

N 型 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电材料及涂层的制备与性能研究

李 斗, 徐长江, 李旭光, 李双明, 钟 宏

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用熔融-退火-放电等离子烧结工艺制备了 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x=0.27, 0.28, 0.29$, 原子比)合金块体样品。XRD、SEM、EDS 分析表明, 成功合成了 Yb 掺杂的单相 CoSb_3 热电材料。当 Yb 含量从 0.27 上升至 0.29, 材料的功率因子随温度的升高呈现先上升后下降趋势, 热导率则先下降后上升。由于相对较高的功率因子 $1815 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 以及较低的热导率 $2.23 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 合金 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 在 773 K 时获得较高的 ZT 值 0.62。以磁控溅射法对 N 型热电元件 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 进行 Al-Ni 防护涂层溅射, SEM、EDS 结果表明涂层与基底结合良好, 经涂层防护后的 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 元件热电性能稳定性较好。以钎料 $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ 对热电材料 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 与电极片 $\text{Mo}_{50}\text{Cu}_{50}$ 的接头进行焊接, 发现界面处结合良好, 界面处 Co、Sb、Yb、Mo 等元素未发生严重扩散。

关键词: CoSb_3 ; 热电材料; Al-Ni 涂层; 热电性能

中图分类号: TG244

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-3971-08

热电材料是一种可以实现热能和电能直接相互转换的绿色能源材料。在余热利用以及深空探测等方面, 由热电材料制成的温差发电器件发挥着重要作用^[1-4]。同时, 由于热电器件具有体积小、质量轻、寿命长、无噪音、无运动部件、无化学介质、清洁、安全等优点^[5, 6], 在应对能源危机和环境污染方面备受关注^[7, 8]。

热电转换效率通常用无量纲热电优值 $ZT=(\alpha^2\sigma T)/K$ 来衡量, 其中 α 为塞贝克系数、 σ 为电导率、 K 为热导率、 T 为绝对温度、 $PF=\alpha^2\sigma$ 为功率因数^[9]。高的 ZT 值表明材料具有高的能量转化效率, 当 ZT 值大于 3 即有望实现大规模商业化应用^[10]。因此, 优异的热电材料需要追求高的功率因数(PF)和低的热导率(K)以期获得高的 ZT 值。

方钴矿基 CoSb_3 热电材料由于具有“声子玻璃, 电子晶体”^[10]的优异结构而有望成为中温区最具应用潜力的热电材料之一。 CoSb_3 具有不规则的体心立方结构, 晶胞中由 Co 原子组成的简单立方亚晶格内包含 4 个 Sb 原子组成平行四边形环, 共有 6 个 Sb 环, 分别排布在简单立方亚晶格晶胞内, 余下 2 个笼形空位, 其中可以填充其他元素(包括碱金属, 碱土金属, 稀土金属等), 但不改变晶体结构。

稀土元素 Yb 具有较大的相对原子质量、较小的离子半径, 故 Yb 掺杂能够显著降低热导率, 且优化载流子浓度。同时, Yb 对空气和水分的敏感度较低,

是一种理想的填充元素^[11-14]。计算表明, Yb 在 0 K 时的填充极限(原子分数)为 0.3, $\text{Yb}_{0.285}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.268}$ 试样在 800 K 时获得最大 ZT 值 1.3, 单掺杂下的 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 最大 ZT 值达 1.5^[15, 16]。同时 Sb 的电负性(X)为 2.05, Yb 的电负性为 1.10, 二者间的电负性差值满足填充原子与 Sb 的电负性差值 $X_{\text{Sb}}-X_{\text{filler}}>0.80$ 的理论预测^[17, 18]。

由于 CoSb_3 基热电材料的设计工况服役温度较高(室温~500 °C)、大气环境下 O_2 等气体的侵入、热电材料的高温分解和 Sb 的升华会导致热电材料的性能衰减。Bao^[19]等人研究发现 Al 涂层虽然能够有效阻止 CoSb_3 基热电材料的氧化, 但无法抑制材料的分解与升华。而 Al-Ni、Al-Ni-Al 涂层能够克服以上问题对材料进行有效防护, 通常采用的电化学沉积法添加涂层虽然简便, 但考虑到未来热电元件及器件的工业化生产、对环境的保护及后期元器件搭接的可行性, 仍有待改进。

本实验采用熔融-退火-SPS(放电等离子烧结)工艺合成 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x=0.27, 0.28, 0.29$)的块体样品。探讨 Yb 掺杂含量对 CoSb_3 热电材料显微组织及热电性能的影响, 探索磁控溅射 Al-Ni 涂层防护 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电元件的工艺过程, 并以钎料 $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ 对电极片 $\text{Mo}_{50}\text{Cu}_{50}$ 和热电元件 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 之间进行焊接。

收稿日期: 2021-03-04

基金项目: 国家自然科学基金(51774239)

作者简介: 李 斗, 男, 1993 年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, E-mail: lidou@mail.nwpu.edu.cn

1 实验

选取高纯 Co (纯度 99.995%)、Sb (纯度 99.995%)、Yb (纯度 99.9%) 分别按照 $\text{Yb}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{Yb}_{0.28}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的化学计量(原子比)进行配比,随后在 MDS-1 定向凝固炉中进行真空熔炼。保温 60 min 后冷却得到铸锭,为保证铸锭成分的均匀性,将得到的铸锭顶部和底部颠倒位置重新装入坩埚再次进行真空熔炼 2 次。将最终得到铸锭真空密封进石英管中,在 650 °C 下于马弗炉中分别热处理 72、120、144 h,以期得到 Yb 掺杂的 N 型 CoSb_3 材料最佳热处理时间。热处理后的铸锭先研磨,后过 75 μm 粉体筛筛分,筛选后的粉体进行放电等离子烧结,烧结温度 580 °C,压力 30 MPa。采用 KSL-1700X-S 型设备完成放电等离子烧结实验,为了维持烧结温度的稳定性,先以较高的升温速率 (50 °C/min) 将温度提升到 500 °C,随后以较低的升温速率 (5 °C/min) 升温至 580 °C。设置分段烧结方式既能精确维持烧结温度又能保护设备不因瞬时输入功率过大而受损伤。考虑到材料的热胀冷缩,在随炉冷却过程中仍保持 30 MPa 恒定压力,直至温度降到 200 °C 时进行卸载。再将 SPS 技术合成的块体样品按照热电性能测试的尺寸要求进行切割。选择 Al、Ni 为涂层元素对热电元件进行防护层溅射。

采用 XRD (DX-2700X 衍射仪, 2θ 为 10°~90°) 鉴定物相并结合三维激光共聚焦显微镜(Olympus, OLS4000)和 SEM (ZEISS Gemini 500 场发射扫描电镜)对烧结后的块体材料做进一步的微观形貌和成分分析。电导率(σ)和塞贝克系数(α)由林赛斯 (Linseis ZEM-3) 测试系统同步完成。热扩散系数由(Linseis LFA 1000)激光导热仪测试获得。密度用阿基米德法测得。用 JS3S-80G 型磁控溅射设备对热电元件进行防护层溅射,防护层界面微观结构的演变采用型号为 Helios G4 CX 的聚焦离子/电子双束电镜扫描电子显微镜进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物相组成及分析

图 1 为 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x=0.27, 0.28, 0.29$) 合金热处理时长 120 h, SPS 烧结前后的 XRD 图谱。由图 1a 可知, SPS 烧结之前物相组成随 Yb 含量的变化没有明显改变,物相组成较为稳定,相组成主要为 CoSb_3 相,与文献报道相符^[15]。在 2θ 为 37.5° 处,衍射峰峰强随 Yb 含量的增加而增强。由图 1b 中 XRD 图谱可知,经 SPS 烧结后块体样品各衍射峰的位置未发生改

变,烧结后 $\text{Yb}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 合金的部分衍射峰强有不同程度的增强(在 $2\theta=37.5^\circ$ 处较为明显), CoSb_3 相体积分数明显增加。表明 SPS 技术制备出了 Yb 掺杂的单相 CoSb_3 试样。

图 2 为前期热处理时长 120 h 后经 SPS 烧结所得 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体样品的微观组织及成分分布。由图 2a 可知,除少量点状分布的白色相外,其主相为灰色。图 2b, 2c, 2d 所示为对应图 2a 的元素 EDS 面扫描,其中 Co、Sb、Yb 整体分布相对均匀。对图 2a 中采集的 6 个微区 EDS 分析结果列于表 1 中。分析可知,主体灰色相为掺杂 CoSb_3 相,少量点状分布白色相为 YbSb 相,由于数量渐少,在图 1b 中 XRD 图谱中没有明显的峰强。

2.2 电-热运输性能分析

图 3 所示为 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x=0.27, 0.28, 0.29$) 样品的塞贝克系数、电阻率及功率因子随温度的变化关系曲线。图 3a 中负的塞贝克系数表明所有试样为 N 型半导体,随着温度升高, $\text{Yb}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Yb}_{0.28}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 塞贝克系数呈现下降趋势,在 773 K 时分别取得最大绝对值 153、163 $\mu\text{V/K}$ 。

不同的是,当温度超过 623 K 时 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 表现出明显的双极扩散效应,且在 623 K 时取得最大塞贝克系数绝对值为 175 $\mu\text{V/K}$ 。图 3b 中材料的电阻率随 Yb 含量的升高呈现出先上升后下降的趋势,由表 2 中晶格常数随 Yb 含量变化可知,当 Yb 含量为 0.28 时已接近其极限填充分数,在极限填充范围内,材料的电导率随填充原子含量的升高而降低;高于填充原子的极限填充

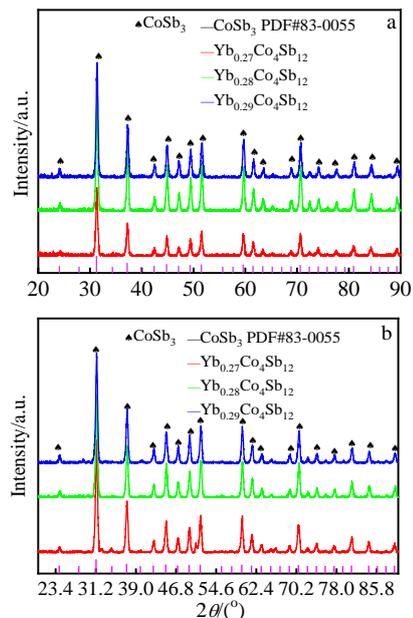


图 1 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x=0.27, 0.28, 0.29$) 合金 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x=0.27, 0.28, 0.29$) alloys before (a) and after sintering (b)

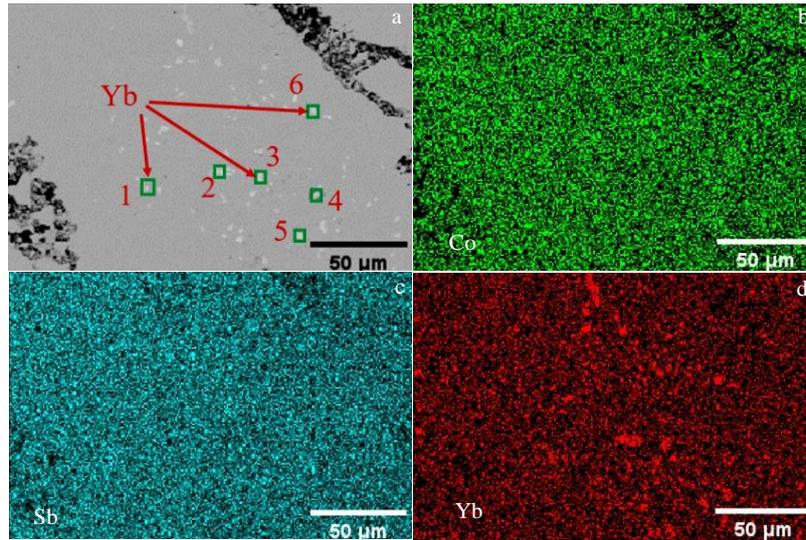


图 2 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体 SEM 照片及 EDS 面扫描

Fig.2 SEM image (a) and EDS element mapping of Co (b), Sb (c), and Yb (d) for $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bulk sample

表 1 图 2a 中 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 块体样品微区 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of the regions in Fig.2a for $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ alloys (at%)

Region	Co	Sb	Yb	Total
1	24.86	71.54	3.61	100
2	2.92	49.73	47.35	100
3	3.00	49.19	47.81	100
4	2.26	50.12	47.62	100
5	3.16	50.11	46.73	100
6	2.99	49.43	47.58	100

分数时, 过量 Yb 的存在所贡献的载流子对电导率起主导作用。由图 3c 知, 不同 Yb 含量合金样品的功率因子均表现出随温度的升高先升后降的趋势。温度低于

490 K 时, 合金样品 $\text{Yb}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 功率因子均低于 $\text{Yb}_{0.28}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的功率因子; 温度高于 490 K 时, $\text{Yb}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 相对较高的塞贝克系数和电导率使得其在 723 K 处取得最大功率因子 $2034 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 。

图 4 为 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}(x=0.27, 0.28, 0.29)$ 块体样品的热传输性能随温度的变化曲线。由图 4a 和 4b 可知, 总热导率和晶格热导率随 Yb 含量的增加先升高后降低。室温时 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 总热导率最低为 $2.5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$; $\text{Yb}_{0.28}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的总热导率最高为 $4.01 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 相比之下增加了 61.04%。由表 2 知, $\text{Yb}_{0.28}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的晶格常数较小, 晶格畸变程度低, 可能对不同频率声子散射能力较弱, 导致热导率偏高。

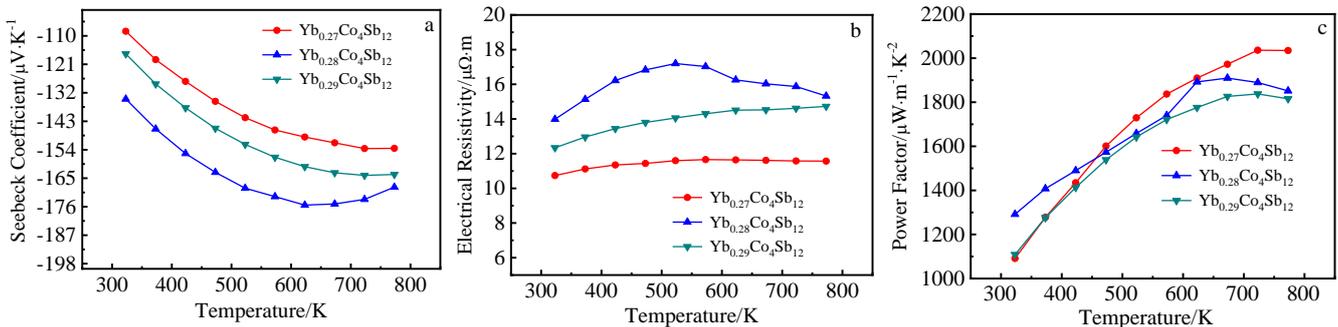


图 3 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}(x=0.27, 0.28, 0.29)$ 块体样品的塞贝克系数, 电阻率及功率因子

Fig.3 Seebeck coefficient (a), electrical resistivity (b) and power factor (c) of $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}(x=0.27, 0.28, 0.29)$ bulk samples

表 2 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}(x=0.27, 0.28, 0.29)$ 的晶格常数

Table 2 Lattice parameter of $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}(x=0.27, 0.28, 0.29)$ (nm)

$\text{Yb}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0.28}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	$\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
0.9034	0.9026	0.9028

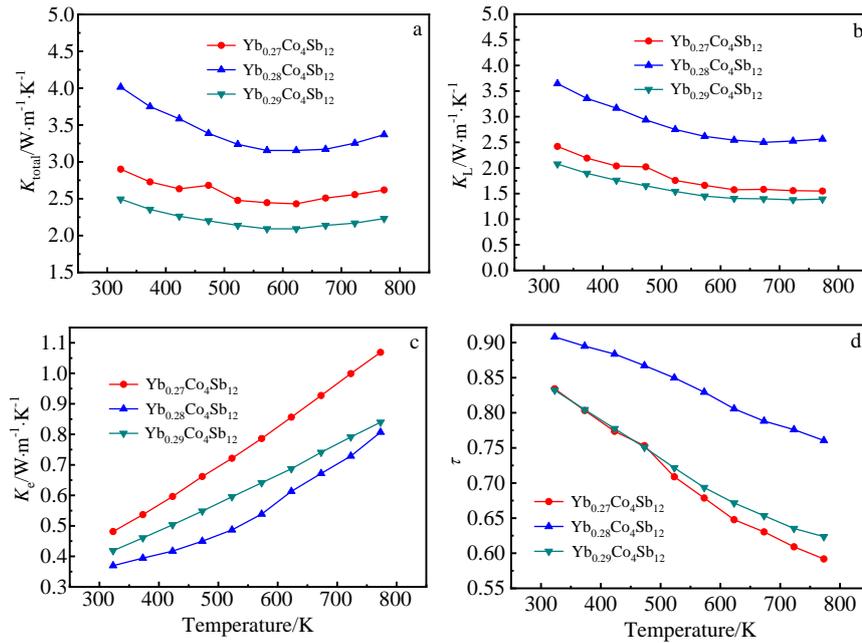


图 4 Yb_xCo₄Sb₁₂(x=0.27, 0.28, 0.29) 块体样品的总热导率、晶格热导率，载流子热导率及晶格热导率与总热导率比值

Fig.4 Total thermal conductivity (K_{total}) (a), lattice thermal conductivity (K_L) (b), carrier thermal conductivity (K_c) (c), and the ratio of $\tau=K_L/K_{total}$ (d) of Yb_xCo₄Sb₁₂(x=0.27, 0.28, 0.29) bulk sample

由图 4c 知，载流子热导率在测试范围内随温度升高而增加；随 Yb 含量的增加先降低后上升，这与图 3b 中电导率随 Yb 含量变化具有一致性。图 4d 中，Yb_{0.28}Co₄Sb₁₂ 晶格热导率占比在室温时最高为 90%，而 Yb_{0.27}Co₄Sb₁₂ 和 Yb_{0.29}Co₄Sb₁₂ 分别为 83.4%、83.2%，所有样品的晶格热导率与总热导率的比值均随温度的升高而降低，这是由于温度的升高导致更多的载流子被激发，电导率的上升致使电子热导率占比增加。然而，晶格热导率的占比在整个测试范围均高于 55%，故降低晶格热导率仍是降低总热导率的有效途径。

图 5 为热电优值 ZT 随温度变化的趋势。由图 5 知，整个测温区间内 ZT 值随温度的升高而增加，随 Yb 含量的增加先降低而后上升，Yb_{0.27}Co₄Sb₁₂ 和 Yb_{0.29}Co₄Sb₁₂ 的 ZT 值随温度的上升呈现上升趋势；在温度高于 700 K 时，Yb_{0.28}Co₄Sb₁₂ 的 ZT 值趋于平缓，无明显上升。由于相对较高的功率因子 $1815 \mu W \cdot m^{-1} K^{-1}$ 以及较低的热导率 $2.23 W m^{-1} K^{-1}$ ，Yb_{0.29}Co₄Sb₁₂ 在 773 K 时获得相对较高的 ZT 值为 0.62。

2.3 热电材料涂层防护设计

CoSb₃ 热电材料的最佳使用区间为中温区 (25~500 °C)，较高的服役温度下 Sb 容易升华，且长期服役过程易被 O₂ 等气体侵蚀，涂层添加是保护其稳定发挥作用的有效途径。以 Al 和 Ni 为靶材对所制备出的

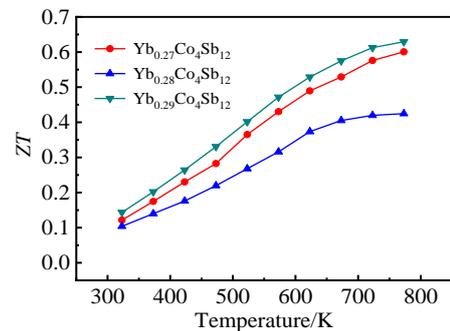


图 5 Yb_xCo₄Sb₁₂(x=0.27, 0.28, 0.29)块体样品的热电优值
Fig.5 Thermoelectric figure of merit (ZT) of Yb_xCo₄Sb₁₂(x=0.27, 0.28, 0.29) bulk samples

性能较好的 N 型 Yb_{0.29}Co₄Sb₁₂ 热电材料进行了防护涂层溅射。由于磁控溅射的膜层与基底间存在压应力，膜层厚度与氩气压力的增幅并不呈现线性相关，过高的氩气压力或溅射时长将导致不同程度的膜层脱落。因此选择合适的工艺参数很有必要，表 3 所示为本研究中涂层制备的具体工艺参数。

图 6 和图 7 分别为 N 型 Yb_{0.29}Co₄Sb₁₂ 材料在氩气压力为 0.6 Pa 下涂层的光镜显微形貌和 SEM 照片及 EDS 分析。由图 6 知，涂层与基底未出现分离现象，结合良好。表明磁控溅射工艺下实现了涂层与基底的良好结合。从对应图 7 的 SEM 照片和 EDS 元素面扫

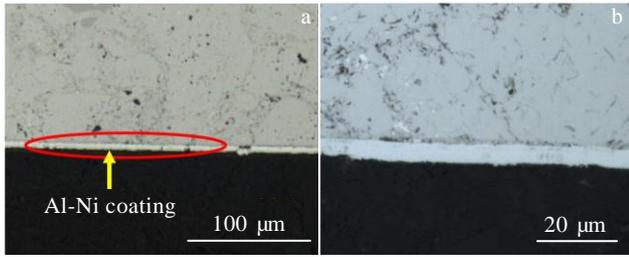


图 6 涂层与基底结合界面形貌和局部放大 OM 照片

Fig.6 OM image (a) and local magnification (b) of the interface between the coating and the substrate

描可知, Al、Ni 元素在基底上整体分布均匀。图 8 为涂层及沿涂层 GH 的 EDS 线扫描结果, 虽然在涂层溅射过程对基底进行了升温处理, 但 Al、Ni 元素含量在沿线 GH 扫描的方向仍然是突变分布, 界面处不存在元素的逐步变化, 表明在磁控溅射过程中涂层元素并未与基底发生严重扩散或反应。

Al-Ni 涂层的添加在防护 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电材料结构稳定性的同时可能给热电性能造成损害。故对于添加涂层前后样品的热电性能进行对比分析很有必要。图 9

所示为 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 热电材料溅射防护涂层后的热电性能随温度的变化曲线。由图 9a 可知, 溅射涂层后塞贝克系数未发生改变, 与未溅射涂层时塞贝克系数随温度变化趋势一致; 由图 9b 知, 电阻率由 300 K 时 $12 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 上升到 773 K 时的 $13.51 \mu\Omega \cdot \text{m}$, 对比涂层溅射前后的电导率可知, 电导率在涂层溅射后略有改善; 图 9c 所示热导率由 300 K 时的 2.5 上升至 $2.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 在整个测温范围内同样随温度的升高呈现先降低后升高的趋势; 最大 ZT 值由 773 K 的 0.62 上升到 0.64。综合看来, 电导率和热导率的提升可能由于载流子在涂层与方钴矿半导体的接触界面得到补偿, 故 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 样品的热电性能并未因防护涂层的溅射而衰退, 基本保持溅射涂层前的稳定状态。

2.4 热电材料与电极片接头的焊接

热电材料与电极材料之间的有效连接在热电器件组装过程中尤为重要, 而异质材料间往往存在界面润湿, 应力错配等问题。CoSb₃ 基材料的热膨胀系数为 $9 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 电极片与热电材料的热膨胀错配度应在 10%~20% 之间, 由于 Mo₅₀Cu₅₀ 的热膨胀系数为 $10 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [20, 21], 故选择 Mo₅₀Cu₅₀ 合金

表 3 磁控溅射工艺制备防护涂层的工艺参数

Table 3 Process parameters for preparing protective layer by magnetron sputtering

Element	Time/min	Temperature/°C	Sputtering power	Vacuum/Pa	Ar pressure/Pa	Thickness/μm
Al	20	200	Al-100W/DC sputtering	10^{-5}	0.2	0.3
Ni	30		Ni-100W/Bias sputtering		0.4	0.6
					0.8	1

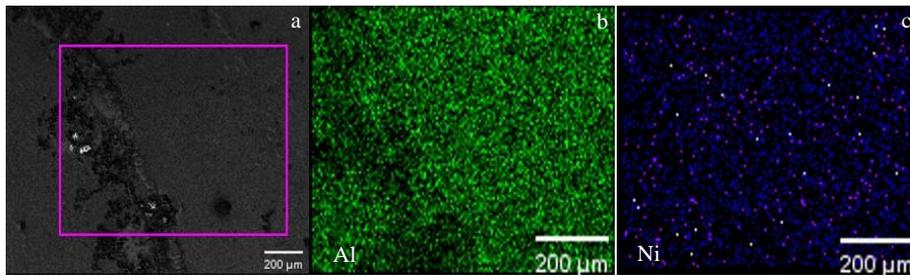


图 7 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Al/Ni 涂层 SEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.7 SEM image (a) and EDS element mapping of Al (b) and Ni (c) for Al/Ni coating on $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

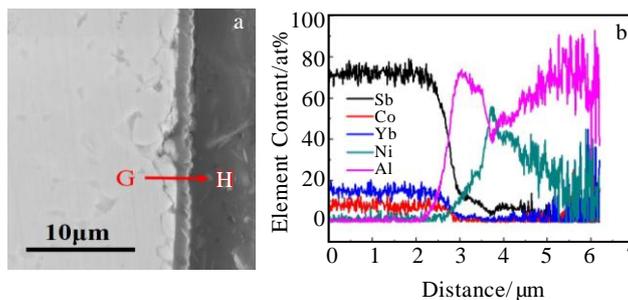


图 8 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Al/Ni 涂层及其能谱分析

Fig.8 SEM image (a) and EDS linear scanning along GH (b) of Al/Ni coating on $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$

作为高温端电极片。选取 Ag-Cu 合金作为焊接钎料，在不损伤 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 母材的前提下，使 Ag-Cu 合金钎料处于熔融状态，通过毛细作用实现 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 母材和 $\text{Mo}_{50}\text{Cu}_{50}$ 电极片异质界面间的连接。由于 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 母材表面 Al-Ni 防护涂层中 Al 的熔点较

低，过高的焊接温度将使涂层损伤，致使防护失效，因此选择熔点适当的 $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ 合金（熔点为 $590\sim 610\text{ }^\circ\text{C}$ ）为焊接钎料。

图 10 为焊接完成后接头处的 SEM 微观组织以及对应的元素分布。如图 10a 所示，电极片 $\text{Mo}_{50}\text{Cu}_{50}$ 、钎料

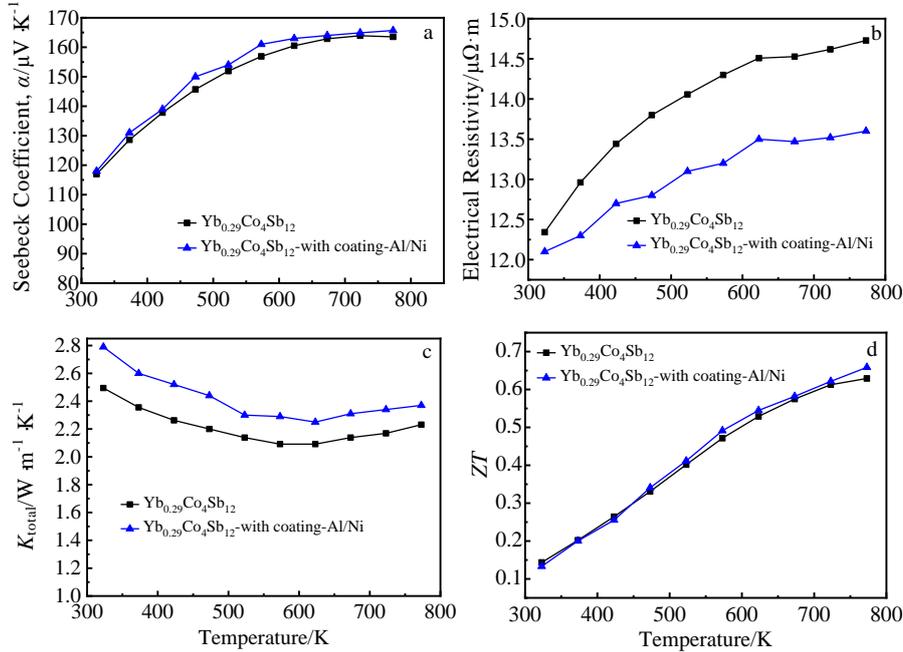


图 9 Al-Ni 涂层溅射前后 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的热电性能曲线

Fig.9 Thermoelectric properties of $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ before and after sputtering Al-Ni coating: (a) Seebeck coefficient α , (b) electrical resistivity, (c) total thermal conductivity K_{total} , and (d) ZT value

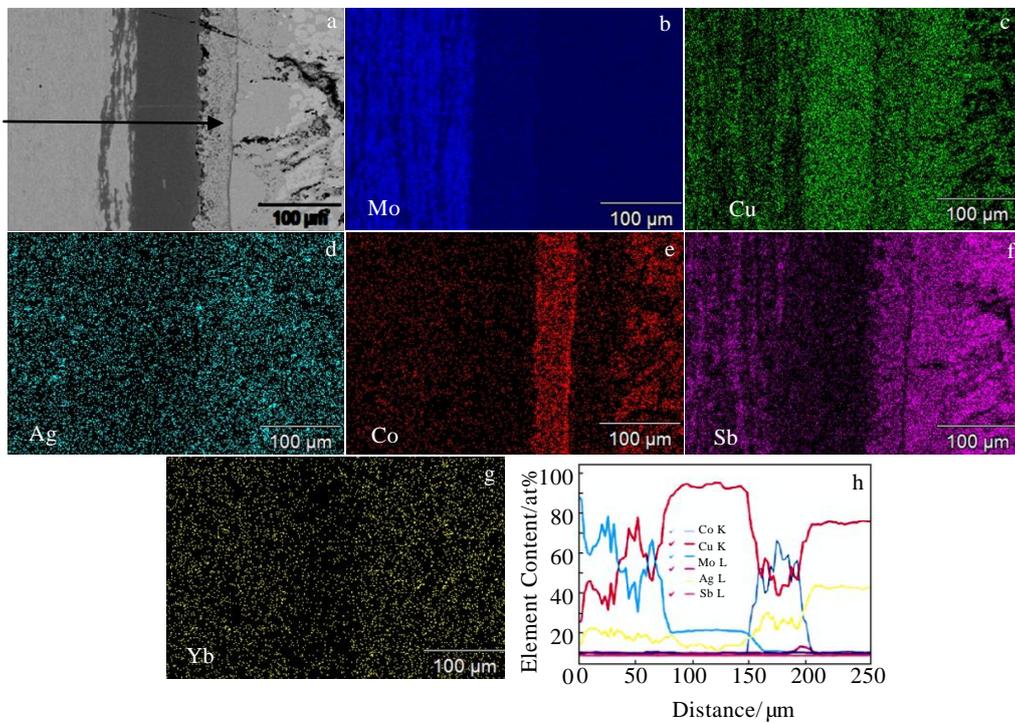


图 10 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 焊接完成后的界面形貌及元素分布

Fig.10 Initial interface morphology (a) and element distribution of Mo (b), Cu (c), Ag (d), Co (e), Sb (f) and Yb (g); EDS linear scanning along arrows in Fig.10a (h) for $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ after welding

$\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ 、热电材料 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 之间的界面结合良好, 焊接层宽度约为 $80\ \mu\text{m}$, 在钎料与热电材料界面间出现部分微孔。由图 10 中元素的面分布可知, 沿图 10a 中箭头方向, Cu 元素在电极片及热电材料区域大量分布, 表明钎料 $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ 形成了良好的扩散结合区; 其中钎焊层的 Ag 也产生了扩散, 均匀分布在焊层两侧的区域中, 没有明显的富集现象; 值得注意的是基体材料 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 中的 Co 元素却在和钎料结合的界面处析出并产生富集, 形成约 $40\ \mu\text{m}$ 宽的富集区域, 可以看出该处 Co 元素的富集主要来自其右侧约 $50\ \mu\text{m}$ 宽的基体层中。从图 10 h 中可以发现, 主要元素 Cu、Mo、Co、Sb 等在界面处均为突变分布, 表明在钎焊过程中 Cu、Mo、Co、Sb 等元素的存在较为稳定, 这对于该材料的实际应用将十分有利。尤其是, 选择 $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ 作为钎料避免了单独使用 $\text{Ag}^{[22]}$ 钎料导致实际应用中成本过高的问题, 另一方面也避免 $\text{Ag-Cu-Zn}^{[23]}$ 等三元及以上体系的钎料在分析界面元素扩散行为时过于复杂, 不利于实际分析及应用。

3 结 论

1) 采用熔融-退火-SPS 工艺成功合成了 Yb 掺杂的单相 CoSb_3 热电材料。当 Yb 含量从 0.27 上升至 0.29, 材料的功率因子随温度的升高呈现先上升后下降趋势, 热导率则先下降后上升。由于相对较高的功率因子 $1815\ \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ 以及较低的热导率 $2.23\ \text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 在 $773\ \text{K}$ 时获得相对较高的 ZT 值 0.62。

2) 以磁控溅射法对 N 型热电元件 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 进行 Al-Ni 防护涂层溅射, SEM、EDS 表明涂层与基底结合良好, 溅射过程中未出现涂层元素与基体间严重扩散行为, 且经涂层防护后的 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 材料热电性能稳定性良好。

3) 使用合金钎料 $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ 对热电材料 $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 与电极片 $\text{Mo}_{50}\text{Cu}_{50}$ 形成的接头进行焊接研究, 发现界面处结合良好, 界面处 Cu、Sb、Co、Mo 等元素未发生严重扩散, 稳定性较高。热电元件防护涂层以及接头焊接行为的研究对热电材料集成热电器件的过程具有较大意义。

参考文献 References

[1] Siddique Abu Raihan Mohammad, Rabari Ronil, Mahmud Shohel *et al.* *Energy*[J], 2016, 115: 1081
 [2] Kuroki Takashi, Kabeya Kazuhisa, Makino Kazuya *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2014, 43: 2405
 [3] Champier D. *Energy Conversion and Management*[J], 2017, 140: 167

[4] El-Genk M S, Saber H H. *Energy Conversion and Management*[J], 2005, 46: 1083
 [5] He Wei, Zhang Gan, Zhang Xingxing *et al.* *Applied Energy*[J], 2015, 143: 1
 [6] Zhang Lisha, Yang Bao, Lin Shupin *et al.* *Nano Energy*[J], 2020, 76: 8
 [7] Li Xin(李 鑫), Xie Hui(谢 辉), Zhang Yalong(张亚龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2436
 [8] Zhang Aixia(张爱霞), Wang Ling(王 玲), He Xiangrong(贺香荣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 395
 [9] Yang Bin, Li Shuangming, Li Xin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 837: 9
 [10] Wang Chao(王 超), Zhang Rui(张 蕊), Jiang Jing(姜 晶) *et al.* *Journal of UEST of China*(电子科技大学学报)[J], 2020, 49: 934
 [11] Li Wenjie, Wang Jue, Xie Yuantao *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2019, 31: 862
 [12] Nolas G S, Kaeser M, Littleton R T *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2000, 77: 1855
 [13] Shi Xun, Bai Shengqiang, Xi Lili *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2011, 26: 1745
 [14] Chen Yuqi, Kawamura Yukihiro, Hayashi Junichi *et al.* *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2015, 54: 055 501
 [15] Tang Yinglu, Chen Sinn-Wen, Snyder G. J. *Journal of Materiomics*[J], 2015, 1: 75
 [16] Li Han, Tang Xinfeng, Zhang Qingjie *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93: 3
 [17] Ballikaya Sedat, Wang Guoyu, Sun Kai *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2010, 40: 570
 [18] Shi X, Zhang W, Chen L D *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2005, 95: 185 503
 [19] Bao Xin, Gu Ming, Zhang Qihao *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2019, 48: 5523
 [20] Zhang Qihao(张骐昊), Bai Shengqiang(柏胜强), Cheng Lidong(陈立东). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2019, 34: 279
 [21] Zhao Degang(赵德刚), Li Xiaoya(李小亚), Jiang Wan(江 莞) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2009, 24: 545
 [22] Bao Xin(包 鑫), Bai Shengqiang(柏胜强), Wu Zihua(吴子华) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2019, 33: 784
 [23] Wojciechowski K T, Zybala R, Mania R. *Microelectronics Reliability*[J], 2011, 51: 1198

Preparation and Properties of N-Type $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Thermoelectric Materials and Coatings

Li Dou, Xu Changjiang, Li Xuguang, Li Shuangming, Zhong Hong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Bulk $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x=0.27, 0.28, 0.29$) alloy samples were prepared by melt-annealing-discharge plasma sintering. XRD, SEM and EDS analysis show that Yb doped single phase CoSb_3 thermoelectric material has been successfully synthesized. When the Yb content increases from 0.27 to 0.29, the power factor of the material increases first and then decreases with the increase of temperature, while the thermal conductivity decreases first and then increases. Due to the relatively high power factor of $1815 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ and the relatively low thermal conductivity of $2.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, a higher ZT value of 0.62 of the alloy $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ is obtained at 773 K. The Al-Ni protective coating of $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ was sputtered by magnetron sputtering method. SEM and EDS results show that the coating is bonded well with the substrate, and the thermoelectric properties of $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ element protected by coating have good stability. The welding behavior of the joint between thermoelectric $\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ and electrode $\text{Mo}_{50}\text{Cu}_{50}$ was studied with $\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60}$ filler metal. It is found that the interface is well bonded and the elements such as Co, Sb, Yb and Mo do not spread seriously at the interface.

Key words: CoSb_3 ; thermoelectric material; Al-Ni coating; thermoelectric properties

Corresponding author: Li Shuangming, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88493264, E-mail: lsm@nwpu.edu.cn