

УДК 621.793.3

ПОЛУЧЕНИЕ КОНТАКТОВ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ Ni И Co НА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Е. П. Корчагин¹, Ю. И. Штерн¹, И. Н. Петухов¹,
М. Ю. Штерн¹, М. С. Рогачев^{1,*}, А. А. Шерченков¹, А. О. Козлов¹,
Р. М. Рязанов²

¹Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

²Научно-производственный комплекс “Технологический центр”,
пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

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

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Определена структура и разработан способ получения контактов к наноструктурированным термоэлектрическим материалам. Контакты формировали на каталитически активной поверхности химическим осаждением Ni или Co в щелочных растворах с использованием в качестве восстановителей гипофосфит-анионов. Сформированные химическим осаждением пленки Ni и Co толщиной от 5 до 8 мкм образуют сплошное равномерное покрытие, содержащее не менее 82 мас. % металлов и от 7.4 до 9.1 мас. % фосфора. Присутствие фосфора увеличивает барьерные свойства контактов. Удельное сопротивление пленок Co и Ni составило 10×10^{-8} и 12×10^{-8} Ом м соответственно. Контакты обладали высокой адгезионной прочностью (до 20 МПа) и низким удельным контактным сопротивлением (порядка 10^{-9} Ом м²), а также термической стабильностью до 600 К.

Ключевые слова: контакты, термоэлектрические материалы, химическое осаждение металлов, контактное сопротивление, адгезия, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0002337X24060054, EDN: MSRGSQ

ВВЕДЕНИЕ

В альтернативной энергетике важное место занимает термоэлектрическое преобразование энергии. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) используются для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Широкое применение ТЭГ сдерживается их низкой эффективностью, которую в основном определяют термоэлементы (ТЭ). В свою очередь, эффективность ТЭ зависит от свойств термоэлектрических материалов (ТЭМ), из которых они изготавливаются, а также от конструкции ТЭ [1–3]. Значимыми элементами конструкции ТЭ являются контакты, качество которых влияет на КПД [4–6]. Контакты выполняют следующие функции: обеспечивают коммутацию в структуре ТЭ, омический контакт и необходимую адгезию к ТЭМ; предотвращают взаимную диффузию соединяемых материалов.

Одна из основных проблем коммутации в ТЭ — создание контактов, обладающих барьерными свой-

ствами, то есть предотвращающими взаимную диффузию компонентов ТЭМ на поверхность контактного слоя и компонентов материала контакта в ТЭМ. В первом случае увеличивается электрическое сопротивление контакта, во втором происходит изменение электрофизических свойств ТЭМ. Создание контактов, обладающих барьерными свойствами, особенно актуально в ТЭ при повышенных температурах. Для увеличения барьерных свойств металлических контактов предлагается использовать контактные слои с содержанием фосфора [7–9].

С целью формирования контактов к ТЭМ используется несколько способов: вакуумное напыление, химическое и электрохимическое осаждение металлов. Часто контакты формируются с использованием совокупности этих способов [5, 10, 11]. Для увеличения барьерных и коммутационных свойств необходимо получение толстопленочных контактов. Как правило, для этого используются способы химического и электрохимического осаж-

дения металлов [5, 7–9, 12]. Однако осаждение металлов на поверхность ТЭМ является сложной задачей, требующей индивидуального решения для определенных составов материалов [13].

Важным параметром, в значительной степени определяющим механическую прочность ТЭ, является адгезия контактов, которая должна превышать 8 МПа [2, 4, 6].

При разработке и формировании контактов необходимо обеспечить низкое контактное сопротивление (менее 10^{-8} Ом м²) [2, 4, 14]. При этих значениях его влияние на КПД ТЭ незначительно [2].

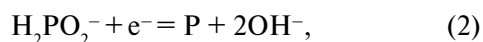
Целью настоящей работы являлось создание контактов к ТЭМ химическим осаждением Ni и Co, обладающих высокими адгезионными и барьерными свойствами, низким контактным сопротивлением, а также определение факторов, влияющих на состав и основные параметры контактов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Как указано выше, наличие в составе контакта фосфора увеличивает его барьерные свойства, поэтому химическое осаждение Ni и Co на ТЭМ проводили из щелочных растворов, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит-анион [15]. Непосредственно на ТЭМ осаждение металлов не проводили, так как ТЭМ не обладают активирующими свойствами для химического процесса восстановления катионов Ni и Co. В качестве катализатора целесообразно использовать такие материалы, как Ni, Co, Pd, Ag, Pt [15]. При осаждении металлов с помощью гипофосфита натрия на каталитически активной поверхности происходит генерация электронов:



Кроме осаждения Ni (или Co), возможно протекание побочных процессов, в частности восстановление фосфора и водорода



Наличие катализатора инициирует протекание окислительно-восстановительной реакции. Происходят процессы окисления гипофосфит-анионов H_2PO_2^- и восстановления катионов Ni^{2+} или Co^{2+} . При этих условиях процесс восстановления идет на поверхности катализатора. Восстановленные атомы Ni или Co также выступают в роли катализато-

ра химического процесса. Таким образом, происходит самоподдерживающаяся автокаталитическая реакция на поверхности ТЭМ.

Для оценки возможных химических реакций в области контакта с образованием соединений компонентов ТЭМ с Ni и Co проведен расчет энергии Гиббса (табл. 1). Расчет проводили на основе данных [16–18], используя второе приближения Улиха:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298) - T\Delta S_{298}^0 - T\Delta C_p \ln \frac{T}{298}, \quad (4)$$

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

Расчет показал возможность образования в области контакта теллуридов и антимонидов Ni или Co при отсутствии фосфора. Образование аналогичных продуктов невозможно при использовании контактных слоев с фосфидами Ni или Co. Таким образом, наличие в области контакта фосфора блокирует образование химических соединений Ni и Co с компонентами ТЭМ, что улучшает барьерные свойства контакта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов ТЭМ. Формирование контактов проводили на образцах наноструктурированных ТЭМ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (0.16 мас. % CuBr) *n*-типа и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (0.14 мас. % PbS_{12} и 1.80 мас. % Te) *p*-типа проводимости, полученных методом искрового плазменного спекания нанодисперсных порошков на установке SPS 511S (SPS Syntex, Япония). Данные ТЭМ имеют высокую термоэлектрическую добротность $ZT \sim 1.4$ и используются для изготовления ТЭ с рабочими температурами до 600 К. Образцы ТЭМ разрезали на диски диаметром 20, толщиной 2 мм. Затем по технологии [19] проводили механическую обработку поверхности образцов ТЭМ до шероховатости 300 и 700 нм.

Магнетронное напыление Ni и Co проводили с использованием высоковакуумной системы EvoVac 34 (Angstrom, Канада). Перед химическим осаждением Pd поверхность ТЭМ обрабатывали в 20%-ной HNO_3 в течение 30 с и промывали в дистиллированной воде. Для активации поверхности образцов ТЭМ проводили обработку в растворе сенсибилизатора (5 г/л SnCl_2) и затем наносили Pd в растворе активатора (1 г/л PdCl_2 , 10 мл/л 37%-ной HCl), в котором проис-

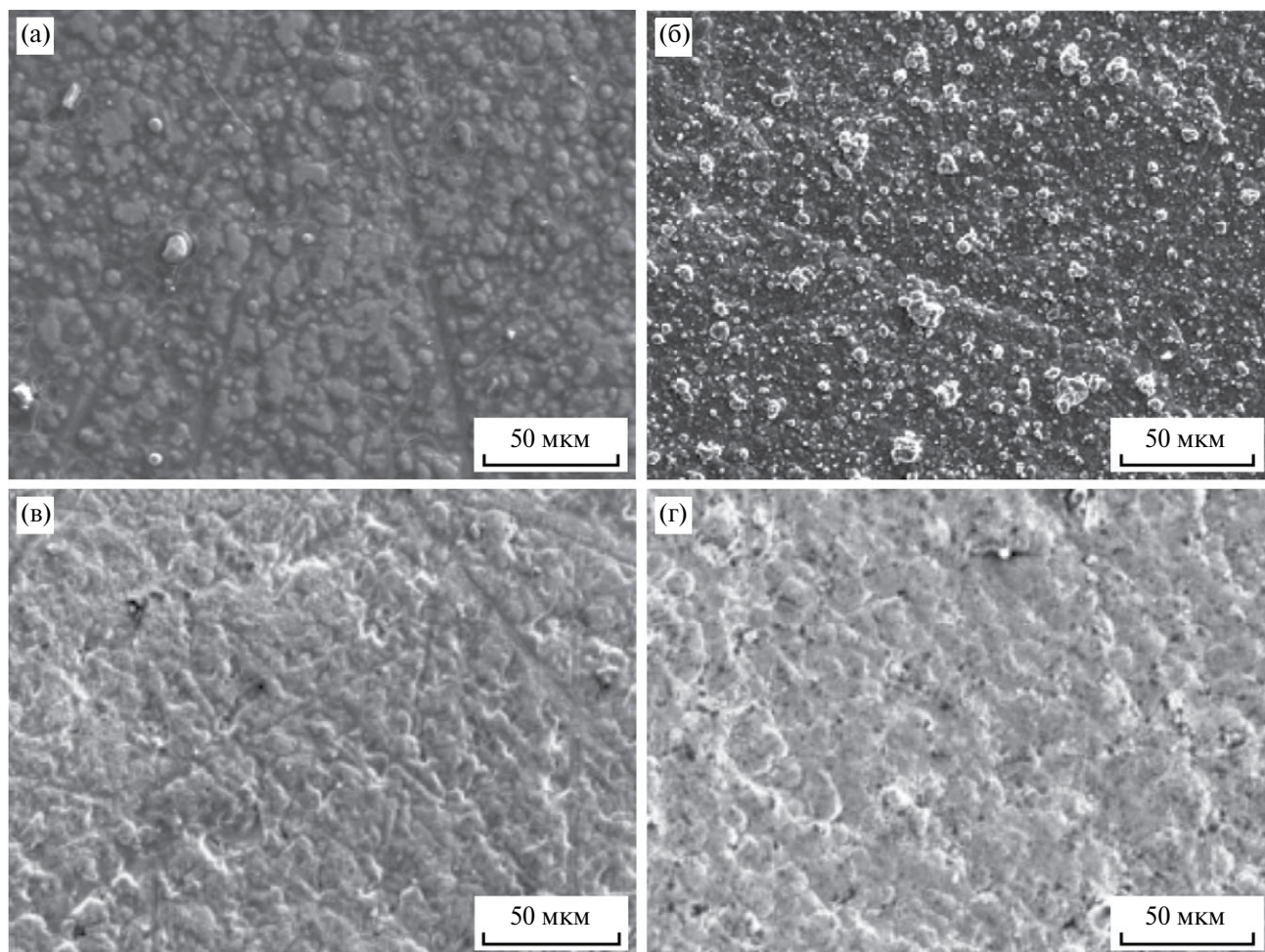


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности пленок Ni (а, б) и Co (в, г) с использованием в качестве катализатора напыленных Ni (а), Co (в), химически осажденного Pd (б, г).

ходило восстановление катионов Pd на поверхности ТЭМ за счет окисления ионов олова [20]. Далее образец промывали и проводили химическое осаждение Ni или Co в растворах при условиях, представленных в табл. 2. Значения pH раствора поддерживали, используя 25%-ный раствор аммиака.

Методы исследования. Для измерения шероховатости поверхности образцов ТЭМ и толщины пленок использовали профилометр Р-7 (KLA-Tencor, США). Морфологию поверхности и элементный состав пленок исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM 6480LV (JEOL, Япония), снабженном приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY Dry Cool. Также проводили картирование элементов по РЭМ-изображению сколов образцов с контактами и определяли толщину контактных слоев. Адгезионную прочность

пленок изучали методом прямого отрыва на установке Force Gauge PCE-FM50 (PCE, Великобритания). Для определения удельного контактного сопротивления использовали методику [21]. Поверхностное сопротивление пленок исследовали четырехзондовым методом на установке model RM3000 (Jandel, Великобритания). По полученным данным, с учетом толщины, определяли удельное сопротивление материалов пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности пленок Ni и Co, полученных химическим осаждением на образцах ТЭМ с использованием различных катализаторов. Для исследований получали пленки толщиной от 5 до 8 мкм. Согласно РЭМ-изображениям, пленки образуют сплошное покрытие. Морфология поверхности пленок не зависела от используемых катализаторов. Пленки

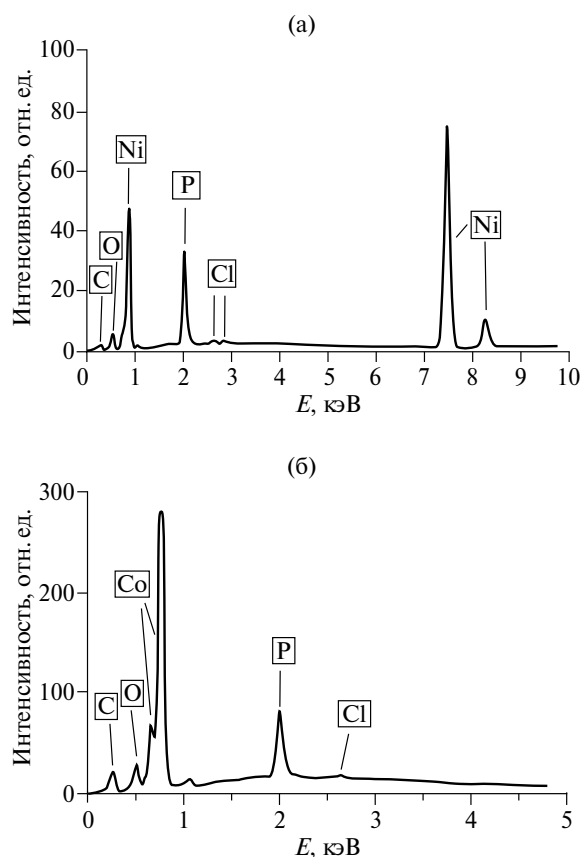


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры пленок с использованием катализатора: Ni с напыленным Ni (а); Co с Pd (б).

Со имели поверхность с меньшей шероховатостью, что определяется низкой интенсивностью выделения водорода при осаждении Со и обусловлено более высоким, по сравнению с Ni, потенциалом перенапряжения выделения водорода.

Состав пленок, полученных химическим осаждением, определяли по энергодисперсионным диаграммам, которые представлены на рис. 2. Состав пленок представлен в табл. 3 и 4. Установлено, что при использовании в качестве катализаторов напыленных пленок в химически осажденных пленках содержится не менее 85 мас. % основного металла (Ni или Co). Содержание Р составляет порядка 7–8 мас. %. При использовании Pd содержание основного металла несколько ниже, не менее 82 мас. %. При этом содержание Р больше, порядка 9 мас. %.

Исследовали влияние катализаторов и шероховатости поверхности образцов ТЭМ (R_a) на свойства контактов. В табл. 5 представлены результаты измерений удельного сопротивления материала

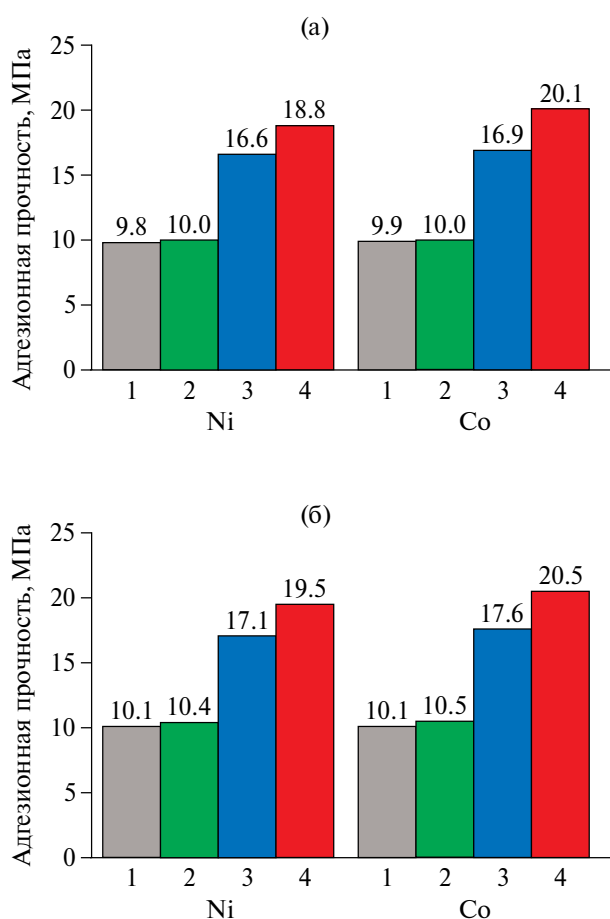


Рис. 3. Адгезионная прочность контактов из Ni и Co, сформированных на образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (а) и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (б).

пленок (ρ_0) и удельного контактного сопротивления (ρ_c). Как и следовало ожидать, ρ_0 не зависит от шероховатости поверхности и материала каталитического слоя.

Удельное сопротивление пленок Со несколько ниже, чем у Ni, что соответствует значению этого параметра в объемных материалах [18]. Различия значения ρ_0 у пленок и объемных металлов обусловлено наличием фосфора в составе пленок (табл. 3, 4). При этом значения ρ_0 порядка 12×10^{-8} Ом м у Ni и 10×10^{-8} Ом м у Со приемлемы для формирования контактов в ТЭ и коррелируют с данными [3, 4, 18].

Низкие значения ρ_c (табл. 5), порядка 10^{-9} Ом м², соответствуют лучшим данным, полученным в ряде работ при формировании толстопленочных контактов к ТЭМ методами химического и электрохимического осаждения металлов [2, 3, 14, 22–24]. Контактные сопротивления пленок Ni и Со имеют близкие значения. У пленок, сформированных на поверхностях с большей шероховатостью, ρ_c мень-

Таблица 1. Результаты расчета термодинамических потенциалов возможных реакций в области контакта металл (Ni или Co)/ТЭМ

Химическая реакция	ΔG_{298} , кДж/моль	ΔG_{500} , кДж/моль
$3\text{Ni} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 = 3\text{NiTe} + 2\text{Sb}$	–49.1	–48.1
$5\text{Ni} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 = 2\text{NiSb} + 3\text{NiTe}$	–218.2	–218.4
$3\text{Ni} + 2\text{BiTe}_3 = 3\text{NiTe}_2 + 4\text{Bi}$	–100.0	–95.7
$3\text{Ni} + 2\text{BiSe} = 3\text{NiSe}_2 + 4\text{Bi}$	71.7	78.0
$5\text{Ni}_2\text{P} + 2\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 6\text{NiTe} + 5\text{P} + 4\text{NiSb}$	283.3	277.9
$5\text{Ni}_3\text{P} + 3\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 9\text{NiTe} + 5\text{P} + 6\text{NiSb}$	166.3	109.9
$3\text{Co} + 2\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 3\text{CoTe}_2 + 4\text{Sb}$	–117.6	–108.0
$7\text{Co} + 2\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 4\text{CoSb} + 3\text{CoTe}_2$	–279.7	–265.8
$3\text{Co} + 2\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 3\text{CoTe}_2 + 4\text{Bi}$	–78.7	–72.7
$3\text{Co} + 2\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 3\text{CoSe}_2 + 4\text{Bi}$	5.9	8.4
$7\text{CoP} + 2\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 3\text{CoTe}_2 + 7\text{P} + 4\text{CoSb}$	467.7	477.6
$7\text{Co}_2\text{P} + 4\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 6\text{CoTe}_2 + 7\text{P} + 8\text{CoSb}$	473.4	492.8

Таблица 2. Составы растворов и условия химического осаждения Ni и Co

Раствор	№ 1 для осаждения Ni	№ 2 для осаждения Co
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	36 г/л
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23 г/л	—
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35 г/л	36 г/л
NH_4Cl	50 г/л	30 г/л
25%-ный NH_4OH	50 мл/л	40 мл/л
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	96 г/л	70 г/л
NaNO_3	0.05 г/л	—
pH	9–11	9–11
Температура, К	360–365	360–365
Время осаждения, мин	60	60

ше, что связано с увеличенной площадью фактического контакта на границе пленка/ТЭМ. При использовании в качестве катализатора Pd ρ_c несколько выше.

На рис. 3 представлены результаты измерения адгезионной прочности контактов при использовании катализаторов: 1 — напыленные Ni или Co (шероховатость 300 нм); 2 — Pd (шероховатость 300 нм); 3 — напыленные Ni или Co (шероховатость 700 нм); 4 — Pd (шероховатость 700 нм). Максимальные значения адгезионной прочности

(18.8–19.5 МПа для Ni и 20.1–20.5 МПа для Co) получены при шероховатости поверхности 700 нм и использовании в качестве катализатора Pd. Полученные значения адгезионной прочности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к контактам в ТЭ [2, 4, 6, 14] и соответствуют лучшим значениям для толстопленочных контактов [23, 25–28].

Основной вклад в значения адгезии вносит механическая составляющая, определяемая шероховатостью поверхности и, соответственно, фактической площадью контакта. Поэтому увеличение

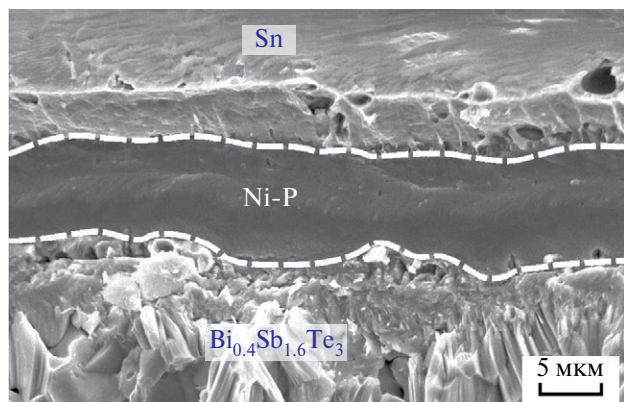


Рис. 4. РЭМ-изображение скола образца с Ni-контактом после отжига.

шероховатости от 300 до 700 нм способствует значительному повышению адгезии. Для различных катализаторов получены близкие значения адгезии с некоторым преимуществом при использовании Pd. Различия в адгезии контактов, сформированных на образцах ТЭМ *n*- и *p*-типов проводимости, незначительные.

Для исследований барьерных свойств на поверхность контактов наносили лужением слой Sn. Затем образцы отжигали 30 ч при температуре 600 К и исследовали взаимную диффузию материалов. Для этого на образцах ТЭМ делали скол и находили распределение фаз в области контакта с использованием картирования. В качестве примера на рис. 4 и 5 представлены РЭМ-изображения скола и результаты картирования образца ТЭМ с химически осажденной пленкой Ni.

Установлено отсутствие взаимной диффузии Sn, Ni и компонентов ТЭМ в области контакта после 30 ч отжига. Аналогичные результаты получены для контакта из Co. Таким образом, контакты, полученные химическим осаждением пленок Ni и Co, содержащих фосфор, хорошо выполняют барьерные функции и могут быть использованы при изготовлении ТЭ с рабочими температурами до 600 К. Эти данные соответствуют исследованиям [8, 9, 24], в которых также использовали фосфор для улучшения барьерных свойств контактов.

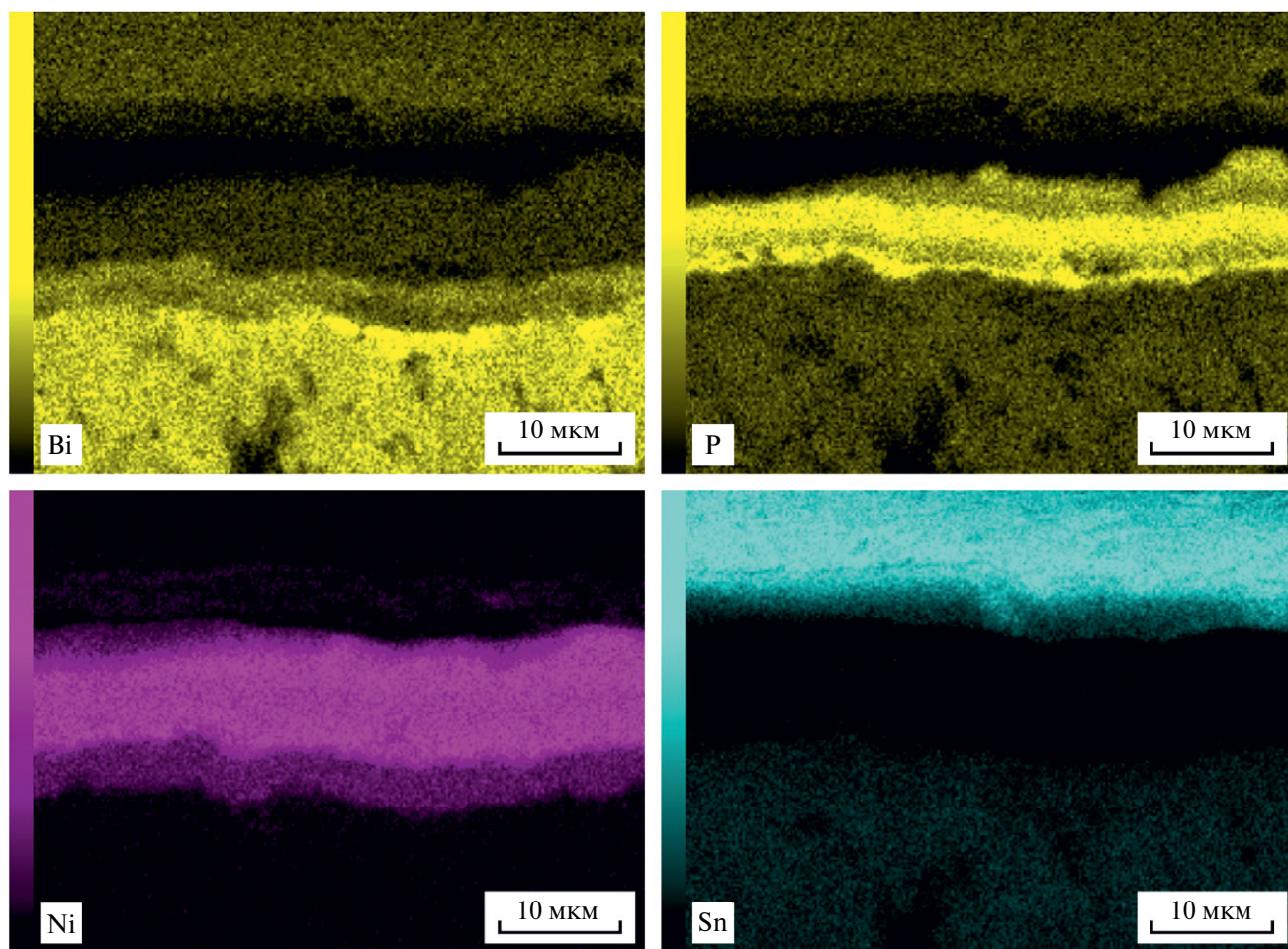


Рис. 5. Картирование скола образца с Ni-контактом после отжига.

Таблица 3. Элементный состав пленок Ni и Co при использовании в качестве катализатора напыленных Ni или Co соответственно

Пленки Ni			Пленки Co		
Элемент	C, мас. %	C, ат. %	Элемент	C, мас. %	C, ат. %
C	3.3	12.7	C	4.3	15.3
O	2.5	7.3	O	2.8	4.3
P	7.9	11.8	P	7.4	11.3
Ni	86.0	67.9	Co	85.4	69.0
Cl	0.3	0.3	Cl	0.1	0.1

Таблица 4. Элементный состав пленок Ni и Co при использовании в качестве катализатора Pd

Пленки Ni			Пленки Co		
Элемент	C, мас. %	C, ат. %	Элемент	C, мас. %	C, ат. %
C	5.9	21.2	C	5.9	21.3
O	1.5	4.1	O	1.8	4.8
P	9.1	12.7	P	9.2	12.7
Ni	82.7	61.0	Co	82.7	60.7
Cl	0.8	1.0	Cl	0.4	0.5

Таблица 5. Удельное сопротивление и удельное контактное сопротивление пленок Ni и Co, полученных химическим осаждением

Контакт	Катализатор	R_a , нм	$Bi_{2.4}Te_{2.4}Se_{0.6}$		$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	
			ρ_0 , Ом м	ρ_c , Ом м ²	ρ_0 , Ом м	ρ_c , Ом м ²
Ni	Ni	300	12.5×10^{-8}	2.4×10^{-9}	12.4×10^{-8}	2.5×10^{-9}
		700	12.6×10^{-8}	1.5×10^{-9}	12.6×10^{-8}	1.4×10^{-9}
	Pd	300	12.3×10^{-8}	4.0×10^{-9}	12.6×10^{-8}	4.1×10^{-9}
		700	12.7×10^{-8}	1.8×10^{-9}	12.8×10^{-8}	1.8×10^{-9}
Co	Co	300	9.6×10^{-8}	2.5×10^{-9}	9.8×10^{-8}	2.3×10^{-9}
		700	9.7×10^{-8}	1.3×10^{-9}	9.6×10^{-8}	1.2×10^{-9}
	Pd	300	10.2×10^{-8}	4.2×10^{-9}	10.1×10^{-8}	4.3×10^{-9}
		700	10.1×10^{-8}	2.1×10^{-9}	9.8×10^{-8}	2.0×10^{-9}

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения качественных контактов химическим осаждением Ni или Co на каталитически активную поверхность ТЭМ. В качестве катализаторов использовали Ni или Co, сформированные магнетронным напылением, или химически осажденный Pd. Химическое осаждение Ni и Co проводили из щелочных растворов, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит-анионов. Установлено, что пленки Ni и Co образуют сплошное равномерное покрытие, содержащее не менее 82 мас. % металлов и от 7.4 до 9.1 мас. % фосфора. Удельное сопротивление пленок Co составило порядка 10×10^{-8} Ом м, пленок Ni – 12×10^{-8} Ом м. Удельные контактные сопротивления пленок имели

низкие значения, не превышающие 1.8×10^{-9} Ом м², и высокую адгезионную прочность до 20.5 МПа. При этом у пленок, сформированных на поверхностях с большей шероховатостью, значения этих параметров лучше, что связано с увеличенной площадью фактического контакта на границе пленка/ТЭМ. Согласно расчетам термодинамических потенциалов возможных реакций в области контакта металл/ТЭМ, наличие фосфора блокирует образование химических соединений Ni и Co с компонентами ТЭМ, что улучшает его барьерные свойства. Экспериментально подтверждено, что полученные контакты из Ni и Co, содержащие P, обладают хорошими барьерными свойствами и могут быть использованы в ТЭ с рабочими температурами до 600 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shittu S., Li G., Zhao X., Ma X. Review of Thermoelectric Geometry and Structure Optimization for Performance Enhancement // *Appl. Energy*. 2020. V. 268. P. 115075. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115075>
2. Shtern M.Y., Rogachev M.S., Shtern Y.I., Gromov D.G., Kozlov A.O., Karavaev I.S. Thin-Film Contact Systems for Thermocouples Operating in a Wide Temperature Range // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 852. P. 156889. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156889>
3. 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. № 3. P. 479–483. <https://doi.org/10.1039/c8tc03147a>
4. Штерн М.Ю. Многосекционные термоэлементы, преимущества и проблемы их создания // *ФТП*. 2021. Т. 55. № 12. С. 1105–1114. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51690.02>
5. Korchagin E., Shtern M., Petukhov I., Shtern Y., Rogachev M., Kozlov A., Mustafaev B. Contacts to Thermoelectric Materials Obtained by Chemical and Electrochemical Deposition of Ni and Co // *J. Electron. Mater.* 2022. V. 51. P. 5744–5758. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09860-9>
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. № 23. P. 1801279. <https://doi.org/10.1002/admi.201801279>
7. Wu H.-j., Wu A.T., Wei P.-c., Chen S.-w. Interfacial Reactions in Thermoelectric Modules // *Mater. Res. Lett.* 2018. V. 6. № 4. P. 244–248. <https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1436092>
8. Li S., Yang D., Tan Q., Li L. Evaluation of Electroplated Co-P Film as Diffusion Barrier between In-48Sn Solder and SiC-Dispersed Bi₂Te₃ Thermoelectric Material // *J. Electron. Mater.* 2015. V. 44. P. 2007–2014. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3642-7>
9. Hsieh H.C., Wang C.H., Lin W.C., Chakroborty S., Lee T.H., Chu H.S., Wu A.T. Electroless Co-P Diffusion Barrier for n-PbTe Thermoelectric Material // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 728. P. 1023–1029. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.051>
10. Hsieh H.C., Wang C.H., Lan T.-W., Lee T.-H., Chen Y.-Y., Chu H.-S., Wu A.T. Joint Properties Enhancement for PbTe Thermoelectric Materials by Addition of Diffusion Barrier // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 246. P. 122848. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122848>
11. Liqun C., Deqing M., Yancheng W., Yang L. 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>
12. De Boor J., Droste D., Schneider C., Janek J., Mueller E. Thermal Stability of Magnesium Silicide/Nickel Contacts // *J. Electron. Mater.* 2016. V. 45. P. 5313–5320. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4716-x>
13. Liu W., Bai S. Thermoelectric Interface Materials: A Perspective to the Challenge of Thermoelectric Power Generation Module // *J. Materiomics*. 2019. V. 5. № 3. P. 321–336. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.004>
14. Gupta R.P., Xiong K., White J.B., Cho K., Alshareef H.N., Gnade B.E. Low Resistance Ohmic Contacts to Bi₂Te₃ Using Ni and Co Metallization // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 6. P. H666–H670. <https://doi.org/10.1149/1.3385154>
15. Гамбург Ю.Д. Химическое никелирование (получение никель-фосфорных покрытий путем электрокаталитического восстановления гипофосфитом). М.: РАН, 2020. 82 с.
16. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.: ВИНТИ, 1972. 367 с.
17. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
18. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics. 84th ed. Boca Raton: CRC, 2003. 1989 p.
19. Shtern M.Y., 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. P. 1848–1852. <https://doi.org/10.1134/S1063782619130177>
20. Ажогин Ф.Ф., Бельский М.А., Галль И.Е., Гарбер М.И. Гальванотехника. Справочник. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
21. Штерн М.Ю., Караваев 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. 56. № 1. С. 31–37 <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51808.24>
22. Xu H., Zhang Q., Yi L., Huang S., Yang H., Li Y., Guo Z., Hu H., Sun P., Tan X., Liu G.-q., Song K., Jiang J. High Performance of Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Generator Owing to Pressure in Fabrication Process // *Appl. Energy*. 2022. V. 326. P. 119959. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119959>

23. *Nguyen Y.N., Kim S., Bae S.H., Son I.* Enhancement of Bonding Strength in BiTe-Based Thermoelectric Modules by Electroless Nickel, Electroless Palladium, and Immersion Gold Surface Modification // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 545. P. 149005. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149005>
24. *Park J.M., Hyeon D.Y., Ma H.S., Kim S., Kim S.T., Nguyen Y.N., Son I., Yi S., Kim K.T., Park K.I.* Enhanced Output Power of Thermoelectric Modules with Reduced Contact Resistance by Adopting the Optimized Ni Diffusion Barrier Layer // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 884. P. 161119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161119>
25. *Zhang J., Wei P., Zhang H., Li L., Zhu W., Nie X., Zhao W., Zhang Q.* Enhanced Contact Performance and Thermal Tolerance of Ni/Bi₂Te₃ Joints for Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. V. 15. № 18. P. 22705–22713. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c01904>
26. *Nguyen Y.N., Son I.* Thermomechanical Stability of Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Modules Employing Variant Diffusion Barriers // *Intermetallics.* 2022. V. 140. P. 107404. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107404>
27. *Bae S.H., Kim S., Yi S.H., Son I., Kim K.T., Chung H.* Effect of Surface Roughness and Electroless Ni–P Plating on the Bonding Strength of Bi–Te-Based Thermoelectric Modules // *Coatings.* 2019. V. 9. № 3. P. 213. <https://doi.org/10.3390/coatings9030213>
28. *Tang H., Bai H., Yang X., Cao Y., Tang K., Zhang Z., Chen S., Yang D., Su X., Yan Y., Tang X.* Thermal Stability and Interfacial Structure Evolution of Bi₂Te₃-Based Micro Thermoelectric Devices // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. P. 163090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163090>