

## 改善 Te 基热电材料与复合电极界面性能\*

郭敬云<sup>1)</sup> 陈少平<sup>1)†</sup> 樊文浩<sup>2)</sup> 王雅宁<sup>1)</sup> 吴玉程<sup>1)</sup><sup>1)</sup> (太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)<sup>2)</sup> (太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2020 年 3 月 24 日收到; 2020 年 4 月 15 日收到修改稿)

Te 基热电材料以其优异的热电性能得到科研工作者的广泛关注, 但该领域关于器件制备和连接界面方面的研究尚属空白. 本研究基于成分梯度、载流子浓度梯度构成的多元梯度势场对界面粒子传输过程的协同调控机制, 在热电材料 Te 和电极 Fe 之间引入  $\beta(\text{FeTe})$  作为阻隔层, 设计制备了  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  梯度连接结构, 并对界面新相、接触电阻和机械性能进行了研究. 研究表明, 中间合金层  $\beta(\text{FeTe})$  与热电材料和电极材料的界面组织结构致密, 有效阻隔了界面元素间严重的交互扩散. 该  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 间形成了约  $40\ \mu\text{m}$  的反应层,  $\beta(\text{FeTe})$  与 Fe 和 Te 间的接触电阻分别为  $4.1$  和  $7.54\ \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 剪切强度分别为  $16.11$  和  $15.63\ \text{MPa}$ . 时效温度对梯度连接结构的服役寿命和性能影响显著,  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  的界面组织在  $553\ \text{K}$  温度下时效  $15\ \text{d}$ , 界面性能保持稳定; 当时效温度升至  $573\ \text{K}$  时, 由于高温下材料的不稳定性, 导致性能随着退火时间的延长急剧下降, 并在  $10\ \text{d}$  之后完全破坏, 这表明其最佳工作温度不得高于  $553\ \text{K}$ . 该梯度连接结构成功实现了抑制界面元素过度扩散、降低界面残余应力以及提升界面工作稳定性和服役寿命等目的, 其设计思路和研究结果对半导体领域器件的制备具有重要借鉴意义.

关键词: Te, 热电材料, 梯度连接结构, 热稳定性

PACS: 68.35.Fx, 73.40.Cg, 68.60.Dv

DOI: 10.7498/aps.69.20200436

## 1 引言

随着社会和经济的快速发展, 人类对能源的消耗量持续增长, 导致石油、煤、天然气等不可再生能源的日益短缺和环境的不断恶化. 能源问题和环境问题成为当今世界面临的重大挑战, 新能源的开发利用已成为全球共同的焦点<sup>[1-3]</sup>. 绿色发电技术主要包括太阳能、风能的利用以及温差发电技术的发展. 太阳能和风能具备储量大、收集简便等优点, 温差发电技术则基于 Seebeck 原理利用半导体两端存在的温差实现热能和电能直接转换, 其在大量分散的低品位废热转换电能方面有着不可替代

的优势. 目前, 太阳能、风能已作为新能源投入产业化应用, 而温差发电技术的产业化推广发展得却尤为缓慢. 热电材料作为温差发电技术的核心, 是一种可以实现热能和电能直接相互转换的功能材料, 可用于热电制冷和温差发电, 利用其制成的热电器件具有体积小、质量轻、结构简单、低噪音和环保等优点<sup>[4-8]</sup>. 除材料的热电效率优值 ( $ZT$  值) 需要进一步突破之外, 热电材料与电极材料的连接界面同样是推动温差发电技术产业化的关键. 材料性能和界面的研究必须齐头并进, 才能为温差发电技术的推广应用做好充分准备.

材料 Te 具有特殊的准一维能带嵌套结构和相对复杂的晶体结构, 使得其在电输运和热输运性质

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51775366)、山西省自然科学基金 (批准号: 201801D121017, 201901D111116) 和山西省归国学者基金 (批准号: 2017-050, 2017-028) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [sxchenshaoping@163.com](mailto:sxchenshaoping@163.com)

上具有可协同调控的优点, 因此受到热电领域越来越多的关注<sup>[9,10]</sup>. 由于熔点限制, Te 工作的最佳服役温度范围小于 600 K, 优化改善后的 Te 基热电材料  $ZT$  值最高可达 1.0 左右<sup>[6,11]</sup>. Te 与电极材料连接形成稳定的界面是该类热电器件的技术关键. 高质量的连接界面要求热电材料与电极材料间有适当的扩散反应, 良好的界面性能, 并且还要有一定的机械稳定性和热稳定<sup>[12–14]</sup>. 传统的电极材料包括 Cu, Fe, Ag, Ni 等<sup>[15]</sup> 都普遍用于热电器件的制备, 但是由于较强的金属活性, Te 与许多金属连接时都普遍存在严重的交互扩散甚至化学反应. PbTe 与 Cu 的连接实验表明, Cu 和 Te 在连接界面处向彼此的基体内快速扩散, 同时在扩散区形成大量的  $\text{Cu}_2\text{Te}$  相, 导致铜电极大量消耗<sup>[6,16]</sup>. Ag 具备了电极材料优良的性质, 但昂贵的价格限制了其作为电极的应用范围. Singh 等<sup>[17]</sup> 在 PbTe 基热电材料连接时选用 Fe 作为电极, 虽然在界面处形成了一定厚度的反应层, 但反应层在其间稳定存在, 并且连接界面处组织均匀, 无缺陷, 展现了理想的界面质量. 所以综合性能、经济等多方面因素, 在 Te 基热电材料连接中, 本研究尝试选择 Fe 作为对应电极.

在研究初期采用放电等离子烧结技术 (SPS) 一步合成法制备了 Te/Fe 热电接头, 但发现 Te 与 Fe 间同样存在严重的元素交互扩散问题, 并在扩散区域形成多种新相, 界面局部区域产生残余应力组织开裂. 为了解决元素严重扩散和残余应力等界面问题, 本研究并没有采用常规方法直接引用活性较低的金属作为阻隔层<sup>[18]</sup>, 而是设计了具有梯度连接结构特性的热电接头  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$ , 并通过 SPS 一步合成法制备. 本设计提出的多元梯度势场概念, 是通过引入成分梯度、载流子浓度梯度、热膨胀系数梯度等多元势场, 对界面粒子传输过程进行协同调控, 同时实现抑制界面扩散、减小界面热应力等目的. 实验结果显示这种梯度连接结构实现了中低温材料的高质量连接.

## 2 实验材料及方法

本实验原材料选用碲块 (纯度 >99.999%) 和铁粉 ( $\leq 35 \mu\text{m}$ , 纯度 >99.9%), 均由阿拉丁化学试剂有限公司提供. 研究初期制备了 Te/Fe 热电接头, 称量好一定量的碲块在研钵中手工研磨至均匀

细小颗粒, 然后按先后顺序将研磨好的 Te 粉和称量好的 Fe 粉置于直径为 17 mm 的石墨模具中以形成 Te/Fe 结构, 在模具两端加入两个石墨柱塞, 所有操作均在惰性气氛下进行. 将试样置于温度为 688 K、压力为 40 MPa 的条件下保持 20 min 后烧结成型. 反应扩散连接过程在放电等离子烧结装置 (SPS, Dr.Sinter Lab 211Lx) 中进行, 真空度为 6 Pa. 用热电偶 (R-5%Re-W-26%Re) 测量样品的温度, 该热电偶放置在石墨模具上钻孔的一侧, 热电偶的尖端离样品约 2 mm. 用四点探针法测量热电接头 Te/Fe 的接触电阻, 测试过程示意图如图 1(a) 所示, 内侧两探针主要用来测试每种材料自身电阻以及界面电阻, 外侧两探针主要用来测试整个试样的电阻. 通过扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss EVO18) 以及所装配的能谱仪 (EDS, Oxford INCA) 测定了样品的微观结构、元素分布和相组成. 用于测试的样品的规格为  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times h$  ( $4\text{--}5 \text{ mm}$ ),  $h$  代表试样厚度.

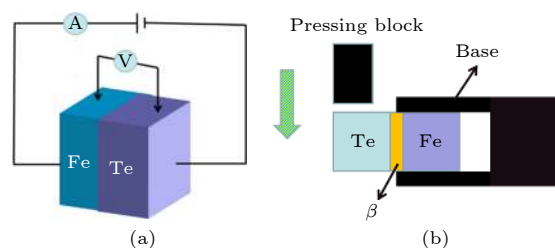


图 1 (a) 热电接头 Te/Fe 界面接触电阻测试示意图; (b) 梯度连接结构  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  抗剪强度测试示意图  
Fig. 1. Schematic diagram of (a) thermoelectric joint Te/Fe interface contact resistance test and (b) shear strength test of  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  gradient structure.

研究第二个阶段引入  $\text{Fe}_x\text{Te}_y$  作为热电材料和电极材料的阻隔层, 制备了梯度连接结构  $\text{Te}/\text{Fe}_x\text{Te}_y/\text{Fe}$ . 分别以 1:1 和 2:1 的化学计量比称量碲和铁的混合粉末, 然后在高速球磨机 (QM-3B) 中球磨 1 h, 球粉质量比为 10:1, 分别制得  $\beta(\text{FeTe})$  相和  $\varepsilon(\text{FeTe}_2)$  相. 通过 Seebeck 测试系统 (Namicro-3) 对制得的  $\beta(\text{FeTe})$  和  $\varepsilon(\text{FeTe}_2)$  的电性能进行测试, 测试温度区间为 300—600 K. 按先后顺序将研磨好的 Te 粉、 $\beta(\text{FeTe})$  (或  $\varepsilon(\text{FeTe}_2)$ ) 以及称量好的 Fe 粉依次置于直径为 17 mm 的石墨模具中以形成  $\text{Te}/\text{Fe}_x\text{Te}_y/\text{Fe}$  结构, 在模具两端加入两个石墨柱塞, 所有操作均在惰性气氛下进行. 实验参数设置为 688 K, 50 MPa, 其余实验

条件以及界面分析测试手段同实验前期相同. 此外, 为了研究梯度连接结构的机械性能, 采用微机控制的电子万能试验机 (DNS200) 测试了试样界面的抗剪强度, 测试样本规格是  $7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times h$  ( $4\text{--}5\text{ mm}$ ),  $h$  代表试样厚度. 该实验过程的示意图如图 1(b) 所示. 最后, 为了探究连接结构在高温下的热稳定性, 将样品密封在真空石英管中, 在  $523\text{--}573\text{ K}$  下退火不同时间 (3, 7, 10, 15 d) 后, 对连接结构界面组织结构变化进行观察分析, 对退火前后样品的界面性能进行测试对比.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Te/Fe 热电接头的性能

对实验前期制备的 Te/Fe 连接界面接触电阻

进行测试, 但是发现测试结果有较大的跳动幅度, 进一步对热电接头连接界面处的组织结构、元素分布以及相组成进行观察分析, 结果如图 2 所示. 从图 2(b) 和图 2(c) 中可以发现扩散连接过程中 Te 和 Fe 元素交互扩散严重, 并且图 2(a) 显示在 Fe 周围分布有扩散反应后产生的浅灰色新相, 如点  $a_1$  所示, 对其进行 EDS 点扫, 得到的其成分图谱如图 2(d) 所示, 元素成分比例与  $\text{FeTe}_2$  相近. 界面处局部有宏观裂纹存在, 经查阅资料<sup>[19]</sup> 得知二者的热膨胀系数 (CTE) 相差较大 ( $\text{CTE}_{\text{Te}} = 20 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,  $\text{CTE}_{\text{Fe}} = 11.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ), 所以可以判断这是烧结冷却过程中产生的局部残余应力导致的应力性开裂<sup>[20]</sup>. 以上结果表明, 无论是界面微观组织结构的质量, 还是元素分布的合理性, Te/Fe 热电接头均体现较差的界面质量.

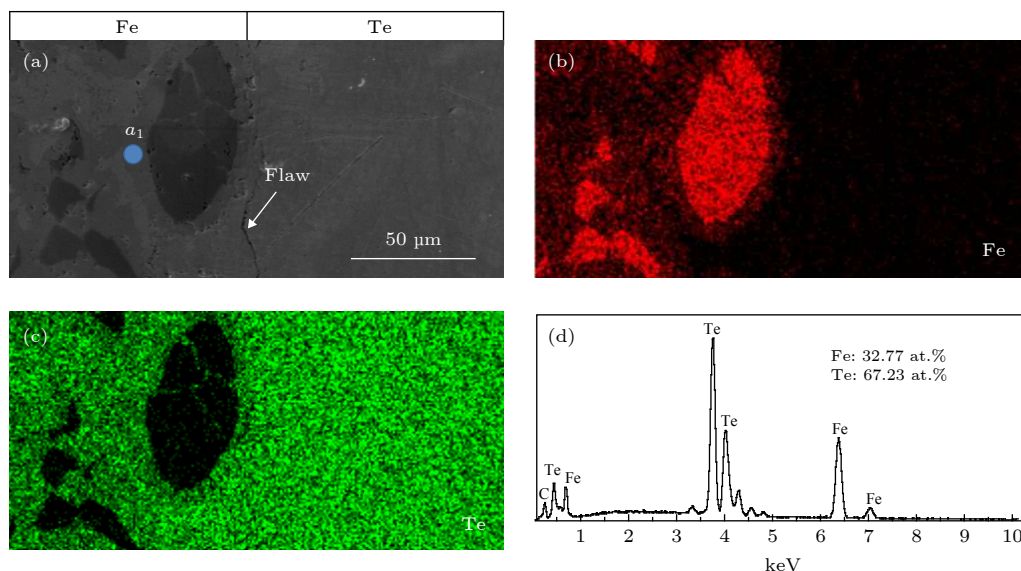


图 2 (a) 热电接头 Te/Fe 界面背散射电子图片; (b) Fe 和 (c) Te 的元素分布; (d) 热电接头 Te/Fe 界面新相元素成分谱图

Fig. 2. (a) Back scattering image of the Te/Fe interface; elemental mappings of (b) Fe and (c) Te, respectively; (d) elemental composition spectrum of new phase at the Te/Fe interface.

#### 3.2 $\beta(\text{FeTe})$ 相和 $\varepsilon(\text{FeTe}_2)$ 相的电性能测试

为了解决界面元素的过度扩散以及界面质量差等问题, 本研究第二阶段基于多元梯度势场对界面粒子传输过程的协同调控作用, 引入 Te 和 Fe 的金属化合物作为 Te-Fe 间的阻隔层, 形成  $\text{Te}/\text{Fe}_x\text{Te}_y/\text{Fe}$  梯度连接结构. 希望通过多元梯度势场效应的作用, 实现抑制界面元素过度扩散、降低界面接触电阻以及界面残余应力的目的. 观察 Te 和 Fe 的二元相图 (如图 3) 发现, 二者之间存在的物相主要有  $\beta(\text{FeTe})$ ,  $\varepsilon(\text{FeTe}_2)$  两种. 作为热电

材料和电极材料间的阻隔层, 其电性能对热电接头的性能影响较大, 将直接影响热电接头的电输运性能. 对二者 Seebeck 系数和电阻率进行测试, 结果如图 4 所示. 从图 4(a) 中显示的结果可以发现,  $\beta(\text{FeTe})$  和  $\varepsilon(\text{FeTe}_2)$  的电阻率都随温度的升高而降低, 表明两种化合物都属于半导体性质. 此外, 图 4(b) 中显示的 Seebeck 测试结果表明化合物  $\beta(\text{FeTe})$  和  $\varepsilon(\text{FeTe}_2)$  均属于 P 型半导体, 与 Te 基半导体热电材料属同一类型, 因此在与 Te 连接时界面不会形成过高的肖特基势垒.



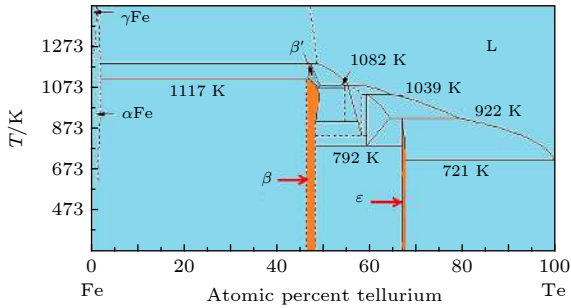


图 3 Fe-Te 二元合金相图 (来源: 美国材料信息学会)  
Fig. 3. Binary phase diagram of Fe-Te (Quoted from the materials information society, ASM Interantional).

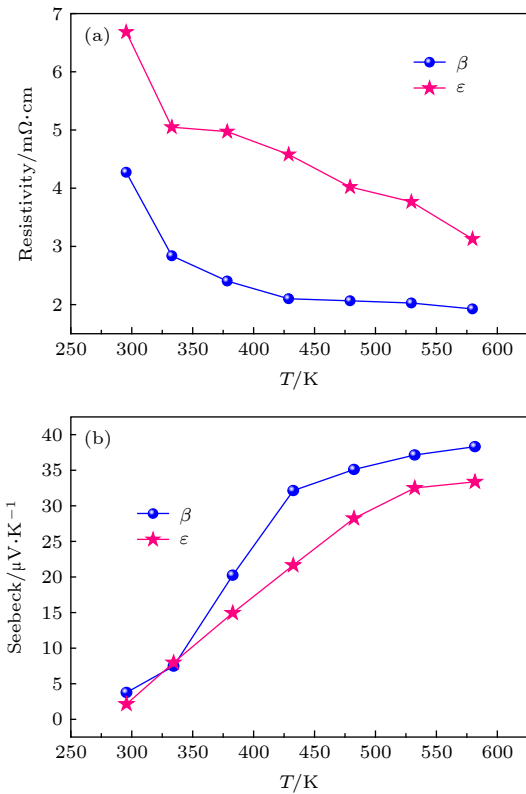


图 4  $\beta(\text{FeTe})$ ,  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  的电性能测试结果 (a) 电阻率; (b) Seebeck 系数  
Fig. 4. The electrical properties of  $\beta(\text{FeTe})$  and  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$ : (a) Resistivity; (b) Seebeck coefficient.

### 3.3 梯度连接结构 $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$ 和 $\text{Te}/\epsilon(\text{FeTe}_2)/\text{Fe}$ 的性能

在  $\text{Te}/\text{Fe}$  间引入  $\beta(\text{FeTe})$  和  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  后制备了梯度连接结构  $\text{Te}/\text{Fe}_x\text{Te}_y/\text{Fe}$ . 首先, 在扫描电子显微镜下对两种接头形成的界面行为进行分析, 结果如图 5 所示. 由图 5(a) 可见, 在  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  热电接头中, 两个界面的微观组织结构致密均匀, 连接良好, 在  $\beta(\text{FeTe})$  与  $\text{Te}$  的界面处形成了一个宽度约为  $40 \mu\text{m}$  均匀致密的反应层, EDS 点扫结果

(如表 1) 显示反应层的主要成分是  $\text{FeTe}_2$ , 即  $\epsilon$  相. 所以可以判断在烧结过程的高温下  $\text{Te}-\beta(\text{FeTe})$  的界面处发生了反应:  $\text{FeTe} + \text{Te} \rightarrow \text{FeTe}_2$ . 致密的  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  层为  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  连接结构提供了良好的界面, 这有利于热电模块工作时的电输运. 而  $\beta(\text{FeTe})$  与  $\text{Fe}$  的界面处则形成了均匀的固溶体. 所以在  $\text{Te}-\text{Fe}$  间引入  $\beta(\text{FeTe})$  作为阻隔层, 最终形成的连接结构是  $\text{Te}/\epsilon(\text{FeTe}_2)/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$ , EDS 扫描结果 (图 5(d)) 表明,  $\beta(\text{FeTe})$  相的引入有效地解决了电极材料  $\text{Fe}$  和热电材料  $\text{Te}$  间严重的元素交互扩散问题.

表 1 梯度连接结构  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  和  $\text{Te}/\epsilon(\text{FeTe}_2)/\text{Fe}$  区域成分扫描结果  
Table 1. EDS point scanning results of  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  and  $\text{Te}/\epsilon(\text{FeTe}_2)/\text{Fe}$ .

Point number	Fe /at. %	Te /at. %
b1	0	100.00
b2	29.92	70.08
b3	50.30	49.70
b4	100.00	0
b5	31.05	68.95
b6	17.10	82.90

然而对于热电接头  $\text{Te}/\epsilon(\text{FeTe}_2)/\text{Fe}$ , 结果却并不理想, 扫描电子显微镜下观察到的界面组织结构如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 首先在图 5(b) 中可以看到  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  与  $\text{Fe}$  间的界面处组织结构尺寸不均匀, 削弱了界面机械性能, 在图 5(c) 中可以看到  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  与  $\text{Te}$  的界面处存在较宽的扩散区, 根据  $\text{Fe}-\text{Te}$  的二元相图可知, 二者形成的物相中  $\text{Te}$  所占原子比最大的即为  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$ , 所以扩散区主要是  $\text{Te}$  和  $\text{Fe}$  两种元素的混合区, 并没有发生化学反应产生确定的物相, 混合区的形成会削弱热电材料和电极材料的界面电输运性能.

为了研究梯度连接结构  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  的界面性能, 首先对其界面接触电阻进行了测试, 测试原理和结果如图 6 所示. 外侧两探针测试的是整个连接结构的电阻  $R_{\text{tot}} = R_{\text{Fe}} + R_{\text{Fe}/\beta} + R_{\beta} + R_{\text{Te}/\beta} + R_{\text{Te}}$ , 而内侧两探针主要测试界面阻抗变化  $R_{\text{Fe}/\beta}$  和  $R_{\text{Te}/\beta}$ , 其中  $\text{Te}$  和  $\beta(\text{FeTe})$  之间存在反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$ , 所以  $R_{\text{Te}/\beta} \approx R_{\epsilon}$ .  $\beta(\text{FeTe})$  与  $\text{Fe}$  和  $\text{Te}$  间的接触电阻分别为  $4.10$  和  $7.54 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ . 对梯度连接结构的两个界面的机械性能进行测试, 实

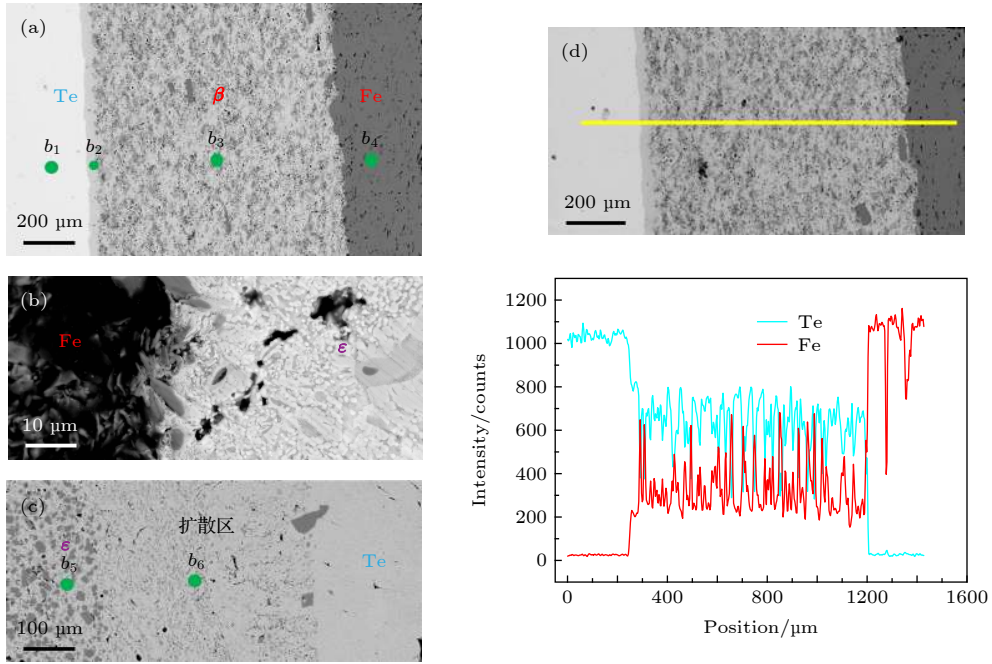


图 5 (a) 梯度连接结构 Te/FeTe/Fe 界面微观组织结构; (b), (c) 梯度连接结构 Te/ $\epsilon(\text{FeTe}_2)$ /Fe 界面微观组织结构; (d) 梯度连接结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 的 EDS 线扫

Fig. 5. Microstructure of gradient bonding structure: (a) Te/FeTe/Fe interface; (b), (c) Te/ $\epsilon(\text{FeTe}_2)$ /Fe interface; (d) EDS line scanning of Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe.

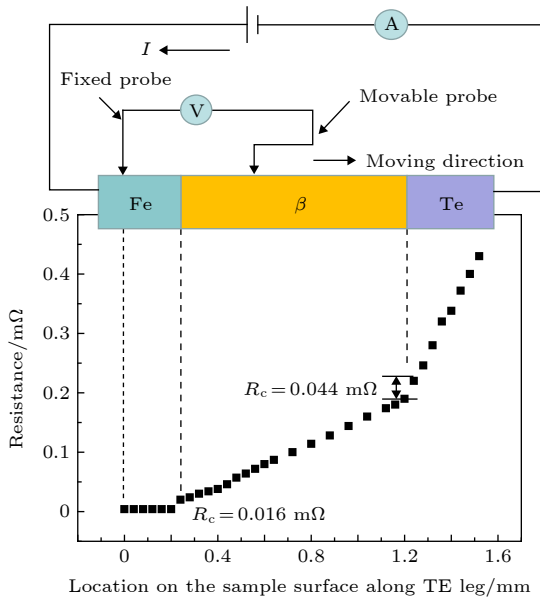


图 6 梯度连接结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 界面接触电阻测试示意图

Fig. 6. Schematic diagram of Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe interface contact resistance test.

验结果显示  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 和  $\beta(\text{FeTe})$ -Fe 的连接界面处的剪切强度分别为 15.63 和 16.11 MPa。梯度结构的两界面在保持较低接触电阻的同时, 展现出

理想的机械性能, 满足了本实验设计的要求。

由于梯度结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 的  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面处存在  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  成分组成的反应层, 为了探究这个反应层成分对界面机械性能的影响, 对试样剪切实验后的  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 断面形貌和成分分布分别进行了 SEM 和 EDS 扫描, 实验结果如图 7 所示。从图 7(a) 可以看到断口表面的整体特征为不平整、无光泽, 而且组织形貌多样, 可以判断界面断裂过程是发生在多相间的韧性断裂。对图 7(a) 中断面局部区域放大观察并进行 EDS 分析, 结果如图 7(b) 所示。可以看出, 断面处组织结构复杂, 在块状结构上分布有枝条状组织, 结合 EDS 分析结果 (如表 2 所列) 可以知道, 点 1, 2, 3 的元素成分分别对应  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$ ,  $\beta(\text{FeTe})$  和 Te,  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相和本征 Te 占整个断口区域的比例较大, 而结构特征为枝条状的  $\beta(\text{FeTe})$  相以很小的比例存在。因此可以判断 Te- $(\epsilon(\text{FeTe}_2))$ - $\beta(\text{FeTe})$  界面剪切实验的断裂部位主要发生在反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  偏 Te 一侧, 而反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  与  $\beta(\text{FeTe})$  间则由于枝条状的  $\beta(\text{FeTe})$  相晶粒的强化作用, 提高了其界面的机械强度。

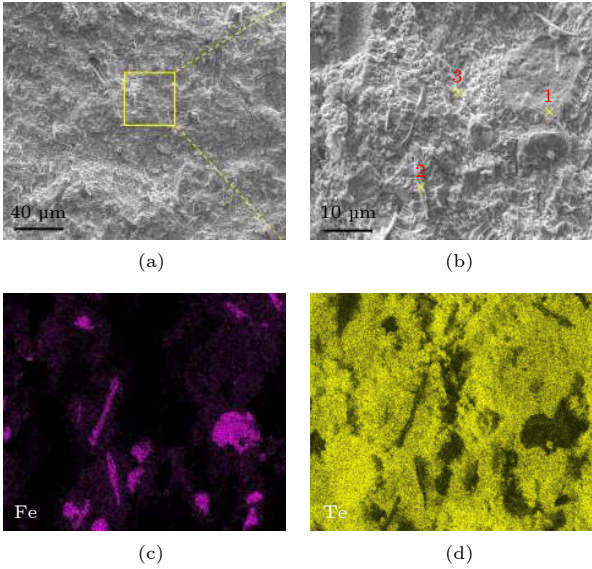


图 7 梯度连接结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 的  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面断口微观组织形貌和元素成分分布

Fig. 7. Microstructure morphology and elemental distribution of the  $\beta(\text{FeTe})$ -Te fracture interface of Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe.

表 2  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面断口特征点 EDS 成分扫描结果

Table 2. EDS scanning results of characteristic points of  $\beta(\text{FeTe})$ -Te fracture interface.

Point number	Fe/at. %	Te/at. %
1	24.66	75.34
2	60.17	39.83
3	2.54	97.46

### 3.4 长时间退火对热电接头 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 组织结构及性能的影响

为了研究热电接头组织结构及性能在高温下的热稳定性, 将热电接头置于真空环境 553 K 进行不同时间的退火处理. 在扫描电子显微镜下对退火后样品的界面组织结构和相组成的变化进行了观察分析,  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面和  $\beta(\text{FeTe})$ -Fe 界面的组织结构如图 8 所示. 从图 8(b<sub>1</sub>) 中可以发现在 553 K 下退火 7 d 后,  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 间反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  的厚度明显变薄, 而再次延长退火时间后, 反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  厚度又保持稳定, 如图 8(c<sub>1</sub>) 和图 8(d<sub>1</sub>) 所示. 对照相图分析发现, 界面处的  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  与两侧材料 (Te 和  $\beta(\text{FeTe})$ ) 不会发生化学反应, 所以排除化学反应因素的影响. 反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  的生成是 Te 与  $\beta(\text{FeTe})$  在高温下扩散反应的结果, 在生成  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  的同时, 也对 Te 与  $\beta(\text{FeTe})$  的进一步扩散反应产生阻碍. 界面处元素的扩散是一个

热激活过程, 与温度有关的扩散系数可以表示为

$$D = D_0 \exp[-E_0/(RT)], \quad (1)$$

其中  $E_0$  表示热激活能 (J/mol),  $D_0$  是与扩散机制有关的常数,  $R$  为摩尔气体常量, 8.314 J/(mol·K). 对于特定的扩散体系,  $E_0$  与  $D_0$  皆为定值, 温度越高, 扩散系数越大, 即扩散越明显. 然而在退火实验过程中, 由于反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  的阻碍, 以及温度较烧结过程明显降低, 使得 Te 在扩散时没有足够的驱动力越过反应层与  $\beta(\text{FeTe})$  相反应, 而保留在反应层中. 观察退火前后样品 (图 8(a<sub>1</sub>)、图 8(b<sub>1</sub>)、图 8(c<sub>1</sub>) 和图 8(d<sub>1</sub>)) 的 Te 表面, 会发现退火后有许多微米级的孔洞, 这是由于长时间高温停留后, Te 的不稳定导致的挥发造成的缺陷. 因此可以推断退火过程中反应层厚度发生一定程度的减小, 是反应层中掺杂的 Te 挥发导致的. 之所以没有出现类似 Te 表面的孔洞, 是因为少量的 Te 只是在烧结过程中扩散至  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相的晶格内, 引起晶格

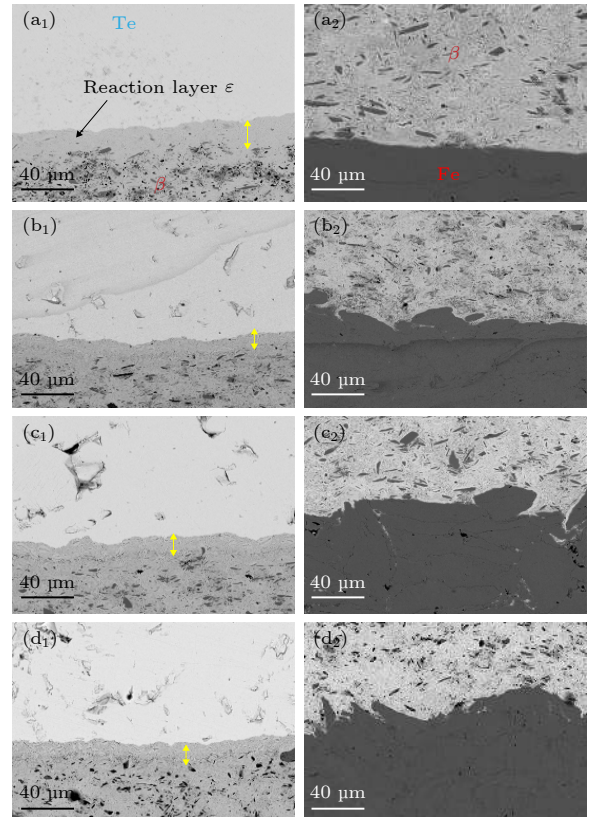


图 8 梯度连接结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 在 553 K 下退火不同时间后两界面组织结构图片 (a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>) 0 d; (b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>) 7 d; (c<sub>1</sub>), (c<sub>2</sub>) 10 d; (d<sub>1</sub>), (d<sub>2</sub>) 15 d

Fig. 8. Interface structure pictures of Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe after annealing at 553 K for different time: (a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>) 0 d; (b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>) 7 d; (c<sub>1</sub>), (c<sub>2</sub>) 10 d; (d<sub>1</sub>), (d<sub>2</sub>) 15 d.



结构畸变, 反应层基体仍然是  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相. 高温退火时 Te 不稳定逸出,  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相的晶格结构恢复正常, 反应层厚度减小. 在延长退火时间后, 反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  的厚度趋于稳定, 在  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 间形成稳定的过渡层. 对比退火后样品的这两个明显的变化, 基于化学反应理论可以得出结论: 反应层中不是单一的  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相, 其  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相的晶格中混合了一定量的 Te. 图 8(a<sub>2</sub>)、图 8(b<sub>2</sub>)、图 8(c<sub>2</sub>) 和图 8(d<sub>2</sub>) 中显示了  $\beta(\text{FeTe})$ -Fe 界面处的组织结构在退火一段时间后发生的变化, 可以发现界面处除了出现一些不平整外, 并未出现明显组织缺陷, 较  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面更加稳定.

为了进一步探究梯度结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 在更高温度下的服役稳定性, 将热电接头置于真空环境 573 K 下进行不同时间的退火处理. 但是在第 10 天的时候, 连接结构的  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面处就出现完全断裂, 如图 9 所示, 构件失效.

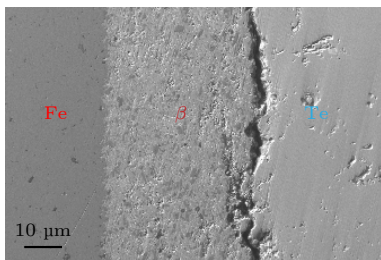


图 9 梯度连接结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 在 573 K 下退火 10 d 后的界面结构图片  
Fig. 9. Interfacial structure picture of Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe after annealing at 573 K for 10 d.

对梯度连接结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 在 523—573 K 退火不同时间后的界面性能进行了测试, 目的是从界面性能变化的规律中总结界面质量的变化. 测试过程中发现, 在 523 K 退火 15 d 后, 连接样品的界面性能与退火前相比并未发生明显变化, 且界面组织结构保持稳定. 而在 573 K 退火 10 d 后, 连接结构的  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面完全失效, 这是因为在 573 K 长时间退火时, 高温加速了界面处的反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相失稳分解, 导致界面结构破坏, 因此试样无法在此温度长时间保持稳定. 样品在 553 K 温度下退火过程中, 其界面组织结构以及材料基体形貌都发生了较明显变化, 因此对 553 K 温度下退火不同时间的试样界面性能进行分析. 图 10(a) 显示的是梯度连接结构的  $\beta(\text{FeTe})$ -Fe 界面接触电阻和剪切强度随退火时间的变化,

退火过程中界面处不可避免会出现一些微观组织缺陷, 结果显示界面接触电阻以及抗剪切强度表征的界面性能并未发生明显弱化, 保持在相对稳定水平. 试样在 553 K 退火 15 d 后,  $\beta(\text{FeTe})$ -Fe 界面接触电阻和剪切强度分别为  $17.17 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$  和 11.3 MPa. 图 10(b) 显示的是梯度连接结构的  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面接触电阻和剪切强度随退火时间的变化. 可以发现,  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面的剪切强度在 553 K 退火 7 d 内下降明显, 而在延长退火时间后, 此界面的剪切强度下降趋于平缓. 对照在 553 K 退火时连接界面组织结构变化,  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面处的反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  在 553 K 退火 7 d 后厚度变小, 是在反应层  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相的晶格中的 Te 挥发引起的. 因此可以判断, 反应层中混合了少量 Te 的  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  相对  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面有强化作用, 有利于界面机械性能的稳定. 而在  $\epsilon(\text{FeTe}_2)$  层的厚度在该温度下稳定后, 该界面的界面性能可以保持在稳定的服役水平. 退火 15 d 后, 测得的  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面处接触电阻和剪切强度分别为  $30.91 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$  和 13.11 MPa.

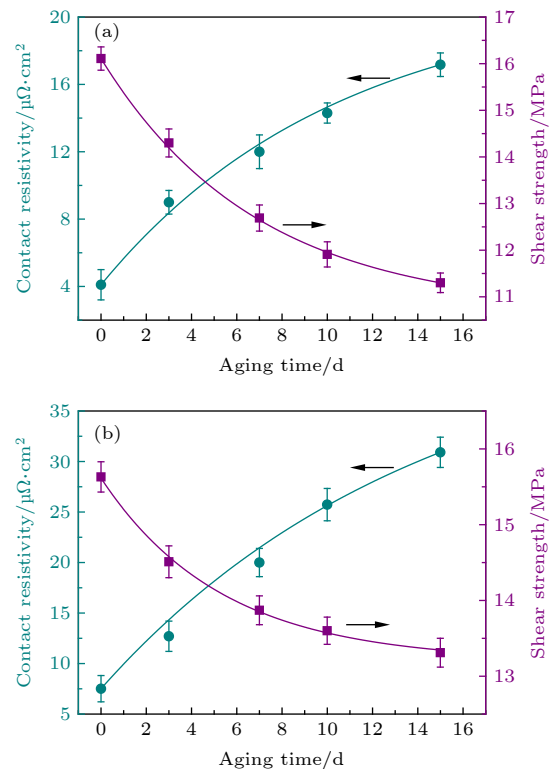


图 10 梯度连接结构 Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe 在 553 K 下退火不同时间后界面性能的变化 (a)  $\beta(\text{FeTe})$ -Fe 界面; (b)  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面  
Fig. 10. Changes in interface properties of Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe after annealing at 553 K for different time: (a)  $\beta(\text{FeTe})$ -Fe interface; (b)  $\beta(\text{FeTe})$ -Te interface.

当以温度作为加速失效因素时, 接触电阻率的变化规律遵循阿伦尼乌斯公式:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (2)$$

式中,  $k$  为速率常数;  $E_a$  为激活能, 单位为  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为摩尔气体常量, 大小为  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T$  为绝对温度, 单位为  $\text{K}$ ;  $A$  为指前因子. 对 (2) 式两边取对数得:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{1000R} \cdot \frac{1000}{T}. \quad (3)$$

从图 11(a) 和图 11(b) 中可以看出, 在同一温度下, 接触电阻率值与老化时间的平方根在误差范围内成线性关系. 因此, 取每条线的斜率作为速率常数  $k$ . 然后根据  $\ln k$  与  $1000/T$  关系的斜率求得激活能  $E_a$ . 如图 11(c) 和图 11(d) 所示, 在 523—

573 K 时效实验中,  $\beta(\text{FeTe})\text{-Fe}$  界面接触电阻率增长激活能为  $62.2 \text{ kJ}/\text{mol}$ , 而  $\beta(\text{FeTe})\text{-Te}$  界面由于高温下失稳导致接触电阻骤增, 严重偏离正常数据范围. 通过观察图 11(b) 发现,  $\beta(\text{FeTe})\text{-Te}$  界面接触电阻在 523 和 553 K 时随时间变化稳定, 结合实验过程中, 界面组织结构在此温度区间保持稳定, 测试计算得到在 523—553 K 间  $\beta(\text{FeTe})\text{-Te}$  界面接触电阻率增长激活能为  $53.9 \text{ kJ}/\text{mol}$ . 因此可以表明, 当以温度作为加速失效因素时, 梯度连接结构中的  $\beta(\text{FeTe})\text{-Fe}$  界面的接触电阻率变化规律在 523—573 K 温度区间可以完美地匹配阿伦尼乌斯公式, 而  $\beta(\text{FeTe})\text{-Te}$  界面由于高温下组织结构失稳, 实验结果无意义, 导致界面接触电阻率变化规律仅在 523—553 K 温度区间内遵循阿伦尼乌斯公式.

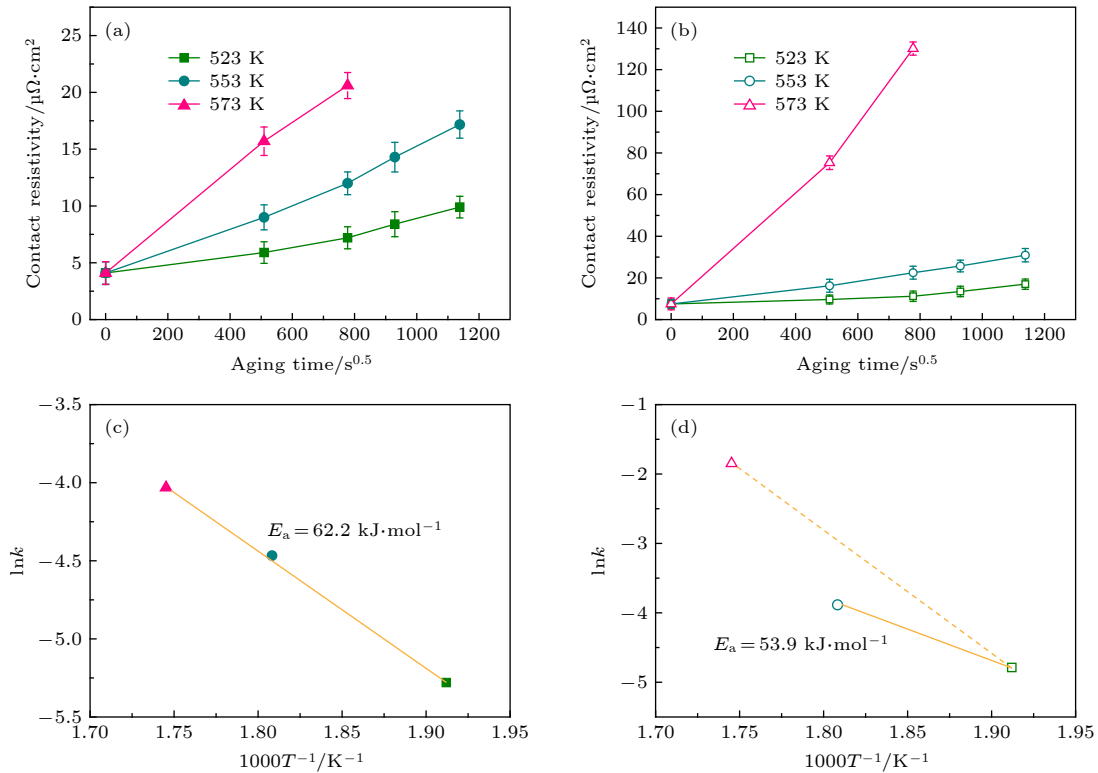


图 11 梯度连接结构  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  界面接触电阻率随老化时间和温度的变化曲线 (a), (c)  $\beta(\text{FeTe})\text{-Fe}$  界面; (b), (d)  $\beta(\text{FeTe})\text{-Te}$  界面

Fig. 11. Change of interface resistivity with aging time and temperature: (a), (c)  $\beta(\text{FeTe})\text{-Fe}$  interface; (b), (d)  $\beta(\text{FeTe})\text{-Te}$  interface.

## 4 结 论

在以  $\text{Te}$  为热电材料与电极材料  $\text{Fe}$  形成的热电接头中,  $\text{Fe}$  与  $\text{Te}$  之间存在着严重的交互扩散问

题, 并且残余应力较大导致了部分区域的界面开裂. 通过在  $\text{Fe}$  与  $\text{Te}$  之间引入  $\beta(\text{FeTe})$  作为阻隔层, 制备了  $\text{Te}/\beta(\text{FeTe})/\text{Fe}$  梯度连接结构, 发现  $\beta(\text{FeTe})$  可以有效地解决  $\text{Te}$  与  $\text{Fe}$  之间严重的交互扩散问题. 并且连接结构中的界面质量较好, 因



此也展现了良好的界面性能,  $\beta(\text{FeTe})$  与 Te 和 Fe 间的接触电阻分别为 7.54 和 4.1  $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 剪切强度分别为 15.63 和 16.11 MPa.

对连接结构界面的热稳定性进行了测试. 在 553 K 退火 15 d 后, 热电接头的界面组织结构并未发生较大变化,  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 与  $\beta(\text{FeTe})$ -Fe 间的接触电阻分别升为 30.91 和 17.17  $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 剪切强度分别降为 13.11 和 11.3 MPa, 界面性能稍有弱化. 但将退火温度升到 573 K 后,  $\beta(\text{FeTe})$ -Te 界面性能迅速下降, 并在 10 d 后结构完全被破坏. 所以该梯度连接结构的稳定服役温度不宜高于 553 K.

本研究以本征 Te 作为热电材料进行连接, 并未对其热电性能进行改善, 后续研究将致力于 Te 基热电材料性能的提升, 以提升整个热电接头的性能.

感谢美国西北大学的 G. Jeffery Snyder 教授及其团队在性能测试和数据分析方面给予的帮助.

## 参考文献

- [1] He W, Zhang G, Zhang X X, Ji J, Li G Q, Zhao X D 2015 *Appl. Energy* **143** 1
- [2] Pothin R, Ayrat R M, Berche A, Ziolkowski P, Oppitz G, Jund P 2018 *Mater. Res. Bull.* **101** 90
- [3] Yang R Y, Chen S P, Fan W H, Gao X F, Long Y, Wang W X, Munir Z A 2017 *J. Alloys Compd.* **704** 545
- [4] Kaszyca K, Schmidt M, Chmielewski M, Pietrzak K, Zybala R 2018 *Mater. Today: Proc.* **5** 10277
- [5] Liu W S, Jie Q, Kim H S, Ren Z F 2015 *Acta Mater.* **87** 357
- [6] Li F, Huang X Y, Jiang W, Chen L D 2013 *J. Electron. Mater.* **42** 1219
- [7] Ferrario A, Battiston S, Boldrini S, Sakamoto T, Miorin E, Famengo A, Miozzo A, Fiameni S, Iida T, Fabrizio M 2015 *Mater. Today: Proc.* **2** 573
- [8] Wang X, Wang H C, Su W B, Mehmood F, Zhai J Z, Wang T, Chen T T, Wang C L 2019 *Renewable Energy* **141** 88
- [9] An D C, Chen S P, Lu Z X, Li R, Chen W, Fan W H, Wang W X, Wu Y C 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 27788
- [10] Peng H, Kiousis N, Snyder G J 2014 *Phys. Rev. B* **89** 195206
- [11] Qian X, Xiao Y, Zheng L, Qin B C, Zhou Y M, Pei Y L, Yuan B F, Gong S K, Zhao L D 2017 *RSC Adv.* **7** 17682
- [12] Arai K, Matsubara M, Sawada Y, Sakamoto T, Kineri T, Kogo Y, Iida T, Nishio K 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 1771
- [13] Valery V K 2006 *Reliability Issues in Electrical Contacts* (Boca Raton: CRC Press) pp205–259
- [14] Rowe D M 2006 *Thermoelectrics Handbook* (London: Taylor & Francis Group press) pp13–20
- [15] Liu W, Zhang Q, Yin K, Chi H, Zhou X Y, Tang X F, Uher C 2013 *J. Solid State Chem.* **203** 333
- [16] Hsieh H C, Wang C H, Liu W C, Chakroborty S, Lee T H, Chu H S, Wu A T 2017 *J. Alloys Compd.* **728** 1023
- [17] Singh A, Bhattacharya S, Thinakaran C, Aswal D K, Gupta S K, Yakhmi J V, Bhanumurthy K 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015502
- [18] Li H Y, Jing H Y, Han Y D, Lu G Q, Xu L Y, Liu T 2016 *Mater. Des.* **89** 604
- [19] Ferreres X R, Yamini S A, Nancarrow M, Zhang C 2016 *Mater. Des.* **107** 90
- [20] Hu X K, Zhang S M, Zhao F, Liu Y, Liu W S 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 269 (in Chinese) [胡晓凯, 张双猛, 赵府, 刘勇, 刘玮书 2019 *无机材料学报* **34** 269]

# Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes\*

Guo Jing-Yun<sup>1)</sup> Chen Shao-Ping<sup>1)†</sup> Fan Wen-Hao<sup>2)</sup>  
Wang Ya-Ning<sup>1)</sup> Wu Yu-Cheng<sup>1)</sup>

1) (*College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

( Received 24 March 2020; revised manuscript received 15 April 2020 )

## Abstract

Owing to their excellent performances, Te-based thermoelectric materials have been extensively concerned. However little attention has been paid to the bonding interfaces with electrodes, which play an important role in their practical applications. Excessive element mutual diffusion occurs across the bonding interfaces when Te is connected with metallic electrode, such as copper, aluminum, iron, etc, which will impair its transport performance and life especially when they serve in the higher temperature environments. Seeking proper barriers is the key to solving the interface problem. In this work, a gradient bonding structure of Te/FeTe/Fe is prepared in one step by the spark plasma sintering (SPS) method, in which a metallic layer of FeTe, referred to as  $\beta(\text{FeTe})$  phase, is introduced as barrier. The interface microstructure, element distribution, and new phases are analyzed, and the joint properties including contact resistance and shearing strength after being aged are evaluated. The results show that the introduction of  $\beta(\text{FeTe})$  phase can promote the bonding of Fe/ $\beta(\text{FeTe})$ /Te and thus inhibiting the excessive element diffusion across the interfaces, which is due to the formation of  $\varepsilon(\text{FeTe}_2)$  phase between  $\beta(\text{FeTe})$  phase and Te. The contact resistance of Fe/ $\beta(\text{FeTe})$  and  $\beta(\text{FeTe})$ /Te are  $4.1 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$  and  $7.54 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ , respectively, and the shearing strength are 16.11 MPa and 15.63 MPa, respectively. The annealing temperature has significant effect on the performance of the gradient bonding structure. It has been indicated that the whole joint still owns good performance after being annealed at 553 K for 15 days, while it decreases sharply when the temperature is increased to 573 K. Hence, the optimal service temperature of Te/ $\beta(\text{FeTe})$ /Fe should not be higher than 553 K. The gradient bonding structure is successfully achieved, thus attaining the purposes of inhibiting interface elements from excessively diffuse, reducing interface residual stress, and improving interface working stability and service life. So the design ideas and research results in this work have great reference significance for the study on semiconductor devices.

**Keywords:** Te, thermoelectric material, gradient bonding structure, thermal stability

**PACS:** 68.35.Fx, 73.40.Cg, 68.60.Dv

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200436

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51775366), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant Nos. 201801D121017, 201901D111116), and the Shanxi Provincial Foundation for Returned Scholars (Main Program), China (Grant Nos. 2017-050, 2017-028).

† Corresponding author. E-mail: [sxchenshaoping@163.com](mailto:sxchenshaoping@163.com)