

## Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Mo-Cu 热电元件的界面结构与界面电阻

唐云山<sup>1,2</sup>, 柏胜强<sup>2</sup>, 任都迪<sup>2</sup>, 廖锦城<sup>2</sup>, 张澜庭<sup>1</sup>, 陈立东<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所 能源材料研究中心, 上海 200050)

**摘要:** 通过放电等离子烧结 (SPS) 实现阻挡层 Ti-Al、过渡焊接层 Ni 与热电臂 Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> 的一体化烧结, 使用 Ag-Cu-Zn 共晶合金完成热电元件 Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al/Ni 与 Mo-Cu 电极的钎焊连接。扫描电镜 (SEM) 显示出 Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al/Ni/Ag-Cu-Zn/Mo-Cu 接头中各界面结合良好, 无裂纹, 成分分析发现 Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al 界面存在 AlCo、TiCoSb 及 TiSb<sub>2</sub> 等金属间化合物 (IMC)。500℃ 下等温时效 30 d 后, Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al 界面处的金属间化合物厚度无明显变化; Ag-Cu-Zn/Ni 界面处 Cu、Zn 扩散趋于稳定, Cu-Zn 扩散层厚度达到约 40 μm。界面接触电阻测试结果表明, 等温时效前后 Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al/Ni/Ag-Cu-Zn/Mo-Cu 元件的界面接触电阻率均低于 10 μΩ·cm<sup>2</sup>。

**关键词:** 热电元件; 放电等离子烧结; 钎焊; 接触电阻率

中图分类号: TN377 文献标识码: A

## Interface Structure and Electrical Property of Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Mo-Cu Element Prepared by Welding Using Ag-Cu-Zn Solder

TANG Yun-Shan<sup>1,2</sup>, BAI Sheng-Qiang<sup>2</sup>, REN Du-Di<sup>2</sup>, LIAO Jin-Cheng<sup>2</sup>, ZHANG Lan-Ting<sup>1</sup>, CHEN Li-Dong<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. CAS Key Laboratory of Energy-conversion Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The barrier layer of Ti-Al and the contact layer of Ni were joined to Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> simultaneously by using spark plasma sintering (SPS) technique. The Mo-Cu electrode was then welded to thermoelectric element Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al/Ni by using Ag-Cu-Zn alloy as solder. SEM results show that there are no cracks at the interfaces of Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al/Ni/Ag-Cu-Zn/Mo-Cu thermoelectric joints. The EDS analysis shows that intermetallic compounds (IMCs) layer containing AlCo, TiCoSb and TiSb<sub>2</sub> phases are formed at the interface between Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and Ti-Al. After thermal aging at 500℃ for 30 d, the inter-diffusions at both Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al interface and Ag-Cu-Zn/Ni interface tend to be steady. The contact electrical resistivity of the Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/Ti-Al/Ni/Ag-Cu-Zn/Mo-Cu thermoelectric joints are about 6.1 μΩ·cm<sup>2</sup> after welding, and it maintained as low as 10 μΩ·cm<sup>2</sup> even after thermal aged for 30 d.

**Key words:** thermoelectric element; SPS; braze; contact electrical resistivity

收稿日期: 2014-7-22; 收到修改稿日期: 2014-10-20

基金项目: 国家 973 计划项目 (2013CB632504); 国家自然科学基金 (51102260); 国家国际科技合作项目 (2011DFB60150); 上海市科委技术标准专项基金 (13DZ0501803)

National Basic Research Program of China (2013CB632504); National Natural Science Foundation of China (51102260); International S&T Cooperation Program of China (2011DFB60150); Program of Shanghai Science Technology Committee (Special Technical Standards 13DZ0501803)

作者简介: 唐云山 (1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: tys280@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 柏胜强, 高级工程师. E-mail: bsq@mail.sic.ac.cn

温差电转换技术因具有无污染、结构紧凑、无运动零部件、寿命长、可靠性高等特点,在深空探测、工业余热发电等领域倍受青睐<sup>[1-3]</sup>。热电材料的性能通常用热电优值  $ZT(ZT=\alpha^2\sigma T/\kappa)$ , 其中  $\alpha$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$  和  $T$  分别为材料的塞贝克系数、电导率、热导率和温度)来表示,  $ZT$  值越高,材料的热电性能越好。方钴矿(skutterudite)材料因其特殊的“电子晶体-声子玻璃”结构<sup>[4]</sup>,具有优异的热电传输性能,近年来成为研究的焦点。通过填充或掺杂,在大幅降低  $\text{CoSb}_3$  基方钴矿材料热导率的同时保证了较高的电导率和塞贝克系数<sup>[5]</sup>,使得  $\text{CoSb}_3$  基化合物成为中温区最有前景的热电材料之一。Sales 等<sup>[6]</sup>制备的 P 型材料  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  的  $ZT$  值接近 1.0, Shi 等<sup>[7]</sup>设计合成的 Yb、Ba 及 La 三元填充的 N 型方钴矿  $ZT$  值最大达到 1.7。

温差电转换技术的应用,除了需要具有优异热电性能的材料,还需要良好的器件制备技术以保证器件的高可靠性。传统的热电器件制备方法有压接<sup>[8]</sup>、烧结<sup>[9]</sup>、钎焊<sup>[10]</sup>、喷涂<sup>[11]</sup>等。 $\text{Mo-Cu}$  合金与方钴矿材料的膨胀系数相近,是合适的电极材料<sup>[12]</sup>。采用 SPS 一步法烧结获得的方钴矿热电元件具有良好的电学性能<sup>[13-14]</sup>。但由于 P 型和 N 型方钴矿材料的烧结温度及膨胀系数存在差异,在  $\pi$  型元件互连及多对组件批量制备上造成成品率低、工艺窗口窄等问题。Krzysztof 等<sup>[15]</sup>以 Ag-Cu 合金为焊料进行 P、N 互连制备了方钴矿器件,但并未对相关器件中电极连接界面进行时效试验。

本课题组设计了以 Ag-Cu-Zn 为焊料,通过钎焊连接 P、N 元件电极的热电组件结构。另外,为了防止电极与方钴矿材料之间的元素扩散反应,引入 Ti-Al 层作为阻挡层,并通过增加 Ni 层提高 Ag-Cu-Zn 焊料与 Ti-Al 阻挡层间的润湿性能,成功实现  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}/\text{Ag-Cu-Zn}/\text{Mo-Cu}$  热电元件的可靠制备。为了评价热电元件的可靠性能,对热电元件进行了热时效考核,并研究了元件的界面结构,测试并评价了元件的界面电阻。

## 1 实验方法

选择高纯度的单质元素 Co(99.95%)、Sb(99.99%)、Yb(99.95%),按照  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  化学计量比进行称量配制。各元素混合后密封于真空石英管内,缓慢加热至  $1080^\circ\text{C}$  并保温 24 h 后淬火,得到的铸锭在  $700^\circ\text{C}$  下退火 5 d,然后将铸锭研磨并通过  $74\text{ }\mu\text{m}$  筛网,得到  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  粉体。

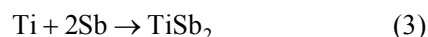
将高纯 Ti 粉(粒度约 300 目)、高纯 Al 粉(粒度约 300 目)按 88:12 重量比均匀混合后作为阻挡层,0.1 mm 厚度 Ni 箔作为焊接过渡层, $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  粉体与阻挡层 Ti-Al 及焊接过渡层 Ni 通过 SPS 一步烧结完成。具体过程如下:依次将 Ni 箔、Ti-Al 粉、 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  粉体放入  $\phi 25\text{ mm}$  的石墨模具中,在真空条件下进行 SPS 烧结,烧结温度为  $600^\circ\text{C}$ ,烧结压力为 60 MPa,保温时间为 10 min。

用砂纸去除 SPS 烧结后的块体 Ni 表面污物,并切割得到  $\phi 6\text{ mm}$  圆柱形  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  元件。采用 0.5 mm 厚的 Mo50Cu50(wt%)合金片作为电极材料,依次将电极 Mo50Cu50 合金片、Ag-Cu-Zn 合金片、 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  元件放入真空钎焊炉内进行焊接,焊接温度为  $650^\circ\text{C}$ ,焊接压力为 10 MPa,保温时间为 1 min。 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}/\text{Ag-Cu-Zn}/\text{Mo-Cu}$  热电接头密封于真空石英管内进行等温时效,等温时效温度为  $500^\circ\text{C}$ ,时间分别为 10、20 和 30 d。通过扫描电镜(SEM/EDS)观察热电接头热时效前后界面区域微观结构并分析化学成分。使用四探针法测试接头的界面接触电阻,计算接触电阻率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SPS 后的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$ 界面

图 1 给出了 SPS 烧结得到的  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  接头的界面微观结构,从图中可以看出,界面结合良好,无裂纹产生,Ti-Al 层与  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  层之间存在明显的扩散反应层,扩散层连续分布,反应层由三层组成。对 A 点至 B 点进行线扫描分析(图 2)可以看出,Sb、Ti、Co、Al 有明显的浓度变化。经过进一步的 EDS 分析(图 3)发现,最外层的不连续层含有 49.6at%Al 和 50.4at%Co;第二层含有 34.3at%Ti、31.7 at%Co 和 34.0at%Sb;第三层含有 35.4at%Ti 和 64.6at%Sb,由此判断界面形成的三层金属间化合物为 AlCo 相、TiCoSb 相和 TiSb<sub>2</sub> 相。其形成过程(如下式)与 SPS 高温烧结过程引起的界面  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  少量分解有关<sup>[16-17]</sup>。



与 Zhao 等<sup>[12]</sup>使用纯 Ti 作为阻挡层不同,AlCo 相及 TiCoSb 相生成过程产生更多的 Sb,因此在界面几乎没有 TiSb 相生成,而是生成了 TiSb<sub>2</sub> 相。

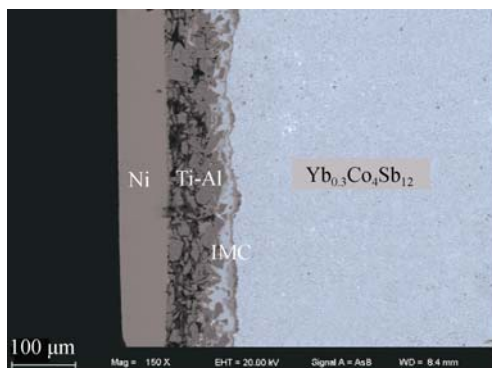


图1 SPS 烧结得到的  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  断面 SEM 照片  
Fig. 1 SEM image of  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  cross section after SPS

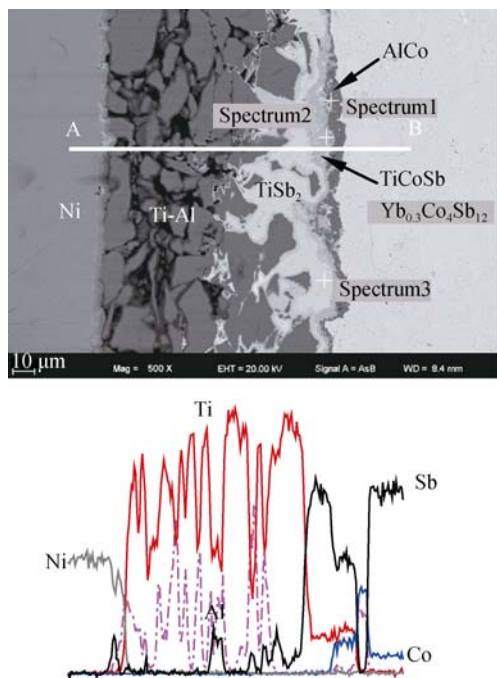


图2 SPS 烧结后的  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  界面 A 点至 B 点线扫描图像  
Fig. 2 SEM image and line-scan EDS of  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  interface from A to B after SPS

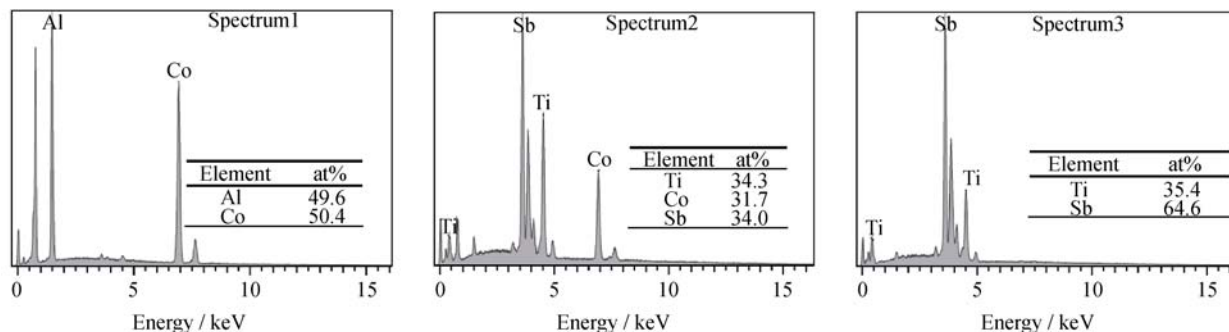


图3 SPS 烧结后的  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}$  界面不同位置处 IMC 能谱分析结果  
Fig. 3 EDS analyses of IMC layer at  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}$  interface region after SPS

SPS 烧结得到的样品切割为  $2\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 6\text{ mm}$  方柱, 通过四探针法测试界面接触电阻并计算界面电阻率, 探针移动步距为  $20\text{ }\mu\text{m}$ 。如图 4 所示, 界面接触电阻主要来自于  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}$  界面, 总的界面电阻为  $0.1\text{ m}\Omega$ , 界面电阻率根据界面电阻  $\Delta R$ 、横截面面积  $S$  (实际尺寸  $1.84\text{ mm} \times 2.91\text{ mm}$ ) 计算得到 ( $\rho = \Delta R \cdot S$ ), 约为  $3.8\text{ }\mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

## 2.2 钎焊接头及热时效性能

通过 Ag-Cu-Zn 钎料实现 SPS 烧结得到的  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  元件与电极 Mo50Cu50 的钎焊连接。为了进一步评价整个接头的热可靠性能, 将其置于真空条件下进行  $500^\circ\text{C}$  长时间等温时效。时效后的样品切割为  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 6\text{ mm}$  方柱, 并进行表面磨平处理, 然后进行界面形貌分析和界面电阻测试。图 5 分别给出了钎焊电极后及  $500^\circ\text{C}$  不同时间热时效样品的界面 SEM 照片, 可以看出钎焊连接电极后的接头界面结合良好, Ti-Al 层与  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  之间界面的扩散无明显加剧, 30 d 时效后, Ti-Al 层与  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  之间扩散层厚度约为  $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 。

Ag-Cu-Zn/Ni 界面之间在时效 10 d 后出现第三层化合物, Ag-Cu-Zn 层出现团聚, 结合 EDS 线扫描 (图 6) 分析发现, 第三层是由焊料中的 Cu 和 Zn 向 Ni 中的扩散形成的。Ag-Cu-Zn 内的团聚为灰色的富 Cu 固溶体和白色的富 Ag 固溶体, 随着时效时间的增加, Ag-Cu-Zn/Ni 界面扩散层的厚度趋于稳定, 30 d 后约  $40\text{ }\mu\text{m}$ 。

表 1 列出了不同时效时间后样品的界面接触电阻率, 从表中可以看出, 随着时效时间的延长, 界面电阻率升高。图 7 给出了钎焊后元件不同热时效处理时间后的热电接头的电阻随距离变化情况, 可以看出, 在电极 Mo-Cu、焊料层 Ag-Cu 及过渡焊接层 Ni 层均无明显的电阻跃迁, 主要的电阻变化发生在 Ti-Al 层及  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}$  界面, 这是由于界面处的金属间化合物厚度增加引起的。

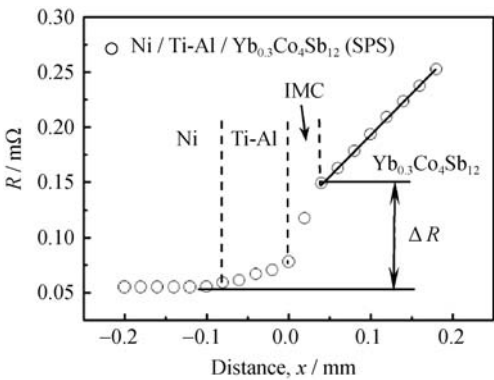


图 4 SPS 烧结得到的  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  界面电阻  
Fig. 4 Electrical resistance of  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}$  interface after SPS

表 1 钎焊热电元件 500℃ 热时效后界面接触电阻率

Table1 Contact electrical resistivity of thermoelectric elements after thermal aging at 500℃

Time/d	0	10	20	30
Contact electrical resistivity/ $(\mu\Omega\cdot\text{cm}^2)$	6.1	8.0	8.9	9.8

3 结论

1) 使用 SPS 实现了阻挡层 Ti-Al、过渡焊接层 Ni 与 N 型方钴矿  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  的一体化烧结。通过 Ag-Cu-Zn 共晶合金钎焊方法制备了  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}/\text{Ag-Cu-Zn}/\text{Mo-Cu}$  热电元件。

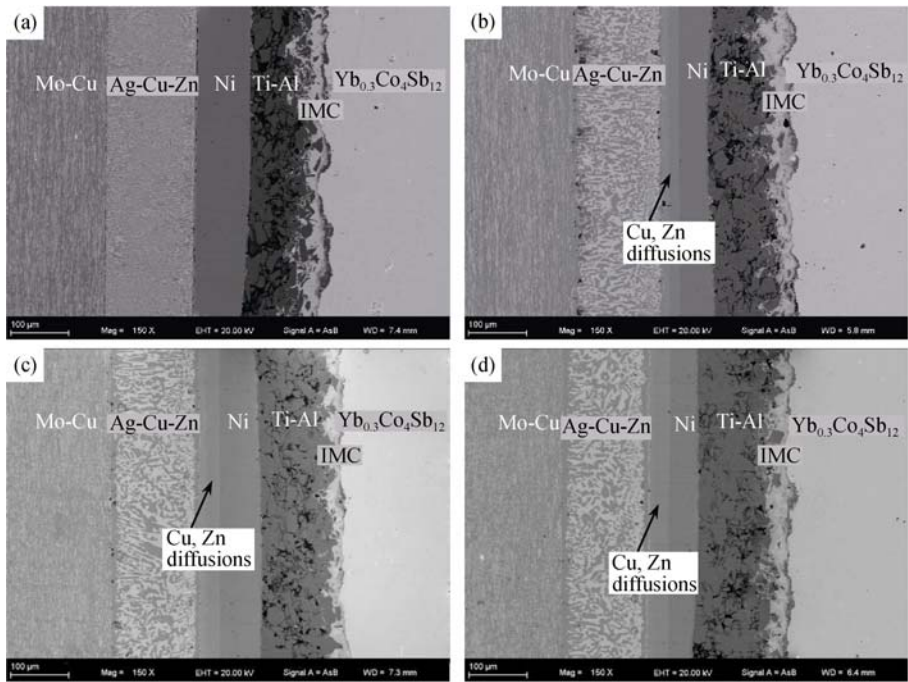


图 5 500℃ 下不同时间热时效热电元件的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of thermoelectric elements after thermal aging at 500℃ for different period (a) 0 d; (b) 10 d; (c) 20 d; (d) 30 d

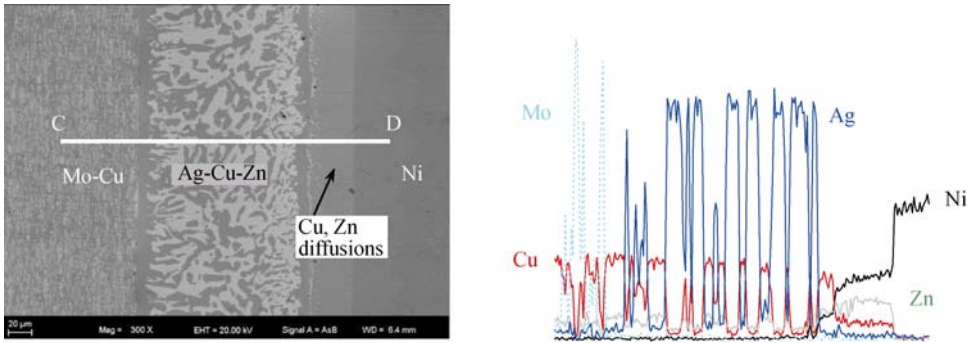


图 6 500℃ 热时效 30 d 后的 Mo-Cu/Ag-Cu-Zn/Ni 界面 C 点至 D 点线扫描图像  
Fig. 6 Line analysis of Mo-Cu/Ag-Cu-Zn/Ni interface from C to D after thermal aging at 500℃ for 30 d

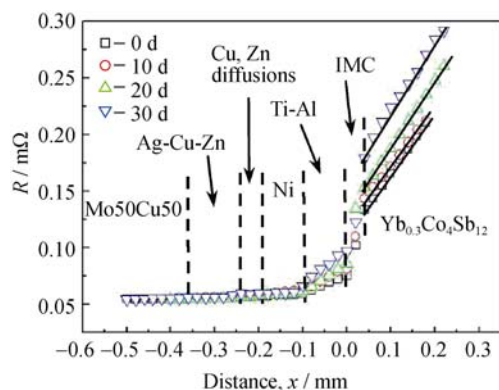


图 7 不同时间热时效钎焊后元件的电阻扫描图

Fig. 7 Electrical resistance of thermoelectric elements after thermal aging at 500°C for different period

2)  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}$  界面有  $\text{AlCo}$ 、 $\text{TiCoSb}$  及  $\text{TiSb}_2$  相生成。在 500 °C 等温时效 30 d 后,  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}$  界面的金属间化合物无明显增加, 扩散层厚度约为 30~40  $\mu\text{m}$ 。500 °C 等温时效 10 d 后  $\text{Ni}/\text{Ag-Cu-Zn}$  界面处的  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$  元素向  $\text{Ni}$  扩散, 30 d 后, 扩散趋于稳定, 达到约 40  $\mu\text{m}$ 。

3)  $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti-Al}/\text{Ni}/\text{Ag-Cu-Zn}/\text{Mo-Cu}$  热电元件等温时效前后的接触电阻率均小于 10  $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 显示出良好电学性能, 为方钴矿器件的组件及可靠应用提供有力保障。

## 参考文献:

- [1] BANDHARI C M, ROWE D M. CRC Handbook of Thermoelectrics. USA, NewYork: CRC Press, 1995.
- [2] CRANE D T, LAGRANDEUR J W. Progress report on BSST-Led US department of energy automotive waste heat recovery program. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39**(9): 2142–2148.
- [3] RADOUSKY H B, LIANG H. Energy harvesting: an integrated view of materials, devices and applications. *Nanotechnology*, 2012, **23**(50): 1–35.
- [4] SALES B C, MANDRUS D, CHAKOUMAKOS B C, *et al.* Filled skutterudite antimonide: electron crystals and phonon glasses. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(23): 15081–15089.
- [5] WU T, BAI S Q, SHI X, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of  $\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  with very high filling fraction. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **28**(3): 224–228.
- [6] SALES B C, MANDRUS D, WILLIAMS R K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. *Science*, 1996, **272**(5266): 1325–1328.
- [7] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, *et al.* Multiple-filled Skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(20): 7837–7846.
- [8] ELGENK M S, SABER H H, CAILLAT T, *et al.* Tests results and performance comparisons of coated and un-coated skutterudite based segmented unicouples. *Energy Conversion and Management*, 2006, **47**(2): 174–200.
- [9] FAN J F, CHEN L D, BAI S Q, *et al.* Joining of Mo to  $\text{CoSb}_3$  by spark plasma sintering by inserting a Ti interlayer. *Materials Letters*, 2004, **58**(30): 3876–3878.
- [10] JAMES R S, JUNG Y C, ZUXIN Y, *et al.* Thermal to electrical energy conversion of Skutterudite-based thermoelectric modules. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **42**(7): 1389–1399.
- [11] 柏胜强, 李 菲, 吴 汀, 等. 一种碲化铋基热电器件及其制备方法. 中国, H01L35/08, CN103413889. 2013.11.27.
- [12] ZHAO D G, LI X Y, JIANG W, *et al.* Fabrication of  $\text{CoSb}_3/\text{MoCu}$  thermoelectric joint by one-step SPS and evaluation. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(3): 545–548.
- [13] ZHAO D G, LI X Y, HE L, *et al.* High temperature reliability evaluation of  $\text{CoSb}_3/\text{electrode}$  thermoelectric joints. *Intermetallics*, 2009, **17**(3): 136–141.
- [14] ZHAO D G, GENG H R, TENG X Y. Fabrication and reliability evaluation of  $\text{CoSb}_3/\text{W-Cu}$  thermoelectric element. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **517**: 198–203.
- [15] KRZYSZTOF T W, RAFAL Z, RYSZARD M. High temperature  $\text{CoSb}_3\text{-Cu}$  junctions. *Microelectronics Reliability*, 2011, **51**(7): 1198–1202.
- [16] 赵雪盈. 掺杂与复合对  $\text{CoSb}_3$  基填充方钴矿材料热电性能的影响. 北京: 中国科学院研究生院博士学位论文, 2006.
- [17] DING J, LIU R H, GU H, *et al.* Study on the high temperature stability of  $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$  composite thermoelectric material. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(2): 209–214.