

方钴矿热电材料/ $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 界面稳定性研究

张骐昊^{1,2}, 廖锦城¹, 唐云山¹, 顾明¹, 刘睿恒¹, 柏胜强¹, 陈立东¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 热电器件的界面稳定性是决定其服役可靠性和寿命的关键因素。对于方钴矿热电器件, 为了抑制高温电极与方钴矿材料之间的相互扩散, 需要在两者之间加入阻挡层。本工作选用 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 作为阻挡层, 利用一步法热压烧结制备 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 和 p 型 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ 样品, 研究 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 阻挡层与热电材料间的界面接触电阻率及微结构在加速老化实验中的演化规律。结果表明: 在相同的老化条件下, n 型样品的界面接触电阻率增加速度比 p 型样品慢, 其激活能分别为 84.1 kJ/mol 和 68.8 kJ/mol。对于 n 型样品, 由元素扩散反应生成的金属间化合物中间层的生长及最终 $\text{AlCo}/\text{TiCoSb}$ 层的开裂是导致界面接触电阻率增加的主要原因; 而 p 型热电材料与 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 的热膨胀系数的差异加速了 p 型样品中界面裂纹的产生。

关键词: 方钴矿; 界面稳定性; 阻挡层; 接触电阻率

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Interface Stability of Skutterudite Thermoelectric Materials/ $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$

ZHANG Qi-Hao^{1,2}, LIAO Jin-Cheng¹, TANG Yun-Shan¹, GU Ming¹,
LIU Rui-Heng¹, BAI Sheng-Qiang¹, CHEN Li-Dong¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Interface stability is one of the key issues determining the service reliability and life of thermoelectric devices. For skutterudite-based thermoelectric devices, the barrier layer is required in order to restrain the inter-diffusion between the hot-side electrode and skutterudite matrix. In this work, $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ was selected as the barrier layer. N-type $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ and p-type $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ thermoelectric joints were prepared by one-step hot pressing sintering method. The evolution processes of contact resistivity and microstructure were studied through accelerated aging experiments. The results show that the contact resistivity of n-type joints increases slower than that of p-type joints under the same aging condition. Activation energy for n-type and p-type joints is 84.1 kJ/mol and 68.8 kJ/mol, respectively. Growth of the inter-metallic compound layer and cracking at the $\text{AlCo}/\text{TiCoSb}$ interface result in rapidly increased contact resistivity of n-type joints. For p-type joints, the difference of coefficient of thermal expansion between $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ and $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ becomes the main reason for the cracks.

Key words: skutterudite; interface stability; barrier layer; contact resistivity

热电发电技术在特种电源、绿色能源、环境能量收集与工业余热发电等领域具有重要的应用价值,

受到学术界和工业界的广泛关注^[1-2]。热电发电器件通常在高温和大温差环境中使用, 器件中异质界面

收稿日期: 2017-11-02; 收到修改稿日期: 2017-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(51632010, 51572282, 51404236)

National Natural Science Foundation of China (51632010, 51572282, 51404236)

作者简介: 张骐昊(1988-), 男, 博士研究生. E-mail: zqh378@163.com

通讯作者: 柏胜强, 高级工程师. E-mail: bsq@mail.sic.ac.cn; 陈立东, 研究员. E-mail: cld@mail.sic.ac.cn

在高温下的损伤常常成为影响器件可靠性和服役寿命的重要因素^[3-6]。热电材料与电极(特别是高温电极)界面之间通常存在明显的扩散,界面两侧元素在高温下的相互扩散或化学反应会导致界面组分和结构发生演变,由此产生的附加界面热阻和界面电阻会造成器件性能的衰减,严重时会导致器件失效^[7-10]。

CoSb₃ 基方钴矿(SKD)是目前最具应用潜力的中温区热电材料^[11-13]。通过填充、掺杂、复合等手段,材料的热电优值 ZT 已得到较大的提升,为高性能热电发电器件的发展提供了支撑。然而,SKD 材料的主要成分 Sb 元素在高温下容易与 Cu、Mo、Ni 等常见的金属(电极)材料发生反应,这将导致 SKD 材料性能恶化或电极失效^[14-18]。El-Genk 等^[14]研究发现,以 Cu 为电极的 SKD 器件在 600℃加速老化 150 d 后,输出功率下降 70%,而高温端界面接触电阻率的大幅上升是器件性能下降的主要原因。在电极和 SKD 材料之间引入扩散阻挡层是提高 SKD 器件可靠性与寿命的必要途径。赵等^[7,15]采用 Cu-Mo、Cu-W 合金作电极, Ti 作阻挡层,利用放电等离子烧结(SPS)一步实现电极与 n 型 SKD 材料的连接。在 SPS 烧结过程中,活泼的金属 Ti 与两侧的热电材料和电极材料产生扩散和反应,形成良好的结合界面,且界面电阻较低。但是,经过 550℃的等温老化实验后, Ti/SKD 界面处存在明显的元素扩散,并逐步形成由 TiSb、TiSb₂ 和 TiCoSb 组成的扩散层,这些脆性金属间化合物导致了界面强度的下降以及接触热阻和接触电阻的上升^[8]。顾等^[9]对 Ti/SKD 的阻挡层组分做了优化,使用 Ti、Al 的混合物作为阻挡层,利用 Ti 的高活性保证良好的界面连接,同时在 SPS 烧结过程中 Ti 与 Al 发生固相反应,在 Ti 颗粒表面生成核壳结构的高温稳定且导电性良好的 Ti-Al 金属间化合物,这种核壳结构的 Ti-Al 中间层,比纯 Ti 阻挡层具有更好的高温稳定性,在高温工作时可以有效阻止两侧元素的扩散,是一种理想的 SKD 接头过渡层结构。

典型的热电器件是由多对 π 型结构单偶通过热并联、电串联的形式连接构成^[1],而每对 π 型单偶又是由 n 型和 p 型热电臂组成,要确保热电器件具有较高的耐久性,必须同时保证具有高质量的 n 型和 p 型热电材料/阻挡层界面。本工作选用 Ti₈₈Al₁₂ 合金作为阻挡层,利用一步法热压烧结制备 n 型 Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂/Ti₈₈Al₁₂/Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂ 和 p 型 CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb₁₂/Ti₈₈Al₁₂/CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb₁₂ 样品,研究在不同温度的加速老化实验中界面的接触电阻率及微结构的演化规律。

1 实验方法

1.1 材料的制备

首先采用文献[6]和[19]报道的方法分别制备了 n 型 Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂ 和 p 型 CeFe_{3.85}Mn_{0.15}Sb₁₂ 粉体,然后将高纯 Ti(99.99%)粉和高纯 Al(99.97%)粉按 88:12 的原子比均匀混合。取适量的 Ti₈₈Al₁₂ 粉和预先制备的 SKD 粉按照 SKD、Ti₈₈Al₁₂、SKD 的次序装入 $\phi 30$ mm 的石墨模具中,在 Ar 气氛下进行热压(J4979, MRF, USA)烧结。其中, n 型样品的烧结温度为 680℃,烧结压力为 60 MPa,保温时间为 90 min; p 型样品的烧结温度为 650℃,烧结压力为 60 MPa,保温时间为 60 min。将烧结后的块体经砂纸打磨、清洗、烘干后,用电火花切割将其加工成截面尺寸为 3 mm×3 mm 的长方体。

1.2 加速老化实验

将切割后的 SKD/Ti₈₈Al₁₂/SKD 样品真空封装在石英管中,然后置于退火炉(N7/H, Nabertherm)中进行等温老化,炉膛温度均匀性为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。由于 CoSb₃ 基 SKD 器件高温端工作温度通常为 500℃左右,因此本工作老化温度设定为 550、575 和 600℃,老化时间为 2、4、8、12、18、24 和 38 d。每个测试点下有 3 个平行样品。

1.3 测试与表征

用 5000 目砂纸对老化前后的 SKD/Ti₈₈Al₁₂/SKD 样品表面进行打磨,采用文献[9]报道的四探针法测量样品的接触电阻率,对每个样品的不同表面进行多次测量,界面接触电阻率取多次测量的平均值。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Supra 55, Carl Zeiss SMT, Germany)对样品中的界面进行形貌分析,并结合能谱仪(EDS, Inca, Oxford Instrument, UK)对界面的成分进行分析。采用热机械分析仪(TMA 402F3, Netzsch, Germany)测量样品的热膨胀系数。

2 结果与讨论

2.1 接触电阻率的演化

图 1(a)是 n 型样品的界面接触电阻率随老化时间和温度的变化曲线。可以看出,老化前,界面接触电阻率为 $3.3 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$,随着老化时间的延长,接触电阻率逐渐增加,550℃老化 38 d 后达到 $6.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。升高老化温度,接触电阻率迅速增长,600℃老化 38 d 后接触电阻率达到 $19.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$,约为老化前的 6 倍。同 n 型样品类似, p 型样品的界面接触电阻率也随老化时间的延长及老化温度的升高而逐渐增大(图 1(b))。但 p 型样品的接触电阻率增长速率明显

高于 n 型, 600°C 老化 38 d 后接触电阻率已高达 $29.8\ \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, 约为老化前的 21 倍。同时, 不同老化温度下, 界面接触电阻率的演化均与时间的平方根呈线性关系, 这与 $\text{Ti}/\text{Mo}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 等界面的老化结果类似^[10,20]。可以看出, 老化温度升高, 界面失效加速。

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^[21]:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

式中, k 为速率常数; E_a 为激活能, eV; R 为摩尔气体常量, $8.314\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为绝对温度, K; A 为指前因子。对式(1)两边取对数得:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{1000R} \cdot \frac{1000}{T} \quad (2)$$

从图 1(a)和(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 1(c)和(d)所示, 在 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 老化实验中, n 型、p 型材料的界面接触电阻率增长的激活能分别为 84.1 和 $68.8\ \text{kJ}/\text{mol}$ 。

2.2 微观形貌及成分

为了探究 SKD 材料与 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 阻挡层界面接触电阻率演变的原因, 对样品的微观形貌及化学组成进行了分析。

图 2(a)为 n 型样品在老化前的扫描电镜照片。可以看出, 老化前在 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 界面之间已产生了扩散层。元素成分的面扫描结果(图 2(b)~2(e))表明, 扩散层主要由 Co、Sb、Ti 和 Al 四种元素组成。结合不同位置的能谱点分析结果(图 2(f)和表 1), 该扩散层由多层金属间化合物(IMC)组成, 从 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 层向 SKD 层的方向, IMC 依次由 Ti_5Sb_3 、 TiSb_2 和 TiCoSb 相组成。

上述结果与赵等^[8]在 Ti/CoSb_3 界面中所报道的结果相似。但不同的是, Ti/CoSb_3 由 SPS 烧结制备, 保温时间短($\sim 10\ \text{min}$), 多层结构在老化之后产生; 而本工作采用热压烧结, 保温时间较长($60\sim 90\ \text{min}$), $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 界面在烧结后(即老化之前)已产生多层 IMC。另外, 为了匹配阻挡层和 SKD 基体的热膨胀系数, 本工作采用的是 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 阻挡层, 而 Al 元素的扩散导致在靠近 SKD 层处产生了不连续的 AlCo 层。综上所述, 在热压烧结后 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/$

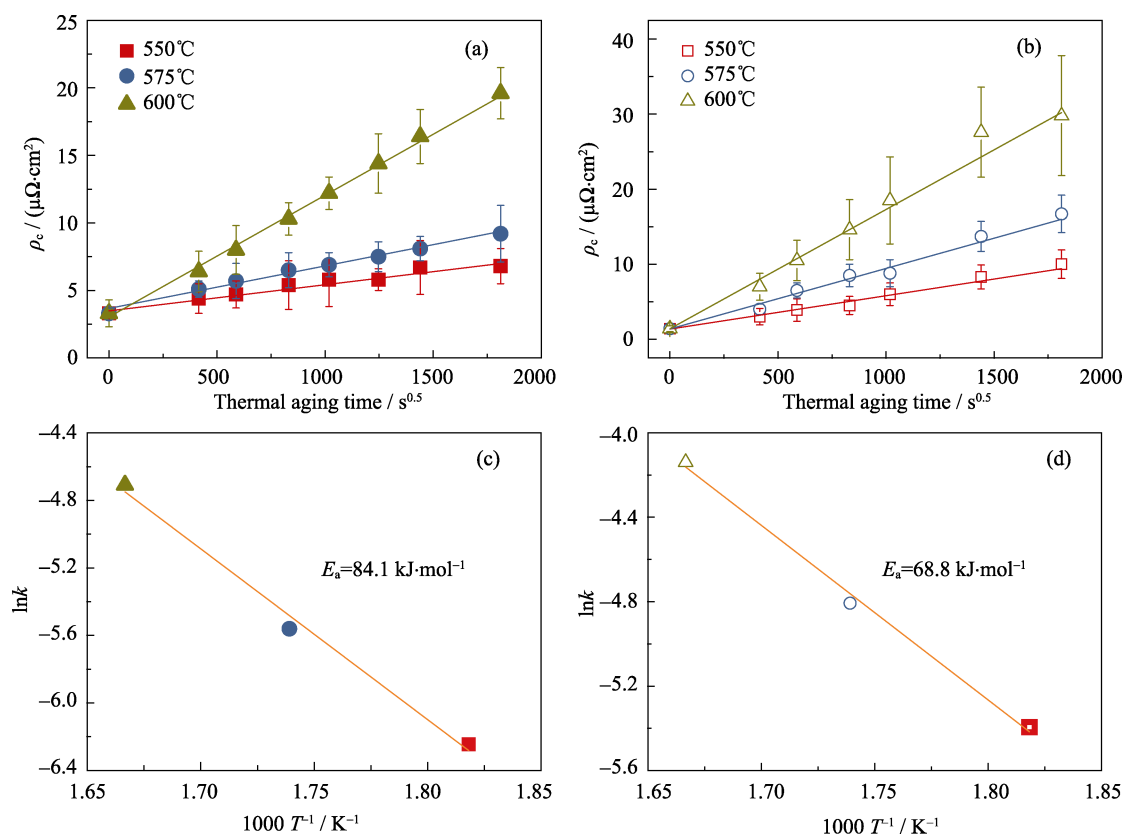


图 1 界面接触电阻率(ρ_c)随老化时间和温度的变化曲线: (a)n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$; (b)p 型 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$; $\ln k$ 随 $1000/T$ 的变化关系: (c) n 型; (d) p 型

Fig. 1 Variation of specific contact resistivity (ρ_c) with thermal aging time and temperature: (a) n-type $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$; (b) p-type $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$; Variation of $\ln k$ with $1000/T$: (c) n-type; (d) p-type

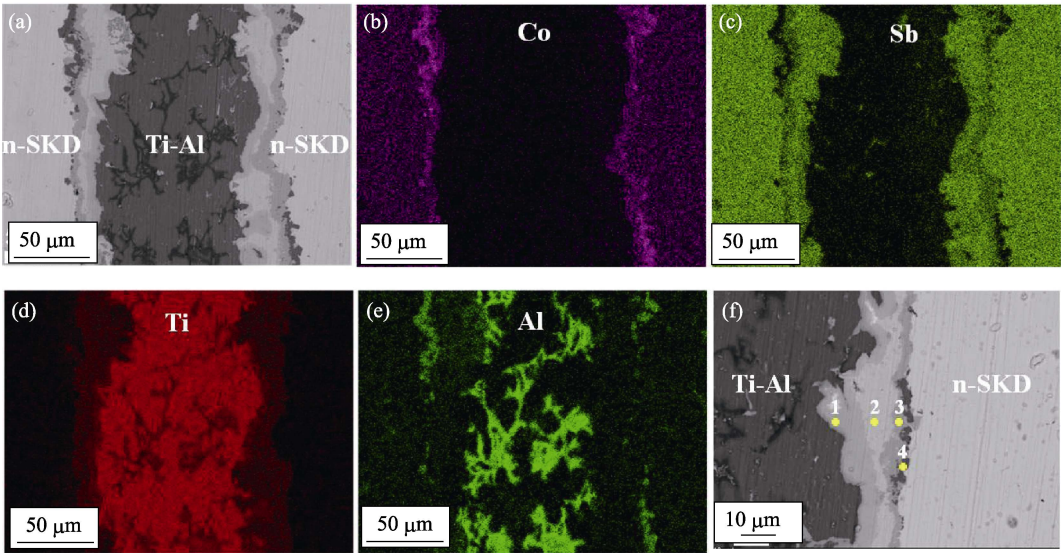


图 2 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 界面老化前的(a)扫描电镜照片;
不同元素成分的面扫描结果: (b) Co; (c) Sb; (d) Ti; (e) Al; (f) EDS 点分析采集图
Fig. 2 As-prepared n-type $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ interface (a) SEM image;
EDS mapping results of (b) Co; (c) Sb; (d) Ti; (e) Al and (f) EDS point analysis location

表 1 EDS 点分析结果
Table 1 EDS point analysis results

Point	Co/at%	Sb/at%	Ti/at%	Al/at%	Yb/at%
1	0	36.74	63.26	0	0
2	0	59.19	33.87	6.94	0
3	30.11	31.01	33.23	5.65	0
4	48.04	0.49	3.75	47.72	0
5	0	56.36	33.14	10.50	0
6	0	66.92	33.08	0	0

$\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 界面已演变成 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Ti}_5\text{Sb}_3/\text{TiSb}_2/\text{TiCoSb}/\text{AlCo}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 多层结构界面,这也导致 n 型样品在老化之前具有较大的接触电阻率(图 1(a))。

图 3 是 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 界面在 550°C 下经历不同老化时间后的扫描电镜照片。可以看出,随着老化时间的延长,IMC 层厚度逐渐增加;当老化 38 d 后,在两侧的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 界面处均出现了厚度约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的多层 IMC 结构。在 575°C 和 600°C 下进行老化 38 d 后的 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 界面处也能够观察到类似的层

状结构(图 4)。同时,从图 4 中可看出:老化温度越高,IMC 层越厚。并且,在 575°C 下老化 38 d 后, $\text{AlCo}/\text{TiCoSb}$ 层处出现了开裂;开裂程度在 600°C 老化 38 d 后的电镜结果中更为严重(图 4(c))。开裂的原因在于所形成的 IMC 相为脆性相^[8-10,21],当其

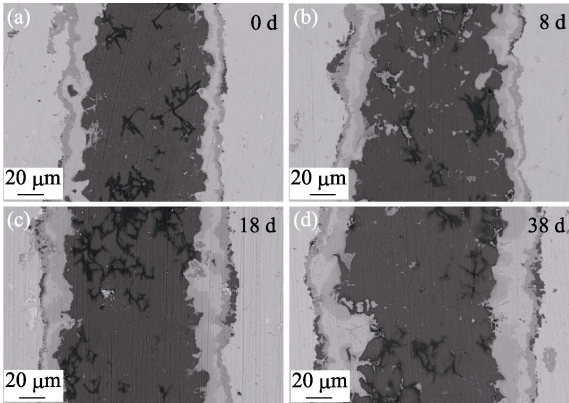


图 3 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 界面在 550°C 下经历不同老化时间后的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM images of n-type $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ interface after thermal aging at 550°C for different days
(a) 0 d; (b) 8 d; (c) 18 d; (d) 38 d

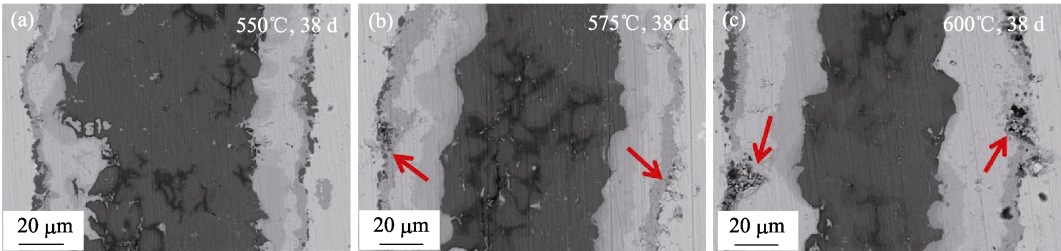


图 4 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 界面经历不同老化过程后的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM images of n-type $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ interface after thermal aging
(a) 550°C , 38 d; (b) 575°C , 38 d; (c) 600°C , 38 d

增长到一定厚度后, 结合强度减弱, 在由热膨胀系数差异所带来的热应力作用下, 界面开裂。

对于 p 型样品, 老化前, $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ 界面上已出现一层约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的扩散层(图 5(a))。元素成分的面扫描(图 5(b)~(g))和线扫描结果(图 5(h))表明, 扩散层主要由 Ti 和 Sb 两种元素组成。结合能谱点分析结果(图 5(a)和表 1), 该扩散层主要为 TiSb_2 相。与 n 型样品不同, p 型样品在老化前只产生单层结构的扩散层, 并且阻挡层中的 Al 元素并没有扩散至 SKD 中。这也是 p 型样品在老化之前接触电阻率较低的原因(图 1(b))。

图 6 是 p 型样品的界面在 550°C 下经历不同老化时间后的扫描电镜照片。可以看出, 初始时, 随着老化时间的延长, IMC 层厚度逐渐增加; 老化 2 d 后, 在 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 界面出现了由 $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 宽的 TiSb_2 相和 $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 宽的 TiSb 相组成的扩散层。然而, 老化 12 d 后, 在 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{TiSb}_2$ 界面处出现了开裂; 开裂程度在老化 38 d 后的电镜照片中更为严重。类似的开裂现象在 575°C 和 600°C 下进行老化 12 d 后的 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 界面处也能够观察到(图 7)。并且, 老化温度越高, 开裂程度越严重。

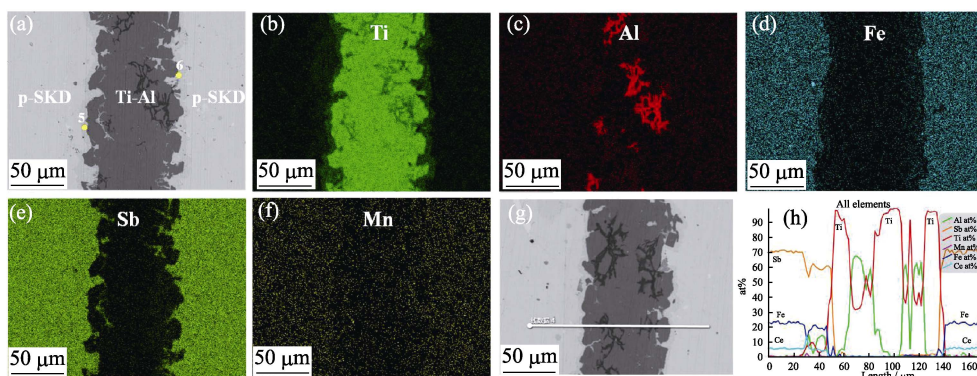


图 5 p 型 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ 界面老化前的(a)扫描电镜照片; 不同元素成分的面扫描结果 (b)Ti; (c)Al; (d)Fe; (e)Sb; (f)Mn; (g)EDS 线扫描采集图和(h)对应的线扫描结果

Fig. 5 As-prepared p-type $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ interface (a) SEM image; EDS mapping results of (b) Ti; (c) Al; (d) Fe; (e) Sb; (f) Mn; (g) EDS line scanning location, and (h) the corresponding result

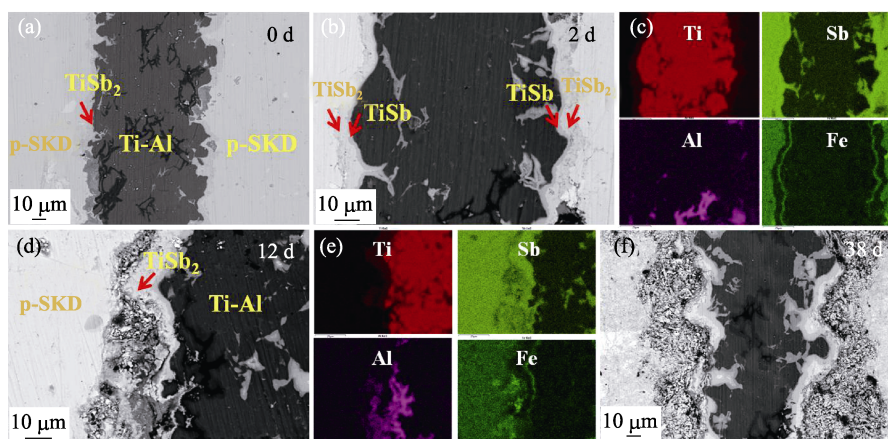


图 6 p 型 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ 界面在 550°C 下经历不同老化时间后的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM images of p-type $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ interface after thermal aging at 550°C for different days (a) 0 d; (b) 2 d and (c) the corresponding EDS mapping result; (d) 12 d and (e) the corresponding EDS mapping result; (f) 38 d

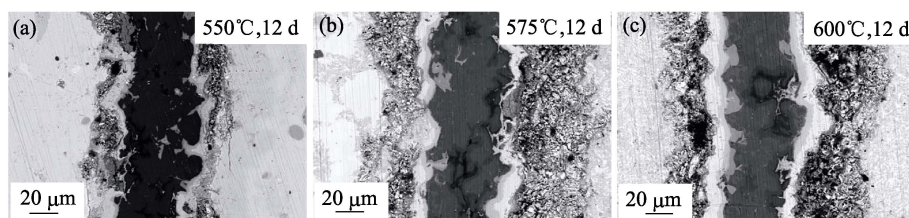


图 7 p 型 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ 界面经历不同老化后的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM images of p-type $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ interface after thermal aging

在相同的老化条件下,相比于 n 型样品, p 型样品开裂发生得更早,其主要原因在于 p 型 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ 材料与阻挡层 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 的热膨胀系数差异更大(图 8),从而产生更强的热应力^[1,9-10]。另外,通过成分分析可发现,老化后,在靠近 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 处,有微量 Fe 元素富集(图 6(c)和(e)),此处的主要元素为 Ti、Al 和 Fe,三种元素的原子比约为 1:1:0.3。而 Fe 元素的扩散会破坏 SKD 基体结构,加速裂纹的产生。

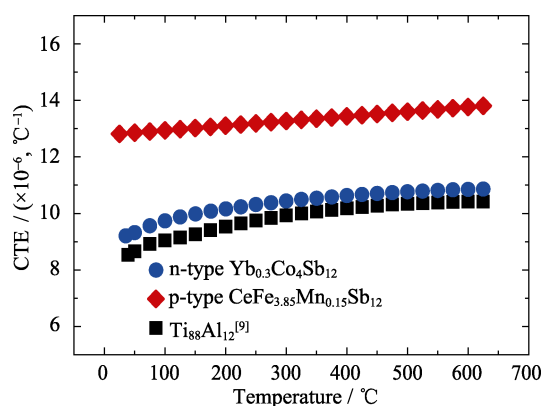


图 8 材料的热膨胀系数随温度的变化曲线

Fig. 8 The variation of thermal expansion coefficient of different materials as function of the temperature

3 结论

本工作对 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 和 p 型 $\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}/\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ 样品在 550℃、575℃和 600℃三个温度下进行加速老化实验,对比不同老化时间后界面的接触电阻率、微观结构及成分的变化。n 型样品的界面接触电阻率增加较为缓慢,其激活能为 84.1 kJ/mol;而 p 型样品的界面接触电阻率增加较快,其激活能为 68.8 kJ/mol。微结构分析表明:n 型 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 界面在老化之前已演变成 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{Ti}_5\text{Sb}_3/\text{TiSb}_2/\text{TiCoSb}/\text{AlCo}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 多层结构界面;老化过程中,金属间化合物层厚度增长及最终 $\text{AlCo}/\text{TiCoSb}$ 层开裂是导致界面接触电阻率增加的原因。对于 p 型样品, $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}/\text{CeFe}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_{12}$ 界面处在老化前只产生了单一的 TiSb_2 扩散层, p 型热电材料与 $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 之间较大的热膨胀系数差异使裂纹加速产生。总体来说,在本工作的方钴矿热电材料/ $\text{Ti}_{88}\text{Al}_{12}$ 界面中, n 型的界面稳定性优于 p 型。

参考文献:

[1] ZHANG Q H, HUANG X Y, BAI S Q, *et al.* Thermoelectric devices for power generation: recent progress and future challenges.

Advanced Engineering Materials, 2016, **18**(2): 194–213.

[2] SHI X, CHEN L, UHER C. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials. *International Materials Reviews*, 2016, **6**: 1–37.

[3] FAN J, CHEN L, BAI S, *et al.* Joining of Mo to CoSb_3 by spark plasma sintering by inserting a Ti interlayer. *Materials Letters*, 2004, **58**(30): 3876–3878.

[4] YANG X Y, WU J H, GU M, *et al.* Fabrication and contact resistivity of $\text{W-Si}_3\text{N}_4/\text{TiB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{p-SiGe}$ thermoelectric joints. *Ceramics International*, 2016, **42**(7): 8044–8050.

[5] LIN Y C, LEE K T, HWANG J D, *et al.* Solid liquid interdiffusion bonding of Zn_4Sb_3 thermoelectric material with Cu electrode. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **45**(10): 1–8.

[6] TANG Y S, BAI S Q, REN D D, *et al.* Interface structure and electrical property of $\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Mo-Cu}$ element prepared by welding using Ag-Cu-Zn solder. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(3): 256–260.

[7] ZHAO D G, WANG L, CAI Y H, *et al.* One-step sintering of CoSb_3 thermoelectric material and Cu-W alloy by spark plasma sintering. *Materials Science Forum*, 2009, **610**: 389–393.

[8] ZHAO D, LI X, HE L, *et al.* Interfacial evolution behavior and reliability evaluation of $\text{CoSb}_3/\text{Ti}/\text{Mo-Cu}$ thermoelectric joints during accelerated thermal aging. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, **477**(1/2): 425–431.

[9] GU M, XIA X, LI X, *et al.* Microstructural evolution of the interfacial layer in the $\text{TiAl}/\text{Yb}_{0.6}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ thermoelectric joints at high temperature. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, **610**: 665–670.

[10] GU M, XIA X, HUANG X, *et al.* Study on the interfacial stability of p-type $\text{Ti}/\text{Ce}_x\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ thermoelectric joints at high temperature. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **671**: 238–244.

[11] SALES B C, MANDRUS D, WILLIAMS R K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. *Science*, 1996, **272**(5266): 1325–1328.

[12] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, *et al.* Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(20): 7837–7846.

[13] ROGL G, GRYTSIV A, ROGL P, *et al.* N-type skutterudites ($\text{R}, \text{Ba}, \text{Yb}$), $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{R} = \text{Sr}, \text{La}, \text{Mm}, \text{DD}, \text{SrMm}, \text{SrDD}$) approaching ZT approximate to 2.0. *Acta Materialia*, 2014, **63**: 30–43.

[14] EL-GENK M S, SABER H H, CAILLAT T, *et al.* Tests results and performance comparisons of coated and uncoated skutterudite based segmented unicouples. *Energy Conversion & Management*, 2006, **47**(2): 174–200.

[15] ZHAO D, LI X, HE L, *et al.* High temperature reliability evaluation of CoSb_3 /electrode thermoelectric joints. *Intermetallics*, 2009, **17**(3): 136–141.

[16] WOJCIECHOWSKI K T, ZYBALA R, MANIA R. High temperature $\text{CoSb}_3\text{-Cu}$ junctions. *Microelectronics Reliability*, 2011, **51**(7): 1198–1202.

[17] GUO J Q, GENG H Y, OCHI T, *et al.* Development of skutterudite thermoelectric materials and modules. *Journal of Electronic Materials*, 2012, **41**(6): 1036–1042.

[18] SONG B, LEE S, CHO S, *et al.* The effects of diffusion barrier layers on the microstructural and electrical properties in CoSb_3 thermoelectric modules. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, **617**(73): 160–162.

[19] QIU P F, SHI X, LIU R H, *et al.* Thermoelectric properties of manganese-doped p-type skutterudites $\text{Ce}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_{12}$. *Functional Materials Letters*, 2013, **6**(5): 1340003.

[20] GU M, BAI S, XIA X, *et al.* Study on the high temperature interfacial stability of $\text{Ti}/\text{Mo}/\text{Yb}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ thermoelectric joints. *Applied Sciences*, 2017, **7**(9): 952.

[21] 张建中. 温差电技术. 天津: 天津科学技术出版社, 2013: 370–371.