

Cu₂Se 类液态热电材料扩散阻挡层的研究

黄仲夫^{1,2}, 顾明¹, 仇鹏飞¹, 邵笑^{1,2}, 任都迪¹, 史迅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: 首先选用 Mo 作为 Cu₂Se 的扩散阻挡层材料, 通过一步法热压烧结制备了 Cu₂Se/Mo/Cu₂Se 三明治结构样品, 发现 Cu₂Se/Mo 异质界面具有极低的界面接触电阻率。但是, Cu₂Se/Mo 界面结合强度较差, 不利于器件的长时间稳定工作。随后, 通过在 Mo 层中引入活性元素 Mn, 利用 Mn 在 Cu₂Se 中易于扩散的特点, 在保持极低界面接触电阻率的同时, 显著提高了异质界面的结合强度。高温长时间老化后, Cu₂Se/Mo-Mn 界面仍然保持良好的界面结合和低的界面接触电阻率。表明 Mo-Mn 金属混合相是与 Cu₂Se 材料相匹配的扩散阻挡层, 可用以开发具有良好服役性能的 Cu₂Se 基热电器件。

关键词: 类液态热电材料; 阻挡层; 接触电阻率; 抗拉伸强度

中图分类号: O472⁺.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1352-08

热电发电技术可以通过 Seebeck 效应直接将热能转换成电能, 在特种电源、绿色能源和工业废热回收等领域具有重要的应用价值^[1,2]。热电发电技术的应用, 不仅需要高热电优值的热电材料, 还需要与热电材料相匹配的电极制备技术和器件集成技术。为了得到较高的能量转换效率, 热电发电器件通常需要在高温和大温度梯度下工作。但是, 热电材料中的 Te, Se, Sb 等元素在高温下比较活泼, 易于和 Cu、Ni 等常见的金属(电极)材料发生元素的相互扩散^[3-6], 导致界面的组分和结构发生变化, 产生附加界面电阻和界面热阻, 造成器件性能衰减, 甚至器件失效^[7,8]。因此, 在电极和热电材料之间引入扩散阻挡层是提高热电器件可靠性与寿命的必要途径。探索与热电材料匹配的扩散阻挡层材料, 是热电材料走向实际应用的重要环节。

以 Cu₂Se 为代表的类液态热电材料是近年来备受热电领域关注的一类高性能热电材料^[9]。在这类材料的晶体结构中, 具有“类液态”特征的金属阳离子可强烈散射晶格声子, 降低声子平均自由程, 并消减部分横波晶格振动模式降低比热, 导致其具有很低的晶格热导率; 而阴离子形成刚性亚晶格, 提供良好的电输运通道。因此, 类液态热电材料很好地满足了“声子液体-电子晶体”的特征。在 727 °C 时, Cu₂Se 热电优值(ZT)为 1.5, 与许多传统热电材料相当。通过掺杂

Br^[10]、固溶 S^[11]、复合碳纳米管^[12]等途径, Cu₂Se 基化合物的热电优值可以进一步提升至 2.0 左右。但是由于“类液态”这一机制的存在, 材料在服役过程中, 在大温度梯度或者大电流的作用下, 自由迁移的铜离子会以单质铜的形式析出, 这会导致材料的变性和热电性能的下降。但是最近, Cu₂Se 类液态热电材料服役稳定性的研究获得了突破性进展^[13]。研究发现, 在外场(电场或温场)作用下, Cu₂Se 中的铜离子将形成浓度梯度。只有当高浓度处的铜离子化学势达到铜金属的化学势时, 铜离子析出现象才会发生。基于电学公式推导, 这一临界状况可以通过材料不发生分解时所能承受的最大外加电压(即临界电压)给出。当外场(电场或温场)施加于材料上的电压低于材料自身临界电压时, 材料中的铜离子并不会析出, 材料可以长时间稳定服役。该工作消除了长期以来热电领域对以 Cu₂Se 为代表的类液态热电材料无法稳定工作的担心。结合 Cu 和 Se 元素地壳中储量丰富、无毒的特点, Cu₂Se 在发展面向于汽车尾气废热和工业余热回收发电的廉价、环境友好热电发电技术上表现出巨大潜力。

相较于对 Cu₂Se 类液态材料电、热输运性质的广泛研究, 目前热电领域对其扩散阻挡层材料的研究则很少。在 20 世纪 70 年代, 美国 3M 公司开展了一些 Cu₂Se 热电器件扩散阻挡层材料的研究工作。

收稿日期: 2019-04-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2018YFB0703600); 国家自然科学基金(51872314, 51625205); 中科院重点部署项目(KFZD-SW-421)

作者简介: 黄仲夫, 男, 1994 年生, 硕士生, 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, E-mail: huangzhongfu@student.sic.ac.cn

Hinderman 等人发现 Ni、Nb、Pt 等金属在高温下均与 Cu 或 Se 发生剧烈反应, 而 Mo 和 W 则与 Cu 或 Se 反应非常缓慢^[14]。因此, Mo 和 W 适合作为 Cu₂Se 材料的扩散阻挡层。Hinderman 等人采用浇铸加压力接触的方法制备了 Cu₂Se/Mo 热电单臂^[15], 在 850 °C 老化 1000 h 后, 发现 Mo 与 Se 仅生成很薄的反应层。对于 Cu₂Se/W 热电单臂, 在长时间老化后也观测到了很薄的反应层。在 Mo 中引入金属 Re, 可以提高浇铸时 Mo 在 Cu₂Se 材料上的浸润度。但是, Mo 或 W 层与 Cu₂Se 材料的界面微结构、界面结合强度、界面接触电阻率及其随老化时间的演变规律并未有系统研究。1981 年, 由于对 Cu₂Se 材料中类液态 Cu 离子迁移和析出现象的担心, 美国 3M 公司终止了对 Cu₂Se 材料扩散阻挡层的研究^[16]。在此之后, 没有任何关于 Cu₂Se 材料扩散阻挡层的进一步研究。随着 2012 年后 Cu₂Se 材料重新获得热电领域的高度关注, 探索合适的 Cu₂Se 材料扩散阻挡层已成为 Cu₂Se 基热电器件研究亟待解决的问题。

本工作首先选用 Mo 作为 Cu₂Se 的扩散阻挡层材料, 通过一步法热压烧结制备了 Cu₂Se/Mo/Cu₂Se 样品, 系统研究了 Cu₂Se/Mo 异质界面的微结构、接触电阻率和结合强度。基于此, 在 Mo 中引入质量分数 5% 的活性元素 Mn, 制备了 Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se 样品。利用 Mn 在 Cu₂Se 中的扩散, 成功在保持极低界面接触电阻率的同时, 显著提高了上述界面的结合强度。随后发现, 650 和 800 °C 高温长时间老化后, Mo-Mn/Cu₂Se 界面仍然保持良好的界面结合和很低的接触电阻率, 表明 Mo-Mn 金属混合相是与 Cu₂Se 材料相匹配的扩散阻挡层, 可用以开发具有良好服役性能的 Cu₂Se 基热电器件。

1 实验

Cu₂Se 粉体通过熔融, 退火和粉碎制备得到。按照化学计量比称取高纯 Cu (99.999%) 颗粒和高纯 Se (99.999%) 颗粒, 放入 BN 坩埚中, 在真空条件下密封在石英管中, 置于高温熔融反应炉中, 在 1150 °C 下保温熔融 24 h, 然后降至 800 °C 保温 72 h, 最后缓冷至室温得到铸锭。将冷却后的铸锭粉碎研磨成粉末得到 Cu₂Se 粉体。然后按照 95%:5% 的质量分数比称取高纯 Mo (99.95%) 粉和高纯 Mn (99.9%) 粉, 在玛瑙研钵中研磨 20 min 以实现 Mn 粉在 Mo 粉中的分散。取适量的阻挡层 (Mo 或 Mo₉₅Mn₅) 粉体和预先制备好的 Cu₂Se 粉体, 按照 Cu₂Se、阻挡层、Cu₂Se 次序装入 $\Phi 30$ mm 的模具中, 在 Ar 气氛下进行热压 (J4979, MRF, USA) 烧结, 烧结温度为 800 °C,

烧结压力为 65 MPa, 保温时间为 60 min。将烧结后的块体经砂纸打磨、清洗和烘干后, 用电火花切割将其加工成截面面积为 3 mm×3 mm×6 mm 的长方体。取适量的阻挡层 (Mo 或 Mo₉₅Mn₅) 粉体和预先制备好的 Cu₂Se 粉体, 按照 Cu₂Se、阻挡层次序装入 $\Phi 30$ mm 的模具中进行热压烧结, 热压烧结工艺同上。将烧结后的块体经砂纸打磨、清洗和烘干后, 用电火花切割将其加工成尺寸为 $\Phi 10$ mm×6 mm 圆柱用于界面抗拉伸强度测试。

本实验的等温老化实验过程是: 将切割后的 Cu₂Se/阻挡层/Cu₂Se 样品在真空条件下密封于石英管中, 置于退火炉 (N7/H, Naberthern) 中进行等温老化。老化温度设定为 650 和 800 °C, 老化时间为 5, 10, 15, 20 d。每个老化时间点下有 3 个平行样品。

本实验的热循环实验过程是: 将切割后的 Cu₂Se/阻挡层/Cu₂Se 样品在真空条件下密封于石英管中, 将退火炉温度升至 800 °C, 将石英管放入退火炉中保温 15 min, 之后将石英管取出置于室温下, 15~20 min 降至室温, 然后再放入退火炉中, 依此进行多次循环。

用 5000# 的砂纸打磨老化前后的 Cu₂Se/阻挡层/Cu₂Se 样品, 采用四探针法^[4]测量样品的接触电阻率。多次测量每个样品的不同表面, 界面接触电阻率取多次测量平均值。利用场发射扫描电子显微镜 (Zeiss Supra 55, Carl Zeiss SMT, Germany) 分析样品界面处的形貌, 并结合能谱仪 (EDS, Inca, Oxford Instrument, UK) 分析界面处的成分。为避免 Cu₂Se/阻挡层/Cu₂Se 界面开裂, 本研究未在抛光之后对用于 EDS 测试的样品进行超声清洗, 所以少部分 Cu₂Se 粉末可能进入疏松 Mo 层的孔洞之中。样品的界面抗拉伸强度由材料万能试验机 (Instron 5566) 测得。样品为 $\Phi 10$ mm×6 mm 圆柱。每个组分有 5 个平行样品。

2 结果与讨论

2.1 Cu₂Se/Mo 界面

图 1a 所示为 Cu₂Se/Mo/Cu₂Se 样品的实拍图, 两端为 Cu₂Se, 中间为 Mo。图 1b 所示为 Cu₂Se/Mo/Cu₂Se 样品界面区域的扫描电镜图片。可以看到 Cu₂Se 材料非常致密, 但是 Mo 层较为疏松。这是由于热压烧结温度 (800 °C) 远低于 Mo 熔点 (2623 °C) 造成的。Cu₂Se 与 Mo 界面处没有明显的开裂或者孔洞, 表明其界面结合良好。图 1c~1e 所示为 Cu、Se、Mo 的元素面分布图。Cu/Se 与 Mo 之间没有发生明显的两相扩散, Cu₂Se 与 Mo 两相边界明显, 表明热压烧结过程中 Mo 几乎不与 Cu 或者 Se 发生反应。在界面附近 10 μ m 区域内元素点扫描分析没有发现任何 Mo 元素的信号,

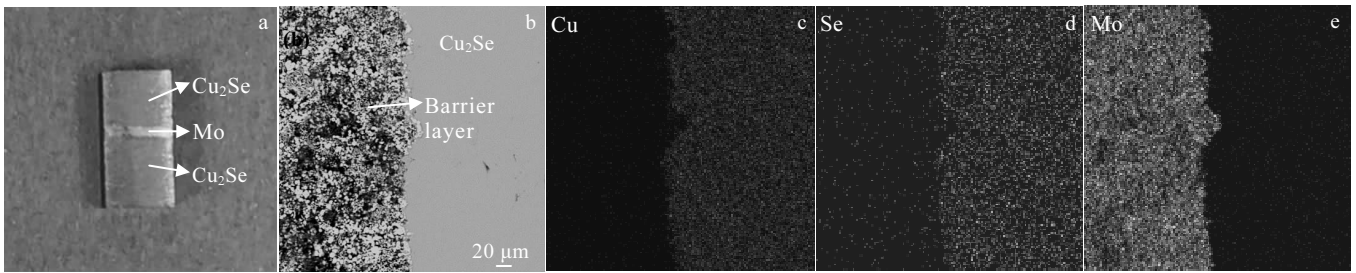


图 1 Cu₂Se/Mo/Cu₂Se 样品的光学照片，界面附近区域的扫描电镜照片及不同元素 EDS 面扫描结果

Fig.1 Optical photo (a), SEM image (b) and EDS mapping results around the interface of as-prepared Cu₂Se/Mo/Cu₂Se sample: (c) Cu, (d) Se, and (e) Mo

表明 Mo 没有扩散进入 Cu₂Se 之中。该实验结果与 Hinderman^[14]等人的研究结果相同，即在 700 °C 以上，Mo 与 Se 开始发生反应，但是反应速率非常缓慢。

图 2a 所示为 Cu₂Se/Mo 界面区域的电阻变化趋势图。其横坐标所示为探针在样品上的位置，纵坐标所示为样品电阻。虚线所示为两相界面。由于 Mo 自身电导率非常高(室温时为 2×10^7 S/m)，在 Mo 层内的电阻随探针距离增加变化很小。但是，Cu₂Se 电导率远低于 Mo，在室温为 1×10^5 S/m，仅为 Mo 的 0.5%。因此，在 Cu₂Se 材料内部电阻随探针距离增加快速增加。一般的，如果两相界面处存在接触电阻，电阻在界面处将会出现突然增加。但是，如图 2a 所示，电阻在探针经过 Cu₂Se/Mo 两相界面时仅有略微增加，其数值为 2.2×10^{-3} mΩ。理论上，接触电阻率等于电阻的增加数值乘以材料横截面积。根据该定义，计算可得 Cu₂Se/Mo 界面的接触电阻率为 $0.17 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。该数值远低于其它热电材料与扩散阻挡层的界面接触电阻率，如 CoSb₃/Ti 的接触电阻率为 $20 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[17]，Yb_{0.3}Co₄Sb₁₂/Ti-Al 的接触电阻率为 $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[4]，Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}/Ni 的接触电阻率为 $210 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[18]，表明 Cu₂Se 和 Mo 层可以实现良好的电接触。

热电器件需要在高温下长时间服役，其热端甚至要承受频繁的低温-高温热循环。由于扩散阻挡层与热电材料热膨胀系数等物理性质的差异，在热循环过程中热电材料和扩散阻挡层的界面处可能会逐渐积聚热应力。因此，热电材料和扩散阻挡层之间应该具有牢固的界面结合力，以避免服役过程中界面发生开裂而导致器件失效。为了定量表征 Cu₂Se/Mo 界面结合强度，本工作测量了 5 个 Cu₂Se/Mo 平行样品的界面抗拉伸强度。如图 2b 所示，Cu₂Se 和 Mo 两相界面抗拉伸强度范围为 2.3~5.9 MPa，平均值为 4.1 MPa。这一数值远小于常见热电材料与扩散阻挡层的界面抗拉伸强度。比如，N 型 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}/Ni 的界面抗拉伸强度

为 10 MPa^[18]，P 型 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃/Ni 的界面抗拉伸强度为 30 MPa^[18]。Cu₂Se 和 Mo 之间缺少明显的元素互扩散和反应层是造成 Cu₂Se/Mo 低界面抗拉伸强度的主要原因。因此，如果要使用 Mo 作为 Cu₂Se 的扩散阻挡层，必须提高其与 Cu₂Se 的界面结合强度。

2.2 Cu₂Se/Mo-Mn 界面

根据 Mn-Se 二元相图^[19]，在很低的温度下，Mn 元素与 Se 元素即可发生反应。因此，在 Mo 层中引入活性元素 Mn，通过 Mn 在 Cu₂Se 中的扩散，有可能增

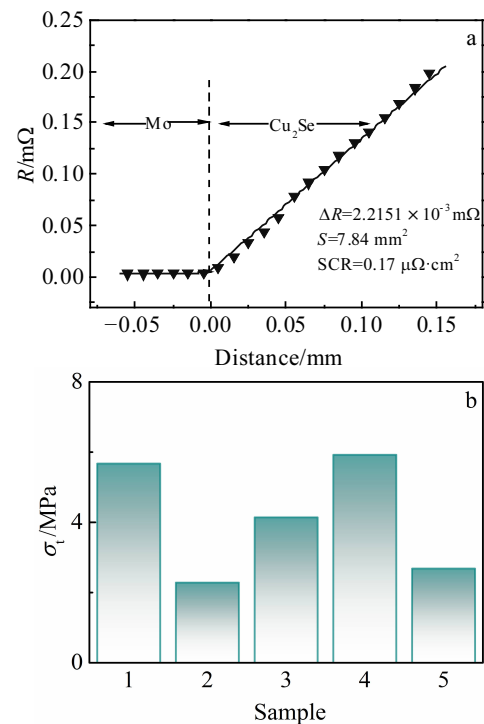


图 2 Cu₂Se/Mo/Cu₂Se 样品界面附近电阻变化趋势图和 5 个 Cu₂Se/Mo 平行样品老化前的抗拉伸强度

Fig.2 Variation of resistance (R) around the interface for the as-prepared Cu₂Se/Mo/Cu₂Se sample (a) and tensile strength (σ_t) for 5 parallel as-prepared Cu₂Se/Mo samples (b)

强 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo}$ 界面结合强度。基于此设想, 本工作使用 95%Mo-5%Mn (质量分数) 金属混合相作为扩散阻挡层材料制备了 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品。图 3a 为 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品界面区域的扫描电镜图片。可以看到, Cu_2Se 材料非常致密, 但是 Mo-Mn 层仍较为疏松。虽然 Mn 的熔点为 1245 °C, 远低于 Mo 的熔点, 但是其质量分数仅有 5%, 因此对热压烧结产物中 Mo 层的致密度影响不大。Mn 在 Mo 中的分布不均匀, 存在团聚的现象。 Cu_2Se 与 Mo-Mn 界面处没有明显的开裂或者孔洞, 表明其界面结合良好。表 1 所示 EDS 点扫描分析发现, 界面附近 10 μm 区域内的 Cu_2Se 材料中存在 Mn 元素的信号, 其原子分数约为 0.15%, 表明热压烧结过程中少量 Mn 的确扩散进入了 Cu_2Se 之中。但是, 在距离 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面 100 μm 的区域, EDS 点扫描分析几乎探测不到 Mn 的信号, 表明热压烧结过程中 Mn 向 Cu_2Se 的扩散仅局限于 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面附近的很窄区域。此外, 在界面附近 10 μm 区域内没有发现任何 Mo 元素的信号, 表明 Mo 没有扩散进入 Cu_2Se 之中。

Mn 元素向 Cu_2Se 材料内部的扩散将增加 Mo-Mn

层与 Cu_2Se 材料的界面结合强度。图 4a 所示为 5 个 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 平行样品的界面抗拉伸强度。其范围为 9.4~15.8 MPa, 平均值为 12.1 MPa。该界面抗拉伸强度平均值大约为 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo}$ 样品的 3 倍, 优于利用溅射或电化学沉积方法制备的 N 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Ni}$ 界面抗拉伸强度(10 MPa)。为了进一步验证 Cu_2Se 与 Mo-Mn 层的界面结合强度, 本工作对 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品进行了 20 次 30~800 °C 的热循环。图 4b 所示为 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品经历 20 次热循环前后的实物照片。可以看到, 20 次热循环之后样品仍然保持完好, Mo-Mn 层没有从样品上脱落, 进一步证明了 Cu_2Se 与 Mo-Mn 层具有较高的界面结合强度。

Mn 元素向 Cu_2Se 材料内部的扩散同时增加了 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面的接触电阻。如图 4c 所示, $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面接触电阻率为 0.81 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, 约为 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo}$ 界面接触电阻率的 5 倍。但是, 该数值仍远低于其它热电材料与扩散阻挡层的界面接触电阻率。根据 Cu_2Se 材料自身电导率, 计算发现界面接触电阻在 3 mm×3 mm×6 mm 的 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 热电单臂中的总电阻占比仅为 0.13%。因此, $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面接触

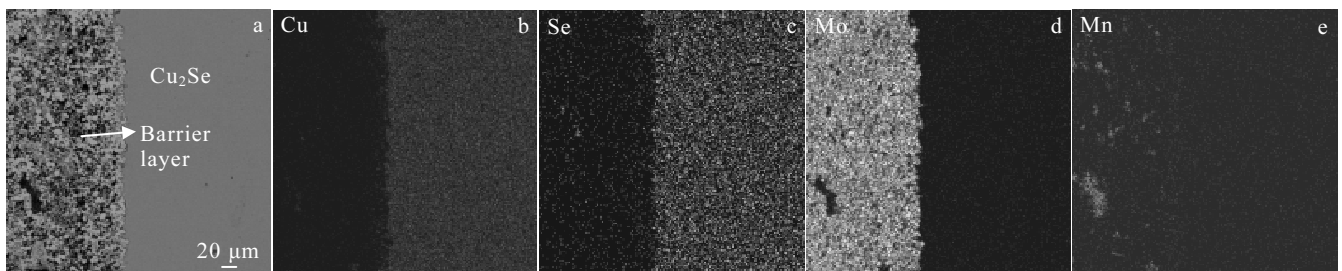


图 3 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品界面的扫描电镜照片及不同元素 EDS 的面扫描结果

Fig.3 SEM image (a) and EDS mapping results of as-prepared $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ interface: (b) Cu, (c) Se, (d) Mo, and (e) Mn

表 1 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品老化前 Cu_2Se 材料内部距界面 10 和 100 μm 处 EDS 点分析结果

Table 1 EDS point analysis of the Cu_2Se side with the distances from the $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ interface of 10 and 100 μm for the as-prepared $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ sample (at%)

Point	10 μm				100 μm			
	Mo	Mn	Cu	Se	Mo	Mn	Cu	Se
1	0.0	0.0	66.2	33.8	0.0	0.0	66.7	33.4
2	0.0	0.2	66.7	33.1	0.0	0.0	66.5	33.5
3	0.0	0.2	66.3	33.5	0.0	0.0	66.3	33.7
4	0.0	0.3	66.7	33.0	0.0	0.0	66.2	33.8
5	0.0	0.2	66.4	33.2	0.0	0.0	65.9	34.1
6	0.0	0.2	66.6	33.2	0.0	0.0	66.2	33.8
7	0.0	0.1	66.3	33.6	0.0	0.0	66.9	33.1
8	0.0	0.1	66.3	33.6	0.0	0.0	65.7	34.3
9	0.0	0.1	66.5	33.4	0.0	0.0	66.5	33.5
10	0.0	0.1	66.3	33.6	0.0	0.0	66.1	33.9

电阻几乎不会恶化 Cu_2Se 的热电性能。上述结果表明, 在 Mo 层中引入活性元素 Mn, 是一种增加界面结合强度同时保持低界面接触电阻率的有效手段。

为了获得 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品在高温下长期服役过程中的界面微结构和界面接触电阻率的演变规律, 本工作对 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品分别在 650 和 800 °C 下进行长时间的等温老化处理。图 5 所示为 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面在 650 °C 下经历不同等温老化时间后的扫描电镜及 EDS 元素面扫描图。可以看出, 随着老化时间的延长, 界面处 Cu、Se、Mo 3 种元素的分布没有发生明显变化。Mo 层中的 Mn 仍然以团聚的形式存在。在等温老化 20 d 之后, 界面处无任何明显开裂, 表明 Cu_2Se 与 Mo-Mn 层仍然具有良好的界面结

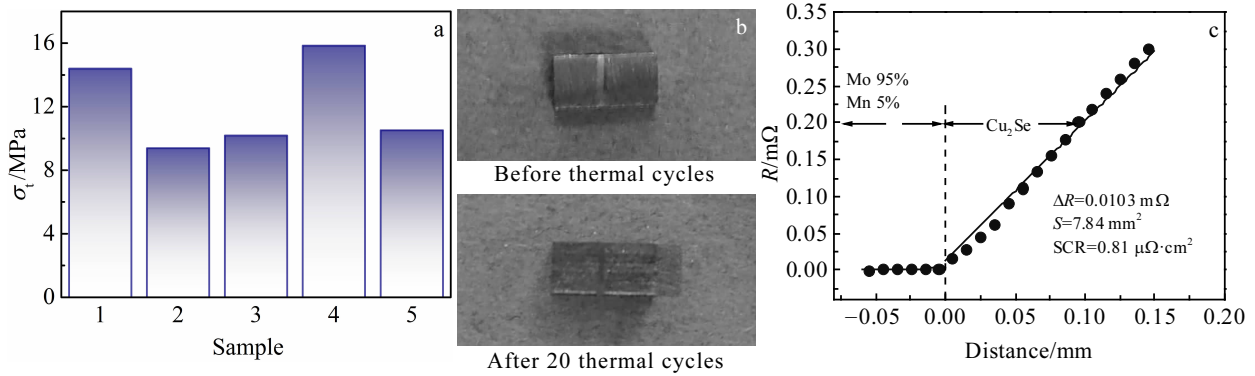


图 4 5 个 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 平行样品老化前的抗拉伸强度, $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品经历 20 次热循环前后的样品光学照片以及 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品界面附近电阻变化趋势图

Fig.4 Tensile strength (σ_t) for 5 parallel as-prepared $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ samples (a), optical photos of the $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ sample before and after 20 thermal cycles (b), and variation of resistance (R) around the interface for the as-prepared $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ sample (c)

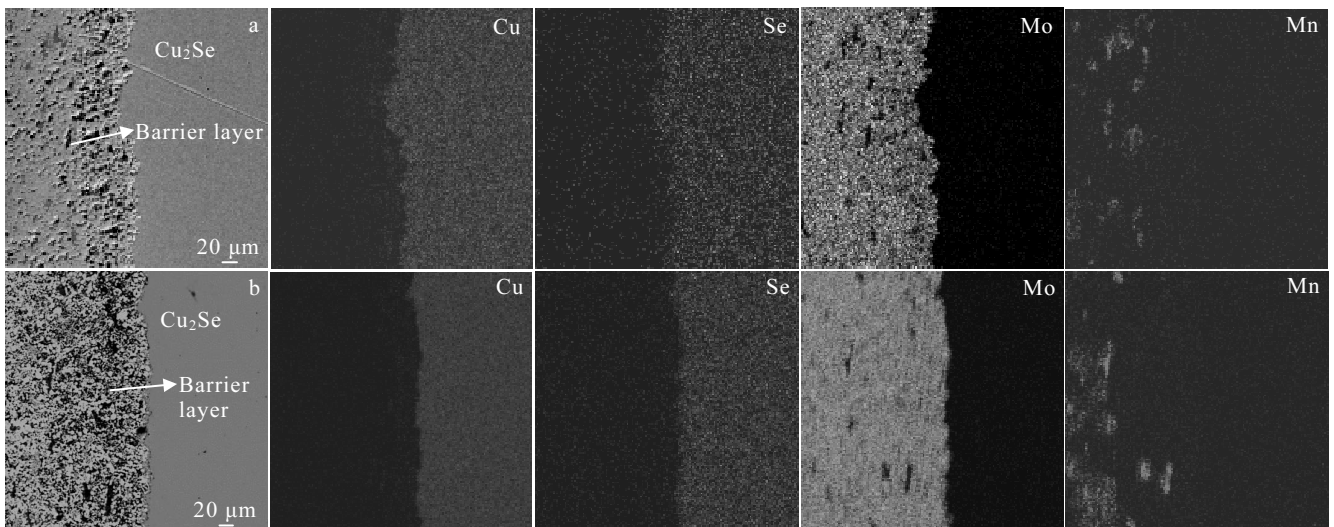


图 5 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品界面在 650 °C 下经历不同老化时间后的扫描电镜照片及对应的元素 EDS 面扫描结果

Fig.5 SEM images and corresponding EDS mapping around the $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ interface after thermal aging at 650 °C for 10 d (a) and 20 d (b)

合。由表 2 所示 EDS 点扫描分析发现,界面附近 10 μm 区域内的 Cu_2Se 材料中存在 Mn 元素的信号,其平均原子分数约为 1.5%,但是在距离 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面 100 μm 的区域,EDS 点扫描分析仍然几乎探测不到 Mn 的信号。在加速老化温度 800 °C 下(图 6),随着等温老化时间的延长,界面处的 Cu、Se、Mo 3 种元素的分布仍没有发生明显变化。但是, Mn 的分布逐渐均匀。在等温老化 20 d 之后,大块的 Mn 团聚几乎完全消失。同时,如表 3 所示,EDS 点扫描分析表明 Cu_2Se 材料内部 Mn 的含量显著增加。在距离 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面 10 μm 的区域, Mn 的平均原子分数约为

4.46%, 约为等温老化前的 30 倍。即使在距离 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面 100 μm 的区域, Mn 的平均原子分数仍为 1.58%。直至距离 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面 200 μm 的区域, EDS 点扫描分析才基本探测不到 Mn 的信号。该结果表明加速老化温度 800 °C 下,更多的 Mn 从 Mo-Mn 层扩散进入了 Cu_2Se 材料之中。此外,即使在距离 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面 10 μm 的区域, 800 °C 等温老化 20 d 之后, EDS 点扫描分析仍然未探测到 Mo 的信号,表明 Mo 扩散阻挡层相对于 Cu_2Se 具有很好的稳定性。

图 7a 所示为 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品界面接触电阻率随等温老化时间的演化。在 650 °C 下, 界面接

表 2 Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se 样品 650 °C 老化 20 d 后 Cu₂Se 材料内部距界面 10 和 100 μm 处 EDS 点分析结果

Table 2 EDS point analysis of the Cu₂Se side with the distances from the Cu₂Se/Mo-Mn interface of 10 and 100 μm for the Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se sample aged at 650 °C for 20 d (at%)

Point	10 μm				100 μm			
	Mo	Mn	Cu	Se	Mo	Mn	Cu	Se
1	0.0	1.3	64.4	34.3	0.0	0.0	66.6	33.4
2	0.0	1.8	64.0	34.2	0.0	0.0	66.2	33.8
3	0.0	1.4	65.2	33.4	0.0	0.0	66.7	33.3
4	0.0	1.7	65.4	32.9	0.0	0.0	65.9	34.1
5	0.0	0.8	65.0	34.2	0.0	0.0	66.2	33.8
6	0.0	1.5	65.3	33.2	0.0	0.0	66.1	33.9
7	0.0	1.9	65.3	32.8	0.0	0.0	65.7	34.3
8	0.0	1.8	64.7	33.5	0.0	0.0	66.3	33.6
9	0.0	1.7	65.5	32.8	0.0	0.0	66.4	33.6
10	0.0	1.4	64.3	34.3	0.0	0.0	66.8	33.2

触电阻率随着等温老化时间的延长而缓慢增加。等温老化 20 d 后, 界面接触电阻率达到 1.70 μΩ·cm², 约是等温老化前的 2 倍。在加速老化温度 800 °C 下, 界面接触电阻率的增加幅度显著加快。等温老化 20 d 后, 界面接触电阻率达到 5.81 μΩ·cm², 约是老化前的 7 倍。但是, 该数值仍远低于其它热电材料与扩散阻挡层的界面接触电阻率。如上所述, 界面处由 Mo-Mn 层扩散进入 Cu₂Se 材料内部的 Mn 可能是导致 Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se 样品界面接触电阻增加的主要原因。Zhang 等人发现方钴矿热电材料/Ti₈₈Al₁₂界面接触电阻率的演化与时间的平方根呈线性关系^[20]。如图 7b 所示, 650 °C 下 Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se 样品界面接触电阻率随时间的增加也很好地满足这一关系。根据这一关系, 在 650 °C 下 3 mm×3 mm×6 mm 的 Cu₂Se/Mo-Mn 热电单臂中界

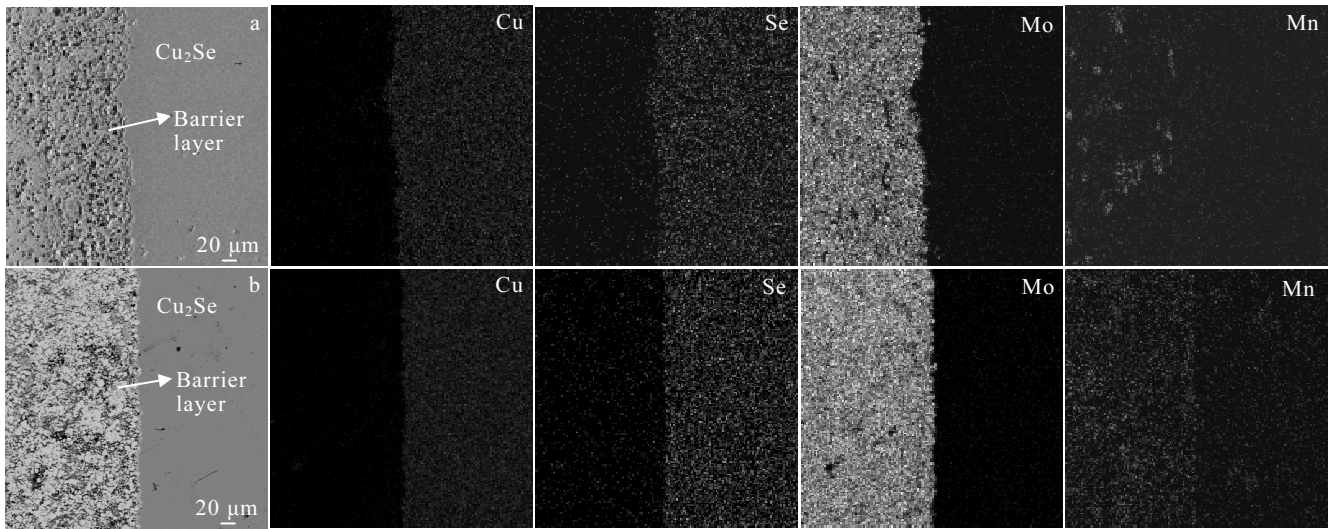


图 6 Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se 样品界面在 800 °C 下经历不同老化时间后的扫描电镜照片及对应的元素 EDS 面扫描结果

Fig.6 SEM images and corresponding EDS mapping around the Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se interface after thermal aging at 800 °C for 10 d (a) and 20 d (b)

表 3 Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se 样品 800 °C 老化 20 d 后 Cu₂Se 材料内部距界面 10, 100, 200 μm 处 EDS 点分析结果

Table 3 EDS point analysis of the Cu₂Se side with the distances from the Cu₂Se/Mo-Mn interface of 10, 100, and 200 μm for the Cu₂Se/Mo-Mn/Cu₂Se sample aged at 800 °C for 20 d (at%)

Point	10 μm				100 μm				200 μm			
	Mo	Mn	Cu	Se	Mo	Mn	Cu	Se	Mo	Mn	Cu	Se
1	0.0	4.3	64.0	31.7	0.0	1.2	64.3	34.5	0.0	0.0	66.5	33.5
2	0.0	4.0	60.6	35.4	0.0	2.2	63.8	34.0	0.0	0.0	66.0	34.0
3	0.0	4.3	60.5	35.2	0.0	1.5	65.2	33.3	0.0	0.0	66.7	33.3
4	0.0	4.1	60.2	35.7	0.0	1.5	65.3	33.2	0.0	0.0	66.7	33.3
5	0.0	4.3	60.5	35.2	0.0	1.4	65.0	33.6	0.0	0.0	66.6	33.4
6	0.0	5.0	60.0	35.0	0.0	1.6	65.3	33.1	0.0	0.0	66.4	33.6
7	0.0	4.6	60.2	35.2	0.0	1.8	65.3	32.9	0.0	0.0	66.3	33.7
8	0.0	4.5	60.5	35.0	0.0	1.8	64.7	33.5	0.0	0.0	66.2	33.8
9	0.0	4.8	60.2	35.0	0.0	1.7	65.2	33.1	0.0	0.0	66.2	33.8
10	0.0	4.6	60.2	35.2	0.0	1.3	64.2	34.5	0.0	0.0	66.6	33.4

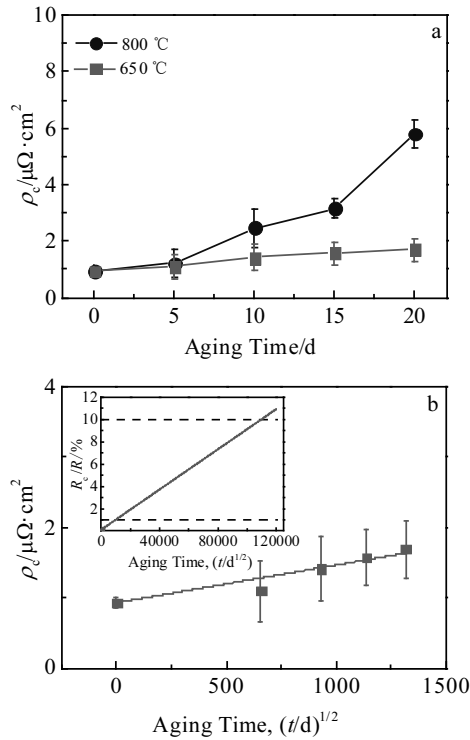


图 7 不同等温老化温度下 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品界面接触电阻率随老化时间的变化曲线及 650 °C 下界面接触电阻率与老化时间平方根的关系(插图所示为预测的 3 mm×3 mm×6 mm 的 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品中界面接触电阻在总电阻中的占比随老化时间的变化关系。虚线所示为界面接触电阻达到总电阻 1%和 10%的情况)

Fig.7 Variation of specific contact resistivity (ρ_c) for $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ during long-term thermal aging at 650 and 800 °C (a), relationship between specific contact resistivity (ρ_c) and the square root of aging time for the $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ sample aging at 650 °C (b) (the inset shows the predicted proportion of specific contact resistance in the total resistance of a $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ sample during the long-term aging; the dashed lines represent the cases when the proportion reaches 1% and 10%)

面接触电阻达到样品总电阻的 1%需要 1027 d, 而达到 10%需要 139526 d。这表明使用 Mo-Mn 金属混合相作为 Cu_2Se 的扩散阻挡层可以保证 Cu_2Se 热电器件长时间稳定工作而输出性能不出现显著恶化。结合上述 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面的高抗拉伸强度, 本工作表明 Mo-Mn 金属混合相适合作为与 Cu_2Se 材料相匹配的扩散阻挡层以开发具有高服役稳定性的 Cu_2Se 基热电器件。

3 结 论

1) $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo}$ 界面具有极低的接触电阻率和较差

的界面结合强度。通过在 Mo 中引入了少量活性元素 Mn, 利用 Mn 在 Cu_2Se 中的扩散, 可以将 Cu_2Se 与 Mo 之间的界面抗拉伸强度提高约 3 倍。经历 20 次热循环后, $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}/\text{Cu}_2\text{Se}$ 样品界面没有发生脱落。

2) $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Mo-Mn}$ 界面在高温下仍然可以保持良好的接触和较低的界面接触电阻率。根据理论模型预测, 在 650 °C 下 3 mm×3 mm×6 mm 的 Cu_2Se 样品中界面接触电阻达到样品总电阻的 1%需要 1027 d, 而达到 10%需要 139526 d。综合以上实验结果, Mo-Mn 金属混合相适合作为与 Cu_2Se 材料相匹配的扩散阻挡层以开发具有高服役稳定性的 Cu_2Se 基热电器件。

参考文献 References

[1] Zhang Q H, Huang X Y, Bai S Q *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18(2): 194
 [2] Shi X, Chen L, Uher C. *International Materials Reviews*[J], 2016, 61(6): 379
 [3] Iyore O D, Lee T H, Gupta R P *et al.* *Surface and Interface Analysis*[J], 2009, 41(5): 440
 [4] Gu M, Xia X, Li X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 610: 665
 [5] Gu M, Xia X G, Huang X Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 671: 238
 [6] Lan Y C, Wang D Z, Chen G *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(10): 101910
 [7] Zhao D G, Li X Y, He L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 477(1-2): 425
 [8] Zhao D G, Wang L, Cai Y H *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2009, 610-613: 389
 [9] Liu H L, Shi X, Xu F F *et al.* *Nature Materials*[J], 2012, 11(5): 422
 [10] Day T W, Weldert K S, Zeier W G *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(20): 7018
 [11] Zhao K P, Qiu P F, Song Q F *et al.* *Materials Today Physics*[J], 2017, 1: 14
 [12] Nunna R, Qiu P F, Yin M J *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2017, 10(9): 1928
 [13] Qiu P F, Agne M T, Liu Y Y *et al.* *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 2910
 [14] Hinderman J D. *Thermoelectric Materials Evaluation Program Annual Technical Report*, MMM-2331-0642[R], United States: Department of Energy, 1979
 [15] Hinderman J D. *Thermoelectric Materials Evaluation Program Summary Technical Report*, MMM-2331-0602[R], United States: Department of Energy, 1979

- [16] Osmeyer W E. *Selenide Isotope Generator for the Galileo Mission Program Final Report*, TES-33009-46[R], United States: Teledyne Energy Systems, 1979
- [17] Zhao D G, Geng H R, Chen L D. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2012, 9(4): 733
- [18] Liu W S, Wang H Z, Wang L J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(42): 13093
- [19] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagrams*[M]. Ohio: Materials Park, 1990: 2705
- [20] Zhang Qihao(张骐昊), Liao Jicheng(廖锦城), Tang Yunshan(唐云山) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2018, 33(8): 889

Investigation on the Barrier Layer of Cu₂Se Liquid-Like Thermoelectric Material

Huang Zhongfu^{1,2}, Gu Ming¹, Qiu Pengfei¹, Shao Xiao^{1,2}, Ren Dudi¹, Shi Xun¹, Bai Shengqiang¹, Chen Lidong¹

(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: Cu₂Se/Mo/Cu₂Se thermoelectric joints were fabricated by the one-step hot pressing method using Mo as the barrier layer for Cu₂Se. It is found that the Cu₂Se/Mo interface has ultralow electrical contact resistivity but poor tensile strength. Via introducing 5% (mass fraction) Mn in Mo, the tensile strength is improved by three times while still maintaining low electrical contact resistivity, which are attributed to the diffusion of Mn in Cu₂Se during the hot pressing process. The evolutions of microstructure and contact resistivity at the interface during long-term aging at high temperatures (650 and 800 °C) were investigated. After aging experiments, the interface remains integrity with low contact resistivity, which proves that the Mo-Mn mixed phase is a promising candidate as the barrier layer for Cu₂Se-based thermoelectric generators.

Key words: liquid-like thermoelectric material; barrier layer; contact resistivity; tensile strength

Corresponding author: Chen Lidong, Professor, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China, Tel: 0086-21-69163505, E-mail: cld@mail.sic.ac.cn