

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ КОНТАКТОВ К ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ

© Е. П. Корчагин, М. Ю. Штерн, И. Н. Петухов, Ю. И. Штерн*,
М. С. Рогачев, А. О. Козлов, Б. Р. Мустафоев, А. А. Дедкова

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1
* E-mail: hptt@miee.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2022 г.

После доработки 14 июня 2022 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

Предложены способы получения омических контактов химическим осаждением Ni на поверхность образцов из термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Осаждение Ni проводили непосредственно на поверхность образцов и на подслои Ni, сформированный ионно-плазменным напылением на поверхности образцов. Установлено влияние на свойства контактов шероховатости поверхности образцов из термоэлектрических материалов; растворов для декапирования этой поверхности; составов электролитов для химического осаждения Ni, а также наличия напыленного на поверхность образцов подслоя Ni. Полученные химическим осаждением пленки Ni толщиной до 25 мкм содержали ≥ 96.73 мас% Ni. Удельное сопротивление пленок $\leq 10.24 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Удельное контактное сопротивление составляло $(1.50-2.86) \cdot 10^{-9}$ Ом·м². Максимальную адгезионную прочность, равную 14.62–14.83 МПа, имеют пленки, полученные на образцах из термоэлектрических материалов при осаждении Ni в электролите на основе NaBH₄ на напыленный на этих образцах подслой Ni.

Ключевые слова: контакт; химическое осаждение; состав электролита; состав пленки; контактное сопротивление; адгезионная прочность

DOI: 10.31857/S0044461822040089, EDN: DHDIFH

Эффективность термоэлементов в значительной степени определяется сформированными в них контактами [1, 2]. Существует несколько способов формирования контактных слоев, в том числе химическое и электрохимическое осаждение [1, 3, 4], вакуумное напыление, которое может быть использовано в со- вокупности с первыми способами.

Адгезионная прочность эффективных контактов должна быть не менее 8 МПа, а удельное контактное сопротивление — $\sim 10^{-9}$ Ом·м² [2, 5]. При температурах до 300°C контакты могут быть сформированы из Ni [2, 6]. Состояние поверхности образцов термоэлектрических материалов, на которой формируют пленочные контакты, существенным образом влияет на их адгезию и контактное сопротивление [1, 7, 8]. Величина шероховатости поверхности образцов по абсолютному значению не должна превышать толщи-

ну контактного слоя, который наносят на эту поверхность [2]. Этот слой в основном определяет адгезию и контактное сопротивление формируемых контактов.

Для коммутации секций в многосекционном термоэлементе и ветвей с коммутирующей шиной, например, методами пайки или с помощью эвтектических сплавов требуется повышенная толщина пленочного контакта. Как показали эксперименты, для предотвращения растворения контакта в процессе коммутации его толщина должна быть больше 5 мкм. Получить такую толщину вакуумным напылением, без существенных внутренних напряжений в пленке, которые снижают адгезию, сложно.

Цель работы — получение химическим осаждением Ni и исследование толстопленочных контактов к образцам из термоэлектрических материалов на основе Bi₂Te₃ и Sb₂Te₃.

Экспериментальная часть

Никелевые контакты формировали к образцам термоэлектрических материалов, изготовленных в [9]: $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (легированный 0.14 мас% CdCl_2), *n*-типа и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (легированный 2 мас% Te и 0.14 мас% TeI_4), *p*-типа. Образцы изготавливали в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2 мм. Механическую обработку поверхности образцов термоэлектрических материалов проводили с использованием методики [7] на притирочных пластинах из стекла марки М1, после чего образцы промывали в изопропиловом спирте (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»).

Химическое осаждение Ni осуществлялось следующим образом: непосредственно на образцы термоэлектрических материалов, а также на подслоя Ni, предварительно напыленный на образцы. Ионно-плазменное напыление подслоя Ni проводили с использованием установки EvoVac 34 (Angstrom Engineering Inc.). Перед загрузкой в вакуумную камеру установки образцы промывали в изопропиловом спирте с последующей сушкой N_2 (ос.ч., ООО «Фирма «ХОРСТ») для удаления изопропилового спирта. Обдув поверхности образцов газом осуществляли с помощью пневматического пистолета DGL170/4 (FUBAG). Непосредственно в камере проводили вакуумно-термический отжиг образцов при начальном давлении $9.3 \cdot 10^{-6}$ Па и температуре 200°C. После отжига проводилась очистка поверхности об-

разцов бомбардировкой Ar^+ (Ar, ос.ч., ООО «Фирма «ХОРСТ») в течение 30 с.

Перед химическим осаждением Ni осуществляли декапирование поверхности образцов в 20%-ном растворе HNO_3 (х.ч., Merck KGaA) или хромовой смеси, содержащей $180 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ч., Molekula Group) и $240 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ H_2SO_4 (х.ч., Merck KGaA), с целью удаления поверхностного оксида и создания развитой каталитически активной поверхности. Химическое осаждение Ni проводили с использованием электролитов (табл. 1) при 85–90°C, pH 10–13 (электролиты № 1 и 3) или pH 10–11 (электролит № 2).

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).

Исследования элементного состава осаждаемых пленок проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на растровом электронном микроскопе JSM 6480LV (JEOL) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY Dry Cool (Oxford Instruments).

Исследования адгезионной прочности наносимых пленок проводили методом прямого отрыва на установке Force Gauge PCE-FM50 (PCE Instruments). Погрешность измерений не превышала 5%.

Для определения удельного контактного сопротивления использована методика и измерительный стенд, описанные в [10].

Таблица 1

Составы электролитов, использующихся для химического осаждения Ni

Компонент	Производитель	Электролит		
		№ 1	№ 2	№ 3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.)	Honeywell International Inc.	$29 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	—	$25 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.)	Honeywell International Inc.	—	$23 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	—
NaH_2PO_2 (ч.)	Acros Organics B.V.B.A.	—	$35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	—
NH_4Cl (ос.ч.)	Clearsynth labs LTD	—	$50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	—
NH_4OH (ч.)	ООО «АЛЬДОСА»	$50 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$	$50 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$	—
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (ч.д.а.)	Clearsynth labs LTD	—	$96 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	—
NaNO_3 (ч.)	Clearsynth labs LTD	—	$0.05 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	—
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.)	AppliChem GmbH	—	—	$75 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$
NaOH (ч.д.а.)	AppliChem GmbH	—	—	$70 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (ч.)	Acros Organics B.V.B.A.	—	—	$55 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$
NaBH_4 (ч.)	Molekula Group	—	—	$1.2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$
$\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ (ч.)	Pharmaffiliates Analytics & Synthetics (P) LTD	$13 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	—	—

Примечание. «—» — отсутствие компонента.

Таблица 2

Шероховатость поверхности образцов термоэлектрических материалов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

Образец	Среднее значение шероховатости, нм		
	до декапирования	после декапирования в растворе HNO_3	после декапирования в хромовой смеси ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4)
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$	68	95	112
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	72	96	125
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ с Ni-подслоем	56	130	156
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с Ni-подслоем	62	146	168

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. Исследования проводили на пленках, осажденных из электролита № 2 и электролита № 3 с добавлением $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Исследовали Ni-контакты, полученные на образцах термоэлектрических материалов без подслоя и с подслоем напыленного Ni толщиной 300 нм. Перед осаждением образцы декапировали в 20% HNO_3 или хромовой смеси.

Обсуждение результатов

Перед напылением ионно-плазменным методом пленок Ni толщиной 300 нм проводили механическую обработку поверхности образцов термоэлектрических материалов до шероховатости, по абсолютному значению не превышающей две трети толщины пленки. Такая обработка поверхности образцов обеспечивает высокую адгезию и низкое контактное сопротивление пленок. После механической обработки шероховатость поверхности образцов из термоэлектрических материалов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ имела

средние значения, не превышающие 72 нм (табл. 2). Установлено, что после декапирования шероховатость поверхности образцов увеличивается.

Иммерсионное осаждение Ni непосредственно на поверхность образцов термоэлектрических материалов невозможно в связи с более высокими значениями равновесных электрохимических потенциалов компонентов термоэлектрических материалов по сравнению с равновесным электрохимическим потенциалом Ni. Осаждение по реакции диспропорционирования возможно при существовании катионов с более высокой степенью окисления, чем у восстанавливаемых ионов Ni, и положительной электродвижущей силы реакции диспропорционирования. Поэтому целесообразно формирование пленок с помощью восстановителей, вводимых в раствор для осаждения Ni (табл. 3). При этом в отличие от иммерсионного осаждения не происходит растворения покрываемых образцов и возможно формирование пленок большей толщины.

Химическое осаждение пленок Ni проводится в щелочной среде, поэтому необходимо вводить в раствор никелирования комплексообразующие добавки для предотвращения образования осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

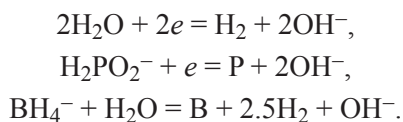
Основной задачей при осаждении Ni с помощью восстановителей является поддержание протекания реакции непосредственно на поверхности образцов

Таблица 3

Характеристики полуреакций, протекающих в процессе химического осаждения пленок Ni из растворов, содержащих восстановители

Реакция	Стандартные электрохимические потенциалы полуреакций, В	Термодинамические потенциалы Гиббса, кДж·моль ⁻¹
$\text{CH}_2\text{O} + 3\text{OH}^- = \text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	1.07	-206.5
$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e$	1.16	-447.7
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$	0.51	-98.4
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- = \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	1.65	-318.4
$\text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- = \text{B}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_2 + 4e$	1.24	-478.6
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.25	48.2

термоэлектрических материалов, а не в объеме электролита. Для осуществления автокаталитического процесса осаждения непосредственно на поверхности образцов необходимо, чтобы как материал поверхности, так и осаждаемый материал являлись катализаторами процесса. Поэтому в данной работе формировали на поверхности образцов термоэлектрических материалов вакуумным напылением каталитически активный подслои Ni. Кроме того, при осаждении Ni происходят побочные реакции, в результате которых образуются H_2 , P или V при восстановлении H_2O , $H_2PO_2^-$ или BH_4^- соответственно [11]:



Образование H_2 , P или V оказывает негативное влияние на состав осаждаемых пленок. В частности, включение P и B увеличивает электрическое сопротивление получаемых пленок. Кроме того, выделение водорода приводит к образованию пор в пленках Ni.

Использование $N_2H_6SO_4$ в качестве восстановителя в электролите № 1 не привело к осаждению Ni не только на поверхность образцов термоэлектрических материалов, но и на напыленный на эту поверхность подслой Ni. Осаждение Ni из электролита № 2 проходило только на предварительно напыленный на поверхность образцов подслой Ni. Непосредственно на поверхность образцов термоэлектрических материалов осаждение пленки не происходило. Это объясняется тем, что термоэлектрические материалы не обладают каталитическими свойствами по отношению к процессу восстановления Ni.

При нанесении покрытия из электролита № 3 восстановление Ni протекало на образцах без подслоя и с подслоем Ni, что обусловлено высокой восстанавливающей способностью и каталитическим влиянием термоэлектрического материала на процесс разложения $NaBH_4$. Это определяет также протекание реакции вблизи поверхности образцов термоэлектрических материалов. Однако при этом получали неравномерное по толщине и с наличием пор покрытие из-за повышенного водородообразования и саморазложения электролита. При наличии пор пленка не может выполнять функции барьера для устранения диффузии компонентов термоэлектрического материала в пленку при повышенных температурах (как отмечено выше, пленочные контакты функционируют до $300^\circ C$), что приводит к увеличению удельного сопротивления пленки. Поэтому для оптимизации состава электролита № 3 в него добавили $K_2Cr_2O_7$ в количе-

стве $0.005 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, что привело к снижению водородообразования и увеличило стабильность электролита.

Оптимизация состава электролита оказала стабилизирующее воздействие на протекание процесса осаждения и способствовала уменьшению скорости восстановления H_2 . В результате улучшилась равномерность толщины пленки Ni и при этом отсутствовали поры (рис. 1). Увеличилась чистота осажденного материала, о чем свидетельствуют данные исследования состава пленки, осажденной на образцы термоэлектрических материалов (табл. 4; рис. 2, а, б). Отсутствие Te в составе пленки, осажденной из электролита № 3 с добавлением $K_2Cr_2O_7$, свидетельствует о том, что пленка не имеет пор.

Пленки Ni, осажденные из электролита № 3 с добавлением $K_2Cr_2O_7$ на предварительно напыленный подслой Ni, содержали меньше примесей, чем при осаждении из электролита № 2 (рис. 2, в, г; табл. 5).

Необходимо отметить, что Ni содержится в одинаковом количестве в составах пленок, полученных из электролита № 3 с добавлением $K_2Cr_2O_7$ непосредственно на поверхности образцов термоэлектрических материалов (табл. 4) и подслое напыленного Ni

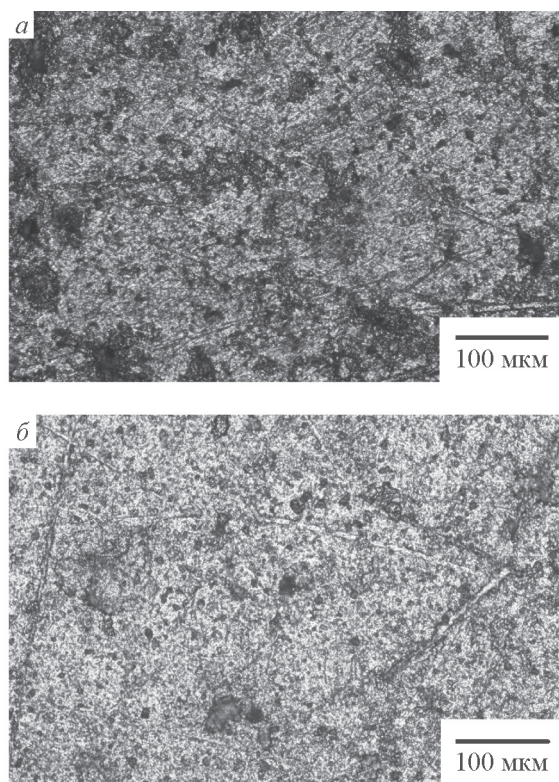


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок Ni после осаждения из электролита № 3 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, NaOH, $C_2H_5NO_2$, NaBH₄) (а) и электролита № 3 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, NaOH, $C_2H_5NO_2$, NaBH₄) с добавлением $K_2Cr_2O_7$ (б).

Таблица 4

Элементный состав пленок Ni, осажденных на образцы термоэлектрических материалов из электролита № 3 и электролита № 3 с добавлением $K_2Cr_2O_7$

Электролит № 3 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, NaOH, $C_2H_5NO_2$, $NaBH_4$)			Электролит № 3 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, NaOH, $C_2H_5NO_2$, $NaBH_4$) с добавлением $K_2Cr_2O_7$		
элемент	мас%	ат%	элемент	мас%	ат%
C	1.87	8.28	C	1.88	8.34
O	1.46	4.83	O	1.13	3.75
Ni	95.58	86.43	Ni	96.99	87.91
Te	1.09	0.46	—	—	—

Примечание. «—» — отсутствие компонента.

(табл. 5). Это свидетельствует об отсутствии влияния подслоя Ni на состав осажденных пленок.

Толщина слоя Ni на образцах, которые декапировали в растворе HNO_3 , составила ~25 мкм, на образцах, которые декапировали в хромовой смеси, данное

значение равно 18 мкм. Средняя шероховатость в первом случае была ~11 мкм, во втором случае она не превышала 6 мкм. Эти факты позволяют предположить, что соединения Cr после обработки образцов термоэлектрических материалов в хромовой смеси

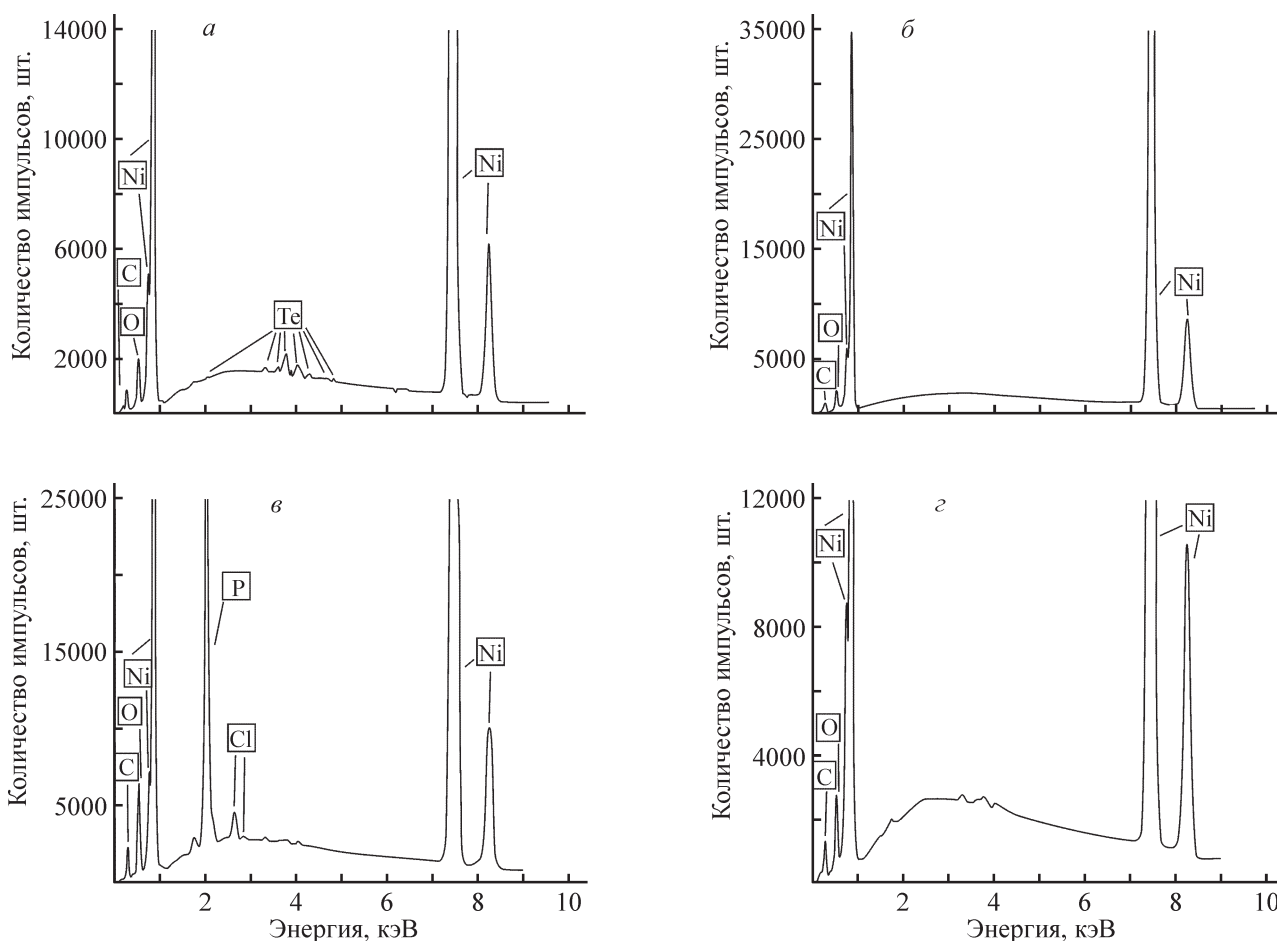


Рис. 2. Результаты энергодисперсионного анализа пленок Ni, осажденных непосредственно на поверхность образцов термоэлектрических материалов: из электролита № 3 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, NaOH, $C_2H_5NO_2$, $NaBH_4$) (а) и электролита № 3 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, NaOH, $C_2H_5NO_2$, $NaBH_4$) с добавлением $K_2Cr_2O_7$ (б); осажденных на поверхность напыленного подслоя Ni: из электролита № 2 ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, NaH_2PO_4 , NH_4Cl , NH_4OH , $Na_3C_6H_5O_7$, $NaNO_3$) (в) и электролита № 3 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, NaOH, $C_2H_5NO_2$, $NaBH_4$) с добавлением $K_2Cr_2O_7$ (г).

Таблица 5

Элементный состав пленок Ni, осажденных на напыленный подслои Ni из электролита № 2 и электролита № 3 с добавлением K₂Cr₂O₇

Электролит № 2 (NiCl ₂ ·6H ₂ O, NaH ₂ PO ₂ , NH ₄ Cl, NH ₄ OH, Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , NaNO ₃)			Электролит № 3 (KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O, NaOH, C ₂ H ₅ NO ₂ , NaBH ₄) с добавлением K ₂ Cr ₂ O ₇		
элемент	мас%	ат%	элемент	мас%	ат%
C	3.30	12.71	C	2.08	9.12
O	2.53	7.33	O	1.19	3.94
P	7.88	11.78	Ni	96.73	86.94
Cl	0.26	0.34	—	—	—
Ni	86.03	67.84	—	—	—

Примечание. «—» — отсутствие компонента.

могут оставаться на поверхности образцов и выступать в качестве ингибитора реакций восстановления H₂ и Ni. Уменьшение интенсивности процесса восстановления снижает толщину слоя Ni и улучшает его равномерность.

Для соединения секций в многосекционных термоэлементах или ветвей термоэлемента с токоведущими шинами на полученный химическим осаждением Ni наносят припой или формируют эвтектические сплавы толщиной не менее 20 мкм. В этом случае шероховатость поверхности осажденных пленок Ni не столь критична. Для уменьшения шероховатости пленок Ni применили травление в 20% HNO₃ в течение 5 мин. В результате получили пленку с меньшей толщиной Ni, равной 15 мкм, но при этом среднее значение шероховатости поверхности пленки не превышало 3 мкм.

Удельное сопротивление пленки, полученной из электролита № 2 на образце с подслоем Ni, составляло 20.44·10⁻⁸ Ом·м. Это существенно больше удельного сопротивления чистого Ni.* Пленки, полученные на образцах без подслоя и с подслоем Ni из электролита № 3 с добавлением K₂Cr₂O₇, имели удельное сопротивление, значение которого не превышало 9.89·10⁻⁸ Ом·м. Полученные результаты коррелируют с данными работы [12]. Необходимо отметить, что удельное сопротивление пленок Ni, сформированных с использованием напыленного никелевого подслоя и без него, практически не различается. Таким образом, наличие подслоя не оказывает влияния на удельное сопротивление пленки.

При наличии напыленного подслоя Ni контактное сопротивление структуры меньше, чем без подслоя, и составляет (1.50–1.74)·10⁻⁹ Ом·м² (табл. 6).

* Handbook of Chemistry and Physics. 84th Ed. / Ed. by D. R. Lide. CRC Press, Boca Raton, 2003. P. 1989.

Однако без подслоя контактное сопротивление имеет также низкие значения, которые не превышают 2.86·10⁻⁹ Ом·м², что соответствует результатам, представленным в [1–3]. Состав растворов, используемых для декапирования поверхности образцов перед химическим осаждением Ni, незначительно влиял на контактное сопротивление структуры материал–никелевый контакт.

В результате измерения адгезионной прочности были получены одинаковые значения для контактов, сформированных на образцах термоэлектрических материалов Bi₂Te_{2.8}Se_{0.2} *n*-типа и Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ *p*-типа (рис. 3). Максимальная адгезионная прочность

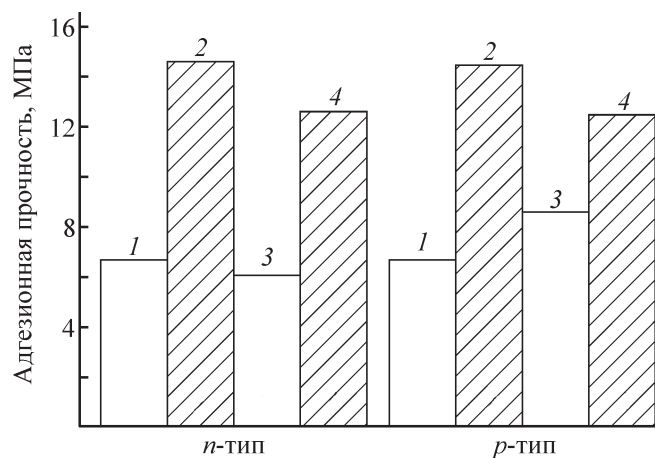


Рис. 3. Адгезионная прочность Ni-контактов, полученных из электролита № 3 (KNaC₄H₄O₆·4H₂O, NaOH, C₂H₅NO₂, NaBH₄) с добавлением K₂Cr₂O₇ непосредственно на поверхности образцов термоэлектрических материалов (Bi₂Te_{2.8}Se_{0.2} *n*-типа и Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ *p*-типа) и напыленном подслое Ni при декапировании.

1 — в хромовой смеси (K₂Cr₂O₇, H₂SO₄) без подслоя Ni, 2 — в хромовой смеси (K₂Cr₂O₇, H₂SO₄) с подслоем Ni, 3 — в HNO₃ без подслоя Ni, 4 — в HNO₃ с подслоем Ni.

Таблица 6

Удельное контактное сопротивление пленок Ni, полученных в электролите № 3 (KNaC₄H₄O₆·4H₂O, NaOH, C₂H₅NO₂, NaBH₄) с добавлением K₂Cr₂O₇ на образцах термоэлектрических материалов (Bi₂Te_{2.8}Se_{0.2} *n*-типа и Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ *p*-типа)

Подслой никеля	Растворы для декапирования	Тип проводимости термоэлектрических материалов	Удельное контактное сопротивление, Ом·м ²
Нет	20% HNO ₃	<i>n</i>	2.50·10 ⁻⁹
		<i>p</i>	2.30·10 ⁻⁹
	180 г·л ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ , 240 мл·л ⁻¹ H ₂ SO ₄	<i>n</i>	2.41·10 ⁻⁹
		<i>p</i>	2.86·10 ⁻⁹
Есть	20% HNO ₃	<i>n</i>	1.74·10 ⁻⁹
		<i>p</i>	1.70·10 ⁻⁹
	180 г·л ⁻¹ K ₂ Cr ₂ O ₇ , 240 мл·л ⁻¹ H ₂ SO ₄	<i>n</i>	1.49·10 ⁻⁹
		<i>p</i>	1.57·10 ⁻⁹

Ni-контактов, равная 14.62–14.83 МПа, достигнута при осаждении Ni в электролите № 3 с добавлением K₂Cr₂O₇ с использованием напыленного подслоя Ni. Это связано с увеличением площади фактического контакта поверхности образцов термоэлектрического материала и напыленной пленки, что является следствием высокой энергии частиц Ni в процессе ионно-плазменного распыления [13], а также образованием интерметаллических соединений при температуре напыления 200°C на границе контакта термоэлектрический материал–Ni-контакт, т. е. наличием химических связей, что значительно увеличивает адгезию [2].

Выводы

Определен оптимальный состав электролита (г·л⁻¹): NiSO₄·7H₂O — 25, KNaC₄H₄O₆·4H₂O — 75, NaOH — 70, C₂H₅NO₂ — 55, NaBH₄ — 1.2, K₂Cr₂O₇ — 0.005, в котором получили равномерные по толщине и без пор пленки Ni. Содержание Ni в пленках составило не менее 96.73 мас%, их удельное сопротивление не превышало 9.89·10⁻⁸ Ом·м.

Установлено, что удельное контактное сопротивление пленок, полученных на напыленном подслое Ni, составляло (1.50–1.74)·10⁻⁹ Ом·м². Без подслоя контактное сопротивление имело также низкие значения, которые не превышали 2.86·10⁻⁹ Ом·м².

Установлено, что адгезионная прочность пленок Ni, сформированных на образцах термоэлектрических материалов Bi₂Te_{2.8}Se_{0.2} *n*-типа и Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ *p*-типа, имела одинаковые значения. Использование напыленного подслоя Ni существенно увеличило адгезионную прочность контактов, которая составляла 14.62–14.83 МПа.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00494).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. П. Корчагин — проведение химического осаждения пленок Ni, оптимизация растворов электролитов; М. Ю. Штерн — определение удельного сопротивления пленок Ni и контактного сопротивления структуры материал–никелевый контакт; И. Н. Петухов — определение режимов и составов электролитов для химического осаждения пленок; Ю. И. Штерн — исследование состава осажденных пленок Ni; М. С. Рогачев — исследование шероховатости поверхности пленок; А. О. Козлов — определение режимов и проведение ионно-плазменного напыления пленок Ni; Б. Р. У. Мустафоев — измерение адгезионной прочности; А. А. Дедкова — исследование морфологии поверхности.

Информация об авторах

Корчагин Егор Павлович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5618-0608>
Штерн Максим Юрьевич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0279-2393>
Петухов Иван Николаевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2905-4649>

Штерн Юрий Исаакович, д.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3882-389X>

Рогачев Максим Сергеевич, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5108-0555>

Козлов Александр Олегович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7293-9111>

Мустафоев Бехзод Рустам Угли

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4010-5563>

Дедкова Анна Александровна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0616-2145>

Список литературы

- [1] Joshi G., Mitchell D., Ruedin J., Hoover K., Guzman R., McAleer M., Wood L., Savoy S. Pulsed-light surface annealing for low contact resistance interfaces between metal electrodes and bismuth telluride thermoelectric materials // *J. Mater. Chem. C*. 2019. V. 7. N 3. P. 479–483. <https://doi.org/10.1039/c8tc03147a>
- [2] Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Gromov D., Kozlov A., Karavaev I. Thin-film contact systems for thermocouples operating in a wide temperature range // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 852. P. 156889-1–156889-10. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156889>
- [3] Feng H., Zhang L., Zhang J., Gou W., Zhong S., Zhang G., Geng H., Feng J. Metallization and diffusion bonding of CoSb₃-based thermoelectric materials // *Materials*. 2021. V. 13. N 5. P. 1130-1–1130-12. <https://doi.org/10.3390/ma13051130>
- [4] Chen L., Mei D., Wang Y., Li Y. Ni barrier in Bi₂Te₃-based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 796. P. 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.293>
- [5] 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. Electrical contact uniformity and surface oxidation of ternary chalcogenide alloys // *AIP Adv.* 2019. V. 9. N 1. P. 015125-1–015125-10. <https://doi.org/10.1063/1.5081818>
- [6] Zhu X., Cao L., Zhu W., Deng Y. Enhanced interfacial adhesion and thermal stability in bismuth telluride/nickel/copper multilayer films with low electrical contact resistance // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. V. 5. N 23. P. 1801279-1–1801279-9. <https://doi.org/10.1002/admi.201801279>
- [7] Shtern M. Yu., Karavaev I. S., Shtern Y. I., Kozlov A. O., Rogachev M. S. The surface preparation of thermoelectric materials for deposition of thin-film contact systems // *Semiconductors*. 2019. V. 53. N 13. P. 1848–1852. <https://doi.org/10.1134/S1063782619130177>
- [8] Kashi S., Keshavarz M. K., Vasilevskiy D., Masut R. A., Turenne S. Effect of surface preparation on mechanical properties of Ni contacts on polycrystalline (Bi_{1-x}Sb_x)₂(Te_{1-y}Se_y)₃ alloys // *J. Electron. Mater.* 2012. V. 41. N 6. P. 1227–1231. <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1895-3>
- [9] Shtern M., Rogachev M., Shtern Y., Sherchenkov A., Babich A., Korchagin E., Nikulin D. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of bismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 877. P. 160328-1–160328-13. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160328>
- [10] Штерн М. Ю., Каравеев И. С., Рогачев М. С., Штерн Ю. И., Мустафоев Б. Р., Корчагин Е. П., Козлов А. О. Методики исследования электрического контактного сопротивления в структуре металлическая пленка-полупроводник // *ФТП*. 2022. Т. 1. С. 31–37. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51808.24>
- [11] Свиридов В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университет, 1987. С. 7–10.
- [12] Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings — A critical review // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 571. P. 183–204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>
- [13] *Surface and Interface Science*. V. 9 / Ed. by K. Wandelt. Wiley VCH, Weinheim, 2020. P. 10–19.