

УДК 621.315.592

XVII Межгосударственная конференция „Термоэлектрики и их применения — 2021“ (ISCTA 2021 Санкт-Петербург, 13–16 сентября, 2021)

Получение и исследование омических контактов с высокой адгезией к термоэлементам

© М.Ю. Штерн, А.О. Козлов, Ю.И. Штерн, М.С. Рогачев[¶], Е.П. Корчагин, Б.Р. Мустафоев, А.А. Дедкова

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
124498 Москва, Зеленоград, Россия

[¶] E-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Поступила в Редакцию 12 августа 2021 г.

В окончательной редакции 28 августа 2021 г.

Принята к публикации 28 августа 2021 г.

Рассмотрены факторы, определяющие адгезионную прочность пленочных покрытий. Определены функции контактов в термоэлементах, используемых в широком интервале температур. Установлено, что адгезионная прочность контактов является лимитирующим фактором в механической прочности термоэлемента. Предложен способ вакуумного нанесения тонкопленочных контактов, включающий подготовку поверхности образцов термоэлектрических материалов. Установлено наличие переходного слоя в области контакта металл–термоэлектрический материал, образующегося при взаимодействии металла с элементами термоэлектрического материала. Установлена зависимость адгезионной прочности пленочных контактов от шероховатости поверхности, на которой они формируются. Ионно-плазменным напылением получены термостабильные контакты для термоэлементов, обладающие низким удельным сопротивлением, $\sim 10^{-9}$ Ом·м² и высокой адгезионной прочностью не менее 12 МПа.

Ключевые слова: термоэлементы, контакты, тонкие пленки, адгезия, контактное сопротивление.

DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51689.01

1. Введение

В термоэлектрических устройствах, работающих на эффектах Пельтье и Зеебека, эффективность термоэлементов в значительной степени определяется качеством контактов, назначение которых коммутация ветвей в термоэлементах посредством шин [1–5]. Кроме того, в термоэлементах с многосекционными ветвями с помощью контактов осуществляется коммутация секций. Многосекционные ветви целесообразно использовать в термоэлементах с широким интервалом рабочих температур [6–11]. В таком термоэлементе каждая секция ветви работает в определенном интервале температур и изготавливается из различных термоэлектрических материалов (ТЭМ), имеющих максимальную термоэлектрическую добротность при этих температурах.

Контакты должны осуществлять надежную коммутацию, обеспечивающую минимальные тепловые и электрические потери. В термоэлементах контакты выполняют следующие функции: осуществляют омический контакт к ТЭМ; являются барьером, предотвращающим взаимную диффузию соединяемых материалов; обеспечивают высокую адгезионную прочность контактных систем к ТЭМ и между слоями в контактной системе. В простых термоэлементах, работающих при низких температурах, контакты, как правило, изготавливаются из одного или

двух контактных слоев металлов, например Ni или Ni/Au. В многосекционных термоэлементах, работающих в широком интервале температур, необходимо создание контактных многослойных систем [11–14], например Ni/(Ta–W–N)/Ni или Mo/(Ta–W–N)/Ni [6].

Существует несколько методов формирования контактных слоев в термоэлементах. Перспективным является их получение методом вакуумного напыления [6,11,15–19], который обеспечивает минимальное значение контактного сопротивления и хорошую адгезию. Кроме того, вакуумное напыление может быть использовано в совокупности с другими методами, например, химическим и электрохимическим осаждением контактных металлических слоев.

Термоэлектрические устройства и, соответственно, термоэлементы функционируют при больших градиентах температур, а генераторные термоэлементы еще и при высоких температурах до 1200 К, часто в условиях повышенной вибрации. При этом в конструкции термоэлемента используются материалы, имеющие разные термические коэффициенты расширения. Все это приводит к возникновению существенных механических напряжений в структуре термоэлемента. В связи с этим необходимо отметить важность исследования адгезионной прочности контактов, которая является лимитирующим фактором в механической прочности термо-

элемента в целом. Данным исследованиям посвящена настоящая работа.

2. Факторы, определяющие адгезионную прочность пленочных покрытий

Адгезия всегда есть результат межмолекулярного взаимодействия контактирующих тел. Адгезионная связь обусловлена либо ковалентными или ионными связями, либо ван-дер-ваальсовыми силами. Энергия химической связи в расчете на одну молекулу больше энергии ван-дер-ваальсовых сил. Поэтому при прочих равных условиях наиболее значительная адгезия имеет место, когда при взаимодействии тел на их поверхностях происходит химическая реакция. Как правило, химическая реакция приводит к появлению двойного электрического слоя, образованного системой диполей, ориентированных перпендикулярно к поверхности контакта [20].

Состояние поверхности основы (подложки) является решающим фактором для адгезии пленки [6,16,21–26]. Знание свойств чистой поверхности является необходимым исходным пунктом в понимании поверхностных явлений и представляет собой основу всякого обсуждения механизмов связывания инородных веществ [21,23]. Необходимо отметить, что поверхностные состояния возникают в результате обрыва периодической структуры (поверхностные состояния Тамма) или в результате присутствия на поверхности большого числа примесных центров [23]. Поэтому предварительная очистка поверхности подложек и ее контроль определяют хорошую адгезию пленок [6,21,27–29]. Известны три вида нарушений на поверхности, от которых необходимо избавиться, чтобы ее можно было считать чистой. Первый — это инородная фаза типа окисла металла. Второй — адсорбированные газы и примеси. Третий — структурные нарушения кристаллической решетки. Процесс очистки поверхности от адсорбированных газов и примесей, наиболее часто встречающийся в тонкопленочной технологии, заключается в разрыве связей между молекулами примеси и между молекулами этой примеси и подложки. Это может быть достигнуто как химическими средствами, например, очисткой в растворителе, так и применением достаточной энергии для испарения примеси, например, ионной бомбардировкой или нагревом. Для пористых подложек наиболее эффективным способом обезгаживания является вакуум-термическая обработка. Под термином обезгаживания подразумеваются процессы удаления газа за счет десорбции и диффузии [23]. Скорости десорбции примесей экспоненциально зависят от температуры и поэтому при нагревании подложки резко возрастают. Также значительно способствует обезгаживанию подложек низкое давление в камере порядка (10^{-6} – 10^{-8}) Торр.

Величина адгезии не поддается точному расчету. В подтверждение этого факта в [22] приводится ряд

соответствующих примеров. В настоящее время отсутствует доступная, пригодная для расчетов и, главное, достоверная методика теоретического определения адгезии конкретных материалов в реальных условиях. Поэтому в технологии пленок необходимы экспериментальные исследования адгезионной прочности для оценки адгезии. Необходимо различать понятия равновесная (истинная) адгезия, которая возникает при контакте твердых тел, и адгезионная прочность, которую измеряют в результате отрыва пленок. Адгезионная прочность качественно характеризует истинную адгезию. На практике возможно применение различных методов экспериментального определения адгезионной прочности. Однако метод равномерного нормального отрыва пленки позволяет наиболее точно определить адгезионную прочность. В этом случае она выражается силой отрыва на единицу поверхности. При этом различают адгезионный отрыв по границе раздела пленка–подложка и когезионный отрыв, когда разрушение происходит по пленке или подложке с образованием границы раздела пленка–пленка, подложка–подложка. Возможен также смешанный адгезионно-когезионный отрыв пленок [22].

В сформированных пленках возникают внутренние механические напряжения: собственные, обусловленные структурой пленки, и термические, связанные с различием температурных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки. Внутренние напряжения снижают адгезионную прочность и зависят, в том числе, от шероховатости поверхности и толщины пленки [22,28]. Причем величина внутренних напряжений может быть того же порядка, что и адгезионная прочность. Это наблюдается, например, при вакуумном формировании пленок повышенной толщины. Существенное влияние на внутренние напряжения оказывает технология получения пленок. С помощью технологических режимов можно свести к минимуму напряжения в пленке и тем самым обеспечить увеличение адгезионной прочности.

С учетом рассмотренных факторов, влияющих на величину адгезионной прочности, она может быть оценена посредством силы отрыва пленки от подложки следующим образом [22]:

$$F = F_a + F_g + F_e + F_n - F_{in}, \quad (1)$$

где F — сила отрыва пленки, F_a — сила адгезии (равновесной), F_g — сила, затрачиваемая на деформацию пленки, F_e — сила, затрачиваемая на преодоление возникающего электростатического взаимодействия в двойном электрическом слое, F_n — сила, затрачиваемая на преодоление механического зацепления, определяемого шероховатостью контактируемых поверхностей, F_{in} — сила, обусловленная внутренними напряжениями в пленке.

В результате сила, затрачиваемая на адгезионный отрыв пленки, не равна силе, характеризующей равновесную адгезию. В большинстве случаев реализуется условие, когда $F > F_a$, т.е. адгезионная прочность, как правило, больше равновесной адгезии. Таким образом,

в практическом применении пленочных покрытий, в нашем случае контактов, именно величина F определяет адгезионную прочность.

Как было отмечено выше, адгезия пленки с подложкой заметно возрастает, если на начальном этапе осаждения имеет место образование химических связей между пленкой и подложкой. При выборе материала контактного слоя необходимо также учитывать возможность взаимной диффузии контактирующих материалов. Это может сопровождаться образованием твердых растворов или интерметаллических соединений в области контакта, имеющих более низкое значение электропроводности и механической прочности. Поэтому в ряде случаев необходимо организовывать между подложкой и наносимым контактным слоем диффузионный барьер [6,11,13,14,30–32].

Подводя итог изложенному выше, следует отметить, что проведение исследований влияния различных факторов на адгезионную прочность формируемых пленок является необходимым условием при разработке технологии надежных контактов в термоэлементах.

3. Экспериментальная часть

3.1. Подготовка образцов ТЭМ

Как было отмечено выше, состояние поверхности ТЭМ, на которые наносятся контактные слои, является решающим фактором для их адгезии, а также оказывает существенное влияние на контактное сопротивление. При получении и исследовании контактов использовались образцы $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученного экструзией.

На начальной стадии поверхность образцов ТЭМ подвергалась механической обработке. Цель этой операции — убрать нарушенный при резке образцов слой ТЭМ и получить необходимую шероховатость поверхности, которая играет важную роль в адгезионной прочности наносимой пленки. Механическая обработка ТЭМ является не простой задачей, так как в большинстве своем термоэлектрические материалы являются мягкими, обладающими микротвердостью от 25 до 70 кг/мм² [21,33–40]. Это в значительной степени затрудняет шлифовку и полировку ТЭМ. Технология механической обработки поверхности ТЭМ представлена нами в работе [21].

Для исследования зависимости адгезионной прочности от рельефа поверхности, на которую наносилась пленка Ni, подготавливались образцы ТЭМ с различной степенью шероховатости поверхности. При формировании контактных систем в термоэлементах, как правило, адгезионная прочность и переходное контактное сопротивление определяются контактным слоем, формируемым непосредственно на поверхности ТЭМ. Это подтверждено рядом работ, в том числе наших [6,11,12]. В качестве материала контактов до температур 500 К хорошо зарекомендовал себя Ni [3,6,11,41,42]. Поэтому для исследований влияния шероховатости поверх-

ности на указанные параметры мы использовали контактные слои никеля, полученные ионно-плазменным напылением.

Перед загрузкой в камеру напылительной системы проводилась вторая стадия подготовки поверхности ТЭМ, которые промывались в изопропиловом спирте с последующей сушкой азотом. Формирование контактов осуществлялось с использованием высоковакуумной системы напыления Angstrom EvoVac 34. Непосредственно в камере производился вакуумно-термический отжиг образцов при начальном давлении $7 \cdot 10^{-8}$ Торр и температуре 473 К. После отжига проводилась очистка поверхности образцов бомбардировкой ионами аргона в течение 30 с. В процессе вакуумно-термического отжига при помощи квадрупольного SRS RGA 200, входящего в состав напылительной системы, контролировалось качество финишной очистки поверхности ТЭМ.

Ионно-плазменное напыление никелевых контактов производилось после ионной очистки и достижения в камере рабочего давления. Режимы напыления следующие: давление в камере — $7 \cdot 10^{-8}$ Торр; скорость напыления — 2 Å/с; давление газа (Ar) — $2 \cdot 10^{-3}$ Торр. Напыление Ni проводили на не нагретую поверхность ТЭМ. Напыление Ni проводили на образцы с разной шероховатостью поверхности. Толщина напыленных слоев составляла 200, 300 и 400 нм, с разбросом по толщине для каждой партии образцов не более 5%.

3.2. Методы исследования

В данной работе определение шероховатости поверхности образцов после механической обработки проводилось с помощью профилометра KLA-Tencor P-7. Этим же прибором определяли толщину напыленных слоев Ni, с погрешностью, не превышающей 5%. Для этой цели с помощью фотолинтографии формировали ступеньку на никелевой пленке.

Адгезионную прочность пленок, напыляемых на образцы, измеряли методом прямого отрыва на установке Force Gauge PCE-FM50. Для оптимизации процесса измерения никелевые контактные площадки формировали с помощью фотолинтографии площадью 1 мм². После этого на контактные площадки с помощью пайки устанавливали измерительные консоли, изготовленные из никелевой проволоки диаметром 0.5 мм и высотой 30 мм. Консоль имела хомут для захвата ее измерительным штоком установки. Адгезионная прочность измерялась в значениях усилия отрыва на единицу площади (Па). Указанная методика позволяет проводить измерения с погрешностью, не превышающей 10%.

Контактное сопротивление определялось по четырехпроводной схеме с использованием разработанной авторами методики. В основе методики лежит измерение суммарного электрического сопротивления, состоящего из переходного контактного сопротивления и сопротивления ТЭМ с последующим его исключением. Для этой цели контактные площадки формировали так же, как и

Таблица 1. Результаты расчета свободной энергии реакций при различных температурах

Химическая реакция	ΔG_{300} кДж/моль	ΔG_{400} кДж/моль	ΔG_{500} кДж/моль	K_T (300 К)
$3\text{Ni} + 2\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 3\text{NiTe}_2 + 4\text{Bi}$	108.15	108.30	108.31	1.44^{-19}
$3\text{Ni} + \text{Bi}_2\text{Te}_3 = 3\text{NiTe} + 2\text{Bi}$	-120.76	-133.49	-147.92	1.08^{21}
$5\text{Ni} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 = 2\text{NiSb} + 3\text{NiTe}$	-270.81	-289.86	-313.80	1.50^{47}
$3\text{Ni} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 = 3\text{NiTe} + 2\text{Sb}$	-62.43	-70.65	-82.64	$7.5 \cdot 10^{10}$

для измерения адгезии. Расстояние между площадками составляло 2 мм. К площадкам припаивались токовые и потенциальные провода. Ток, значением 100 мА, с помощью токовых проводов подавался последовательно на контактные площадки. Чтобы устранить влияние термоэлектрических эффектов, измерение напряжения проводилось при противоположных направлениях тока. Измерение падения напряжения осуществлялось с помощью потенциальных проводов между первой и последующими площадками.

Для исследования морфологии поверхности ТЭМ использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6010 PLUS/LA. Исследование образцов производилось в вакууме при давлении в рабочей камере $7.5 \cdot 10^{-7}$ Торр. Изображения были получены при ускоряющем напряжении 20 кВ с помощью детектора вторичных электронов. Во время исследований образцы ТЭМ располагались под наклоном 30° по отношению к первичному пучку электронов.

Для исследования граничной области контакта ТЭМ–Ni использовали растровый оже-электронный спектрометр (ОЭС) РН1-670xi фирмы Physical Electronics с автоэмиссионным термокатодом Шоттки. Регистрация оже-спектров осуществлялась при ускоряющем напряжении первичного электронного пучка 5 кВ, первичный ток $I_p = 18$ нА. Образец ТЭМ с напыленным никелевым контактом находился под наклоном 30° от нормального положения к первичному пучку. Это необходимо для возможности ионной очистки поверхности пучком Ag^+ и проведения профильного анализа. Распыление поверхности образца проводилось ионами Ag^+ при ускоряющем напряжении 2 кВ и токе 0.5 мкА под углом 30° . Регистрация оже-сигналов осуществлялась в области диаметром ~ 30 мкм для устранения неравномерности оже-эмиссии из-за шероховатости поверхности образцов ТЭМ.

4. Результаты исследования и их обсуждение

При анализе факторов, влияющих на адгезионную прочность, были сделаны следующие допущения. Внутренние напряжения в исследуемых пленках толщиной 200, 300 и 400 нм, полученных в одинаковых условиях, имеют близкие значения. Величины этих напряжений при указанных толщинах незначительные. То же самое

относится и к факторам F_g и F_e (формула (1)). Таким образом, адгезионная прочность для формируемых никелевых контактов в значительной степени будет определяться факторами F_a и F_n .

Для оценки равновесной адгезии (F_a) были проведены расчеты термодинамически наиболее вероятных реакций взаимодействия никеля с элементами ТЭМ. В результате расчета свободной энергии реакций, с учетом данных работ [43,44] установлены реакции, которые могут происходить при нанесении никеля на ТЭМ (табл. 1).

Свободная энергия Гиббса реакций рассчитывалась во втором приближении Улиха, т.е. $\Delta C_p \neq f(T)$, по формуле

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298) - T\Delta S_{298}^0 - T\Delta C_p \ln(T/298), \quad (2)$$

где ΔG_T — свободная энергия Гиббса, ΔH_{298}^0 — энтальпия образования, ΔS_{298}^0 — стандартная энтропия, ΔC_p — изменение изобарной теплоемкости реакции, T — температура.

В табл. 1 представлена также константа равновесия K_T , определяющая отношение концентрации продуктов реакции к концентрации исходных веществ:

$$K_T = \exp(-\Delta G_T/RT), \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Судя по результатам расчета, образование дителлурида никеля термодинамически невозможно, даже при значительном увеличении температуры. Образование монотеллуридов и антимоноидов наиболее вероятно. Константа равновесия показывает, что взаимодействие никеля с ТЭМ происходит практически полностью и ограничено исключительно низкой взаимной диффузией при небольших температурах.

Образование химических связей между никелем и ТЭМ на начальной стадии формирования пленки способствует увеличению адгезии. Однако слой этот должен иметь небольшую толщину. При повышенных температурах увеличивается как взаимная диффузия никеля и элементов ТЭМ, так и вероятность протекания эндотермической реакции. Это способствует усилению взаимодействия никеля с элементами ТЭМ и, как следствие, возрастает толщина переходного слоя. Образование в области контакта при повышенных температурах слоя

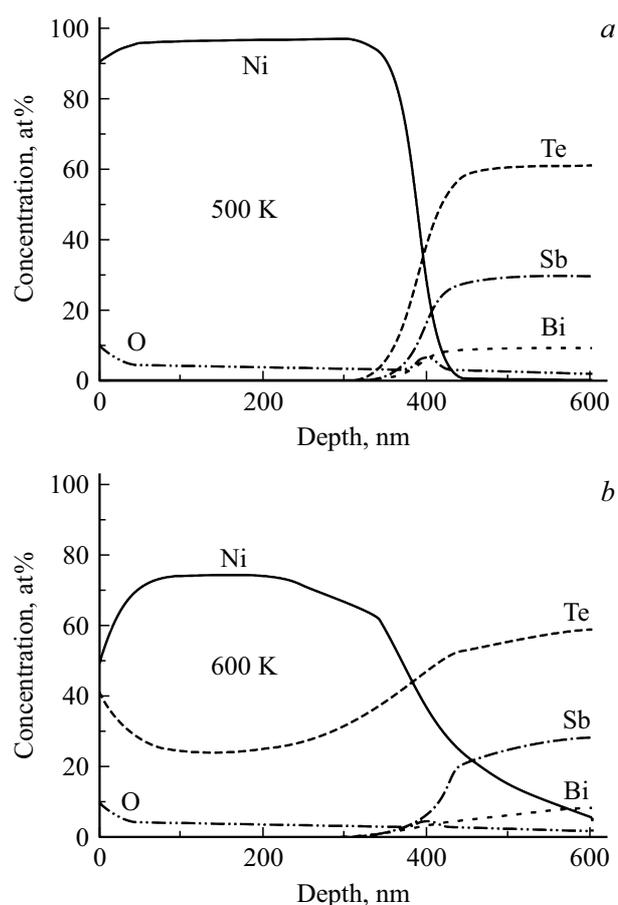


Рис. 1. ОЭС-профили распределения элементов в структуре контакта Ni–ТЭМ при температурах 500 и 600 К.

интерметаллических соединений значительной толщины, приводит к снижению механической прочности и повышению электрического сопротивления контакта. Это явление наблюдалось рядом авторов [6,11,41,45]. В связи с этим не рекомендуется использование, например, никелевых контактов в термоэлементах при температуре > 500 К.

Возможность образования в области контакта переходного слоя из соединений Ni и его увеличение с ростом температуры подтверждены экспериментально данными оже-спектрокопии пленок толщиной 400 нм, сформированных на ТЭМ (рис. 1). При температурах до 500 К в области контакта наблюдается незначительная взаимная диффузия Ni, Te, Sb и Bi. В результате отжига образцов ТЭМ с никелевыми контактами при температуре 600 К в течение 60 мин происходит интенсивная взаимная диффузия элементов с существенным увеличением переходного слоя (рис. 1). Устранить процесс диффузии при повышенных температурах возможно, формируя на термоэлементах контактные системы с барьерным слоем, например, из молибдена (Mo/Ni) [6].

Таким образом, полученные результаты дают основание предположить, что на границе контакта образуются соединения никеля с элементами ТЭМ. Образующаяся

химическая связь определяет значения равновесной адгезии. Величину F_a можно оценить по данным измерения адгезионной прочности. Эта величина определяет в основном F при низкой шероховатости поверхности ТЭМ.

На адгезионную прочность в значительной степени влияет шероховатость поверхности подложки, которая увеличивает площадь фактического контакта пленки и подложки. Эта составляющая определяется величиной F_n в уравнении адгезионной прочности (1). Для оценки влияния шероховатости на адгезионную прочность были изготовлены 3 партии по 5–6 образцов с шероховатостью поверхности: 70–340 нм для нанесения пленок толщиной 200 нм; 70–500 нм для пленок толщиной 300 нм; 90–720 нм для пленок толщиной 400 нм.

Результаты исследования рельефа поверхности ТЭМ с максимальной шероховатостью до 100 и 350 нм в пределах базовой длины измерений (200 мкм) представлены на рис. 2.

Результаты измерения адгезионной прочности пленок никеля, нанесенных на ТЭМ с различной шероховатостью поверхности, представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлены зависимости адгезионной прочности пленок никеля толщиной 200, 300 и 400 нм от шероховатости поверхности ТЭМ.

По результатам исследований можно сделать следующий вывод. При низкой шероховатости значения адгезионной прочности, определяемые в основном фактором F_a , для пленок Ni различной толщины имеют близкие значения. Разница в значениях на уровне погрешности измерений. С ростом шероховатости и, соответственно, повышением площади фактического контакта пленки и ТЭМ адгезионная прочность увеличивается. Максимум F для пленок толщиной 200 нм составляет 12.6 МПа при шероховатости ~ 150 нм. Для пленок

Таблица 2. Результаты исследования пленок Ni

Толщина пленки Ni, нм	Шероховатость поверхности образца, нм	F , МПа	Контактное сопротивление, $\Omega \cdot \text{м}^2$
200	70	9.0	$0.9 \cdot 10^{-9}$
	90	10.2	$0.9 \cdot 10^{-9}$
	150	12.6	$0.9 \cdot 10^{-9}$
	225	10.5	$2.2 \cdot 10^{-9}$
	340	8.5	$4.9 \cdot 10^{-9}$
300	70	8.3	$0.8 \cdot 10^{-9}$
	95	9.8	$0.9 \cdot 10^{-9}$
	140	11.9	$1.0 \cdot 10^{-9}$
	200	13.4	$0.9 \cdot 10^{-9}$
	350	10.2	$2.2 \cdot 10^{-9}$
	500	7.8	$8.9 \cdot 10^{-9}$
400	90	9.3	$0.9 \cdot 10^{-9}$
	150	11.7	$1.0 \cdot 10^{-9}$
	280	14.9	$0.9 \cdot 10^{-9}$
	420	11.9	$2.8 \cdot 10^{-9}$
	720	5.5	$9.2 \cdot 10^{-9}$

толщиной 300 нм максимальная адгезионная прочность имеет значение 13.4 МПа при шероховатости 220 нм. Пленки толщиной 400 нм имеют максимум адгезионной прочности 14.9 МПа при шероховатости 280 нм. Максимальные значения адгезионной прочности наблюдаются для шероховатости поверхности, соответствующей 70–75% от толщины пленки. При дальнейшем увеличении шероховатости поверхности ТЭМ адгезионная прочность снижается. При сравнении адгезии пленок различной толщины необходимо отметить, что максимальные значения F наблюдаются у пленок с большей толщиной и, соответственно, большей шероховатостью поверхности. Это утверждение будет справедливым при близких толщинах пленок. Необходимо отметить, что

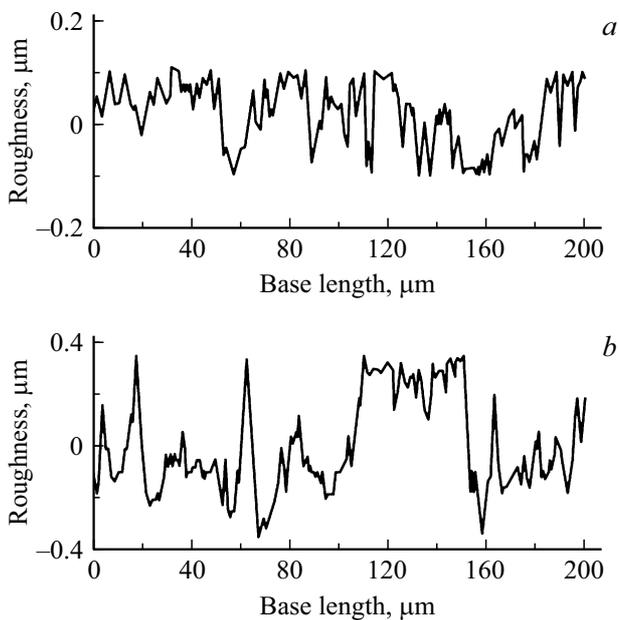


Рис. 2. Характерный рельеф поверхности ТЭМ с шероховатостью 100 (a) и 350 нм (b).

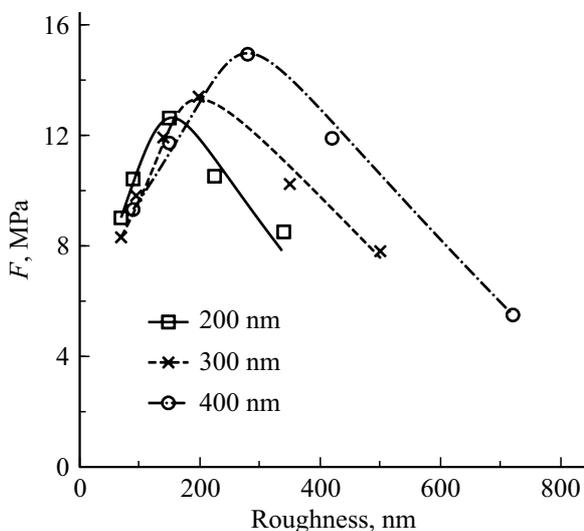


Рис. 3. Зависимости адгезионной прочности пленок Ni различной толщины от шероховатости поверхности ТЭМ.

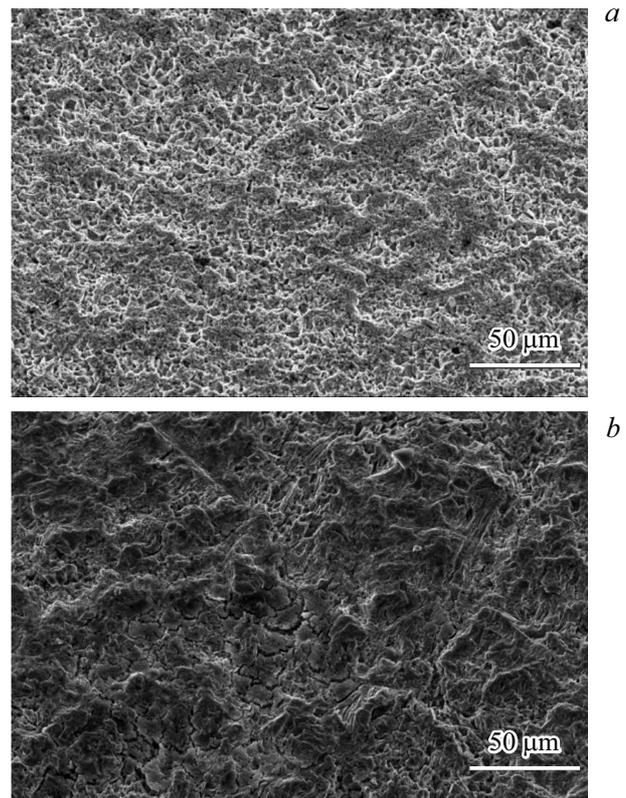


Рис. 4. Морфология пленки Ni, сформированной на образцах ТЭМ с шероховатостью поверхности 200 (a) и 500 нм (b).

при увеличении толщины пленки повышается роль фактора внутренних напряжений, который снижает адгезионную прочность.

Снижение адгезионной прочности при росте шероховатости поверхности ТЭМ объясняется следующим. Высокая шероховатость с наличием резких пиков и впадин приводит к деформации пленки. При шероховатости поверхности ТЭМ, соизмеримой с толщиной пленки, возможны ее разрывы и, как следствие, снижение адгезии и увеличение электрического сопротивления контактов. Нарушение целостности пленки наблюдается на снимках ее поверхности, полученных с помощью растрового электронного микроскопа. На рис. 4 показана морфология никелевых пленок толщиной 300 нм, сформированных на образцах ТЭМ с шероховатостью поверхности 200 и 500 нм. При шероховатости 200 нм наблюдается однородный равномерный слой Ni. При шероховатости 500 нм на поверхности пленки Ni заметны дефекты.

При повышенной шероховатости, кроме снижения адгезионной прочности, имеет место увеличение контактного сопротивления (табл. 2), что также связано с дефектами пленки Ni. Аналогичные явления наблюдались нами при формировании контактных систем к термоэлементам, изготавливаемым из различных ТЭМ [6].

Результаты проведенных исследований были использованы для оптимизации технологического процесса

получения контактных систем к термоэлементам, обладающих высокой адгезионной прочностью и низким контактным сопротивлением.

5. Заключение

Термоэлементы функционируют при больших градиентах температур, а генераторные термоэлементы — в широком интервале температур, часто в условиях повышенной вибрации. При этом в конструкции термоэлемента используются материалы, имеющие разные термические коэффициенты расширения. Все это приводит к большим механическим нагрузкам в структуре термоэлемента, которые лимитирует адгезионная прочность контактов.

Проведен анализ факторов, влияющих на адгезионную прочность пленочных покрытий. Выполнены исследования влияния этих факторов на адгезионную прочность тонкопленочных никелевых контактов, полученных ионно-плазменным напылением на образцы ТЭМ. Установлено, что образование в приграничной области слоя ограниченных размеров из соединений никеля с элементами ТЭМ увеличивает равновесную адгезию. Показано, что на границе возможно образование монотеллуридов и антимолибидов никеля. С помощью спектроскопии установлено, что никелевые контакты являются термостабильными при температурах не выше 500 К. Проведены исследования влияния шероховатости поверхности ТЭМ на адгезионную прочность контактов. Установлено, что, с одной стороны, шероховатость увеличивает площадь фактического контакта пленки и ТЭМ, соответственно, ее адгезионную прочность. С другой стороны, высокая шероховатость с наличием резких пиков и впадин приводит к деформации пленки. Показано, что при шероховатости, соизмеримой и больше толщины пленки, возможны ее разрывы и, как следствие, снижение адгезии и увеличение электрического сопротивления контактов. Определено оптимальное соотношение толщины пленки и шероховатости поверхности ТЭМ, при которой наблюдается максимальная адгезия. Эта шероховатость составляет 70–75% от толщины наносимой пленки.

Проведены исследования удельного электрического сопротивления контактов, показано увеличение этого параметра при высокой шероховатости. Оптимизированы способы подготовки поверхности ТЭМ и режимы ионно-плазменного напыления. Это позволило получить термостабильные контакты к термоэлементам, обладающие низким удельным сопротивлением, $\sim 10^{-9}$ Ом·м², и высокой адгезионной прочностью не менее 12 МПа.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Liu, S. Bai. *J. Materiomics*, **5**, 321 (2019).
- [2] H.J. Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity* (Berlin, Springer, 2016).
- [3] X. Zhu, L. Cao, W. Zhu, Y. Deng. *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1801279 (2018).
- [4] L.M. Vikhor, L.I. Anatyshuk, P.V. Gorskyi. *J. Appl. Phys.*, **126**, 164503 (2019).
- [5] G. Joshi, D. Mitchell, J. Ruedin, K. Hoover, R. Guzman, M. McAleer, L. Wood, S. Savoy. *J. Mater. Chem. C*, **7**, 479 (2019).
- [6] M. Shtern, M. Rogachev, Y. Shtern, D. Gromov, A. Kozlov, I. Karavaev. *J. Alloys Compd.*, **852**, 156889 (2021).
- [7] S. Twaha, J. Zhu, Y. Yan, B. Li. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **65**, 698 (2016).
- [8] C.L. Cramer, H. Wang, K. Ma. *J. Electron. Mater.*, **47**, 5122 (2018).
- [9] P.H. Ngan, L. Han, D.V. Christensen. *J. Electron. Mater.*, **47**, 701 (2018).
- [10] L. Cai, P. Li, Q. Luo, P. Zhai, Q. Zhang. *J. Electron. Mater.*, **46**, 1552 (2017).
- [11] Д.Г. Громов, Ю.И. Штерн, М.С. Рогачев, А.С. Шулятьев, Е.П. Кириленко, М.Ю. Штерн, В.А. Федоров, М.С. Михайлова. *Неорг. матер.*, **52** (11), 1206 (2016).
- [12] M. Shtern, M. Rogachev, Y. Shtern, A. Kozlov, A. Sherchenkov, E. Korchagin. In: *Proc. 2021 Int. Seminar on Electron Devices Design and Production* (Prague, Czech Republic, 2021) p. 9444502.
- [13] J. Chu, J. Huang, R. Liu, J. Liao, X. Xia, Q. Zhang, C. Wang, M. Gu, S. Bai, X. Shi, L. Chen. *Nature Commun.*, **11**, 2723 (2020).
- [14] L.-W. Chen, C. Wang, Y.-C. Liao, C.-L. Li, T.-H. Chuang, C.-H. Hsueh. *J. Alloys Compd.*, **762**, 631 (2018).
- [15] D. Qin, W. Zhu, F. Hai, C. Wang, J. Cui, Y. Deng. *Adv. Mater. Interfaces*, **6** (20), 1900682 (2019).
- [16] P.A. Sharma, M. Brumbach, D.P. Adams, J.F. Ihlefeld, A.L. Lima-Sharma, S. Chou, J.D. Sugar, P. Lu, J.R. Michael, D. Ingersoll. *AIP Adv.*, **9** (1), 015125 (2019).
- [17] R.P. Gupta, J.B. White, O.D. Iyore, U. Chakrabarti, H.N. Alshareef, B.E. Gnade. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12** (8), H302 (2009).
- [18] P.J. Taylor, J.R. Maddux, G. Meissner, R. Venkatasubramanian, G. Bulman, J. Pierce, R. Gupta, J. Bierschenk, C. Caylor, J. D'Angelo. *Appl. Phys. Lett.*, **103** (4), 043902 (2013).
- [19] S.-P. Feng, Y.-H. Chang, J. Yang, B. Poudel, B. Yu, Z. Ren, G. Chen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (18), 6757 (2013).
- [20] Б.В. Дерягин, Н.А. Крогова, В.П. Смилга. *Адгезия твердых тел* (М., Наука, 1973).
- [21] M.Yu Shtern, I.S. Karavaev, Y.I. Shtern, A.O. Kozlov, M.S. Rogachev. *Semiconductors*, **53** (13), 1848 (2019).
- [22] А.Д. Зимон. *Адгезия пленок и покрытий* (М., Химия, 1977).
- [23] С. Моррисон. *Химическая физика поверхности твердого* (М., Мир, 1980). [Пер. с англ.: S. Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces* (N. Y., Springer US, 1977)].
- [24] T. Sakamoto, Y. Taguchi, T. Kutsuwa, K. Ichimi, S. Kasatani, M. Inada. *J. Electron. Mater.*, **45**, 1321 (2016).
- [25] G. Joshi, D. Mitchell, J. Ruedin, K. Hoover, R. Guzman, M. McAleer, L. Wood, S. Savoy. *J. Mater. Chem. C*, **7**, 479 (2019).

- [26] S. Kashi, M.K. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R.A. Masut, S. Turenne. *J. Electron. Mater.*, **41**, 1227 (2012).
- [27] S.M. Sze, K.K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices* (N. Y., Wiley, 2007).
- [28] Технология толстых и тонких пленок, под ред. А. Рейсмана, К. Роуза (М., Мир, 1972). [Пер. с англ.: *Thick and thin films for electronic applications*, ed. by A. Reisman, K. Rose (N. Y., Wiley, 1971)].
- [29] E.H. Rhoderick, R.H. Williams. *Metal-Semiconductor Contacts* (Oxford, University Press, 1988).
- [30] C.H. Wang, H.C. Hsieh, H.Y. Lee, A.T. Wu. *J. Electron. Mater.*, **48**, 53 (2019).
- [31] J. Cheng, X. Hu, Q. Li. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **31**, 14714 (2020).
- [32] Y.N. Nguyen, S. Kim, S.H. Bae, I. Son. *Appl. Surf. Sci.*, **545**, 149005 (2021).
- [33] X.A. Fan, J.Y. Yang, R.G. Chen, H.S. Yun, W. Zhu, S.Q. Bao, X.K. Duan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 740 (2006).
- [34] S. Duan, N. Man, J. Xu, Q. Wu, G. Liu, X. Tan, H. Shao, K. Guo, X. Yang, J. Jiang. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 9241 (2019).
- [35] E. Pozega, S. Ivanov, Z. Stevic, L. Karanovic, R. Tomanec, L. Gomidzelovic, A. Kostov. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, **25**, 3279 (2015).
- [36] E.Ł. usakowska, S. Adamiak, R. Minikayev, P. Skupinski, A. Szczerbakow, W. Szuszkiewicz. *Acta Phys. Polon. A*, **134**, 941 (2018).
- [37] M.K. Sharov, O.B. Yatsenko, Ya.A. Ugai. *Inorg. Mater.*, **42**, 723 (2006).
- [38] S. Perumal, S. Roychowdhury, K. Biswas. *Inorg. Chem. Front.*, **3**, 125 (2016).
- [39] M. Samanta, K. Biswas. *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 9382 (2017).
- [40] C.-H. Lee, M.F. Kilicaslan, B. Madavali, S.-J. Hong. *Res. Chem. Intermed.*, **40**, 2543 (2014).
- [41] W. Liu, H. Wang, L. Wang, X. Wang, G. Joshi, G. Chen, Z. Ren. *J. Mater. Chem.*, **1**, 13093 (2013).
- [42] J. de Boor, C. Gloanec, H. Kolb, R. Sottong, P. Ziolkowski, E. Muller. *J. Alloys Compd.*, **632**, 348 (2015).
- [43] *Термические константы веществ*, ред. В.П. Глушко (М., ВИНТИ, 1972).
- [44] Л.П. Рузинов, Б.С. Гуляцких. *Равновесные превращения металлургических реакций* (М., Металлургия, 1975).
- [45] S.W. Chen, T.R. Yang, C.Y. Wu, H.W. Hsiao, H.S. Chu, J.D. Huang, T.W. Liou. *J. Alloys Compd.*, **686**, 847 (2016).

Obtaining and investigation of ohmic contacts with high adhesion to thermoelements

M.Yu. Shtern, A.O. Kozlov, Yu.I. Shtern, M.S. Rogachev, E.P. Korchagin, B.R. Mustafoev, A.A. Dedkova

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

Abstract The factors determining the adhesive strength of film coatings are considered. The functions of contacts in thermoelements used in a wide temperature range were determined. It was established that the adhesive strength of contact is a limiting factor in the mechanical strength of a thermoelement. A method of vacuum sputtering of thin-film contacts was proposed, including the surface treatment of samples of thermoelectric materials. The presence of a transition layer in the area of the metal-thermoelectric material contact, formed during the interaction of the metal with elements of the thermoelectric material, was established. The dependence of the adhesive strength of film contact on roughness of surface on which they formed was established. Thermal stable contacts for thermoelements with low resistivity of the order of $10^{-9} \Omega \cdot \text{m}^2$ and high adhesion strength of at least 12 MPa were obtained by ion-plasma sputtering.