

PbTe基热电接头界面性能

王雅宁 陈少平 樊文浩 郭敬云 吴玉程 王文先

Interface performance of PbTe-based thermoelectric joints

Wang Ya-Ning Chen Shao-Ping Fan Wen-Hao Guo Jing-Yun Wu Yu-Cheng Wang Wen-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 246801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201080

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201080>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改善Te基热电材料与复合电极界面性能

Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes

物理学报. 2020, 69(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200436>

Ge₅₀Te₅₀/Zn₁₅Sb₈₅纳米复合多层薄膜在高热稳定性和低功耗相变存储器中的应用

Application of Ge₅₀Te₅₀/Zn₁₅Sb₈₅ nanocomposite multilayer films in high thermal stability and low power phase change memory

物理学报. 2020, 69(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200502>

石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS₂ encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

具有本征低晶格热导率的硫化银快离子导体的热电性能

Thermoelectric properties of Ag₂S superionic conductor with intrinsically low lattice thermal conductivity

物理学报. 2019, 68(9): 090201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190073>

氧化铟/聚(3,4-乙炔二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of In₂O₃/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

PbTe 基热电接头界面性能*

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

(2020 年 7 月 7 日收到; 2020 年 8 月 7 日收到修改稿)

PbTe 具有极高的热电转化效率, 本文以获得高质量、高转化效率的 PbTe 热电接头为目标. Pb 的过量可以提高载流子浓度, 进而提高 PbTe 的热电性能, 复合电极能够改善界面势垒, 降低接触电阻. 传统方法通过抑制元素扩散降低接触电阻与提升剪切强度存在矛盾, 本文通过引入复合电极, 在电极材料与热电材料之间形成中间层, 抑制 PbTe 一侧 Pb 元素的扩散, 在降低接触电阻的同时提高了剪切强度. 通过调整 PbTe 的化学计量比, 得到样品 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$, 在 Fe 电极中混入 Te 和 Pb, 将其与 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ 一步热压烧结, 获得所需要的 PbTe 热电电极接头. 研究表明, 复合电极的接触电阻与纯 Fe 连接的相比, 接触电阻有近 75% 的降低, 为 $26.61 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, 更加接近文献报道的最低值 $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, 同时剪切强度相比于纯 Fe 电极也有较大幅度的提升, 这为获得性能优良的 PbTe 热电接头提供了新思路.

关键词: 热电材料, 热电接头, 热稳定性, PbTe**PACS:** 68.35.Fx, 73.40.Cg, 68.60.Dv**DOI:** 10.7498/aps.69.20201080

1 引言

热电器件可以直接将热能转化为电能, 并且具有无污染、无机械运动部件、尺寸小等突出优点, 在日益追求清洁能源的今天, 受到了人们的广泛关注^[1]. 最近, 宝马和福特公司成功将热电发生器设备应用于汽车的废热回收中, 并且经过测试, 最高可产生 700 W 的输出功率^[2]. 通过利用热电发生器元件收集海底热能, 可以为 LED 灯供电, 能够持续产生 2.6—3.9 W 的输出功率^[3]. 目前, 热电器件的转化效率仅为 10%, 远未达到热机 30% 的转化效率, 而热电器件的转换效率受材料本身性能和界面接触电阻两方面的影响^[4].

PbTe 具有非常优良的热电性能, 在 19 世纪 60 年代, 已用于航天领域放射性同位素热电发生

器中^[5]. 热电材料的转化效率由 ZT 值表示, $ZT = \alpha^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_L)$, 其中 α , σ , T , κ_e , κ_L 分别为塞贝克系数、电导率、温度、电子热导和晶格热导. 近十年的报道显示, p 型 PbTe 具有更高的 ZT 值, 通过掺杂提高功率因子及利用化合物降低热导等诸多方法得到的 PbTe-2Na-4SrTe ^[6], $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}\text{K}$ ^[7], $\text{PbTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{Na}$ ^[8], $\text{PbTe}_{0.85}\text{Se}_{0.15}\text{-2Na-4SrTe}$ ^[9], ZT 值都可以达到 2.2 以上, 但 n 型 PbTe 的 ZT 值仍未能突破 2, 同时掺杂 I 和 Sb, 其最高 ZT 值可以达到 1.8^[10]. Pb 在该材料中具有提高载流子浓度的作用. Pb 过量可以降低晶格畸变提高 PbTe 的机械性能, 又能提升电性能^[11], 同时, Pb 作为沉淀相也会影响弛豫时间, 达到降低热导、提升热电性能的目的^[12]. 但是 Pb 易挥发, Pb 空位会使 PbTe 产生 n 型 p 型转变的温度依赖性现象^[13]. 相比于热电材料的研究, 介绍热电器件的文献较少, 热电接

* 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

头作为热电器件重要组成, 其性能受剪切强度和接触电阻两方面的影响. PbTe基热电器件用纯金属作为电极材料, 很难实现有效连接^[14], 而 Ag 作为 PbTe 的电极材料在高温时效之后仍能保持界面稳定^[15], 但该方法不够经济^[16]; PbTe 接头利用 FeCo 基金属抑制扩散, 可降低界面接触电阻, 平均接触电阻为 $18 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ ^[17]; 用 $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 作为 PbTe 与 Fe 之间的阻隔层, 接触电阻仅为 $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, 以 $(\text{PbTe})_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ 作为缓冲层, 能够有效缓解 PbTe 和 Fe 因热膨胀系数差异过大造成的界面应力问题, 但二者工艺都较为复杂^[18]; 用金属化薄膜作为 PbTe 与 Cu 中间层会表现出优良的界面电性能, 而直接以 Cu 作为 PbTe 的电极材料, 界面会有分散相形成, 不利于界面的稳定性^[19]; $\text{PbTe}_{0.9988}\text{I}_{0.0012}$ 与 Ni 连接经 823 K 保温 360 h 后界面没有多余反应相生成^[20], 但该工作并没有对热电接头的强度问题进行系统论述. 研究表明, Ni, Fe, W 等材料具有抑制扩散的作用^[21], 本实验引入以 Fe 作为主要组成物的复合电极, 除考虑 Fe 元素在生活中廉价且易得外, 还因为 Fe 本身具有优良的导电性, 而未在 PbTe 中掺杂其他元素的目的是减少多余化合物对界面研究的干扰.

作为热电模块, 电极材料的选择和设计应该具有较高的电导率和热导率, 在使用过程中异质界面交互扩散不过于剧烈, 避免电极材料进入热电材料一侧, 导致热电性能变差^[22]. 文献报道过的关于热电材料连接更多局限于热电材料与纯金属电极材料连接^[4], 或者在热电材料与电极之间添加中间层, 中间层材料的固有属性使得其作为热电材料与电极材料之间的过渡, 在平衡接触电阻和剪切强度之间的矛盾发挥重要作用, 以期能够抑制扩散避免有害中间相的形成从而降低接触电阻^[17]. Sakamoto 等^[23]发现了 CoSi_2 , CrSi_2 , NiSi 等化合物作为电极材料, 他们相比于 Ni 有更小的功函数, 因此与 Mg_2Si 连接会表现出更低的接触电阻. 本课题组对 Mg_2Si 与 Ni 组成的热电接头的界面进行了系统的探索, 与 Ni 金属电极相比, Mg_2SiNi_3 与 Mg_2Si 有更为接近的功函数, 有利于提高接头的电性能. 本实验也是通过引入 Fe, Pb, Te 三种元素组成的复合电极, 期望获得性能优良的 PbTe 基热电接头. 关于热电接头电性能的研究受到人们的广泛关注, 但受热冲击功的影响, 接头的剪切强度对热电器件使用过程的稳定性也发挥重要作用, 本文在探讨 PbTe 基热

电接头界面电性能的同时, 也对其界面力学性能进行了研究.

本次实验在热电材料一侧将 Pb 的比例适当提高, 以探索本征 PbTe 随 Pb 比例变化所遵循的规律^[24]. 研究显示, 本征 PbTe 中, 微量的 Pb 过量, 有助于提升材料的热电性能, 同时过量的 Pb 能够弥补 PbTe 中的 Pb 空位, 降低晶格畸变, 提升热电材料的机械性能. 在电极材料一侧引入复合电极 $\text{Fe}_x\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-x-0.15}$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$), 利用电极材料的元素扩散形成中间层, 既能够通过有效扩散提高剪切强度, 又能利用中间层减小界面势垒, 降低接触电阻. 最终的实验结果表明, 利用复合电极获得的热电接头, 相对于纯 Fe 电极组成的热电接头, 剪切强度提高了近 23%, 接触电阻降低了 70%, 通过将掺杂的 $\text{PbTe}_{0.9988}\text{I}_{0.0012}$ 与 FeTe 连接后, 界面接触电阻仅为 $13 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, 与文献报道过的 PbTe 基热电接头最低接触电阻 $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 较为接近^[18].

2 实验材料及方法

本次实验所使用的药品包括 Te 块 (99.999%, 阿拉丁), Pb 粉 (99.95%, 阿拉丁), Pb 粒 ($\geq 99.99\%$, 国药), Fe 粉 ($> 99.9\%$, 阿尔法).

热电材料的制备: 将高纯度的 Pb, Te 按照 $\text{Pb}:\text{Te} = 1:1$, $\text{Pb}:\text{Te} = 0.5001:0.4999$, $\text{Pb}:\text{Te} = 0.4999:0.5001$ 的原子比进行称量后装入试管, 抽真空并封装后进行熔炼, 在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 6 h, 食盐水中进行淬火处理, 再在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行退火处理保温 48 h, 得到块体样品, 将其在研钵中研磨后制成粉体, 进行放电等离子烧结 (SPS, Dr.Sinter Lab 211Lx), 烧结温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 压强为 45 MPa, 并保温 15 min, 得到 PbTe , $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$, $\text{Pb}_{49.99}\text{Te}_{50.01}$ 三个样品, 将样品通过 Seebeck 测试系统 (Nanicro-3) 进行电性能测试.

将以上的热电材料样品进行研磨, 与电极材料依次平铺在石墨模具里, 固定材料粉末 Pb 原子含量为 15%, 改变 Te 的含量, 进行 SPS, 烧结温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 压强为 40 MPa, 保温时间为 20 min, 形成 1 号 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}$, 2 号 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.05}$, 3 号 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$ 和 4 号 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$ 样品的热电接头, 对接头进行 $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min 退火处理. 对块体热电接头进行接触电阻和剪切强度的测试, 两个电

流探针与样品两端连接,并保持恒流,一个电压探针位于样品的末端,另一个电压探针沿样品长度方向扫描,根据测试电流以及两探针之间电压变化计算出界面接触电阻,测试过程示意图如图 1(a) 所示,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. 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. 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,利用 X 射线衍射仪 (DX2000) 对样品进行物相鉴定.

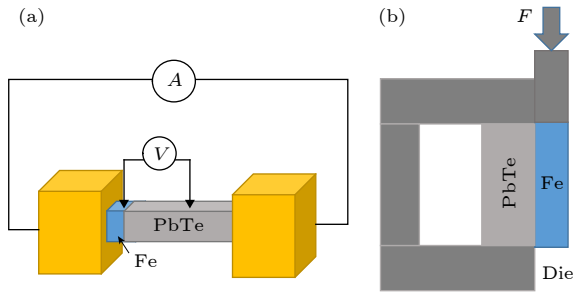


图 1 (a) 热电接头 Fe/PbTe 界面接触电阻测试示意图; (b) 热电接头 PbTe/Fe 抗剪强度测试示意图
Fig. 1. (a) Schematic diagram of thermoelectric joint Fe/PbTe interface contact resistance test; (b) schematic diagram of thermoelectric joint PbTe/Fe shear strength test.

将 50% PbTe 和 50% Fe 均匀混合制备中间层材料,放入石墨模具,进行 SPS 烧结,烧结温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$,压强为 40 MPa ,保温时间为 20 min . 对样品进行电性能测试及具体成分分析.

3 结果与讨论

图 2 显示了 PbTe 的电性能受温度影响的变化规律,从图 2(a) 可以看出,各个样品的电阻率随温度升高而升高,表现出了金属导电性,随着 Pb 含量的提高, PbTe 的金属性增强,电阻率呈下降趋势. 图 2(b) 显示了各个样品的 Seebeck 系数,表明 PbTe 是 n 型半导体,作为 n 型热电材料,在一定范围内, PbTe 的热电性能会随着以电子为主体的载流子浓度的升高而增强. 本征激发出现在 600 K 左右,而其余样品均不表现出该现象,说明无论是 Pb 过量还是 Te 过量,都相当于在本征

PbTe 中进行施主掺杂或充当受体 [25]. 样品 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ 的 Seebeck 系数的绝对值虽然最低,但相较于另外两个样品,其 Seebeck 系数没有下降太多,这是因为 Pb 在较低水平下的过量会作为沉淀相起到降热导的作用,从而抑制 Seebeck 系数的减小. 最后从图 2(c) 中功率因子表现出的性能可以看出, $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ 在 $300\text{—}800\text{ K}$ 之间,平均功率因子最高,在热导率变化不大的情况下,可以认为

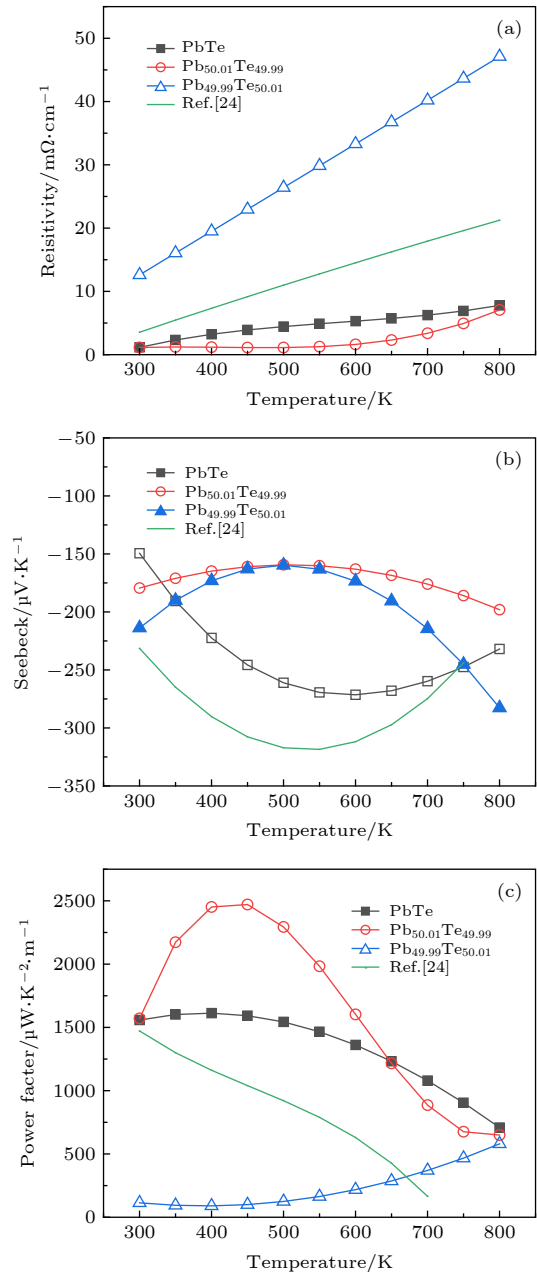


图 2 (a), (b), (c) PbTe, $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$, $\text{Pb}_{49.99}\text{Te}_{50.01}$ 以及文献 [24] 中本征 PbTe 的电阻率、Seebeck 系数和功率因子随温度的变化

Fig. 2. (a), (b), (c) PbTe, $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$, $\text{Pb}_{49.99}\text{Te}_{50.01}$ and literature intrinsic PbTe [24] resistivity, Seebeck coefficient and power factor with temperature schematic diagram.

Pb_{50.01}Te_{49.99} 具有最高的平均 ZT 值. 为了方便比较, 本文引用了文献 [24] 中本征 PbTe 的电性能数据, 与本实验的各项数据接近, 由此可以得出结论, 对于 n 型 PbTe 材料而言, 适当的 Pb 过量, 有助于提高材料的热电性能, 类似的实验结果在掺 I 的 n 型 PbTe 中也有报道 [11]. 由于 Fe 电极在生活中易于得到且价格低廉, 在接下来的实验中, 利用 SPS 法制备 PbTe/Fe 热电接头, 并对其剪切强度和接触电阻测试, 而热电材料一侧, 本实验选择性能最佳的 Pb_{50.01}Te_{49.99} 与电极进行连接.

图 3(a) 为 600 °C 保温 20 min 条件下 Pb_{50.01}Te_{49.99} 与 Fe 界面结构, 可以看到, 尽管接头实现了连接, 但界面没有反应物生成和晶界渗透的现象. 这种情况下的热电接头的强度较低, 说明此种条件下 Fe 原子向 Pb_{50.01}Te_{49.99} 有一定程度的扩散, 但没有形成较强的冶金结合接头. 经查阅文献可知, Fe 在 PbTe 界面饱和浓度 $C_0 = 2\%$, 扩散时间 $t = 3600$ s [26], 符合非稳态扩散过程. 非稳态扩散方程式为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1)$$

由于 Pb_{50.01}Te_{49.99} 中过量 Pb 所含比例很小, 故在计算过程中忽略不计. C 为 Fe 在 PbTe 内的浓度, D 为 Fe 在 PbTe 内的扩散系数, 求解 (1) 式得

$$\begin{aligned} C &= \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}(\beta) \\ &= \frac{C_2 + C_1}{2} - \left(\frac{C_2 + C_1}{2} - C_1 \right) \operatorname{erf}(\beta) \\ &= C_0 [1 - \operatorname{erf}(\beta)] + C_1 \operatorname{erf}(\beta), \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $C_1 = 0$ 为 Fe 在 PbTe 中的初始浓度, 类似于 Ni 在 PbTe 中的扩散, C_2 为 Fe 在 PbTe 界面饱和浓度的 2 倍. 将 $C_1 = 0$ 代入得

$$C = C_0 [1 - \operatorname{erf}(\beta)]. \quad (3)$$

将 $C_0 = 2\%$, $t = 3600$ s 代入得扩散系数 $D \approx 1.14 \times 10^{-10}$ cm²/s, 而 Ni 在 PbTe 中的扩散系数约为 4.56×10^{-11} cm²/s [26], Fe 在 PbTe 中的扩散约为 20 μm, Ni 能向 PbTe 中扩散 30 μm, 二者相差不多, 但 Ni 却可作为 PbTe 优良的电极材料, 这是

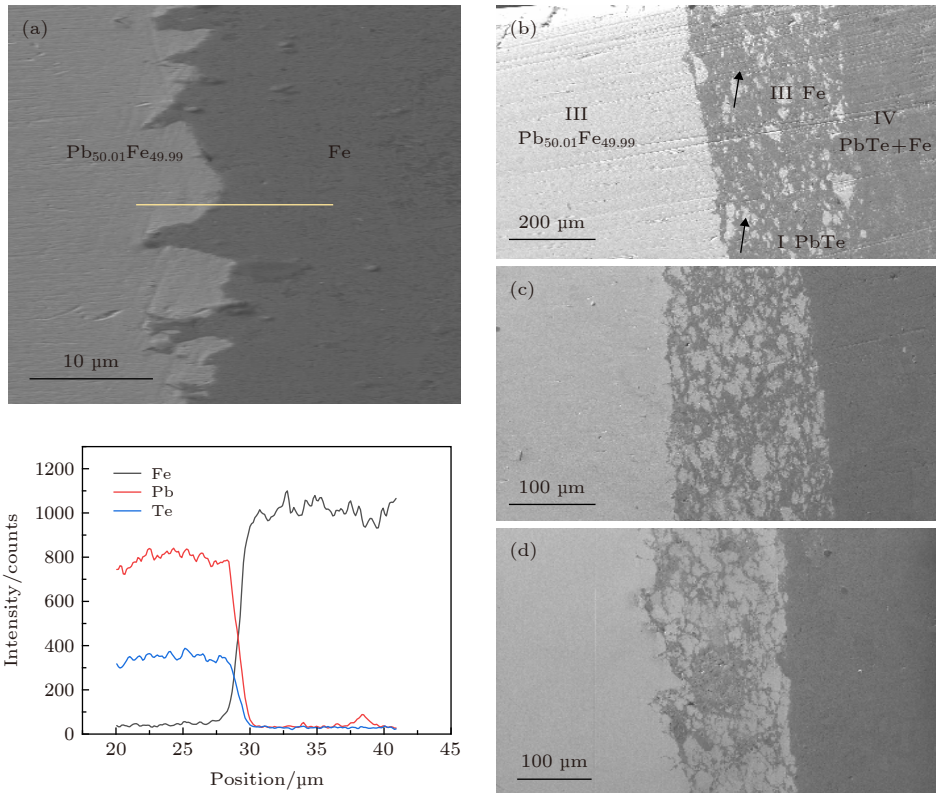


图 3 (a) 1 号样品 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe)EDS 能谱分析图; (b), (c), (d) 样品 2 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.8}Pb_{0.15}Te_{0.05}), 3 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.7}Pb_{0.15}Te_{0.15}), 4 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.6}Pb_{0.15}Te_{0.25}) 的扫描图片

Fig. 3. (a) EDS spectrum analysis of sample 1 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe); (b), (c), (d) scan pictures of sample 2 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.8}Pb_{0.15}Te_{0.05}), 3 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.7}Pb_{0.15}Te_{0.15}), 4 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.6}Pb_{0.15}Te_{0.25}).

由于 Ni 与 PbTe 在界面处会发生化学反应, 使热电接头达到冶金结合. 因此, 电极材料的扩散能力是决定热电接头质量的重要因素, 但不是决定性因素.

综上所述, 纯 Fe 并不适合作为 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ 的电极材料. 研究发现, $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 作为中间层具有降低接触电阻的作用^[18], 但是中间层的引入, 会在热电材料与电极材料之间形成界面, 界面是杂质和缺陷的聚集区, 不利于热电接头的有效连接. 而引入复合电极, 在连接界面处形成相同组成的中间层, 在降低接触电阻的同时, 也会避免界面缺陷对接头造成的不利影响.

在 Fe 粉中加入 Pb 和 Te, 利用引入元素自扩散会在界面处形成如图 3(b)—(d) 所示的中间层, 而纯 Fe 电极在 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ 中的扩散能力微弱, 引入复合电极后, Fe 却表现出了很强的扩散能力, 深度达到 400 μm , 这是由于 Te 在 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ 中能够进行深度扩散, 而 Pb 和 Fe 均希望能与之发生反应, 会随着 Te 共同进行扩散. PbTe 和 Fe 不会发生化学反应, 那么中间层 $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 绝大部分组成物是 PbTe 和 Fe 的混合. 表 1 表明了图 3(b) 中的 I、II 区域分别是 PbTe 和 Fe, 这说明在扩散过程中, 界面处聚集了 Fe, Pb, Te 三种元素. 图 4 为 Te 分别与 Fe 和 Pb 发生反应的吉布斯自由能对比. 由图 4 可知, 273—973 K 的温度范围

表 1 图 3(b) 中 I、II 区域的 EDS 能谱分析
Table 1. EDS spectrum analysis of region I and region II in Fig. 3(b).

区域	Pb/at%	Te/at%	Fe/at%
I	48.97	51.03	0
II	0	3.25	96.75

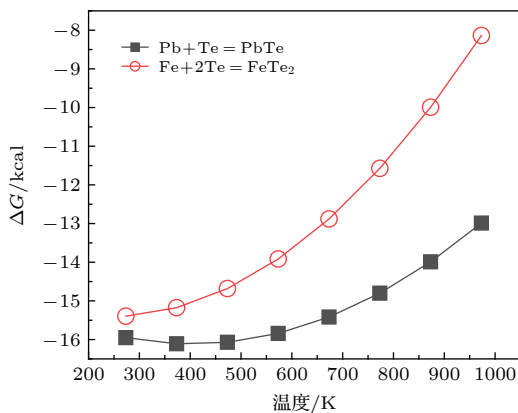


图 4 Te 分别与 Fe 和 Pb 发生反应的吉布斯自由能对比
Fig. 4. Comparison of Gibbs free energy of Te reacting with Fe and Pb respectively.

内, $\text{Pb} + \text{Te} = \text{PbTe}$ 的反应更容易发生, 因此可以推测引入复合电极后, 界面处的物质组成绝大部分是 PbTe 和 Fe 的混合物. 图 5 为 $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 和 3 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$) 中间层材料 XRD 图. 从图 5 可以看出, 中间层主相是具有 NaCl 晶体结构的 PbTe 以及大量的 Fe, 与此同时中间层材料出现了 FeTe, 由于 3 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$) 中间层扫描图片与文献 [18] 中提到的 $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 相似, 经打磨去掉热电材料一侧之后, 对其进行了 XRD 测试, 结果同样发现了 FeTe.

图 6 为 500 °C 保温 10 d 后 3 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$) 界面处扫描图片, 可以看到界面处出现空洞等缺陷, 大小在 1—2 μm 之间的, 属于柯肯达尔孔洞^[27], 由于 Te 和 Fe 的交互扩散速度不一致, 在扩散速度较快的 Te 一侧会形成分散或集中的空位, 较慢的一侧会形成点阵膨胀.

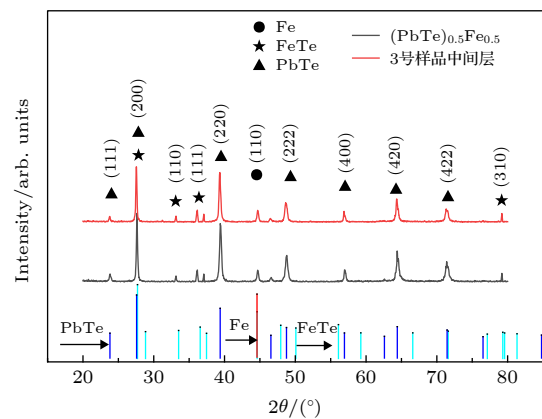


图 5 $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 和 3 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$) 中间层材料 XRD 图
Fig. 5. $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ and sample 3 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$) XRD pattern of interlayer material.

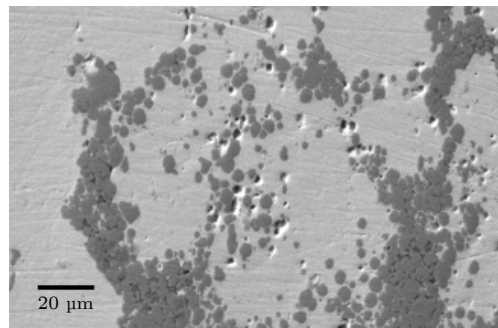


图 6 500 °C 保温 10 d 后 3 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$) 的扫描图
Fig. 6. Scanning diagram of sample 3 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$) at 500 °C for 10 d.

Fe 和 PbTe 两种异质界面接触后, 异种材料功函数的差异会引起能带弯曲, 产生界面接触势垒, 这个接触势垒会作用于接触电阻, 并成为接触电阻的一部分. PbTe 功函数 $\phi_S = 3.95 \text{ eV}$ ^[28], Fe 的功函数 $\phi_M = 4.5 \text{ eV}$, 界面处将形成 0.55 eV 的接触势垒. 如图 7 所示, 当两者接触时, PbTe 内的电子会流向 Fe, 直到形成稳定的费米能级, 最终 PbTe 与 Fe 形成肖特基接触. 而在界面处形成新的化合物 FeTe, 对于这种物质相关研究较少, 并没有其物理化学性能的相关介绍, 但却有文献报道过 FeTe 与 Bi₂Te₃ 连接后存在界面超导现象, 说明该物质电性能优良^[29], 因此极有可能微量的 FeTe 与 Pb_{50.01}Te_{49.99} 形成新的接触势垒, 其大小小于 0.55 eV 从而降低接触电阻. 图 5 显示引入复合电极的 3 号样品 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.7}Pb_{0.15}Te_{0.15}) 中间层物质组成与 (PbTe)_{0.5}Fe_{0.5} 相同, 说明利用复合电极中元素的自扩散会形成相同中间层, 同样能够达到降低接触电阻的目的.

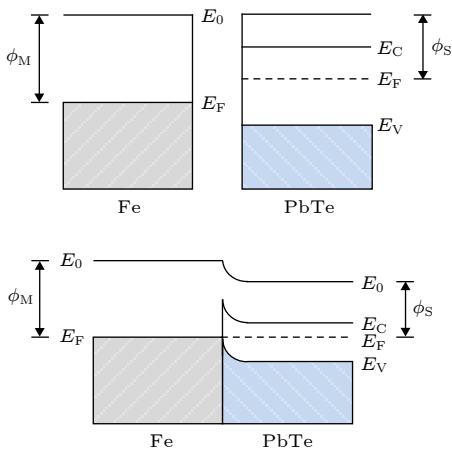


图 7 Fe 电极与 PbTe 在接触前后的能带变化情况
Fig. 7. Energy band changes of Fe electrode and PbTe before and after contact.

图 8 是 4 个样品室温下的接触电阻变化, 随着复合电极的引入, 2(Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.8}Pb_{0.15}Te_{0.05}), 3(Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.7}Pb_{0.15}Te_{0.15}), 4(Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.6}Pb_{0.15}Te_{0.25}) 号样品的接触电阻相较于纯 Fe 电极的热电接头均有不同的下降, 其中 4 号样品 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.6}Pb_{0.15}Te_{0.25}) 接触电阻最小, 为 26.6 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$. 相较于其他切线, 从 1(Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe) 号样品到 2(Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.8}Pb_{0.15}Te_{0.05}) 号样品曲线切线的斜率更大, 意味着引入复合电极对于降低接触电阻有着十分明显的作用, 而随着电极

材料 Te 的含量升高, 接触电阻仍有下降趋势, 但是效果并不显著. 这可能是由于多余的 Te 会与 Fe 反应生成其他的化合物, 相较于 FeTe, 对于接触电阻的影响并不大. 且经过 10 d 500 °C 时效之后, 4 个样品的接触电阻均有不同程度的上升, 导致接触电阻升高的原因有三种: 1) 中间层存在缺陷; 2) 接触层较差的电导率; 3) 由于扩散作用导致热电材料一侧载流子浓度发生变化^[17]. 界面处柯肯达尔孔洞的形成会是造成接触电阻上升的第一种原因. 由图 8(a) 可知中间层材料 (PbTe)_{0.5}Fe_{0.5} 电阻率明显低于 PbTe 的电阻率, 其导电性能良好, 且由图 8(b) 可知复合电极是由 PbTe 和 Fe 组成, 与中间层材料大部分组成物相同, 中间层与电极材料间的接触电阻可忽略, 所以不存在中间层电性能变差对接触电阻的影响, 但是时效过程中会存在如下两种情况: 一种是 Pb 的挥发, 导致在连接过程中 Pb_{50.01}Te_{49.99} 中 Pb 含量降低, 电阻率升高; 另一种情况是微量的 Te 会与 Fe 发生反应, 使 Pb 的含量有微小的提高, 但不足以导致电阻率降低, 如图 9(a) 所示, Pb_{50.04}Te_{49.96} 从 300—800 K 的电阻率反而要高于 Pb_{50.01}Te_{49.99}, 这种热电材料电性能跃迁的现象在 BiTe 等材料中也有所出现^[17], 这两种情况都会使接头的接触电阻升高. Fe 的扩散, 相当于将 Fe 掺杂进 PbTe, 掺杂后的载流子浓度较本征的更低^[30], 而载流子浓度越低, 接触电阻越大^[4], 这是导致接触电阻升高的第三种原因. 虽然

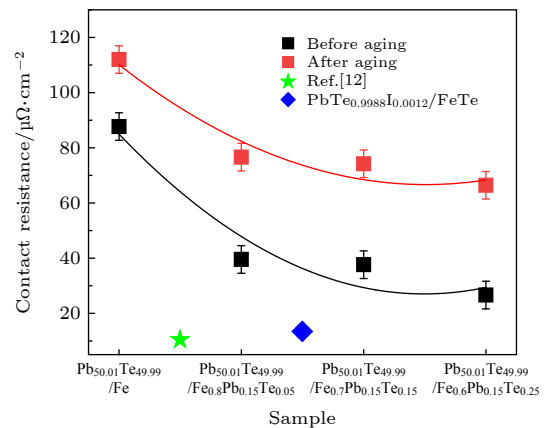


图 8 1 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe), 2 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.8}Pb_{0.15}Te_{0.05}), 3 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.7}Pb_{0.15}Te_{0.15}), 4 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.6}Pb_{0.15}Te_{0.25}) 号样品 500 °C, 保温 10 d 时前后接触电阻对比
Fig. 8. Samples 1 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe), 2 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.8}Pb_{0.15}Te_{0.05}), 3 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.7}Pb_{0.15}Te_{0.15}), 4 (Pb_{50.01}Te_{49.99}/Fe_{0.6}Pb_{0.15}Te_{0.25}) contact resistance before and after aging at 500 °C, 10 d.

时效后接触电阻普遍升高, 但引入复合电极的 2($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.05}$), 3($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$), 4($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$) 号样品相较于 1 号纯 Fe 电极的热电接头仍表现出更低的接触电阻。

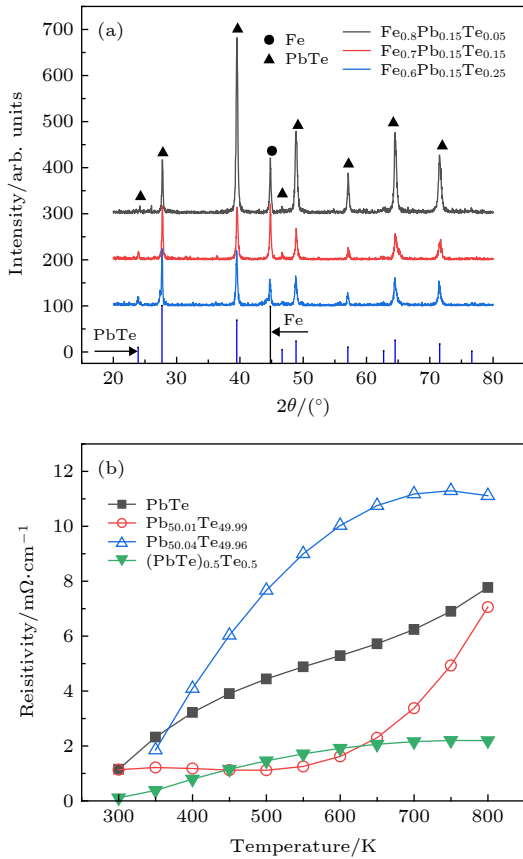


图 9 (a) 2 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.05}$), 3 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$), 4 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$) 号热电接头的电极一侧 XRD 图; (b) PbTe , $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$, $\text{Pb}_{50.04}\text{Te}_{49.96}$, $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 的电阻率随温度的变化

Fig. 9. (a) XRD patterns of the electrode side of thermoelectric connectors 2 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.05}$), 3 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$), 4 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$); (b) variation of the resistivity of PbTe , $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$, $\text{Pb}_{50.04}\text{Te}_{49.96}$, $(\text{PbTe})_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ with temperature.

图 10 是 3 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$) 做完剪切之后样品断面微观形貌, 断口在大块 PbTe 处存在解理面, 属于脆性断裂。但也存在 Fe 的断口, 属于韧性断裂。由图 11 可知, 相较于 1 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}$) 简单的微量扩散连接, 引入复合电极的 2($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.05}$), 3($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$), 4($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$) 号样品有着明显的剪切强度的提升。且 4 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$)

的性能最为优异, 剪切强度达到了 16.87 MPa。经时效之后, 接头剪切强度均有不同程度的降低, Fe 的热膨胀系数是 $11.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, PbTe 的热膨胀系数是 $18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 二者热膨胀系数的差异, 并且没有中间层作为过渡, 会使纯 Fe 电极热电接头在时效过程中由于热应力的存在而产生裂纹等缺陷, 进而导致剪切强度降低。而时效之后柯肯达

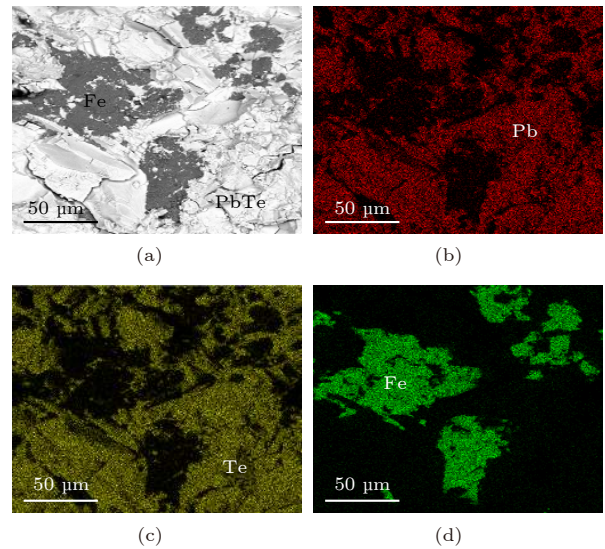


图 10 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$ 连接界面处微观组织和元素面分布 (a) 微观组织; (b) Pb 元素; (c) Te 元素; (d) Fe 元素

Fig. 10. $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$ microstructure and element surface division at the connection interface: (a) Microstructure; (b) Pb element; (c) Te element; (d) Fe element.

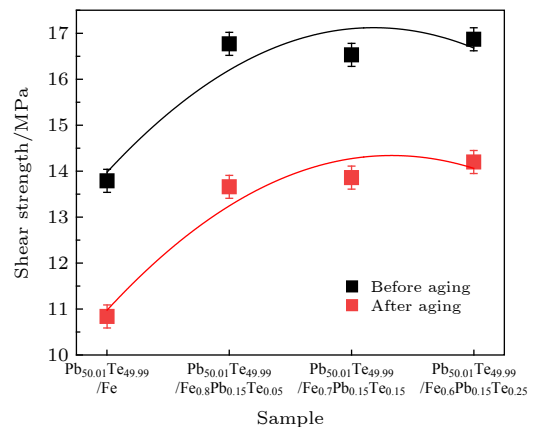


图 11 1 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}$), 2 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.05}$), 3 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$), 4 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$) 号样品 10 d, 500 °C 时效前后剪切强度对比

Fig. 11. Shear strength comparison of samples 1 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}$), 2 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.05}$), 3 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.7}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$), 4 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$) before and after aging at 500 °C 10 d.

尔孔洞在中间层区域聚集, 孔洞缺陷的存在是导致引入复合电极的热电接头剪切强度下降的主要原因, 热电接头要达到应用的标准需要在 10 MPa 以上, 而即便是经过时效之后, 引入复合电极的样品仍然远远满足使用要求。

4 结 论

本文通过提高 PbTe 侧 Pb 的含量使 PbTe 有额外的电子生成, $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ 具有最高的平均功率因子, 在本征 PbTe 热导率相似的前提下, 其热电性能最为优异; 将 $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ 与复合电极 $\text{Fe}_x\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{1-x-0.15}$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) 进行 SPS, 由于复合电极的引入, 在连接过程中会自主生成 PbTe 和 Fe 的混合中间层, 且随着复合电极 Te 含量的变化, 热电接头的电性能和机械性能均有不同程度的提高, 其中 4 号样品 ($\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}/\text{Fe}_{0.6}\text{Pb}_{0.15}\text{Te}_{0.25}$) 的剪切强度最高为 16.87 MPa, 接触电阻最低为 $26.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。实验表明, 通过引入复合电极, 利用元素自扩散和化学反应生成中间层, 不仅能简化工艺, 还能起到同时降低接触电阻并提高剪切强度的作用。

感谢美国西北大学的 Jeffery Snyder G 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 J, Tritt T M 2017 *Science* **357** 6358
- [2] Crane D, LaGrandeur J, Jovic V, Ranalli M, Adldinger M, Poliquin E, Dean J, Kossakovski D, Mazar B, Maranville C 2012 *J. Electron. Mater.* **42** 1582
- [3] Xie Y, Wu S, Yang C 2016 *Appl. Energy* **164** 620
- [4] Shen J, Wang Z, Chu J, Bai S, Zhao X, Chen L, Zhu T 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 14182
- [5] LaLonde A D, Pei Y, Wang H, Jeffrey S G 2011 *Mater. Today* **14** 526
- [6] Biswas K, He J, Blum I D, Wu C I, Hogan T P, Seidman D N, Draid V P, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **489** 414
- [7] Wu H J, Zhao L D, Zheng F S, Wu D, Pei Y L, Tong X, Kanatzidis M G, He J Q 2014 *Nat. Commun.* **5** 4515
- [8] Wu D, Zhao L D, Tong X, Li W, Wu L, Tan Q, Pei Y, Huang L, Li J F, Zhu Y, Kanatzidis M G, He J 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2056
- [9] Wu Y, Pei J, Zhang R 2020 *J. Alloys Compd.* **830** 154451
- [10] Fu L, Yin M, Wu D, Li W, Feng D, Huang L, He J 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2030
- [11] LaLonde A D, Pei Y, Snyder G J 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 6
- [12] Heremans J P, Thrusch C M, Morelli D T 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 2229
- [13] Xiao Y, Wu H, Li W, Yin M, Pei Y, Zhang Y, Fu L, Chen Y, Pennycook S J, Huang L, He J, Zhao L D 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 18732
- [14] Weinstein M, Mlavsky A I 1962 *Rev. Sci. Instrum.* **33** 1119
- [15] Li C C, Drymiotis F, Liao L L, Dai M J, Liu C K, Chen C L, Chen Y Y, Kao C R, Snyder G J 2015 *Energy Convers. Manage.* **98** 134
- [16] Hu X, Jood P, Ohta M, Kunii M, Nagase K, Nishiate H, Kanatzidis M G, Yamamoto A 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 517
- [17] Zhang, Q H, Qiu P F, Chen L D 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 4
- [18] 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
- [19] Li C C, Drymiotis F, Liao L L, Hung H T, Ke J H, Liu C K, Kao C R, Snyder G J 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 10590
- [20] Ferreres X R, Aminorroaya Yamini S, Nancarrow M, Zhang C 2016 *Mater. Des.* **107** 90
- [21] Liu W, Jie Q, Kim H S, Ren Z 2015 *Acta Mater.* **87** 357
- [22] Oguni Y, Iida T, Matsumoto A, et al. 2007 *Mrs Proceedings* **09** 1044
- [23] Sakamoto T, Iida T, Honda Y, Tada M, Sekiguchi T, Nishio K, Kogo Y, Takahashi Y 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 1805
- [24] Xing Y, Li H T 2018 *IDA Pap.* **8** 1 (in Chinese) [邢媛, 李洪涛 2018 科技视界 **8** 1]
- [25] Schneider C, Schichtel P, Mogwitz B, Rohnke M, Janek J 2017 *Solid State Ionics* **303** 119
- [26] Xia H Y 2015 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [夏海洋 2015 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [27] Zou J, Wu F S, Wang B, Liu H 2010 *Electronics Process Technology* **31** 1
- [28] Wu H F, Zhang H J, Lu Y H, Yan Y H, Li H Y, Bao S N, He P M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 127901
- [29] Qin H, Guo B, Wang L, Zhang M, Xu B, Shi K, Pan T, Zhou L, Chen J, Qiu Y, Xi B, Sou I K, Yu D, Chen W Q, He H, Ye F, Mei J W, Wang G 2020 *Nano Lett.* **20** 3160
- [30] Skipetrov E P, Kruleveckaya O V, Skipetrova L A, Slynko E I, Slynko V E 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 022101

Interface performance of PbTe-based thermoelectric joints*

Wang Ya-Ning¹⁾ Chen Shao-Ping^{1)†} Fan Wen-Hao²⁾ Guo Jing-Yun¹⁾

Wu Yu-Cheng¹⁾ Wang Wen-Xian¹⁾

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

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

(Received 7 July 2020; revised manuscript received 7 August 2020)

Abstract

The conversion efficiency of thermoelectric material PbTe is high. A high-quality and high-conversion-efficiency PbTe thermoelectric connector is investigated systematically. Excess Pb in composition can increase the carrier concentration and improve the thermoelectric performance of PbTe. The composite electrode can improve the interface barrier and reduce the contact resistance. Traditional processes of making contacts onto bulk crystalline PbTe-based materials do not work for reducing the contact resistance by inhibiting element diffusion and increasing the shear strength at the same time. In this study, we consider a composite electrode which can form an intermediate layer to suppress the diffusion of the Pb element on the PbTe side. This work not only reduces the contact resistance, but also increases the shear strength. The sample $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ is obtained by adjusting the stoichiometric ratio of PbTe; Te and Pb are mixed in the Fe electrode. The composite electrode and $\text{Pb}_{50.01}\text{Te}_{49.99}$ are hot-pressed and sintered in one step to obtain the required PbTe thermoelectric electrode joint. We find that the contact resistance of the composite electrode is reduced by nearly 75% compared with that of metallization layer (Fe) connection. The smallest value is $26.610 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ which is closer to the lowest $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ reported in the literature than the counterpart of pure Fe electrode, and the shear strength is also greatly improved simultaneously. This work provides a new idea for obtaining PbTe thermoelectric connectors with excellent performance.

Keywords: thermoelectric material, thermoelectric joint, thermal stability, PbTe

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

DOI: [10.7498/aps.69.20201080](https://doi.org/10.7498/aps.69.20201080)

* 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