих ТЭМ. Тем не менее, низкая концентрация HNO_3 и ограничение времени обработки существенно снижает скорость травления. Снижение массы образца в результате взвешивания находится на уровне погрешности измерений. Таким образом, определена опти-

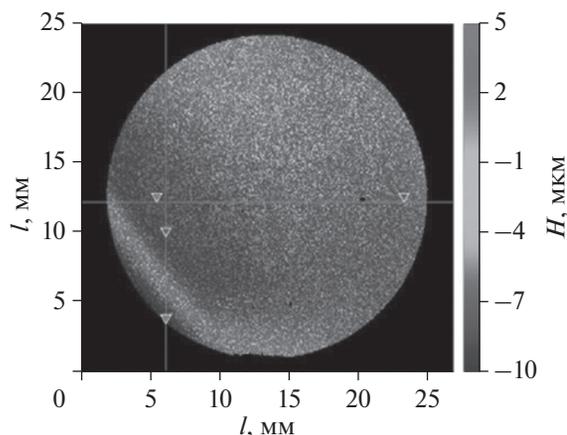


Рис. 3. 3D-изображение поверхности образца $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$).

мальная концентрация HNO_3 на уровне 15–25%, которая позволяет провести очистку поверхности без существенного изменения ее рельефа.

В случаях с высокой шероховатостью поверхности целесообразно использование растворов с высокой скоростью травления, позволяющих активно взаимодействовать с выступами на поверхности и уменьшать ее шероховатость. Для этих целей использовали хромовый ангидрид, содержащий 90 г/л CrO_3 и 200 мл/л концентрированной H_2SO_4 .

В настоящей работе проводили химическое и электрохимическое осаждение никелевых контактов непосредственно на поверхность ТЭМ или на предварительно напыленный слой Ni толщиной 300 нм. Применение такого слоя необходимо в двух случаях. Во-первых, при использовании гипофосфитного раствора не происходит химического осаждения металла на поверхности ТЭМ. Это связано с низкой каталитической активностью ТЭМ и низкой восстанавливающей способностью гипофосфита. Во-вторых, применение никелевого подслоя при электрохимическом и химическом осаждении в борогидридном растворе обусловлено повышением адгезионной прочности покрытий.

В случае использования дополнительного слоя Ni поверхность ТЭМ обрабатывали 20% раствором HNO_3 в течение 10 с, с последующей промывкой в дистиллированной воде. Обработку поверхности ТЭМ без дополнительного слоя Ni проводили в течение 1 мин в 20% растворе HNO_3 . Перед химическим осаждением использовали в зависимости от шероховатости поверхности как 20% HNO_3 , так и раствор на основе хромового ангидрида. Время обработки варьировали от 1 до 5 мин в зависимости от необходимой шероховатости. Затем образцы ТЭМ промывали в дистиллирован-

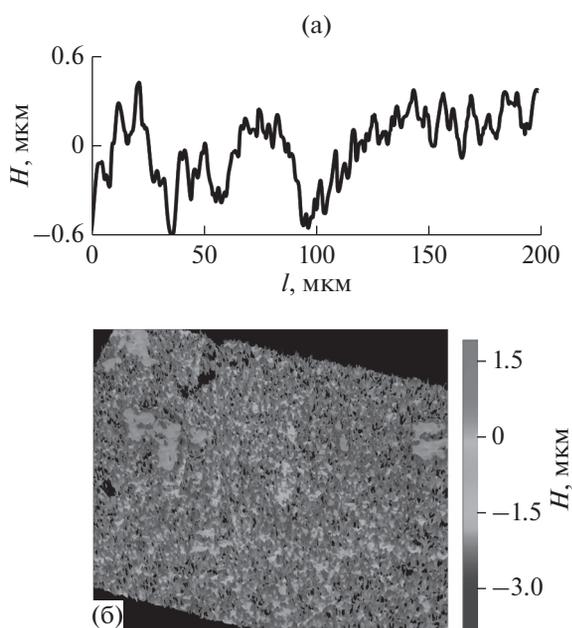


Рис. 4. Профиль (а) и трехмерное изображение поверхности (б) образца ТЭМ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки и травления в растворе HNO_3 .

ной воде в течение 1 мин при использовании HNO_3 , в случае хромового ангидрида — в течение 1–2 мин, не менее, чем в двух ваннах.

На рис. 4а приведен профиль поверхности в пределах базовой длины измерения, а на рис. 4б представлено трехмерное изображение поверхности об-

Таблица 1. Растворы и условия для химического осаждения никелевых контактов

Компоненты и условия	Раствор № 1 (гипофосфитный)	Раствор № 2 (борогидридный)
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	25 г/л
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23 г/л	—
NaH_2PO_2	35 г/л	—
NH_4Cl	50 г/л	—
NH_4OH	50 мл/л	—
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	96 г/л	—
NaNO_3	0.05 г/л	—
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	75 г/л
NaOH	—	70 мл/л
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	—	55 г/л
NaBH_4	—	1.2 г/л
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	0.005 г/л
pH	10–11	10–13
Температура, °C	85–90	85–90

разца ТЭМ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) после механической обработки и травления в растворе HNO_3 . После химического травления шероховатость поверхности (R_a) увеличилась с 250 до 273 нм (рис. 4а). С помощью трехмерного изображения можно оценить максимальную шероховатость поверхности на большой площади образца порядка 0.1 мм^2 .

Нанесение никелевых контактных слоев химическим осаждением отличается простотой реализации, высокой скоростью нанесения и возможностью формирования толстых пленок. Химическое формирование пленок возможно при контактном выделении металла на покрываемой поверхности или осаждением металлов по реакции диспропорционирования, а также с помощью специально добавленных в раствор восстановителей. Иммерсионное осаждение Ni непосредственно на ТЭМ невозможно в связи с более высокими значениями окислительно-восстановительных потенциалов компонентов ТЭМ. Металлизация по реакции диспропорционирования возможна лишь в случае существования у осаждаемого металла устойчивых катионов с более высокой степенью окисления. Поэтому наиболее перспективно формирование никелевых контактных слоев с помощью восстановителей. Состав растворов и условия химического осаждения никелевых контактов представлены в табл. 1 [40, 41].

Основной проблемой осаждения Ni с помощью восстановителей является необходимость протекания процесса непосредственно на поверхности образцов, а не в объеме раствора. Покрываемый материал образцов (в нашем случае ТЭМ), а также осаждаемая пленка, должны характеризоваться хорошим химическим сродством и являться катализаторами процесса. Как было указано выше, осаждение Ni из гипофосфитного раствора проходило только на предварительно напыленном никелевом слое. Непосредственно на ТЭМ осаждение пленки не происходило. В случае нанесения покрытия из раствора на основе борогидрида восстановление Ni протекало на образцах ТЭМ без дополнительного слоя Ni и с ним, что обусловлено более высокой восстановительной способностью борогидрида. Однако в этом случае получалось неравномерное и неоднородное покрытие из-за повышенного водородообразования и саморазложения раствора. Для оптимизации состава в раствор борогидридного электролита добавили 0.005 г/л бихромата калия. Это снизило водородообразование и увеличило стабильность раствора.

Электрохимическое осаждение Ni проходило не только на предварительно напыленном слое, но и непосредственно на ТЭМ. Электрохимическое осаждение пленок Ni осуществлялось из кислых растворов на основе его сульфата [42–44].

Состав раствора и условия осаждения представлены в табл. 2.

Осаждение проводили в гальваностатическом режиме с использованием источника питания постоянного тока (2260В-30-36, Keithley) с точностью стабилизации тока $\pm 5\%$ и мультиметра (DMM6500, Keithley). На рис. 5 приведены трехмерные изображения поверхности пленки Ni после химического осаждения в гипофосфитном растворе и электрохимического осаждения. На рис. 5 показана поверхность пленки со ступенькой, сформированной с помощью фотолитографии, для определения толщины пленки, а также профилограммы поверхности пленки.

Выяснено, что полученное покрытие равномерное и однородное, с шероховатостью на уровне 400 нм. РЭМ-изображение поверхности никелевого покрытия на образцах ТЭМ представлено на рис. 6.

Исследование состава и свойств никелевых контактов, полученных различными способами

Известно [15, 34], что при магнетронном напылении металла получают пленки с высоким его содержанием (не менее 99%), поэтому в этом случае состав пленок не исследовали. Элементный состав пленок, осажденных химическим и

Таблица 2. Состав раствора и условия электрохимического осаждения Ni

Компоненты и условия	Раствор № 3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250 г/л
NaCl	12 г/л
H_3BO_3	39 г/л
Температура, °C	20–25
Плотность тока	1 А/дм ²

электрохимическим способами, определяли с помощью РЭМ. На рис. 7 приведен энергодисперсионный спектр пленки Ni, полученный электрохимическим осаждением на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) с предварительно напыленным слоем Ni. Результаты исследования элементного состава пленок, полученных химическим и электрохимическим осаждением, приведены в табл. 3.

По результатам элементного анализа можно заключить, что пленка, полученная методом электрохимического осаждения, была наиболее чистой (92.7 ат. % содержания Ni). В пленках, полученных способами химического осаждения, содержание основного компонента (Ni) ниже и составляет 86.9 и 68.2 ат. % для борогидридного и гипофос-

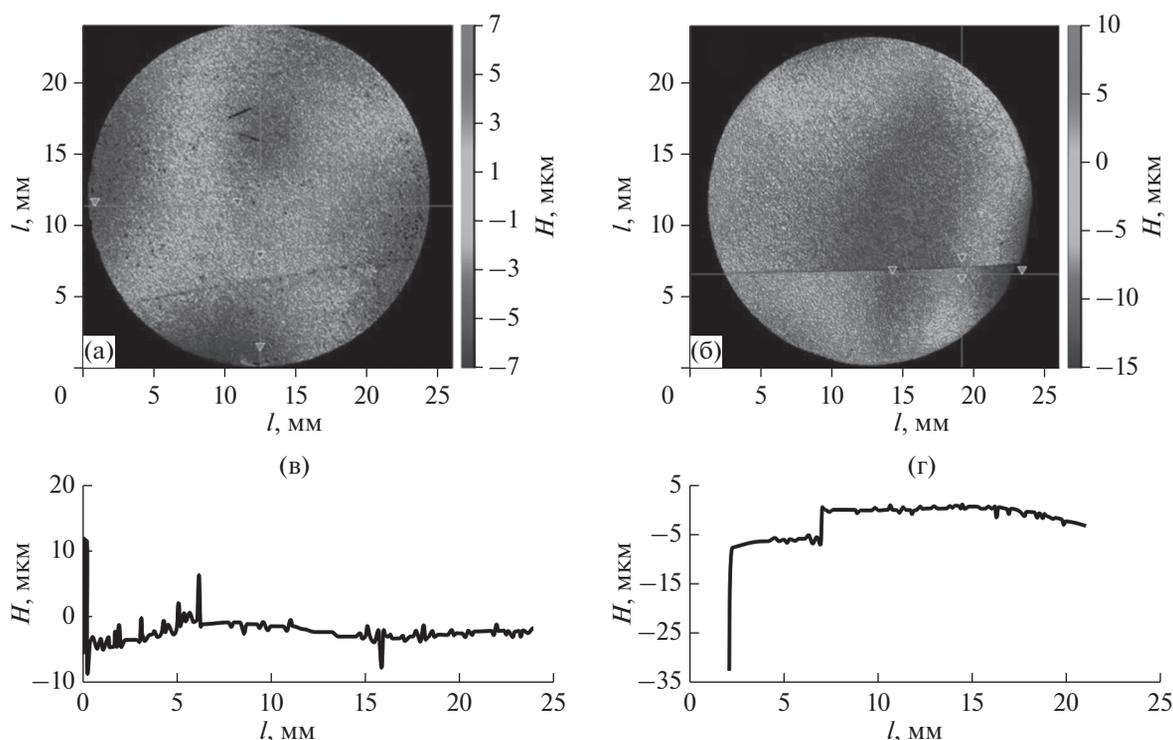


Рис. 5. 3D-изображения поверхности пленки никеля после осаждения из гипофосфитного раствора (а) и после электрохимического осаждения (б), профилограммы поверхности пленки никеля после осаждения из гипофосфитного раствора (в) и после электрохимического осаждения (г).

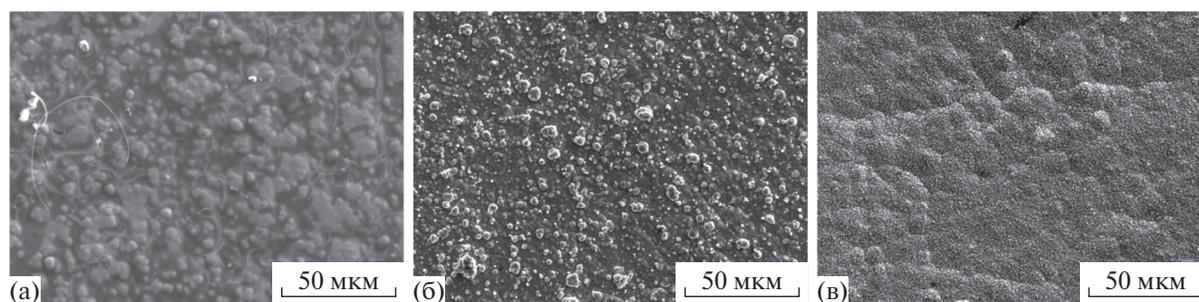


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхности никелевого покрытия, полученного химическим осаждением из гипофосфитного электролита (а), химическим осаждением из борогидридного электролита (б), электрохимическим осаждением (в).

Таблица 3. Элементный состав пленок Ni, полученных различными способами

Элемент	Растворы		
	№ 1	№ 2	№ 3
	ат. %	ат. %	ат. %
Ni	68.2	86.9	92.7
C	12.7	9.2	7.3
O	7.3	3.9	—
P	11.8	—	—

фитного растворов соответственно. Это объясняется протеканием побочных процессов при осаждении, в частности, восстановлением фосфора.

Состав пленки оказывает основное влияние на удельное электрическое сопротивление, определение которого проводили следующим образом. Поверхностное сопротивление пленки Ni измеряли четырехзондовым методом на установке Jandel RM3000. Затем, с учетом толщины пленки, рассчитывали удельное сопротивление. При расчетах использовали следующие данные по толщине

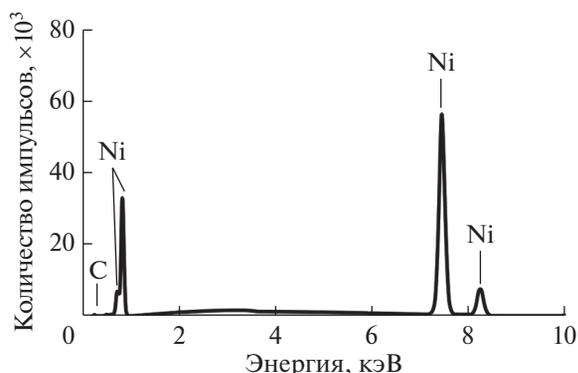


Рис. 7. Энергодисперсионный рентгеновский спектр пленки Ni, полученной электрохимическим осаждением на образце ТЭМ с дополнительным слоем Ni.

нам пленок Ni, полученных из растворов: № 1 – 6 мкм; № 2 – 20 мкм; № 3 – 12 мкм.

Удельное электрическое сопротивление для напыленных пленок составляет 7.1×10^{-8} Ом м; для пленок, полученных электрохимическим осаждением – 7.5×10^{-8} Ом м. Для пленок, полученных химическим осаждением Ni, это значение выше и составляет: 12.6×10^{-8} Ом м для пленок, полученных в растворе № 1 и 9.4×10^{-8} Ом м для пленок, полученных в растворе № 2, что обусловлено наличием примесей в составе пленки.

Удельное контактное сопротивление измеряли с помощью разработанной нами методики [35]. Результаты измерений приведены в табл. 4. Контактное сопротивление в основном определяется чистотой и шероховатостью поверхности, то есть зависит от способов ее обработки.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при наличии предварительно напыленного слоя Ni контактное сопротивление меньше. В тоже время, при качественной подготовке поверхности ТЭМ, контактное сопротивление без дополнительного слоя Ni имело также низкие значения, соответствующие лучшим результатам, полученным в работах [13, 15, 22]. Состав растворов, используемых для химической обработки поверхности ТЭМ, незначительно влиял на контактное сопротивление.

Измерение адгезионной прочности (F) проводили с использованием метода прямого отрыва на пленках, сформированных различными способами и с различной обработкой поверхности. Измерения проводили на ТЭМ: $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (3 мас. % $\text{Te}_{\text{изб}}$ и 0.09 мас. % Pb) с p -типом проводимости и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.11 мас. % $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$) с n -типом проводимости. Результаты измерений представлены в табл. 5.

В результате исследований установлены близкие значения адгезионной прочности для ТЭМ n - и p -типов. Максимальная адгезионная прочность 16.95–18.76 МПа достигнута на пленках, полученных химическим осаждением Ni, как в гипофосфитном, так и в борогидридном электролите.

Таблица 4. Удельное контактное сопротивление

Способы получения пленок Ni	Напыление	Из раствора № 1	Из раствора № 2			Из раствора № 3	
			20% HNO ₃	20% HNO ₃	H ₂ SO ₄ , CrO ₃	20% HNO ₃	
Обработка поверхности	Вакуум-термический отжиг	20% HNO ₃	20% HNO ₃		H ₂ SO ₄ , CrO ₃	20% HNO ₃	
Наличие дополнительного слоя Ni	—	Есть	Есть	—	—	Есть	—
$\rho_k, 10^{-9} \text{ Ом м}^2$	0.9	1.5	1.4	2.7	1.6	1.5	1.8

Таблица 5. Результаты измерения адгезионной прочности

Способы получения пленок Ni		Напыление	Из раствора № 1	Из раствора № 2			Из раствора № 3	
				20% HNO ₃	20% HNO ₃	H ₂ SO ₄ , CrO ₃	20% HNO ₃	
Обработка поверхности		Вакуум-термический отжиг	20% HNO ₃	20% HNO ₃		H ₂ SO ₄ , CrO ₃	20% HNO ₃	
Наличие дополнительного слоя Ni		—	есть	есть	—	есть	есть	—
F, МПа	p	14.45	18.76	17.05	13.89	16.28	10.36	7.72
	n	14.27	18.27	16.95	14.02	15.95	9.87	7.55

Адгезионная прочность при использовании одного способа осаждения выше на поверхности ТЭМ с предварительно нанесенным слоем Ni. Полученные результаты объясняются следующим образом. Высокая шероховатость поверхности образцов ТЭМ (однако существенно меньшая толщины контакта) определяет увеличенную площадь фактического контакта ТЭМ и пленки, что увеличивает механическую составляющую адгезионной прочности [16]. Кроме того, наличие дополнительного слоя, полученного магнетронным напылением при осаждении частиц Ni, обладающих высокой энергией, увеличивает адгезионную прочность. Также увеличивает адгезию образование интерметаллических соединений при температуре напыления 200°C и, соответственно, наличие химических связей в приграничной области контакта [14–16]. Важно также отметить, что использование в структуре контакта напыленного металлического подслоя позволяет применять разработанные способы химического и электрохимического осаждения металлических контактов на любых ТЭМ.

Таким образом, результаты исследований показали, что по электрофизическим свойствам и адгезионной прочности все полученные омические контакты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкции эффективных термоэлементов, которые могут быть использованы для изготовления термоэлектрических устройств различного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены способы и установлены критерии подготовки поверхности наноструктурированных ТЭМ для нанесения тонко- и толстопленочных

омических контактов вакуумным напылением, химическим и электрохимическим осаждением металлов. Для всех способов формирования контактов использована безабразивная механическая обработка поверхности ТЭМ, с помощью которой достигается ее минимальная шероховатость. Для дальнейшего снижения шероховатости предложен способ электрохимической полировки. Установлены критерии и оптимальные значения шероховатости поверхности ТЭМ для каждого из способов нанесения металлических контактов. Шероховатость поверхности должна быть меньше толщины формируемого металлического контакта.

Перед вакуумным напылением никелевых контактов проводили вакуум-термический отжиг и бомбардировку поверхности ионами аргона. В случае химического и электрохимического осаждения Ni проводили химическую обработку поверхности ТЭМ растворами HNO₃ и хромового ангидрида. Тонкопленочные никелевые контакты получали магнетронным напылением. Установлены режимы вакуумного напыления. Предложены составы растворов и условия химического и электрохимического осаждения пленок Ni, которое проводили непосредственно на поверхность ТЭМ и на предварительно напыленный слой Ni. Для химического осаждения Ni использовали гипофосфитный и борогидридный растворы. Электрохимическое осаждение пленок Ni осуществляли из кислых растворов на основе его сульфата. Полученные пленки содержали различное количество никеля в составе.

Удельное электрическое сопротивление пленок, полученных электрохимическим осаждением, было ниже, чем у пленок, полученных химическим осаждением. Минимальное удельное

контактное сопротивление системы металл–ТЭМ выявлено в системах, где пленка Ni нанесена магнетронным напылением.

Значения адгезионной прочности пленок Ni, полученных химическим осаждением, превышали этот параметр у пленок Ni, полученных вакуумным напылением и электрохимическим осаждением.

Важно также отметить, что использование в структуре контакта предварительно напыленного металлического слоя позволяет применять разработанные способы химического и электрохимического осаждения металлических контактов на любых ТЭМ. По электрофизическим свойствам и адгезионной прочности все полученные омические контакты удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкции эффективных термоэлементов, которые могут быть использованы для изготовления термоэлектрических устройств различного назначения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00312).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farhat O., Faraj J., Hachem F., Castelain C., Khaled M.* // *Cleaner Engineer. Technol.* 2022. V. 6. P. 100387. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100387>
2. *Champier D.* // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 140. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.070>
3. *He R., Schierring G., Nielsch K.* // *Adv. Mater. Technol.* 2018. V. 3. Iss. 4. P. 1700256. <https://doi.org/10.1002/admt.201700256>
4. *Shi X.-L., Zou J., Chen Z.-G.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 15. P. 7399. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>
5. *Lv S., Qian Z., Hu D., Li X., He W.* // *Energies.* 2020. V. 13. № 12. P. 3142. <https://doi.org/10.3390/en13123142>
6. *Urban J.J., Menon A.K., Tian Z., Jain A., Hippalgaonkar K.* // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. Iss. 18. P. 180902. <https://doi.org/10.1063/1.5092525>
7. *He J., Tritt T.M.* // *Science.* 2017. V. 357. Iss. 6358. P. eaak9997. <https://doi.org/10.1126/science.aak9997>
8. *Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E., Shtern M.Yu., Rogachev M.S.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2015. V. 10. № 11–12. P. 827. <https://doi.org/10.1134/S1995078015060117>
9. *Twaha S., Zhu J., Yan Y., Li B.* // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 65. P. 698. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.034>
10. *Liu W., Bai S.* // *J. Materiomics.* 2019. V. 5. Iss. 3. P. 321. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.004>
11. *Tang H., Bai H., Yang X., Cao Y., Tang K., Zhang Z., Chen S., Yang D., Su X., Yan Y., Tang X.* // *J. Alloy. Compd.* 2021. V. 896. P. 163090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163090>
12. *Vikhor L.M., Anatychuk L.I., Gorskyi P.V.* // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. Iss. 16. P. 164503. <https://doi.org/10.1063/1.5117183>
13. *Joshi G., Mitchell D., Ruedin J., Hoover K., Guzman R., McAleer M., Wood L., Savoy S.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. Iss. 3. P. 479. <https://doi.org/10.1039/C8TC03147A>
14. *Shtern M.Yu., Karavaev I.S., Shtern Y.I., Kozlov A.O., Rogachev M.S.* // *Semiconductors.* 2019. V. 53. № 13. P. 1848. <https://doi.org/10.1134/S1063782619130177>
15. *Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Gromov D., Kozlov A., Karavaev I.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 852. P. 156889. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156889>
16. *Штерн М.Ю., Козлов А.О., Штерн Ю.И., Рогачев М.С., Корчагин Е.П., Мустафоев Б.Р., Дедкова А.А.* // *Физика и техника полупроводников.* 2021. Вып. 12. С. 1097. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51689.01>
17. *Korchagin E., Shtern M., Petukhov I., Shtern Y., Rogachev M., Kozlov A., Mustafiov B.* // *J. Electronic Mater.* 2022. V. 51. P. 5744. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09860-9>
18. *Gromov D.G., Shtern Yu.I., Rogachev M.S., Shulyat'ev A.S., Kirilenko E.P., Shtern M.Yu., Fedorov V.A., Mikhailova M.S.* // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 11. P. 1132. <https://doi.org/10.1134/S0020168516110030>
19. *Штерн М.Ю.* // *Физика и техника полупроводников.* 2021. Вып. 12. С. 1105. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51690.02>
20. *Sharma P.A., Brumbach M., Adams D.P., Ihlefeld J.F., Lima-Sharma A.L., Chou S., Sugar J.D., Lu P., Michael J.R., Ingersoll D.* // *AIP Adv.* 2019. V. 9. Iss. 1. P. 015125. <https://doi.org/10.1063/1.5081818>
21. *Chen L.-W., Wang C., Liao Y.-C., Li C.-L., Chuang T.-H., Hsueh C.-H.* // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 762. P. 631. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.251>
22. *Feng H., Zhang L., Zhang J., Gou W., Zhong S., Zhang G., Geng H., Feng J.* // *Materials.* 2021. V. 13. № 5. P. 1130. <https://doi.org/10.3390/ma13051130>
23. *Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y.* // *J. Alloy. Compd.* 2019. V. 796. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.293>
24. *Korchagin E.P., Shtern M.Yu., Petukhov I.N., Shtern Yu.I., Rogachev M.S., Kozlov A.O., Mustafiov B.R., Dedkova A.A.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 536. <https://doi.org/10.1134/S1070427222040097>
25. *Bonin L., Bains N., Vitry V., Cogley A.* // *Ultrasonics.* 2017. V. 77. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2017.01.021>

26. Sakamoto T., Taguchi Y., Kutsuwa T., Ichimi K., Kasatani S., Inada M. // *J. Electronic Mater.* 2016. V. 45. P. 1321.
<https://doi.org/10.1007/s11664-015-4022-z>
27. Kashi S., Keshavarz M.K., Vasilevskiy D., Masut R.A., Turenne S. // *J. Electronic Mater.* 2012. V. 41. P. 1227.
<https://doi.org/10.1007/s11664-011-1895-3>
28. Shtern Y.I., Mironov R.E., Shtern M.Y., Sherchenkov A.A., Rogachev M.S. // *Acta Physica Polonica A.* 2016. V. 129. № 4. P. 785.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.785>
29. Zhu X., Cao L., Zhu W., Deng Y. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. V. 5. Iss. 23. P. 1801279.
<https://doi.org/10.1002/admi.201801279>
30. Gupta R.P., Xiong K., White J.B., Cho K., Alshareef H.N., Gnade B.E. // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 6. P. H666.
<https://doi.org/10.1149/1.3385154>
31. Liu W., Wang H., Wang L., Wang X., Joshi G., Chen G., Ren Zh. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. Iss. 42. P. 13093.
<https://doi.org/10.1039/c3ta13456c>
32. De Boor J., Gloanec C., Kolb H., Sottong R., Ziolkowski P., Mueller E. // *J. Alloy. Compd.* 2015. V. 632. P. 348.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.149>
33. Ferrario A., Battiston S., Boldrini S., Sakamoto T., Miorin E., Famengo A., Miozzo A., Fiameni S., Iida T., Fabrizio M. // *Materials Today: Proceedings.* 2015. V. Iss. 2. P. 573.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.078>
34. Зу С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 456 с.
35. Штерн М.Ю., Караваев И.С., Rogachev M.S., Штерн Ю.И., Мустафоев Б.Р., Корчагин Е.П., Козлов А.О. // *Физика и техника полупроводников.* 2022. Вып. 1. С. 31.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51808.24>
36. Shtern M.Yu., Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Rogachev M.S., Babich A.V. // *Nanobiotechnol. Rep.* 2021. V. 16. № 3. P. 363.
<https://doi.org/10.1134/S2635167621030174>
37. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. // *Physics-Uspekhi.* 2010. V. 53. № 8. P. 789.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>
38. Tan G., Zhao L.-D., Kanatzidis M.G. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 19. P. 12123.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
39. Liu W., Wang H., Wang L., Wang X., Joshi G., Chen G., Ren Z. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 13093.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13456C>
40. Свиридов В.В. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университет, 1987. 243 с.
41. Мамаев В.И. Функциональная гальванотехника: учебное пособие. Киров: ФГБОУ ВПО "ВятГУ", 2013. 208 с.
42. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 216 с.
43. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / М.: Машиностроение, 1991. 384 с.
44. Gamburg Y.D., Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition. New York: Springer, 2011. 378 p.

Surface Preparation and Investigation of Ohmic Film Contacts Formed by Various Methods to Thermoelements

M. Yu. Shtern¹, A. A. Sherchenkov¹, Yu. I. Shtern¹, M. S. Rogachev¹, *, and E. P. Korchagin¹

¹National Research University of Electronic Technology, Moscow, 124498 Russia

*e-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Methods were proposed and criteria were established for surface preparation of nanostructured thermoelectric materials for deposition of thin and thick film ohmic contacts. The parameters of the mechanical and chemical methods of thermoelectric material surface treatment before the deposition of contacts were established. The roughness and morphology of the surface of thermoelectric material samples and the films obtained have been studied. Criteria and optimal values of surface roughness of thermoelectric materials were established. The conditions of obtaining thin and thick film contacts were determined. Thin film contacts (thickness up to 300 nm) were obtained by magnetron sputtering of Ni. Thick film contacts were formed by chemical and electrochemical deposition of Ni. The obtained films contained various amounts of Ni. The electrical resistivity of Ni films obtained by chemical deposition was significantly higher than that of Ni films obtained by electrochemical deposition. The specific contact resistance of the metal–thermoelectric material system in the case of deposition of Ni films by magnetron sputtering was the smallest among the considered samples. And in the case of forming contacts by chemical deposition, it is comparable to that for Ni films formed by electrochemical deposition. The adhesion strength of Ni films obtained by various methods has high values exceeding the industry standard for film coatings in microelectronics. All obtained ohmic contacts satisfy the requirements for the construction of the efficient thermoelements by the electrical properties and adhesive strength.

Keywords: thermoelectric materials, ohmic contacts, surface preparation, methods for film obtaining, specific and contact electrical resistance, adhesion strength.