

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.11.009

提高碲化铋基热电材料界面结合强度研究

莫敏华^{1*}, 阮炜², 章正伟¹, 黄敏¹, 俞来明¹,裘群禄¹, 林长红¹, 吴永庆²

(1. 浙江交通职业技术学院 航空学院, 浙江 杭州 310000; 2. 杭州大和热磁电子有限公司, 浙江 杭州 310000)

摘要: 针对热电器件界面结合强度不足问题, 研究了热电材料切割方式、表面打磨砂纸粒度、喷镍预处理温度、腐蚀液组成等因素对界面结合强度的影响规律。结果表明采用线切割方式制备的样品比内圆切割制备的样品界面结合强度高30%, 砂纸打磨宜采用240#或400#, 喷镍预处理温度控制在95℃左右, 采用三元混酸体系腐蚀液腐蚀后镀镍镀锡等方法可以提高界面结合强度。其中N型材料采用含150 g/L硫酸, 100 g/L硝酸和100 mL/L氢氟酸腐蚀2 min后镀镍镀锡样品的界面结合强度与不腐蚀直接镀镍镀锡样品相比提高了34.2%。采用SEM分析了界面断裂位置, 结果表明界面结合强度不足部位是半导体表层损伤层。

关键词: 热电材料; 界面结合强度; 切割方式; 砂纸粒度; 喷镍预处理温度; 腐蚀

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A

Study on improving interfacial bonding strength of bismuth telluride based thermoelectric materials

Mo Minhua^{1*}, Ruan wei², Zhang Zhengwei¹, Huang Min¹, Yu Laiming¹, Qiu Qunlu¹,
Lin Changhong¹, Wu Yongqing²

(1. Civil Aviation Department, Zhejiang Institute of Communication, Hangzhou 310000, China;

2. Hangzhou Ferrotec Corporation, Hangzhou 310000, China)

Abstract: In response to the problem of insufficient interface bonding strength in thermoelectric devices, the influence of factors such as cutting method of thermoelectric materials, surface sanding paper particle size, nickel spray pretreatment temperature, and etching solution composition on interface bonding strength was studied. The results show that the interfacial bonding strength of the samples prepared by wire cutting is 30% higher than that prepared by internal cutting. It is recommended to use 240# or 400# sandpaper for polishing, and control the pretreatment temperature of nickel spraying at about 95 °C. The interfacial bonding strength can be improved by using nickel plating and tin plating after corrosion with ternary mixed acid system etching solution. The interfacial bonding strength of N-type material electroplated nickel and tin samples after etch with 150 g/L sulfuric acid, 100 g/L nitric acid and 100 mL/L hydrofluoric acid for 2 min was increased by 34.2% compared with that of direct nickel and tin

收稿日期: 2025-01-07 修回日期: 2025-01-22

通信作者: 莫敏华(1988—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向为金属材料表面工程技术, email: mominh@163.com

基金项目: 浙江交通职业技术学院高层次人才科研启动项目(822321KY01109)

引用信息: 莫敏华, 阮炜, 章正伟, 等. 提高碲化铋基热电材料界面结合强度研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(11): 67-73.
Mo Minhua, Ruan wei, Zhang Zhengwei, et al. Study on improving interfacial bonding strength of bismuth telluride based thermoelectric materials[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(11): 67-73.

plating samples without etching. The fracture location of the interface was analyzed by SEM, and the results showed that the area with insufficient interfacial bonding force was the damaged layer on the surface of the semiconductor.

Keywords: thermoelectric materials; interfacial bonding strength; cutting method; sanding paper particle size; pretreatment temperature of nickel spraying; corrosion

热电材料能够实现热能与电能之间直接相互转换,在温差发电和固态制冷领域具有广阔的应用前景^[1-3]。在众多的热电材料中,碲化铋基热电材料是目前室温附近性能最优的热电材料,也是目前唯一实现规模化应用的热电材料^[4-5]。碲化铋基热电材料掺杂锑元素作为P型材料,掺杂硒元素作为N型材料,P型和N型材料组合应用作为热电器件^[6]。伴随着物联网技术和可穿戴电子产品等战略新兴产业的发展,碲化铋基热电器件性能也面临了新的挑战^[7]。

一般而言,碲化铋基热电器件由碲化铋基热电材料、阻挡层、焊接层和陶瓷基板等组成。热电器件的性能除了与材料本身的热电性能相关外,热电材料与阻挡层界面结合尤为关键^[8]。高质量的连接界面要求热电材料与电极材料间有良好的结合力,低接触电阻,匹配的热膨胀系数,以及阻挡热电材料和电极间的元素扩散能力^[9]。传统的电极材料包括Cu、Ag、Sn、Ni等都普遍用于热电器件的制备,但是由于较强的金属活性,Te与许多金属连接时都普遍存在严重的扩散甚至化学反应^[10-13]。Te和陶瓷基板上的Cu在连接界面处向彼此的基体内快速扩散,在扩散区形成大量的Cu₂Te相,导致铜电极大量消耗^[14]。

大量研究表明Ni是一种合适的阻挡材料,广泛应用于商业化的热电元件中^[15-17]。然而,由于镍阻挡层与热电材料间的界面结合强度不足,导致器件在长期服役过程中界面开裂,引起器件的失效^[18,19]。热电器件的界面结合强度直接决定了器件的可靠性,伴随着器件尺寸的微型化,界面性能对器件性能的影响越加明显。微型化后界面结合面积变小,结合力变小,在后续切割加工过程中镀层更易脱落,引起器件失效。

高的界面结合强度是成功制备微型热电器件的重要条件之一。为获得高界面结合强度的微型热电器件,通常采用表面处理来调控材料的表面状态。磁控溅射方法制备的涂层厚度易控制、镀膜面积大、附着力强、镀膜层致密均匀,用于热电器件界面涂层的制备。研究表明,磁控溅射得到的三种

涂层体系(W-Ta-N/Ni、Ni/W-Ta-N/Ni、Ni/TiN/Ni)具有良好的界面结合强度,超过10 MPa^[20]。磁控溅射方法制备的涂层具有良好的界面结合强度,然而由于设备昂贵,生产效率低,其制备的涂层厚度最多只有几个微米,难以制备厚度高的涂层,无法大规模应用于工业化生产。为了保证良好的扩散阻挡效果,往往需要更大厚度的涂层。在这种情况下,使用化学和电化学方法形成的阻挡层更具优势。Maxim Shtern等^[21]研究了在Bi₂Te_{2.8}Se_{0.2}和Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃热电材料上形成厚度为10 μm镍层的化学和电化学沉积过程。对所得触点的界面结合强度进行了测试,其强度超过8.2 MPa,相比于磁控溅射方法界面结合强度略显不足。

综上所述,如何获得一种简易可行的高界面结合强度的热电元件制备方法,是提高碲化铋基微型热电器件可靠性的重要研究方向^[22]。笔者系统研究了材料的类型,材料的表面处理状态等因素对界面结合强度的影响规律。采用腐蚀直接电镀的方式制备了高结合强度的界面,提高热电元件的可靠性。

1 实验方法

1.1 材料制备

将商业化的P型、N型碲化铋基热电材料制成的晶棒切割成1.2 mm厚的晶圆片,切割方式有两种,一种是用刀片内圆切割,另一种是采用线切割。切割完成的晶圆片依次用丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声清洗。完成清洗的样品用三种方式进行后续处理,分别为砂纸打磨、腐蚀液腐蚀、喷涂镍。其中打磨采用的砂纸目数为240#~2000#,而2000#打磨+抛光、未打磨样品作为对比样。腐蚀液有两种,腐蚀液1含150 g/L硫酸和100 g/L硝酸,腐蚀液2含150 g/L硫酸,100 g/L硝酸和100 mL/L 氢氟酸,腐蚀时间均为2 min。喷涂镍采用SULZER METCO公司的9MP型喷枪火焰喷涂,喷镍前晶圆片在加热平台上采用不同的温度进行加热预处理。打磨/腐蚀液腐蚀/喷镍步骤完成后,在电镀槽中对样品进行镀镍镀锡。镀镍液含NiSO₄·6H₂O浓度为340 g/L, NiCl₂·6H₂O浓度45 g/L, H₃BO₄浓度45 g/L,商业化

的填平剂0.5 g/L, 光亮剂0.5 g/L。镀镍采用电流密度5 A/dm², 电镀时间300 s。镀锡液含SnSO₄浓度为18 g/L, H₂SO₄浓度为180 g/L, 商业化的光亮剂为50 mL/L。镀锡采用电流密度2 A/dm², 电镀时间600 s。镀锡后完成样品制备, 进行性能测试。

1.2 材料形貌及成分表征

采用配备GENESIS-4000能谱仪(EDS)的场发射扫描电镜(FESEM, ZEISS SUPRA55)来表征材料和镀层界面微观结构。

1.3 结合强度测试

如图1所示, 将晶圆片表面用刀片切割成1 mm×1 mm格子, 晶圆片背面用胶黏结在固定板上, 然后在测试台上用夹具固定, 最后在拟测试的格子上焊上铜丝, 通过自制设备匀速施加载荷直至试样断裂, 最大断裂载荷 F 由拉力计记录。结合强度 σ 则可以通过公式 $\sigma=F/S$ 计算得到, 其中 S 为焊点面积, 即1 mm²。每个晶圆片测试5个区域的界面结合强度, 取多个试样平均值作为最终界面结合强度。

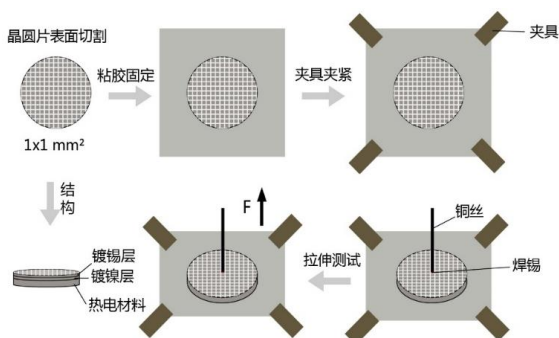


图1 界面结合强度测试示意图

Fig.1 Schematic diagram of interface bonding strength test

2 结果与讨论

2.1 界面结合强度影响因素研究

2.1.1 材料切割方式对界面结合强度的影响

材料的切割方式变化, 可以获得不同的表面状态, 从而影响热电器件界面的结合强度。图2为区熔材料采用不同方式切割, 喷镍后镀镍镀锡的界面结合强度测试结果。P型区熔材料采用内圆切割后喷镍电镀的界面结合强度为21.5 MPa, 而采用线切割方式的界面结合强度达到27.8 MPa, 提高了29.3%。N区熔材料采用内圆切割后喷镍电镀的界面结合强度为22.1 MPa, 而采用线切割的方式界面结合强度为29.0 MPa, 强度提高了31.2%。由此可以看出线切割方式与内圆切割方式相比, 界面结合强度整体高

约30%。

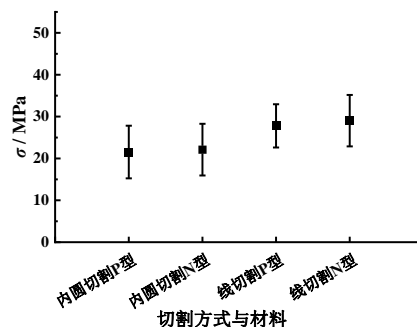


图2 区熔材料不同切割方式的界面结合强度

Fig.2 Interfacial bonding strength of zone melt material cut by different methods

2.1.2 材料表面打磨砂纸粒度对界面结合强度的影响

图3为内圆切割的P型热挤出碲化铋基热电半导体材料用不同粒度的砂纸打磨后镀镍镀锡样品的界面结合强度测试结果。可看出未打磨处理的样品, 界面结合强度为14.6 MPa; 当砂纸粒度为240[#]和400[#]时, 界面结合强度分别为14.4 MPa和14.6 MPa, 与未打磨样品的界面结合强度无明显区别; 当砂纸粒度为1000[#]时, 界面的结合强度反而略微下降至13.8 MPa; 当砂纸粒度达到2000[#]时, 界面结合强度降低至10.0 MPa; 2000[#]砂纸打磨抛光后的结合强度更低, 只有8.5 MPa, 较未处理样品下降了41.8%。因此打磨样品可以采用240[#]或400[#]的砂纸, 无需目数更高的细砂纸。

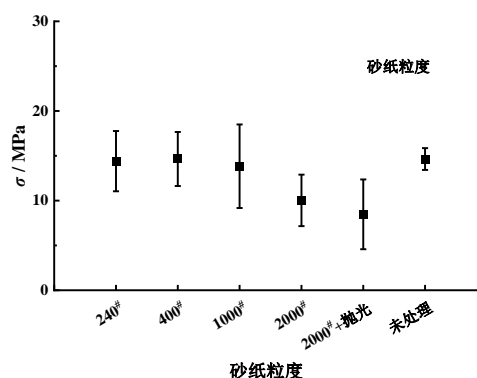


图3 热挤出P型材料不同粒度打磨样品的界面结合强度

Fig.3 Interfacial bonding strength of different particle size polished samples of hot-extruded P-type materials

2.1.3 表面喷镍预处理温度对界面结合强度的影响

图4(a)和图4(b)分别为P型和N型区熔材料线切割后不同预处理温度喷镍后镀镍镀锡样品的界面

结合强度测试结果,可看出在95 °C左右预处理可略微提高界面结合强度,但提升效果并不明显。

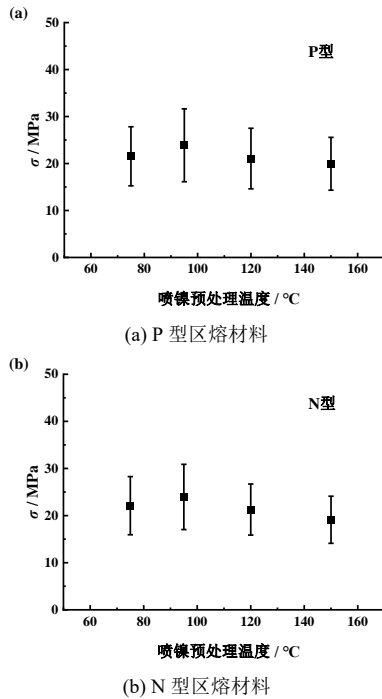


图4 不同预处理温度喷镍区熔材料的界面结合强度
Fig.4 Interfacial bonding strength of zone melt material sprayed nickel at different pretreatment temperatures

2.1.4 腐蚀液对界面结合强度的影响

图5(a)是P型区熔材料线切割后采用两种腐蚀液腐蚀后喷镍电镀样品的界面结合强度测试结果。作为对比,不腐蚀的样品界面结合强度为21.3 MPa,用腐蚀液1腐蚀的样品界面结合强度为21.7 MPa,用腐蚀液2腐蚀的样品界面结合强度为23.6 MPa,比不腐蚀的样品界面结合强度高10.8%。图5(b)是N型区熔材料线切割后采用两种腐蚀液腐蚀后喷镍电镀样品的界面结合强度测试结果。作为对比,不腐蚀的样品界面结合强度为18.7 MPa;经腐蚀液1腐蚀的

样品,界面结合强度为18.8 MPa,与未腐蚀样品基本持平。值得注意的是,经腐蚀液2腐蚀的样品,界面结合强度得到显著提升,达到25.1 MPa,相较于未腐蚀样品,提升幅度高达34.2%。

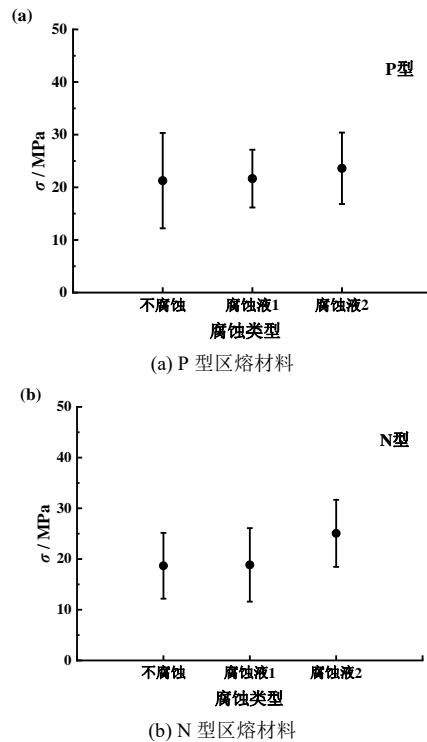


图5 区熔材料不同腐蚀液腐蚀后喷镍电镀样品的界面结合强度
Fig.5 Interfacial bonding strength of nickel-sprayed electroplating samples of zone melt material corroded by different etching fluids

2.2 界面微观结构及断裂位置分析

图6(a)和图6(b)分别为P型和N型热挤出材料喷镍后的SEM截面形貌,可以看出通过热喷涂的方式在热电材料表面沉积了30~60 μm的镍层,但是局部位置镍层厚度偏薄甚至没喷涂到,这是界面结合强度不足的原因。

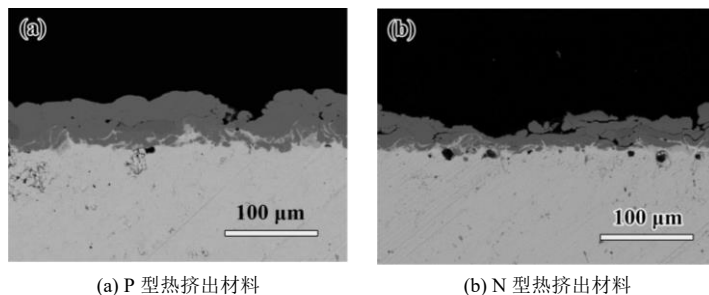


图6 热挤出材料喷镍后的SEM截面形貌

Fig.6 Cross section SEM morphology of hot-extruded material after nickel plating

图7(a)为采用腐蚀液2腐蚀后直接镀镍镀锡的热电器件的SEM图像,P和N型热挤出材料成对焊接到覆铜基板上,多对P型和N型热挤出材料焊接在一起组成了热电器件。图7(b)为图7(a)中热电器件的材料与覆铜基板界面放大图像,可看出电镀镍的厚度小于图6中的喷涂镍层,只有几个微米,但腐蚀后的直接电镀的镍层厚度均匀,与热电材料、焊料的界面结合无孔洞,这也是界面结合强度高的原因。

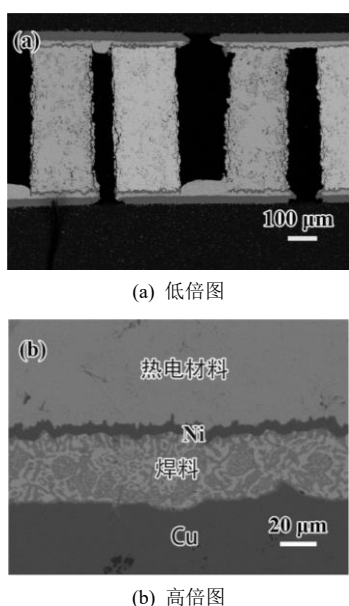


图 7 热电器件的 SEM 图

Fig.7 SEM image of thermoelectric device

为了研究和提高界面结合强度,需要分析在测试过程中哪个部位最容易发生断裂。测试完成后用显微镜观察断裂位置,主要有镍层脱落和半导体材料断裂两种形式。图8(a)为P型热挤出材料界面强度测试断裂位置数据统计结果,主要断裂方式为镍层脱落,占比81.8%,而断裂位置是半导体层的占比18.2%。图8(b)为N型热挤出材料界面结合强度测试断裂位置数据统计结果,主要断裂方式为镍层脱落,占比76.4%,而断裂位置是半导体层的占比23.6%。由此可以看出,显微镜观察到的断裂方式为

镍层脱落,半导体材料的强度明显高于界面,电镀层与半导体材料的界面结合强度是限制热电器件结合强度的主要因素。

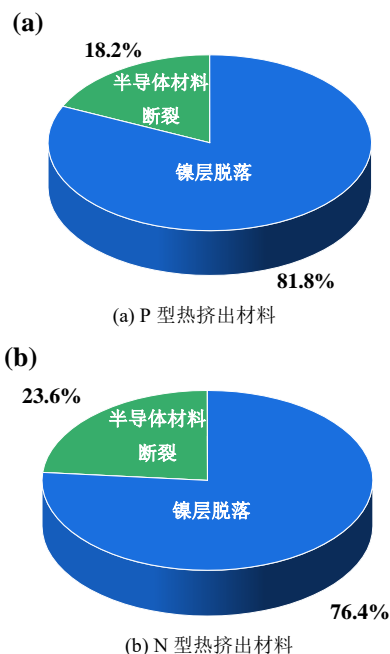
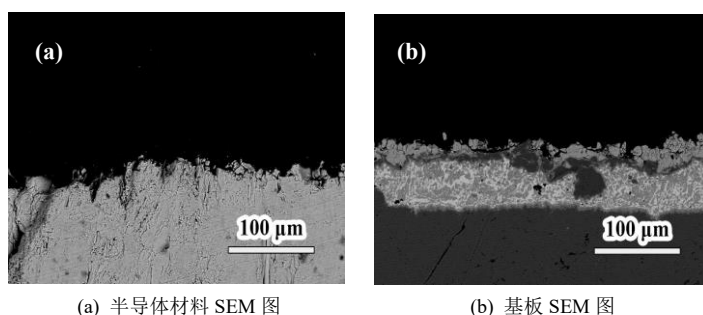


图 8 热挤出材料的界面结合强度测试断裂位置统计结果

Fig.8 The statistical results of fracture position of interfacial bonding strength test of hot-extruded material

采用SEM观察了界面结合强度测试后半导体的断口位置及基板状况。图9(a)是测试断裂位置处半导体材料的SEM图。由图9(a)可看出半导体材料上无明显残留Ni。图9(b)-9(h)是测试完成的基板SEM及EDS图像,从下往上依次是Cu基板,含有Sn、Bi元素的Sn₄₂Bi₅₈焊接层,半导体材料表面含Ni层。而且在Ni的上方有含Te元素的半导体碎块,结果表明断裂位置是半导体材料表面区域,该区域可能是由于晶片切割、打磨或化学腐蚀过程中产生的损伤层。



(a) 半导体材料 SEM 图

(b) 基板 SEM 图

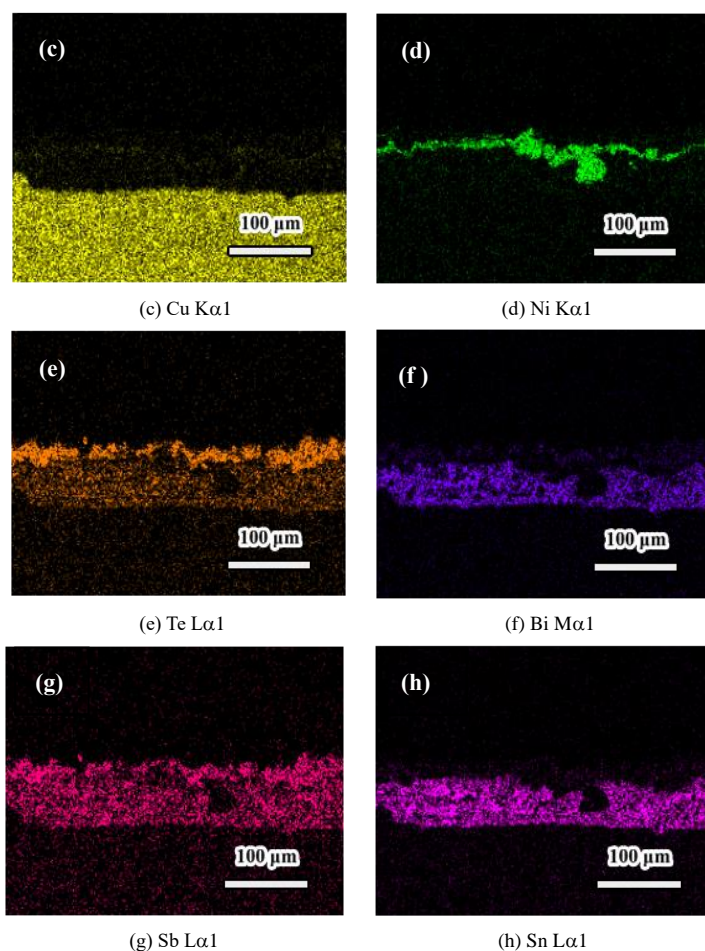


图9 界面结合强度测试完成后半导体材料 SEM 图、基板的 SEM 图和各元素 EDS 图

Fig.9 SEM images of semiconductor material and the substrate after interfacial bonding strength test, and EDS element mapping images of the tested substrate

3 结语

材料表面状态、切割方式、喷镍预处理温度等因素对界面结合强度的影响非常明显。样品打磨的程度会影响界面结合强度，采用2000#打磨抛光后样品的界面结合强度非常低，只有8.5 MPa，较未处理样品下降了41.8%。因此样品打磨以240#或400#为宜，无需更高粒度的砂纸。采用线切割方式制备的样品比内圆切割制备的样品界面结合强度高30%。喷镍预处理温度对界面结合强度有影响，在95 °C左右预处理可以提高界面结合强度。采用三元混酸体系腐蚀液腐蚀后镀镍镀锡可以提高界面结合强度。其中N型材料采用含150 g/L硫酸，100 g/L硝酸和100 mL/L 氢氟酸腐蚀2 min后镀镍镀锡样品的界面结合强度与不腐蚀直接电镀样品相比提高了34.2%。SEM及EDS测试结果显示拉力测试后界面断裂位置为半导体表面的损伤层，表明热电器件的结合强度主要受界面结合强度限制。通过采用合适的表面处

理工艺可显著提高热电器件的界面结合强度。

参考文献

- [1] Zheng Z H, Shi X L, Ao D W, et al. Harvesting waste heat with flexible Bi₂Te₃ thermoelectric thin film[J]. Nature Sustainability, 2023, 6(2): 180-191.
- [2] 张自勤, 牛斌娜, 李豪杰, 等. 碲化铋基热电材料复合改性的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(11): 48-54.
- [3] He J, Tritt T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward[J]. Science, 2017, 357(6358): 9997.
- [4] Liu F, Wu Y H, Zhang Q, et al. Enhancing room-temperature thermoelectric performance of n-type Bi₂Te₃-based alloys via sulfur alloying[J]. Rare Metals, 2021, 40(3): 513-520.
- [5] Fortulan R, Yamini S A, Juri A, et al. Thermoelectric properties

- of single-phase n-type $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{13}\text{S}_8$ [J]. *Acs Applied Electronic Materials*, 2024, 6(2): 1283-1291.
- [6] Yusufu E, Sugahara T, Okajima M, et al. Effects of microstructure of Ni barrier on bonding interface diffusion behaviors of Bi-Te-based thermoelectric material[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 817: 152731.
- [7] Kwon C, Lee S, Won C, et al. Multi-functional and stretchable thermoelectric Bi_2Te_3 fabric for strain, pressure, and temperature-sensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(26): 2300092.
- [8] Zhu X, Cao L, Zhu W, et al. Enhanced interfacial adhesion and thermal stability in bismuth telluride/nickel/copper multilayer films with low electrical contact resistance [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(23): 1801279.
- [9] Sun Y, Guo F, Feng Y, et al. Performance boost for bismuth telluride thermoelectric generator via barrier layer based on low Young's modulus and particle sliding[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 8085.
- [10] Lan Y C, Wang D Z, Chen G, et al. Diffusion of nickel and tin in p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(10): 101910.
- [11] Shen L, Chen Y, Niu B, et al. Optimization of interface materials between Bi_2Te_3 -based films and Cu electrodes enables a high performance thin-film thermoelectric cooler[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(18): 21106-21115.
- [12] Lin T Y, Liao C N, Wu A T. Evaluation of diffusion barrier between lead-free solder systems and thermoelectric materials[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, 41(1): 153-158.
- [13] Chen S W, Hutabalian Y, Lu S T, et al. Interfacial reactions in $\text{In}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{In}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{In}/\text{Bi}_2(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_3$ couples[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 347-359.
- [14] Jayachandran B, Gopalan R, Dasgupta T, et al. Elevated temperature behavior of $\text{CuPb}_{18}\text{SbTe}_{20}/\text{nano-Ag}/\text{Cu}$ joints for thermoelectric devices[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(2): 1276-1285.
- [15] 冯波, 张景双, 赵华东, 等. 碲化铋基热电材料电镀镍阻隔层工艺优化[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(7): 461-464.
- [16] Bae S H, Kim S, Yi S H, et al. Effect of surface roughness and electroless Ni-P plating on the bonding strength of Bi-Te-based thermoelectric modules[J]. *Coatings*, 2019, 9(3): 213.
- [17] Nguyen Y N, Kim S, Bae S H, et al. Enhancement of bonding strength in BiTe-based thermoelectric modules by electroless nickel, electroless palladium, and immersion gold surface modification[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 545: 149005.
- [18] Hatzikraniotis E, Zorbas K, Samaras I, et al. Efficiency study of a commercial thermoelectric power generator (TEG) under thermal cycling[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, 39(9): 2112-2116.
- [19] Williams N P, Power J, Trimble D, et al. An experimental evaluation of thermoelectric generator performance under cyclic heating regimes[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2022, 60(12): 1991-2003.
- [20] Shtern M Y, Rogachev M S, Shtern Y I, et al. Creation of multisectional thermoelements for increasing of the efficiency of thermoelectric devices[C]//2019 International Seminar on Electron Devices Design and Production (SED). Prague, Czech Republic: IEEE, 2019: 1-6.
- [21] Shtern M, Petukhov I, Korchagin E, et al. Chemical and electrochemical methods for producing contacts to thermoelements based on bismuth and antimony chalcogenides [C]//2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). St. Petersburg, Russia: IEEE, 2020: 2193-2197.
- [22] 唐昊, 白辉, 吕嘉南, 等. 表面修饰工程协同优化 Bi_2Te_3 基微型热电器件的界面性能[J]. *物理学报*, 2022, 71(16): 71.