

Mg₂Si 热电材料与 Cu/Ni 复合电极的接头界面及性能

龙 洋¹, 陈少平^{1,2}, 张 华¹, 胡利方¹, 樊文浩³, 孟庆森¹, 王文先¹

(1. 先进镁基材料山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学 物理与光电工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 为保证热连接过程中热电材料与导电电极之间实现良好连接, 同时形成有效的阻隔界面防止界面元素扩散致使材料性能下降, 本研究以 Cu 片作电极, 引入中间层 Ni 箔作扩散阻挡层, 采用电场激活压力辅助烧结 (FAPAS) 法, 在合成高纯硅化镁 (Mg₂Si) 热电材料的同时, 同步制得 Cu/Ni/Mg₂Si 热电接头。利用 SEM、EDS 以及 XRD 对接头界面的微观相组成、元素扩散特征以及新相生长规律进行了探讨, 并且采用热震试验和四探针法对接头分别进行了力学性能和电传输性能的测试。结果表明, 合成的 Mg₂Si 纯度高, 高温热膨胀性能稳定; Ni 层能有效阻隔界面元素扩散, 与 Mg₂Si 实现良好的冶金结合, 连接界面新相的生成次序依次为 Mg₂SiNi₃ 和 Mg₂Ni。Cu/Ni/Mg₂Si 具有较好的热膨胀匹配性能, 连接界面在持续 60 次的热震循环后依然保持完整。随着时效时间延长, 界面扩散层增厚, 接触电阻有所增大, 与 \sqrt{t} 具有近线性关系, 且 700 °C 下未时效的接头获得最小接触电阻率 112 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

关键词: 热电材料; Mg₂Si; Cu; 连接; FAPAS

中图分类号: TN377

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3983-06

热电材料作为一种能够实现热能与电能相互转化的功能材料, 其制成的热电器件已经成功应用于太阳能发电、废热回收、军事航空航天等领域^[1-3]。在热电器件制造封装过程中, 热电材料与导电电极的连接技术是其能否高效、稳定应用于温差发电和制冷领域的关键技术之一。其中热电材料与导电电极实现良好的连接, 形成有效的阻隔界面^[4], 以及保证界面新相的热稳定性^[5]是连接的宏观要求; 而优化接头结构、控制界面反应以及探究新相生长规律则是深层次的微观必然。应用于低温域 (RT~500 K) 的热电接头通常采用软钎焊连接^[6,7], 但由于受到软钎料熔点较低的限制, 接头难以持久服役于中高温 ($T \geq 500$ K) 环境中; 硬钎料中合金元素过多使得接头界面元素交互扩散剧烈, 稀释热电材料, 同时界面处形成脆性新相, 导致器件热电转换性能和连接强度下降^[8], 故中高温热电材料与导电电极的连接多数采用的是烧结连接^[9-11]或扩散焊^[12]。

Mg₂Si 基热电材料因具有环境友好、无毒无害、原料丰富等优点被喻为最有发展前景的中温 (500~900 K) 热电材料之一^[13-15]。东京理科大学的研究者们对 Mg₂Si 热电器件的制备进行了大量研究, 主要集中在器件的电流、电压、功率等输出特性的宏观参数^[16-18]; Tohei 等

人^[19]选用 Al 作为中间层, 成功实现了柱状 Mg₂Si 块材与 Ni 电极片的连接, 并对其室温连接强度和输出功率进行了测试。为了减少在大面积电路集成后的电流损耗^[20], 本研究选用低电阻率的 Cu 片做基电极材料, 用 50 μm 厚的 Ni 箔作中间层, 以有效阻挡元素之间的交互扩散并实现稳固连接^[21]。采用电场激活压力辅助烧结 (FAPAS) 法^[22-25], 在 Mg₂Si 的一步合成及致密化的同时, 实现其与 Cu/Ni 复合导电电极的连接, 能够有效避免一般扩散焊过程中直接施压脆性 Mg₂Si 块材易压溃的缺点。本工作重点针对 Cu/Ni/Mg₂Si 热电接头的界面微观结构和新相生长规律、力学性能、热稳定性性能以及电接触性能进行了研究分析。

1 实 验

实验用 Cu 片 (直径 20 mm, 厚度 0.3 mm) 和 Ni 箔 (直径 20 mm, 厚度 0.05 mm) 作复合导电电极, 与由 MgH₂ 粉 (45 μm , 98%, Sigma-Aldrich)、Si 粉 (75 μm , 99.99%, Aladdin) 合成的 Mg₂Si 烧结连接制得热电接头。首先将球磨 4 h 的 Si 粉与 MgH₂ 粉按照化学计量比 1:2 进行称重、混合, 然后将 Cu 片、Ni 箔和热电粉体依次层叠于石墨模具中形成 “Cu-Ni-

收稿日期: 2016-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51101111); 山西省高校青年学术带头人 (2012-031); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2012-033)

作者简介: 龙 洋, 男, 1990 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010520, E-mail: ly458547055@163.com

热电材料粉体-Ni-Cu”对称结构，置于 FAPAS 炉中进行 Mg_2Si 的一步合成致密化及与复合导电电极的同步连接。具体烧结连接工艺为：室温时预加压力 10 MPa，采用炉温加热经 40 min 将试样加热至 450 °C，并保温 30 min 以确保反应充分。然后电流快速加热 6~9 min 将样温升至最高烧结连接温度，压力升至 55 MPa，保温 15 min 后，卸载压力。待试样随炉冷却至室温后取出在常温条件下进行性能测试，并在 450 °C 进行真空热时效和热震试验。

利用 NETZSCH DIL 402C 热膨胀仪对 Mg_2Si 基体材料进行热膨胀系数 (CTE) 测定；利用 SEM (JEOL JSM 6390) 对试样连接界面的微观形貌进行观察分析；利用 XRD (A-6000, Cu 靶, 步长 0.03°) 和 EDS 等对各层成分进行分析；利用四探针法^[26]在交变电流下沿厚度方向移动测量探针，根据界面电压压降 ΔU 计算接触电阻 R_c 与接触电阻率 ρ_c ，测量示意图见图 1。

2 结果与讨论

2.1 Mg_2Si 的合成及其高温热膨胀性能

图 2 为以 MgH_2 粉为原料在不同温度下制备的

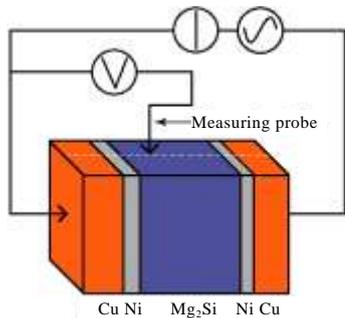


图 1 界面接触电阻测量示意图

Fig.1 Schematic diagram of measuring the interface contact resistance

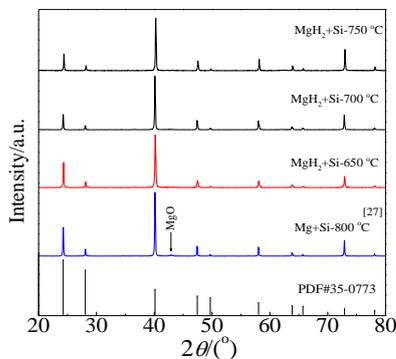


图 2 不同工艺制备 Mg_2Si 块体材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Mg_2Si materials prepared by different processes

Mg_2Si 块体材料的 XRD 图谱，可以看出，所有峰形尖锐完整，晶体结构主要衍射峰都指向面心立方反萤石结构 ($Fm\bar{3}m$ 空间群)。与以 Mg 粉为原料 ($Mg+Si-800$ °C) 的试样^[27]对比可发现，该方法制得的 Mg_2Si 产物中没有出现 MgO ，表明 MgH_2 可有效避免传统方法中 Mg 粉易于氧化的问题，与前期研究结果吻合^[28]。

图 3 为 Mg_2Si 块体材料和金属 Cu、Ni 的热膨胀系数随温度变化曲线图。可以看出，低温时 $Mg_2Si-Ni-Cu$ 对应的 CTE 呈梯度变化，Ni 起到了较好的缓冲作用；随着温度的升高， Mg_2Si 的 CTE 急剧增大，400 °C 后趋于平缓，而 Cu 的 CTE 在整个温度区间内变化不大，Ni 的 CTE 在 350 °C 后趋于稳定；高温阶段， Mg_2Si 和 Cu 的 CTE 比较接近，而 Ni 的 CTE 相对较低。但高温时 Ni 具有较强的弹塑性，仍可起到改善接头的应力状态的作用^[29]。另外，对于合成的 Mg_2Si 块体材料，其沿轴向 (Z 向) 与沿径向 (R 向) 的 CTE 值很接近，说明此工艺合成的 Mg_2Si 的热膨胀系数各向同性。经过 400 °C 时效 8 h 后， Mg_2Si 材料的沿 Z 向热膨胀系数与热处理前相比仅下降 6% ($T \geq 300$ °C)，说明其在该温度下具有很强的稳定性。

2.2 界面微观组织形貌及成分分析

为了验证 Ni 层对 Mg、Si 元素的扩散阻挡效果，设计试样结构获得 $Cu/Mg_2Si/Ni$ 界面，其微观形貌如图 4 所示。从图中明显可见，Mg、Si 元素在 Cu 基体的交互扩散距离远大于其在 Ni 基体的交互扩散距离，这是由于相较于 Ni 而言，Mg、Si 原子在 Cu 基体具有较大的固溶度和较小的扩散激活能，更容易扩散^[31]。因此，在没有 Ni 扩散阻挡层的情况下，Mg、Si 元素与 Cu 电极剧烈扩散势必会对彼此产生稀释作用，造成热电材料热电转化性能下降，导流片电阻增大，进而影响器件的效率和稳定性。

图 5 为 700 °C 保温 15 min 所得 $Cu/Ni/Mg_2Si$ 接头界面微观图以及新相分析结果。图 5a 中从左往右依次为 Cu、Ni、扩散新相层以及 Mg_2Si ，由图可见，试样

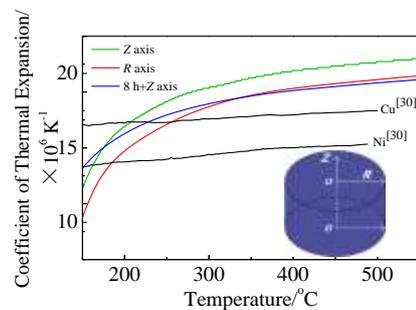


图 3 Mg_2Si 与 Cu、Ni 的热膨胀系数 (CTE) 随温度变化曲线
Fig.3 Temperature dependence of CTE for Mg_2Si , copper and Ni

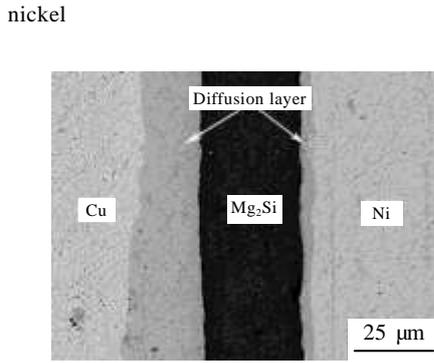


图 4 650 °C 保温 10 min 的 Cu/Mg₂Si/Ni 接头界面的扫描电镜图
Fig.4 SEM micrograph of Cu/Mg₂Si/Ni joint dwelled at 650 °C for 10 min

界面无孔洞或裂纹, 各层间连接紧密且良好。Cu 与 Ni 都为面心立方晶体结构且原子半径相近, 两者可形成无限固溶体, 结合线扫结果, Cu/Ni 界面处形成的是线性浓度扩散, 交互扩散距离约为 8 μm; 在 Ni/Mg₂Si 界面处明显可见两层过渡新相层生成, 结合 EDS (图 5b) 和逐层 XRD (图 5c) 分析结果可知: 不规则扩散新相层从左到右为 Mg₂Ni 相和 Mg₂SiNi₃ 相且含有少量 Ni (Si) 固溶相, 整个新相层厚度 20~40 μm。以上分析结果表明, Ni 有效地阻止了 Mg、Si 与 Cu 电极的交互扩散。

图 6a 为 650 °C 保温 15 min 所得 Cu/Ni/Mg₂Si 接头界面微观图。对比发现, 650 °C 试样界面新相层与 700 °C 界面新相层结构 (图 5a) 完全一致, 只是扩散形貌上略有不同: 前者新相层厚度整体较薄, 且存在不充分扩散区域, 此区域内扩散层厚度不足 10 μm。为了探究界面新相在烧结连接过程中的生长规律, 进行了 650 °C 保温 5 和 30 min 的试验, 其中保温 30 min 的界面结构与保温 15 min 的界面结构类似, 只是扩散层厚度略有增加, 在此没有列出。5 min 的接头 (图 6b) Ni/Mg₂Si 界面仅有大量连续、波浪状的 Mg₂SiNi₃ (含少量的 Ni (Si) 固溶相) 新相, 厚度约十几个微

米; 在同一试样界面中, 局部存在扩散较剧烈的区域 (图 6c), 从图中明显可见, 除生成的 Mg₂SiNi₃ 相外, 在 Ni/Mg₂SiNi₃ 界面处同时又出现了少量、断续分布的细长条状深色新相 Mg₂Ni。

由以上实验结果可推断 Ni/Mg₂Si 界面新相生长过程如下 (图 6d): 首先, 在 Ni/Mg₂Si 界面处随着烧结连接温度的升高, Ni、Mg、Si 元素交互扩散在界面局部优先生成少量鼓包状的 Mg₂SiNi₃ 新相, 其中含有少量 Ni (Si) 固溶相; 随着温度的升高和加热时间的延长, 鼓包状 Mg₂SiNi₃ 新相逐渐长大, 互相连接形成扩散层; 与此同时, Mg、Si、Ni 元素的进一步扩散使得 Mg₂SiNi₃ 中的 Ni (Si) 固溶相增多, 而扩散速率更快的 Mg 与远端的 Ni 发生结合, 在 Mg₂SiNi₃ 与 Ni 的新界面处生成第二新相 Mg₂Ni; Mg₂Ni 的生成是发生在 Mg₂SiNi₃ 新相层生长相对充分之后, 且同样经历由鼓包状到扩散带, 再到扩散层的过程; 当形成 Ni/Mg₂Ni/Mg₂SiNi₃/Mg₂Si 结构后, Mg₂Ni 与 Mg₂SiNi₃ 对临近一侧的纯 Ni 或纯 Mg₂Si 中的 Ni、Mg、Si 原子的扩散产生一定的阻挡作用。最后, 随着保温时间的延长, 各层新相扩散形貌趋于平整且生长缓慢, 使界面达相对稳定状态。

此外, 当烧结连接温度为 750 °C 时, Cu/Ni/Mg₂Si 连接界面新相层仅为 Mg₂SiNi₃ 单相, 没有出现 Mg₂Ni 相 (图 7a)。对此现象解释如下: 根据上述 650 °C 试样界面新相生长规律分析结果可知, 在烧结连接过程中, 新相 Mg₂SiNi₃ 先于 Mg₂Ni 生成。同时利用 HSC 6.0 对反应生成 Mg₂Ni 的 Gibbs 自由能变化 ΔG 进行计算, 结果如图 7b 所示。从图中可以看出, 2Mg+Ni=Mg₂Ni 的反应标准 Gibbs 自由能变化情况: 在低于 700 °C 时, 其值小于零, 反应可以发生; 而在 700 °C 以上, 其值大于零, 反应则不会发生。对比 650、700 °C 烧结连接温度的接头界面结构, 结合此反应标准 Gibbs 自由

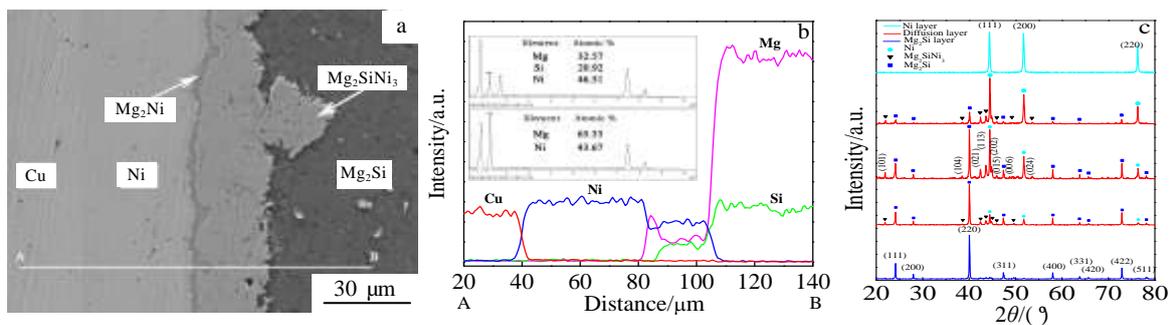


图 5 700 °C 保温 15 min 的 Cu/Ni/Mg₂Si 接头界面分析结果

Fig.5 Interface of Cu/Ni/Mg₂Si joint dwelled at 700 °C for 15 min: (a) SEM micrograph, (b) elements distribution across the interface determined by EDS, and (c) layer by layer XRD analysis results

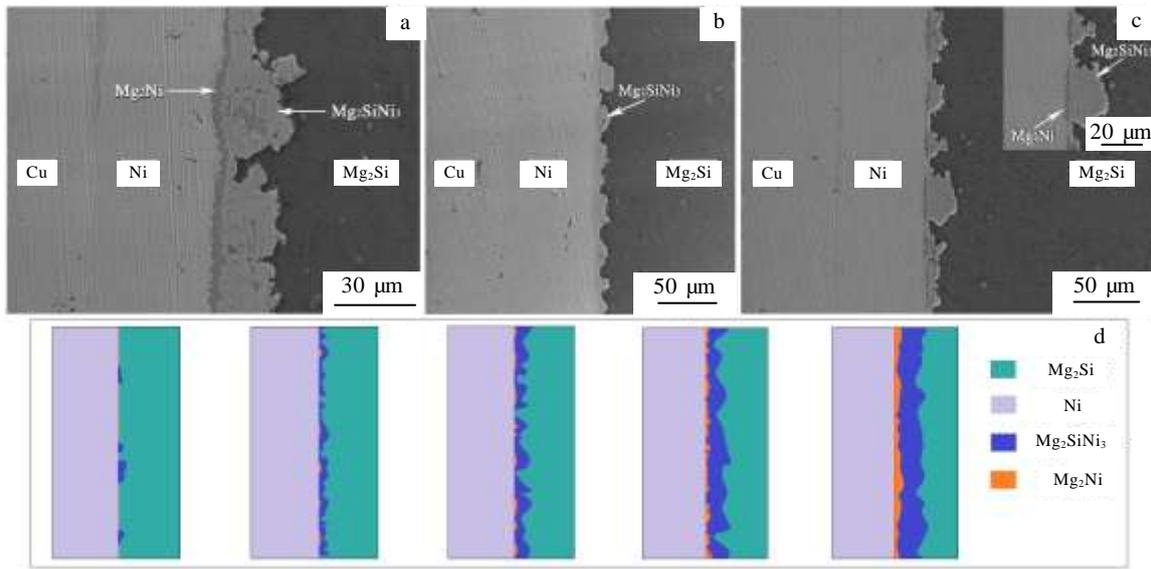


图 6 650 °C 保温 15 和 5 min 的 Cu/Ni/Mg₂Si 接头界面扫描电镜图与界面新相形成过程示意图

Fig.6 SEM micrographs of Cu/Ni/Mg₂Si joint dwelled at 600 °C for various time: (a) 15 min, (b, c) 5 min; (d) schematic diagram of formation of the new phases between Ni/Mg₂Si

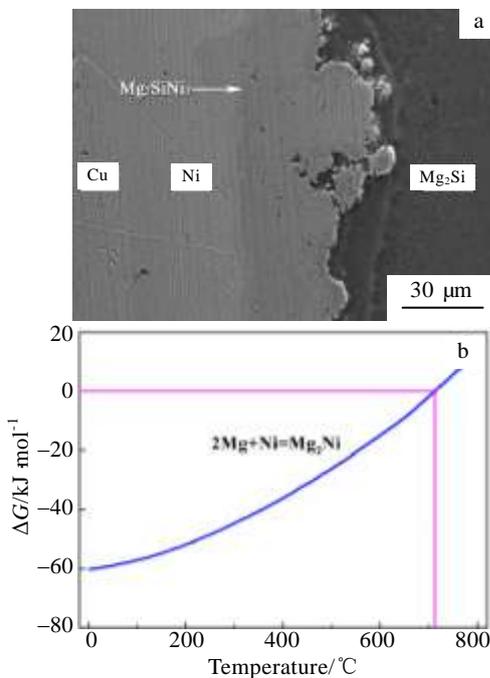


图 7 750 °C 保温 15 min 的 Cu/Ni/Mg₂Si 接头界面扫描电镜图与 2Mg+Ni=Mg₂Ni 反应吉布斯自由能与温度的关系

Fig.7 SEM micrograph of Cu/Ni/Mg₂Si joint dwelled at 750 °C

for 15 min (a) and the Gibbs free energies of Mg₂Ni from Mg and Ni with the temperature (b)

能计算结果可推断：当烧结连接温度为 750 °C 时，尽管升温过程历经的低温阶段（650、700 °C）有可能使更多的 Mg 不断扩散，与金属层的 Ni 结合，促成 2Mg+Ni=Mg₂Ni 反应的发生，但是相对于 15 min 的保温时间，短暂的升温过程仅使界面处生成 Mg₂SiNi₃，来不及反应生成第二新相 Mg₂Ni 就已达到 750 °C，此时环境温度无法促成 Mg₂Ni 的生成，故在 750 °C 烧结连接界面无 Mg₂Ni 出现。

2.3 连接界面性能分析

热电材料与导流电极连接后必定要承载电流传输，界面接触电阻的大小直接影响着器件实际应用中额外能量损耗的多少以及转换效率的高低。而接触电阻的大小，除考虑电子输运过程中克服异质界面势垒所造成的电阻部分外，界面新相本身电阻值也是很重要的一部分。一般地，新相生长厚度 d 随热时效时间 t 变化符合抛物线关系^[32],

$$d = d_0 + \sqrt{Dt} \quad (1)$$

其中 d_0 为未时效时界面新相初始厚度， D 为新相生长速率。新相层的电阻值 R 近似地认为，

$$R = \rho d / S \quad (2)$$

其中 ρ 为新相电阻率, S 为截面面积。而界面接触电阻 R_c 就可表达为,

$$R_c = R + \Delta R = \frac{\rho\sqrt{D}}{S}\sqrt{t} + \frac{\rho}{S}d_0 + \Delta R = k\sqrt{t} + b \quad (3)$$

其中 ΔR 为电子输运过程克服异质界面势垒所引起的电阻值, 一般地界面形成后可认为此值不变。 R_c 值的大小与 \sqrt{t} 符合一个线性关系。

图 8 为界面新相厚度与接触电阻值随 \sqrt{t} 的变化关系。从图中可见, 随着热时效时间的增加, 试样界面的接触电阻和新相层厚度都缓慢增大, 且新相层厚度不断趋于均匀化。因为 650 °C 试样在 300 h 热时效后局部出现了微裂纹, 在此不作分析。在整个热时效过程中, 700 °C 试样接触电阻性能更为优异, 且其未时效时获得最小电阻值 0.7 mΩ, 对应接触电阻率为 112 μΩ·cm²。相比之下, 750 °C 试样的接触电阻值随 \sqrt{t} 的增长速率较快, 且更近似符合线性关系, 说明对于单一的扩散新相层 (750 °C), 扩散层生长是引起界面接触电阻增大的主要因素, 而对于双层 (700 °C) 或多层的扩散新相而言, 新引入的界面势垒与不同新相随时效的生长共同引起界面接触电阻变大, 故越来越偏离线性关系。综上所述, 700 与 750 °C 烧结连接接头都能够获得可靠而稳定的电连接性能, 同时界面新相对接触电阻值的贡献不容忽视。

热电接头在实际工况下要承受更多的是热应力的变化, 故对连接试样进行抗热震性能测试。将真空封管后的连接样品置于 450 °C 恒温环境中保温 10 min 后迅速淬火冷却至室温, 如此连续循环 20~60 次。表 1 即为不同工艺烧结连接试样的热震试验结果。分析结果表明, 700 与 750 °C 试样的抗热震性能良好, 能够承受至少 60 次频繁温度交替变化, 具有较强的界面抗剥离能力和连接结合强度; 对于 650 °C 试样来说, 由于界面扩散不充分导致提前失效。

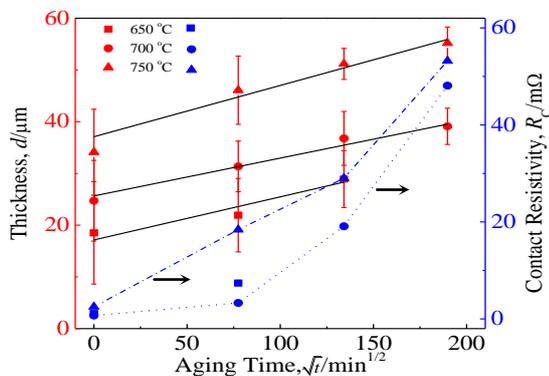


图 8 不同制备温度试样界面扩散层厚度与界面接触电阻对热时效时间的变化曲线

Fig.8 Aging time dependence of thickness and contact resistance of interface prepared at different temperatures

表 1 不同工艺制得 Cu/Ni/Mg₂Si 接头热震试验结果

Table 1 Thermal shock test results of Cu/Ni/Mg₂Si joint prepared at different temperatures

Synthesis temperature/°C	Thermal shock times		
	20	40	60
650	No cracks	Discontinuous cracks by metalloscope	Being peeled off thoroughly
700	No cracks	No cracks	No cracks
750	No cracks	No cracks	No cracks

3 结 论

1) 合成的 Mg₂Si 纯度高, 高温热膨胀性能稳定; 接头界面各层连接良好, Ni 层能有效阻隔界面元素扩散, 与 Mg₂Si 实现良好的冶金结合; 当烧结温度为 650 °C 时, 通过对不同保温时间下接头的界面扩散形貌分析, 推断出连接界面新相层的生成次序依次为 Mg₂SiNi₃ 和 Mg₂Ni; 结合 Gibbs 自由能分析结果对 750 °C 接头界面未出现 Mg₂Ni 相层作了解释说明。

2) Cu/Ni/Mg₂Si 具有较好的热膨胀匹配性能, 连接界面在持续 60 次的热震循环后依然保持完整。不同工艺制得的 Cu/Ni/Mg₂Si 接头界面接触电阻略有差异, 700 °C 的接头具有最小接触电阻率 112 μΩ·cm²; 各接头经 450 °C 不同时间时效后, 界面扩散层增厚, 接触电阻有所增大, 其中 750 °C 的试样界面单一 Mg₂SiNi₃ 相生长对接触电阻的增大起主导作用, 其与 \sqrt{t} 的变化趋近线性关系。

参考文献 References

[1] Bell L E. *Science*[J], 2008, 321(5895): 1457
 [2] Snyder G J, Toberer E S. *Nature Materials*[J], 2008, 7(2): 105
 [3] Liu W S, Jie Q, Kim H S *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 87: 357
 [4] Rowe D M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*[M]. New York: CRC Press, 1995: 1
 [5] Liu W S, Wang H Z, Wang L J *et al. J Mater Chem A*[J], 2013, 1(42): 13 093
 [6] Lan Y C, Wang D Z, Chen G *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(10): 101 910
 [7] Lin T Y, Liao C N, Wu A T. *Journal of Electronic Materials*[J], 2012, 41(1): 153
 [8] Wojciechowski K T, Zybala R, Mania R. *Microelectronics Reliability*[J], 2011, 51(7): 1198

- [9] Orihashi M, Noda Y, Chen L D *et al.* *Thermoelectrics, 1998 Proceedings ICT 98 XVII International Conference on*[C]. Nagoya: IEEE Press, 1998: 543
- [10] Holgate T C, Han L, Wu N Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 582: 827
- [11] Gu M, Xia X G, Li X Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 610: 665
- [12] Hasezaki K, Tsukuda H, Yamada A *et al.* *Thermoelectrics, 1997 Proceedings ICT 97 XVI International Conference on*[C]. Dresden: IEEE Press, 1997: 599
- [13] Tani J I, Kido H. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2005, 364: 218
- [14] Liu X H, Zhu T J, Wang H *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2013, 3(9): 1238
- [15] Gao P, Lu X, Berkun I *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2014, 105(20): 202 104
- [16] Nemoto T, Iida T, Sato J *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2010, 39(9): 1572
- [17] Sakamoto T, Iida T, Fukushima N *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2011, 519: 8528
- [18] Sakamoto T, Iida T, Honda Y *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2012, 41(6): 1805
- [19] Tohei T, Fujiwara S, Jinushi T *et al.* *13' International Symposium on Interfacial Joining and Surface Technology: Materials Science and Engineering*[C]. Osaka: IOP Publishing Press, 2004: 012 035
- [20] Nemoto T, Iida T, Sato J *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2013, 42(7): 2192
- [21] Boor J D, Gloanec C, Kolb H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 632: 348
- [22] Chen S P, Meng Q S, Liu W *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2009, 44: 1121
- [23] Meng Q S, Fan W H, Chen R X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 492(1-2): 303
- [24] Liu W, Miao Y, Meng Q S *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2013, 29(1): 77
- [25] Cheng Huiling(程慧玲), Meng Qingsen(孟庆森), Hu Lifang(胡利方) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(7): 1746
- [26] Thimont Y, Lognonné Q, Goupil C *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2014, 43(6): 2023
- [27] Li Baisong(李柏松), Chen Chao(陈超), Wang Liqi(王丽七) *et al.* *Metallic Functional Materials(金属功能材料)*[J], 2009, 16(5): 19
- [28] Chen S P, Zhang X, Fan W H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 625: 251
- [29] Guo Wei(郭伟), Zhao Xihua(赵熹华), Song Minxia(宋敏霞) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2005, 26(7): 63
- [30] Nix F C, MacNair D. *Physical Review*[J], 1941, 60(8): 597
- [31] Gale W F, Totemeier T C. *Smithells Metals Reference Book* [M]. Oxford and Boston: Butterworth-Heinemann Press, 2004: 13
- [32] Chun H S, Yoon J W, Jung S B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 439(1-2): 91

Microstructure and Properties of Interface between Mg₂Si Thermoelectric Materials and Cu/Ni Combined Electrode

Long Yang¹, Chen Shaoping^{1,2}, Zhang Hua¹, Hu Lifang¹, Fan Wenhao³, Meng Qingsen¹, Wang Wenxian¹

(1. Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnesium-Based Materials, Taiyuan 030024, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Elements diffusion across the interface will result in poor performance during service, so it's important to put a barrier layer between thermoelectric materials and electrode, and get them bonded perfectly as well. With copper as electrode and nickel foil as barrier layer, Cu/Ni/Mg₂Si thermoelectric joint was prepared by the field-activated pressure-assisted synthesis (FAPAS) method, in which the in situ synthesis of Mg₂Si and bonding between different layers were accomplished in one step. SEM, EDS and XRD were used to observe the microstructure, determine phase component and forming process of new phases, and obtain element distribution across the interface; thermal shock test and four probe method were used to evaluate the mechanical properties and electrical resistivity of the joint. The results show that the synthesized Mg₂Si has high purity and stable coefficient of thermal expansion (CTE) at high temperatures. The nickel layer blocks the mutual element diffusion effectively in interface and gets bonded well with copper and the synthesized Mg₂Si, accompanied by the formation of new phase, Mg₂SiNi₃ and Mg₂Ni, in turn in the former interface. Based on good match of CTE in Cu/Ni/Mg₂Si interfaces, the joint stays intact even experiencing 60 thermal shock cycles. With the increase of aging time, the thickness of interfacial diffusion layer gets wider, and the contact resistance increases subsequently, which roughly fits the linear relation with \sqrt{t} . The minimum contact resistivity of the joint is 112 $\mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ when the bonding temperature is 700 °C.

Key words: thermoelectric materials; Mg₂Si; Cu; bonding; FAPAS

Corresponding author: Chen Shaoping, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018254, E-mail: sxchenshaoping@163.com