

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1089- 05

# 两元 P-型梯度结构热电材料 $\text{FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 的制备与性能<sup>①</sup>

崔教林, 赵新兵, 朱铁军, 胡淑红  
(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

**[摘要]** 采用热浸焊法用纯 Sn 作为过渡层制备了 P-型  $\text{FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  梯度结构热电材料并对其热电性能进行了测试。发现当热端温度在 510 °C 以下时, 梯度结构热电材料的平均 Seebeck 系数保持恒定, 达 220  $\mu\text{V}/\text{K}$  至 250  $\mu\text{V}/\text{K}$  左右, 显著高于单一均质材料( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\beta\text{-FeSi}_2$ ) 在相同温度范围内的平均 Seebeck 系数。梯度结构热电材料的输出功率较单种材料高 1.5 至 2 倍以上, 且当材料经 190 °C, 100 h 与 200 h 的真空退火后, 输出功率几乎不变。金相观察表明, 在 Sn 层与两半导体界面处, 没有明显的 Sn 扩散迹象, 说明在所试验的条件下, 用 Sn 作为过渡层热稳定性较好。

**[关键词]** 热电性能; 梯度结构材料; 输出功率; Sn 过渡层

**[中图分类号]** TN 304

**[文献标识码]** A

长期以来, 有关热电材料的研究几乎都集中在均质、单种材料上, 如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[1]</sup>、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ <sup>[2, 3]</sup> 等。如果从理论上对材料进行梯度式结构(Functionally Graded Material, 简称 FGM) 设计, 使其中各部分均质材料工作在各自的最佳温度, 可有效地提高其热电转换效率<sup>[4~7]</sup>。但采用 FGM 设计的同时, 也产生了新的问题。例如, 将两种截然不同的材料结合在一起以后, 由于化学成分的差异, 在焊合层处会产生元素间的相互扩散<sup>[8~10]</sup>, 使热电材料产生污染, 有可能恶化热电材料的半导体特性。由于各部分材料的物理性能常难以完全相互匹配(如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的热胀系数为  $\beta\text{-FeSi}_2$  的 2 倍), 在结合层处的热应力易导致界面层破坏。另外, 不同热电材料由于性质不同, 常难以选择合适的焊接方法将两种材料焊合在一起。Schilz J 等人<sup>[4]</sup> 采用等离子烧结法(Plasma Activated Sintering, 简称 PAS) 制成以 Ni 及  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$  为过渡层的  $\text{Ni}/\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Ni}/\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{FeSi}_2/\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{Ni}$  梯度结构热电材料, 克服了单纯由 Ni 直接联结  $\text{FeSi}_2$  所存在的易脱裂的缺点, 但制作工艺极为繁杂, 且界面处的反应依然存在。从应用角度看,  $\text{FeSi}_2$  是较为典型的中温发电材料, 价廉、无毒, 对环境污染少, 可避免  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}$  组合材料中由于使用 Pb 元素所带来的环境污染。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  是目前世界上所发现的最适合于室温或低温工作的热电材料。但目前对这一结构热电材料的焊

接方面尚无成熟有效的技术。因此作者拟对  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  两元 FGM 的制作工艺尤其是界面反应特性进行研究, 并在此基础上考察其热电性能。

## 1 实验方法

2 种半导体  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (以下简称  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) 和  $\text{Fe}_{30.74}\text{Mn}_{2.5}\text{Si}_{66.66}\text{Cu}_{0.1}$  (以下简称  $\text{FeSi}_2$ ) 成分按化学计量比配比, 元素纯度:  $\text{Fe} \geq 98\%$ ,  $\text{Si} \geq 99.99\%$ ,  $\text{Mn}$  和  $\text{Cu} \geq 99\%$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Te}$  为 99.999%。采用真空悬浮炉熔炼  $\text{FeSi}_2$ 。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  在真空石英管内熔炼, 熔炼温度为 750 °C。球磨时间各为 4 h 以制备粉末。 $\text{FeSi}_2$  粉末经冷压(860 MPa)后, 在 1150 °C 烧结 8 h, 再在 800 °C 退火 168 h 获得  $\beta$  相结构<sup>[11]</sup>, 样品最终尺寸为  $d9\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  左右。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料经同样压力冷压后在 380 °C 烧结 5 h, 样品直径 9 mm, 厚度为 0.5 mm~ 1.5 mm。采用杭州友邦公司提供的 YW-201 水溶性助焊剂, 利用热浸焊法将 2 种材料用纯锡(纯度 > 99%) 焊合在一起, 以纯锡作为界面过渡层制成梯度结构。热浸焊时, 熔锡温度控制在 250 °C 左右, 并采用厚度为 0.1 mm 的纯铝薄圆环作为熔锡外型, 以确保中间锡层的厚度均匀一致。图 1 为  $\text{FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  梯度结构热电材料试样几何尺寸示意图。

材料 Seebeck 系数的测试方法参照文献[11]。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59971044)

[收稿日期] 2000- 12- 15; [修订日期] 2001- 02- 12

[作者简介] 崔教林(1964- ), 男, 副教授, 博士研究生。

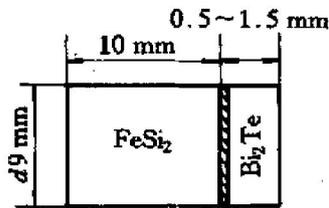


图1 FGM 试样几何尺寸示意图

Fig. 1 Schematic diagram of FGM specimen

输出功率  $P_{out}$  的测试装置见示意图 2。测试输出功率时，冷端温度由循环水控制，热端采用电阻加热器加热。调节加热器与铜导热块之距离，可控制加热速度及热端最高温度，本实验采用的平均加热速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。这样，当热端调节到约  $510\text{ }^\circ\text{C}$  时，试样冷热端温差为  $485\text{ }^\circ\text{C}$ ，界面层温度约为  $190\text{ }^\circ\text{C}$ 。同时测定温度及开路电压。为研究  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  FGM 界面层的反应特性，对试样进行了真空退火，退火温度设定在  $190\text{ }^\circ\text{C}$  (相当于测量输出功率的界面温度)，退火时间分别为  $100\text{ h}$  和  $200\text{ h}$ 。

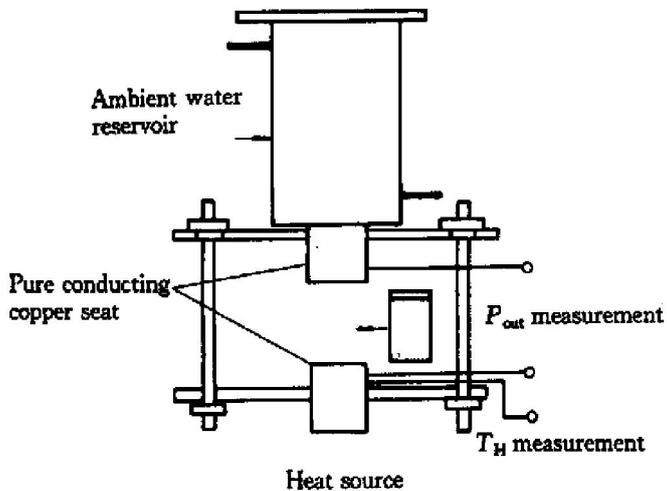


图2 输出功率测试装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of power output measurement

## 2 结果与讨论

图 3 所示是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的厚度与最大热电输出功率的依赖关系。由图可见，当  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的厚度为  $(1 \pm 0.1)\text{ mm}$  左右时，输出功率较大。为此，以下梯度结构样品中， $\text{FeSi}_2$  与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的比例均按  $10:1$  左右的尺寸设计。用该尺寸设计的样品进行界面层及冷热端温度测试，所得关系曲线见图 4。由图 4 看出，当热端温度从室温增至  $534\text{ }^\circ\text{C}$  时，界面温度相应从室温上升至  $195\text{ }^\circ\text{C}$ ，而冷端温度则几乎保持在室温附近。

图 5 所示是不加负载时输出电压与冷热端温差的关系。虽然在相同的温差下对于不同  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  厚度的样品所测得的输出电压值有些差异，但是都与温差成线性关系，由其斜率可计算 FGM 在测量温度范围内的表观 Seebeck 系数 ( $\alpha = \Delta V / \Delta T$ ) 约为  $220\sim 250\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$ 。该值明显高于组成该梯度结构单

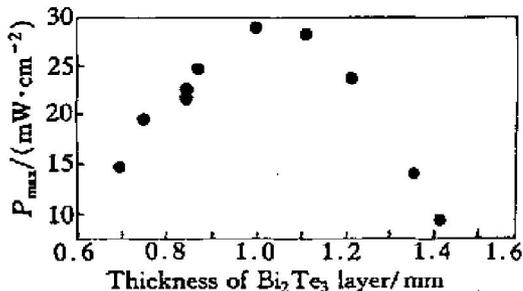


图3 最大输出功率与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  厚度的关系

Fig. 3 Relationship between maximum  $P_{out}$  and thickness of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

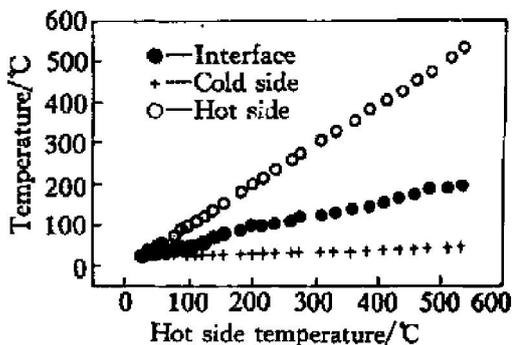


图4 当  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的厚度为  $1\text{ mm}$  时冷热端及界面层温度分布图

Fig. 4 Temperature distribution of cold, hot side and interface when thickness of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layer keeps  $1\text{ mm}$

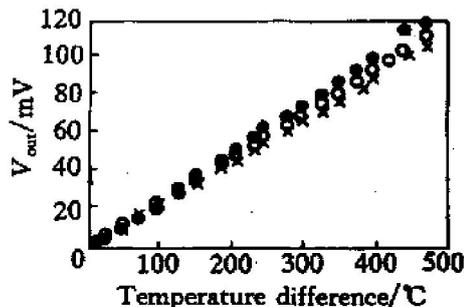


图5 梯度结构材料开路电压 ( $V_{out}$ ) 与冷热端温差的关系

Fig. 5 Relationship between  $V_{out}$  of TGM and hot, cold side temperature difference

- The thickness of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layer is  $1.1\text{ mm}$ ;
- The thickness of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layer is  $1.08\text{ mm}$ ;
- ×—The thickness of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layer is  $0.91\text{ mm}$

段材料的  $\alpha$  值(参见图 6 的实测均质材料热电系数)。在温度较低时,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料有较高的 Seebeck 系数, 而在较高的温度下,  $\beta\text{-FeSi}_2$  则有较大值。由于在本实验中, 冷端温度几乎保持不变, 因此输出电压与温差的关系曲线可近似为与热端温度的关系, 即梯度结构材料的  $\alpha$  在整个测试温区内几乎为一恒值。这说明这种梯度结构材料既充分发挥了低温端  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料的较优性能, 又发挥了高温端  $\beta\text{-FeSi}_2$  材料的优势, 因此使梯度结构热电材料在较大的温度范围内都可发挥其最佳性能。

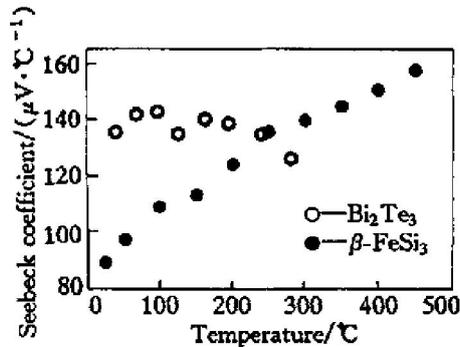


图 6 单段均质材料 Seebeck 系数与温度的关系

Fig. 6 Relationship between Seebeck coefficient of monolithic materials and temperature

图 7 所示是在外加相同的温差下(485 °C), 均质  $\beta\text{-FeSi}_2$  试样与 3 个梯度结构试样( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的厚度各不相同)的输出功率值比较。由图可发现梯度结构材料的输出功率值明显高于均质  $\beta\text{-FeSi}_2$  的, 其最大输出功率(25~34  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )为  $\beta\text{-FeSi}_2$ (15.5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )的 1.5 至 2 倍。

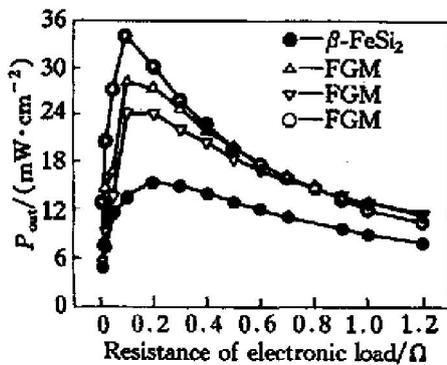


图 7 相同温差下  $\beta\text{-FeSi}_2$  和 FGM 材料输出功率值

Fig. 7 Power output of  $\beta\text{-FeSi}_2$  and FGM at same temperature difference

- △—The thickness of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layer is 0.92 mm;
- The thickness of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layer is 1.03 mm;
- ▽—The thickness of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layer is 0.83 mm

由于梯度结构材料材质不均匀, 物理和化学性能不一致, 元素的相互扩散一直是人们关注的问题。Schilz J 等<sup>[4]</sup>在研究  $\text{FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  梯度结构时用 Ni 作为扩散阻挡层并未收到良好的效果。Koshigoe M 等<sup>[12]</sup>在研究  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}$  结构时用  $\text{Ag}_{30}\text{Te}_{70}$  合金作为过渡层及 Riffel M 等人<sup>[8]</sup>在研究  $\text{FeSi}_2$  及高锰硅材料的电接触问题时用  $\text{TiSi}_2$  作为过渡层、Ag 作为钎焊料也未发现有扩散现象。在本实验中, 采用自己设计的输出功率测试装置(见图 2), 测量了 190 °C 温度下经不同的退火时间(100 h 和 200 h)退火后的输出功率变化值(见图 8, 9)。结果发现, 100 和 200 h 退火后, 最大输出功率只下降 5%, 基本上在测量误差范围内, 可以认为经长时间退火后输出功率几乎不变。金相观察退火前后界面层形貌, 也未发现有 Sn 向两侧半导体扩散的现象(见图 10)。由此可以说明, 在现有的实验条件下, 用 Sn 作为界面层, 不仅可以大大提高梯度结构材料的热电性能, 而且热稳定性也较好; 制作工艺也比 Schilz J 及 Riffel M 等人的方法简单<sup>[4, 8]</sup>。但这种结构的缺点是 Sn 的熔点较低, 用于制作发电器件时, 若热源温度波动较大, Sn 层容易熔化, 从而受到限制。

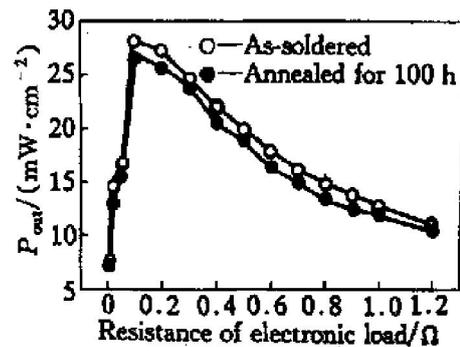


图 8 退火 100 h 后同一样品输出功率的变化

Fig. 8 Comparison of power output of specimens at 100 h annealed and as-soldered

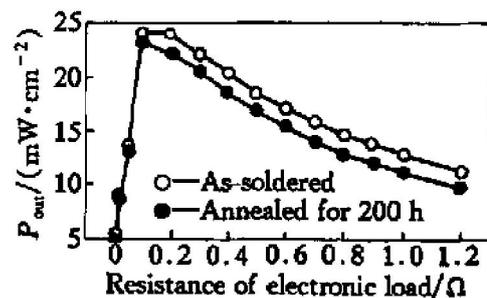


图 9 退火 200 h 后同一样品输出功率的变化

Fig. 9 Comparison of power output of specimens at 200 h annealed and as-soldered

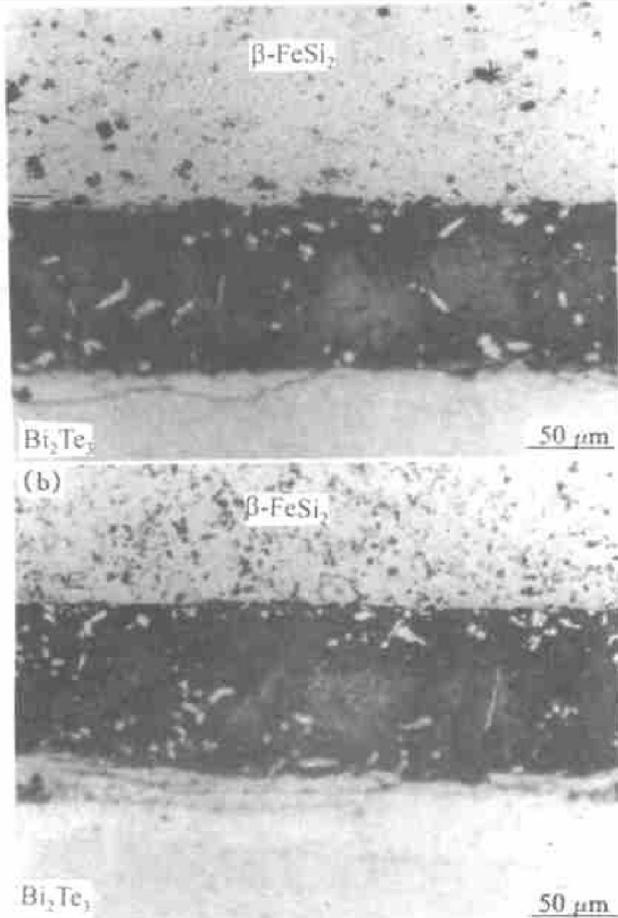


图 10 未退火时界面层的金相观察结果(a)和 200 h 退火后界面层的金相观察结果(b)

Fig. 10 Microstructures across interface for material as-soldered (a) and for material annealed for 200 h (b)

### 3 结论

采用热浸焊法用纯 Sn 作为界面过渡层制成 P-型  $\text{FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  梯度结构热电材料, 结果表明, 该材料的平均 Seebeck 系数在整个温区内几乎恒定 (约 220~ 250  $\mu\text{V}/\text{K}$ ), 并远高于单种材料  $\beta\text{-FeSi}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的值; 热电输出功率值约为均质  $\beta\text{-FeSi}_2$  材料的 1.5 至 2 倍, 说明这种梯度结构材料较好地发挥了两均质段材料各自在较佳温区的特长, 弥补了均质单一材料的不足; 经 190  $^\circ\text{C}$  不同时间退火后, 梯度材料的输出功率几乎不变, 在界面层处也未有明显的 Sn 扩散现象, 说明用纯 Sn 作为界面层所制得的材料热稳定性较好。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Pierrat P, Dauscher A, et al. Preparation of the  $\text{Bi}_8\text{Sb}_{32}\text{Te}_{60}$  solid solution by mechanical alloying [ J ]. *Materials Science*, 1997, 32: 3653– 3657.
- [ 2 ] Rowe D W, Savvides N. The reversal of precipitation in heavily doped silicon germanium alloys [ J ]. *Phys D Appl Phys*, 1979, 12: 1613– 1619.
- [ 3 ] Rowe D M, Shukle V S, Savvides N. Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon germanium alloys [ J ]. *Nature*, 1981, 290(30): 765– 766.
- [ 4 ] Schilz J, Helmers L. Bismuth-telluride/iron disilicide segmented thermoelectric elements: patterning, preparation and properties [ A ]. *IEEE, 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics [ C ]*. 1997. 375– 378.
- [ 5 ] Fleurial J P, Borschevsky Alex, Thierry Caillat, et al. New materials and devices for thermoelectric applications [ A ]. *IEEE, 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics [ C ]*. 1997. 1080– 1085.
- [ 6 ] Kang Y S, Niino M, Nishida I A, et al. Development and evaluation of 3-stage segmented thermoelectric elements [ A ]. *IEEE, 17<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics [ C ]*. 1998. 429– 432.
- [ 7 ] Hashimoto M, Ohashi O, Shiota I, et al. Thermoelectric properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  FGM by liquid phase diffusion bonding [ J ]. *Materials Science Forum*, 1999, 308– 311: 699– 703.
- [ 8 ] Riffel M, Groß E, Stöhrer U. Electrical contacts for  $\text{FeSi}_2$  and high manganese silicide thermoelectric elements [ J ]. *J of Materials Science: Materials in Electronics*, 1995, 6: 182– 185.
- [ 9 ] Kim P G, Jang J W, Tu K N. Kinetic analysis of interfacial diffusion accompanied by intermetallic compound formation [ J ]. *J of Applied Physics*, 1999, 8(5): 1266– 1272.
- [ 10 ] Erwin G, Michael R, Ulrich S. Thermoelectric generators made of  $\text{FeSi}_2$  and HMS: fabrication and measurement [ J ]. *J of Materials Research*, 1995, 10(1): 34– 40.
- [ 11 ] ZHAO Xir-bing, ZHU Tie-jun, HU Shu-hong, et al. Transport properties of rapid solidified  $\text{FeSiMnCu}$  thermoelectric alloys [ J ]. *J of alloys and compounds*, 2000, 306: 303– 306.
- [ 12 ] Koshigoe M, Kudo Y, Hashimoto M, et al. Thermoelectric properties of segmented  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}$  [ A ]. *IEEE, 17<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics [ C ]*. 1998. 479– 482.

## Preparation and performance of P-type $\text{FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ segmented thermoelectric material

CUI Jiao-lin, ZHAO Xir-bing, ZHU Tie-jun, HU Shu-hong

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University,  
Hangzhou 310027, P. R. China)

**[ Abstract ]** The segmented thermoelectric material of P-type  $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  was prepared by means of dip coating procedure and using pure tin as the bridge material. It was found that the apparent Seebeck coefficients of the segmented materials are invariable with the applied temperature difference, and reaches an approximation of 220 to 250  $\mu\text{V}/\text{K}$ , which is obviously higher than those of the monolithic ones ( $\beta\text{-FeSi}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) in the same temperature range. The measurements show that the power outputs of the segmented materials are about 1.5 to 2 times higher than that of the monolithic ones, and remain stationary even when the materials have been annealed at 190 °C 200 h. The microstructure of interfaces shows no visible diffusion of tin in the semiconductor matrixes.

**[ Key words ]** thermoelectric materials; functionally graded materials (FGM); power output; tin bridge material

(编辑 朱忠国)