

表面功能化

液态镓合金与铜电极间接触
电阻特性与可靠性提升纪越^{1a,1b}, 张彦鹏^{1a,1b}, 李醒飞², 张志佳^{1c}

(1.天津工业大学 a.控制科学与工程学院, b.天津市电气装备智能控制重点实验室, c.材料科学与工程学院, 天津 300387; 2.天津大学 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 目的 针对使用液态金属的电气设备中源极输出电阻波动的抑制问题, 分析接触电阻随接触面间接触应力的变化规律, 探索电极材料镀膜方法减小膜层电阻变化进而提高接触可靠性。方法 理论推导建立了镓合金与铜电极的固液接触电阻理论模型, 并据此使用 COMSOL Multiphysics 软件仿真了随着接触应力的变化接触电阻的变化情况。使用化学气相沉积法在铜基底上生长碳纳米薄膜来减小膜层电阻对铜电极的影响, 并对生长了石墨烯薄膜的电极与镓合金的接触电阻进行了稳定性实验。结果 仿真结果表明接触电阻随着接触应力的增加而减小, 接触应力较小时的接触电阻变化较大, 随着接触应力的不断增加, 接触电阻变化也逐渐缓慢, 并进行了实验验证; 通过调整化学气相沉积法中碳源的通入量来生长更符合电极使用条件的石墨烯薄膜, 在 6 mL/min 乙炔流量下生长的石墨烯薄膜接触电阻由未生长石墨烯薄膜的 246 $\mu\Omega$ 减小到 165 $\mu\Omega$, 减小了镓合金与铜电极间的固液接触电阻, 并且自身电阻值增加较小。长期稳定性实验也表明石墨烯薄膜可以有效防护铜电极, 并通过相关的接触角实验进一步分析了生长碳纳米薄膜后电极表面润湿性变化。结论 铜电极表面生长石墨烯薄膜可以有效防护电极, 提高铜基底电极与液态镓合金形成固液接触电阻的稳定性, 同时控制接触面的接触应力, 可以量化控制接触电阻的数量级。

关键词: 气相沉积法; 接触电阻; 液态金属; 接触应力; 膜层; 石墨烯

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)10-0267-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.10.022

Characteristics and Reliability Improvement of Contact Resistance
between Liquid Gallium Alloy and Copper ElectrodeJI Yue^{1a,1b}, ZHANG Yan-peng^{1a,1b}, LI Xing-fei², ZHANG Zhi-jia^{1c}

(1. a. School of Control Science and Engineering, b. Tianjin Key Laboratory of Intelligent Control of Electrical Equipment, c. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

ABSTRACT: This paper mainly analyzes the characteristics of the contact resistance between copper electrode and gallium-indium-tin alloy. In order to solve the fluctuation problem of the output resistance, the change rule of contact resistance

收稿日期: 2022-09-02; 修订日期: 2023-03-01

Received: 2022-09-02; Revised: 2023-03-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (62173245); 国家自然科学基金重点项目(61733012)

Fund: General Program of National Natural Science Foundation of China (62173245); Key Program of National Natural Science Foundation of China (61733012)

引文格式: 纪越, 张彦鹏, 李醒飞, 等. 液态镓合金与铜电极间接触电阻特性与可靠性提升[J]. 表面技术, 2023, 52(10): 267-277.

JI Yue, ZHANG Yan-peng, LI Xing-fei, et al. Characteristics and Reliability Improvement of Contact Resistance between Liquid Gallium Alloy and Copper Electrode[J]. Surface Technology, 2023, 52(10): 267-277.

with different contact stress was analyzed. Besides, the electrode coating method was explored to reduce the change of film resistance and improve contact reliability.

Firstly, the theoretical model of solid-liquid contact resistance was established by theoretical derivation. According to the model, the change of contact resistance with the state of contact stress was simulated by COMSOL Multiphysics software. Secondly, in order to avoid the reaction between the copper electrode and gallium-indium-tin alloy, the copper electrode was covered by high-performance graphene films. The amount of acetylene gas as a carbon source in the graphene growth process played a very important role in the thickness and quality of the generated graphene. The copper sheet was used as the substrate in the experiment, and hydrogenated graphite was grown on its surface by low temperature chemical vapor deposition. The three-dimensional network graphene could be grown on copper substrates by pyrolysis at high temperature and rapid cooling. Different thicknesses of graphene film material growing on copper substrates were made to reduce the effect of the film on solid-liquid contact resistance. Thirdly, a contact angle measurement apparatus was used to measure the contact angle of gallium-indium-tin alloys on the copper electrode with different grown films. A self-assembled device consisted of acrylic glass, micro-ohmmeter, computer and other equipment was designed to measure the contact resistance. The contact angle and the solid-liquid contact resistance with different substrate films were measured and analyzed.

In terms of the contact resistance research based on contact pressure, the simulation results showed that the contact resistance decreased with the increase of contact stress. The decrease amplitude of the contact resistance was great when contact stress was small. In terms of the contact resistance research based on films, growth of high-quality graphene films could be regulated by the volume flow rate of acetylene gas during graphene growth. Four acetylene gases with the volume flow rates of 17 mL/min, 12 mL/min, 9 mL/min, 6 mL/min were selected as carbon sources. When 6 mL/min of acetylene gas was introduced, the graphene film was thinner and more uniform and the contact resistance was reduced from the 246 $\mu\Omega$ to 165 $\mu\Omega$. In order to analyze the effect of the film, a wettability experiment using the contact angle meter was performed. The contact angles between the liquid gallium alloy and the electrodes with grown film at the four volume flow rates were respectively $(124\pm 1)^\circ$, $(116\pm 1)^\circ$, $(115\pm 1)^\circ$, $(113\pm 1)^\circ$. The experiment results showed that all the grown graphene could effectively improve the wettability, reduce the contact angle and then increase the actual contact area between the liquid metal and copper electrode.

The study indicates that the growth of graphene films on the surface of copper electrodes can effectively reduce the reaction between copper and gallium and improve the stability of the solid-liquid contact resistance. What is more, the control of the contact stress on the contact surface can quantitatively change the contact resistance by orders of magnitude.

KEY WORDS: vapor deposition method; contact resistance; liquid metal; contact stress; film; graphene

液态金属镓合金具有无毒、稳定性好、高导电性 (3.46×10^6 S/m)、高导热性 (16.5 W/(m/K))、和常温下液态等特点^[1], 是目前应用最广泛的液态金属材料, 常常作为一种液态电极材料使用^[2], 在能源、传感器等领域中具有相当广泛的应用前景^[3]。例如在液态金属发电机^[4]、磁流体动力学角速度传感器^[5]和可控阻尼磁流体滑动轴承^[6]中, 受到外界激励或产生电动势时需要将动能转化为电能, 利用液态金属高导电性、导热性和独特的液态流动性, 流动通过与流动方向相垂直的磁场, 充当液态电极切割磁场产生电动势。液态金属在作为液态电极的使用过程中不可避免地会与固体电极相接触^[7], 会在接触界面产生固液接触电阻^[8], 相比于固固接触电阻, 固液接触电阻接触更加稳定, 受电极间相互摩擦影响更小, 但是也存在着使电信号在传递过程中衰减、震荡的问题^[9-10]。因此, 在液态金属相关电气设备的研究中, 固液接触界面间的接触电阻越来越受到关注。

液态金属与电极接触时, 固液接触面往往会受到

接触应力的影响, 从物理角度明确接触应力使得接触电阻减小的物理机理, 建立接触应力数量级与固液接触电阻之间的理论模型, 便于后面进一步提高电接触特征, 所以要开展接触电阻与接触应力之间的研究。2019 年天津大学陈进宇^[11]推导并建立了固液接触电阻理论模型, 对一定应力下磁流体传感器的固液接触电阻进行了理论分析, 但是并没对传感器中接触应力与接触电阻的理论进行实验验证。2020 年, 徐鹏程等^[12]围绕角速度传感器中收缩电阻展开研究, 分析了液态金属体积膨胀后所产生的应力对固液接触电阻的影响, 并利用 Fluent 软件仿真分析了不同温度下体积膨胀系数所产生接触电阻变化对传感器输出电势的影响, 量化了感应电势随体积膨胀系数变化的曲线, 最终得出在实验条件下测得的液态金属的膨胀系数对 MHD 角速度传感器的输出电势的影响为 0.055 6%的结论。2020 年, 吕晓军等^[13]为探明铝电解槽阴极燕尾槽内各界面的接触行为及其界面固液接触电阻对阴极电热应力场的影响, 建立基于固液接触电阻

的物理场计算方法, 通过使用仿真软件进行分析, 发现在阴极炭块可承载范围内, 适当增大接触压力能够有效降低阴极固液接触电阻。以上从物理模型、物理仿真等几个角度具体阐述了应力对固液接触电阻^[14-16]的影响, 但是这些研究并没有从接触原理出发在微观层面上将接触应力与接触电阻建立关联。

除了物理上的接触应力之外, 更重要的是镓合金属于活泼的液态金属, 其与大多数的金属材料均可以发生反应产生化合物^[17], 与空气中的氧气反应产生氧化物, 这种由化合物和氧化物所构成的膜层通常产生在固液接触面处, 对电极的可靠性产生影响, 所以要开展电极材料稳定性研究, 明确什么材料更适合于提高固液接触电阻的可靠性。2017 年尹肆良等^[18]针对柔性可穿戴电子设备中传统电极导电率低、可靠性差的问题, 制造了铜铝双层导电薄膜, 铝缓冲层提高了铜的结晶度, 降低了电极膜中的内部热应力, 提高了电极的导电能力和弯折能力, 在减小接触电阻的同时, 极大地提高了电极的可靠性。2021 年郎浩杰等^[19]给铁路弓网系统电极生长高性能薄膜来减小电极磨损并改善电流稳定性, 通过相关实验研究了多种薄膜材料, 贵金属和合金材料表现出良好的化学惰性, 但是易磨损, 石墨、碳纤维和二硫化钼等非金属元素可以改善机械性能, 但是导电性差, 最终通过生长高性能薄膜来改善电极。2022 年 Choy 等^[20]发现可拉伸应变传感器与聚苯胺电极在接触面会形成接触电阻, 该接触电阻主要是由膜层所组成, 为了减小膜层对固液接触电阻的影响, 提出了一种使用硬质聚二甲硅氧烷 (PDMS) 的缓冲层来减小膜层产生的方法, 缓冲层有效地减小了膜层对接触电阻的影响, 对提升可拉伸应变传感器的精度具有重要作用。以上学者通过生长高性能薄膜的方法来保护电极^[21-24], 提高导电性, 减小接触电阻。该方法的难点是高性能薄膜材料的选择, 将材料特征与电学特征相结合, 要确保薄膜不与固液材料反应同时具有较高的导电性。

本文建立了液态金属镓合金与铜电极的固液接触电阻理论模型, 使用 COMSOL Multiphysics 软件仿真了固液接触面间接触应力对接触电阻的影响, 并通过相关实验进一步验证仿真结果。采用化学气相沉积法在铜电极表面直接催化裂解生长碳纳米材料, 通过优化生长工艺, 生长导电性良好、化学惰性强石墨烯薄膜来减小膜层电阻对铜电极的影响。通过对收缩电阻和膜层电阻两方面的研究来减小固液接触电阻, 提高液态金属在相关电气设备中的使用精度。

1 固液接触电阻理论模型

1.1 固液接触电阻相关分析

过去的研究中有大量固固接触条件下的接触电阻模型^[25], 因为液体具有不同于固体的形态和性质,

所以实际接触过程与固固接触不同, 这些模型并不适合于固液接触电阻, 缺乏基于固液接触表面的物理原理接触电阻分析。通过在固液接触界面处进行接触形貌和力学分析, 考虑液体在粗糙表面上的润湿性, 从而建立了固液接触电阻模型。电接触的创始人 Holm 最早提出“多斑点长收缩”电接触模型^[26], 当两个物体表面接触时仅有一少部分突出的点相互接触, 电流在导电触点处发生收缩, 产生收缩电阻; 同时物体表面由于氧化反应等原因会产生导电性能差的膜层电阻。因此, 收缩电阻与膜层电阻共同构成固液接触电阻。Chowdhury 等^[27]研究发现 Holm 模型中膜层电阻理论公式不适用于固液接触情况, 并对膜层电阻公式进行了进一步优化。以 Holm 模型为基础, 固体表面也具有一定的微凸体, 固体与液体之间的真正接触仅建立在少数表面微凸体上, 当电流流经固液接触面时会通过由固体表面突起构成的直接接触区和层膜组成的膜层区, 如图 1 所示, 两个电阻共同构成固液接触电阻。

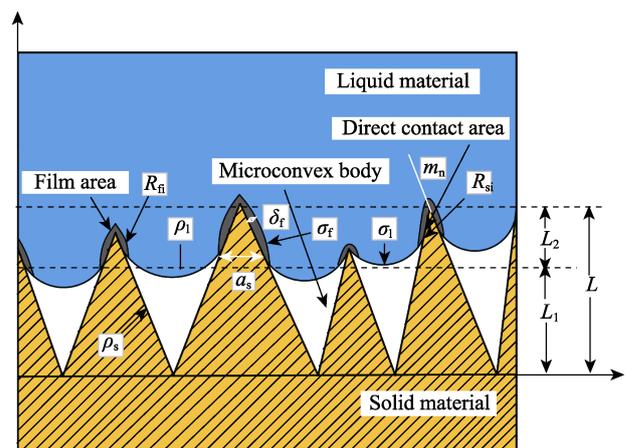


图 1 固液接触面物理模型
Fig.1 Physical model of solid-liquid interface

收缩电阻是由固体表面的微凸体与液体之间实际接触的微触点所构成, 因此参考 Holm“多斑点长收缩”模型, 单个微触点构成的收缩电阻为:

$$R_{si} = \frac{\rho_l + \rho_s}{2a_s} \quad (1)$$

式中: R_{si} 为导电微凸体的收缩电阻, a_s 为固液接触表面单个导电微凸体的等效直径, ρ_l 、 ρ_s 分别为液体和固体两种材料表面电阻率。

从固液接触形貌中可知, 只有高度高于 L_1 的微凸体部位才会被液体润湿, 因此, 未润湿高度 L_1 直接定义了所有微触点平均接触直径 $\langle a_s \rangle$:

$$\langle a_s \rangle = \int_{y=L_1}^{+\infty} \frac{y-L_1}{m_n} \phi_B(y) dy \quad (2)$$

式中: $\langle a_s \rangle$ 是微接触点的平均直径, m_n 是微接触点的平均粗糙度斜率, $\phi_B(y)$ 是微凸体圆分布函数。

微触点相互分散且不会相互干扰,假设每个微触点流过电流时的温度相同,则收缩电阻相当于微触点之间的并联电阻,因此总的收缩电阻的表达式如下:

$$R_{si} = \frac{\rho_l + \rho_s}{2 \sum_{i=1}^n <a_s>} \quad (3)$$

Chowdhury 等人研究了液态金属与固体界面间的膜层电阻,提出了膜层电阻的大小主要取决于膜层的厚度和膜层的导电率,以此为参考,则膜层电阻表达式为:

$$R_{fi} = \frac{\sigma_l}{L} \left(\frac{\delta_f}{\sigma_f} \right) \quad (4)$$

式中: R_{fi} 为固液接触面之间膜层所引起的膜层电阻, δ_f 为接触面膜层的厚度, σ_f 为接触面膜层的电导率, σ_l 为导电流体的表面电导率, L 是固液接触面突起微触点的平均高度。

固液接触电阻是由收缩电阻和膜层电阻构成:

$$R_c = R_{si} + R_{fi} \quad (5)$$

1.2 接触角对接触电阻的影响分析

接触角是指液滴与表面接触时,在气液固三相线交界处所作的气-液界面的切线,是表征液体在材料表面润湿性的重要参数,对固液接触电阻的影响参考 Saannibe 等^[28]在固液接触面润湿性方面的研究,如式(6)所示。

$$L_2 = \frac{b_s}{\cot(\varphi)} - \frac{2\gamma \sin(\theta + \varphi)}{\cot(\varphi)\beta} \quad (6)$$

式中: b_s 为固体表面圆锥基面的直径,单位是 m; γ 是液体的表面张力,单位是 N/m; β 是由液体表面能引起的毛细压强;单位是 N/m², θ 是液体在固体表面上的接触角; φ 是空腔和平面之间的角度;液态金属在固体表面如图 2 所示。

对于固液接触电阻,只有高度高于 L_1 的微凸体会被液体润湿,因此,固液接触表面单个导电微凸体的等效直径 $<a_s>$:

$$<a_s> = \int_{y=L-L_2}^{+\infty} \frac{y - (L - L_2)}{m_n} \phi_B(y) dy \quad (7)$$

式中: m_n 是固体表面突起平均粗糙度斜率; $\phi_B(y)$ 是微凸基圆分布函数; L 是突起微触点的平均高度,单位是 m; L_2 是表面微接触点被润湿高度,单位是 m。

接触角通过影响液体浸润固体表面微凸体的深度来影响固液接触电阻,当固液接触面上的接触角变小时,润湿性增强,此时固液接触面之间的实际润湿高度 L_2 变大,导致固液接触面上微触点的平均半径 $<a_s>$ 变大,导电性增强,从而使得收缩电阻 R_{si} 减小。

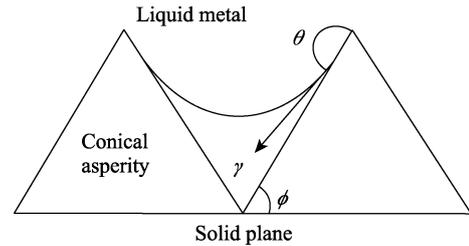


图 2 接触角物理模型
Fig.2 Physical model of contact angle

1.3 振动频率和接触应力对接触电阻的影响分析

液体渗入固体表面微凸体的深度与其施加的接触应力有关,接触应力通过影响固液接触面的实际接触面积进而影响固液接触电阻,参考 Saannibe 等人在固液接触面润湿性方面的研究^[28],接触应力对未润湿深度 L_1 的影响如式(8)所示。

$$L_1 \approx \mu \left(\sqrt{\frac{12}{\pi}} \sqrt[3]{\frac{2P_0}{P_b} \times \frac{T_c}{T_0}} \right) \quad (8)$$

式中: μ 是粗糙高度的标准偏差,单位是 m; P_b 是外部施加的压力, P_0 是大气压力, T_0 是固液接触面接触前的初始温度, T_c 是固液接触面的接触温度。

当在固液接触面上施加额外接触应力时,此时固液接触面之间由于受到应力的影响,未润湿高度 L_1 变小,导致固液接触面实际接触区域变多,实际接触面积变大,导电能力增强,从而使得收缩电阻减小。

振动过程中振动频率对固液接触电阻的影响,通过力表现出来,当振动速度 $v = 0.01 \cdot \sin(2\pi \times f \times t)$ 时,加速度对固液接触面所产生的惯性力可以表达为:

$$P_c = 0.02\pi f \cos(2\pi ft) M \quad (9)$$

式中: f 是频率, t 是时间, M 是质量。

振动过程中振动频率对固液接触电阻的影响,通过力表现出来,因此,振动频率对未润湿深度 L_1 的影响如式(10)所示。

$$L_1 \approx \mu \left(\sqrt{\frac{12}{\pi}} \sqrt[3]{\frac{100P_0}{\pi f \cos(2\pi ft) M} \times \frac{T_c}{T_0}} \right) \quad (10)$$

式中: μ 是粗糙高度的标准偏差,单位是 m。

在振动过程中,固液接触面之间由于受到振动频率的影响,振动应力跟随振动频率变化,当振动频率 f 变大时,振动应力的幅值也会变大,由此导致未润湿高度 L_1 变小,导致固液接触面实际接触区域变多,实际接触面积变大,导电能力增强,从而使得收缩电阻减小。

1.4 膜层对接触电阻的影响分析

膜层对固液接触电阻产生了很大的影响,膜层电阻的表达式如公式(4)所示,膜层电阻的大小与膜

层的厚度和电导率有关, 在固液接触过程中不可避免地会在固液接触面间产生化合物膜层, 液态金属镓钢锡与铜材料在接触时会产生 CuGa_2 、 CuO 和 Ga_2O_3 等化合物膜层, 它们是导电率很低的物质, 对电流的传导产生了极大的影响, 对固液接触电阻影响极大。

2 收缩电阻对接触电阻影响分析

2.1 接触应力对接触电阻影响的分析

固液接触面受到正应力时, 会使固液接触面之间相互挤压, 此时固液接触面之间实际接触面积增加, 使得导电触点的导电面积增加, 接触电阻减小。利用 COMSOL Multiphysics 有限元仿真软件建立仿真模型, 首先在 INVENTOR 中建立仿真模型, 建立两个大小均为 $45\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 表面粗糙度为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 的铜片, 然后在两个铜片之间添加 0.5 mm 厚的液态金属镓钢锡合金层, 将建立好的模型导入到 COMSOL Multiphysics 仿真软件中, 对应力影响下接触电阻的仿真涉及到了电场、固体力学、流体力学等多个物理场, 对应于电流、固体力学、层流等物理场接口, 需要考虑的多物理场为流固耦合, 网格类型为自由四面体网格, 整体划分方法比较细化, 对接触区域要进一步细化, 最大单元大小不超过 0.0018 mm 。对模型进行稳态分析, 考虑到需要在液态金属与铜电极材料接触面添加电接触边界条件, 所以此时可以在流固接触面定义电接触边界条件, 实际中固液接触电阻也是在此界面产生, 上述模型的处理符合实际情况, 接触应力与接触电阻仿真数据如图 3 所示, 两个接触面相互接触在微观视角下则是由两个接触面间的微触点相互接触, 组成实际接触面积。如公式 (2) 推导, 润湿深度直接影响了固液接触面的实际接触面积的大小, 最终造成固液接触电阻的变化, 实验仿真所得数据如图 3 所示, 通过计算数值模拟与实验结果之间的误差小于 4.7% , 实验验证有效。通过对实验结果的数据点进行非线性拟合, 接触电阻和压力的关系为 $y = 359 \cdot x^{-0.3}$, 实验数据点根据 Allometrical 函数进行拟合, 拟合优度高达 0.989 , 由此可知实验仿真数据是反曲率关系, 呈现根号减小, 这与公式 (8) 中接触应力对未润湿深度的理论分析一致, 未润湿深度与接触应力也是根号减小, 接触应力通过增加液体浸入固体表面的微凸体空隙的深度, 进而来增加固液实际接触面积, 从而使得收缩电阻减小。

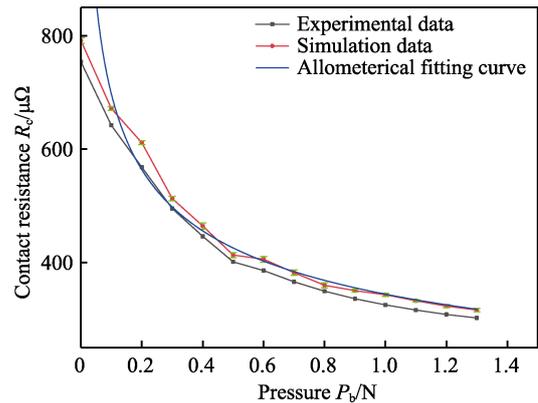


图 3 接触电阻与接触应力数据及其误差棒图
Fig.3 Contact resistance and contact stress data and error bar chart

为了验证固液接触电阻与接触应力的仿真理论, 本文搭建了固液接触电阻与应力测试系统如图 4 所示, 加工两个完全相同的铜片, 铜片的大小均为 $45\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 表面粗糙度为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$, 将两个铜片垂直放置, 在两个铜片的接触面之间注入液态金属镓钢锡, 在铜片的正上方通过机械装置固定压力测试仪, 压力测量仪为三量 SJ-10 型, 其主要指标参数如表 1 所示。

在铜片正下方放置三自由度平台, 可以在空间 3 个方向上做任意方向的单自由度运动, 从而可以调节铜片的位置, 使铜片位于压力测试仪的正下方, 通过调节垂直方向上的自由度, 使铜片缓慢提高, 与压力测试仪之间产生应力, 并通过压力测试仪实时记录, 位于上方的铜片本身有 0.1778 N 的重力施加在固液接触面上, 需要在计算时考虑此影响因素。本次实验选用量程为 $1\text{ }\Omega$ 、分辨率为 $0.1\text{ }\mu\Omega$ 的微欧计来测量铜片电阻的变化, 实验所用的两个铜片的电阻为 $1474\text{ }\mu\Omega$, 由于液态金属镓钢锡只是微量平铺于两个铜片接触面之间, 所以不考虑液态金属的电阻, 微欧计所测出的总电阻减去两个铜片的电阻和液态金属的电阻即为固液接触面之间的接触电阻。开始实验时通过调节垂直方向上的自由度, 使得铜片缓慢上升与压力测试仪缓慢接触, 记录此过程的接触应力与相应的接触电阻如图 3 所示, 可以看到在最初接触时由于固液接触面上铜块的重力会对固液接触面产生 263.4 Pa 的接触应力, 此时的接触电阻是 $790\text{ }\mu\Omega$, 随着接触面的接触应力的增加接触电阻逐渐减小, 当接触面的接触应力增加至 2189.3 Pa 时, 接触电阻减小为 $315.5\text{ }\mu\Omega$, 接触应力较小时的接触电阻变化较大, 随着接触应力的不断增加, 接触电阻变化也逐渐缓慢。

表 1 测量仪器参数表
Tab.1 Parameters of measuring instrument

Name	Model	Manufacturer	Graduation value	Accuracy
Digital pressure dynamometer	SJ-10	Sanliang	0.01 N	0.5%
Micro-ohmmeter	34420A	Keysight	0.1 $\mu\Omega$	0.015%

从图3中可以看到,实验结果与仿真结果较为一致,均为反曲线关系,接触应力作为外界影响因素,通过影响固液接触面间的润湿深度,进而影响固液接触电阻,在公式(8)的分析中,未润湿深度与接触应力是反曲线关系,呈现根号减小,而仿真与实验结果均为反曲线关系,呈现根号减小,有效地验证了理论公式,未润湿性高度变化后会直接影响固液接触面间微触点的接触面积,从而导致固液实际接触面积变化,如公式(3)所示,最终导致固液接触电阻变化。

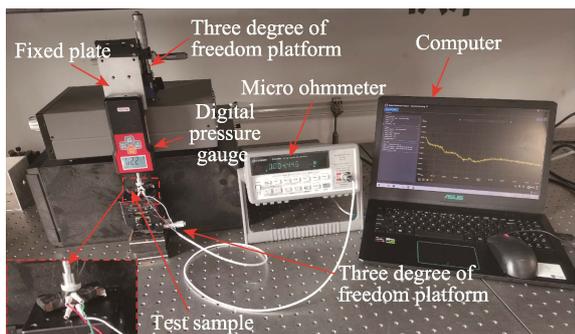


图4 固液接触电阻与压力测试系统图
Fig.4 Solid liquid contact resistance and pressure test system diagram

2.2 振动频率与接触电阻仿真

根据接触电阻理论可知,当液态金属在封闭流体通道中受到振动时,此时的固液接触面会受到运动过程中液态金属对接触面的正应力,正应力直接作用在固液接触面上,会使固液接触面之间相互挤压,使得接触面间微凸体实际导电面积发生变化。本文利用COMSOL Multiphysics 有限元仿真软件对封闭导电流体通道进行接触电阻仿真。

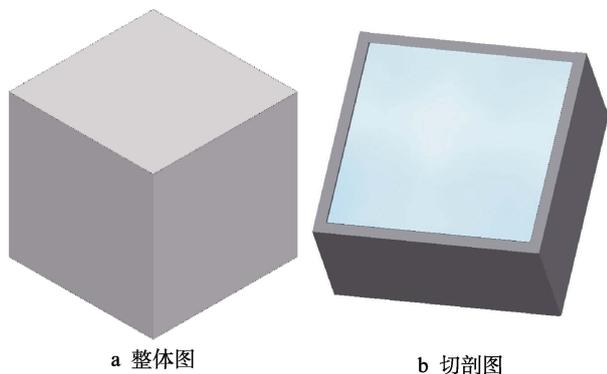


图5 仿真实物模型
Fig.5 Simulation physical model

振动条件下,使用封闭流体通道主要是传感器的工作过程,一般传感器的体积往往都比较小^[29],所以结合了这种情况,建立 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的封闭流体通道,其中通道壁面厚度为 0.5 mm ,在振动条件下该模型更加接近于传感器的工作模型,以期未

来在传感器的应用过程中得到指导。壁面设置为铜材料,通道内部材料为液态金属镓锡合金,仿真模型如图5所示。选择流体通道中与流动方向相垂直的面做为固液接触面,使用ANSYS FLUENT有限元仿真软件,流体流动选用层流模型,整个流体通道为矩形封闭区域,使用用户自定义模块 user-defined functions (UDFs),将整个框架定义为正弦运动,选用宏定义 DEFINE_TRANSIENT_PROFILE 将平移速率范围设置为 $\text{Translational_rate}=\sin(2\times\pi\times f\times t)\text{ cm/s}$,通过设置不同的频率,可以得到在不同频率的单位正弦运动速率下,接触电阻随着固液接触面振动频率的变化而周期性的变化,如图6所示,可以看到,在封闭流体通道受到振动时,此时接触电阻是动态变化的,随着振动频率的增加而减小。当振动频率增大时,此时接触电阻变化的频率也相应增加。

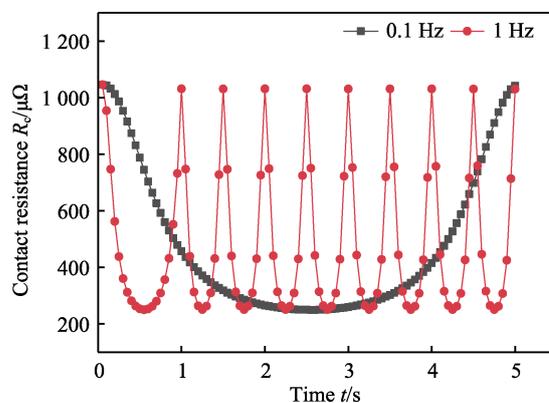


图6 接触电阻随振动频率变化图
Fig.6 Variation of contact resistance with vibration frequency

3 膜层电阻对接触电阻影响分析

3.1 生长碳纳米薄膜

通过在固液接触面生长石墨烯薄膜和碳纳米管薄膜来减小膜层对接触电阻的影响,采用化学气相沉积法以含碳氢化物为碳源,在铜电极片表面低温生长氢化石墨,然后高温裂解并快速降温原位生长三维网络石墨烯,化学气相沉积法实验工艺如图7所示,可以清晰表明石墨烯薄膜和碳纳米管薄膜在镀膜过程中快速升温管式炉内温度随时间的变化情况^[30]。首先将大小为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 、表面粗糙度为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 的铜基底置于快速升温管式炉的加热恒温区间中,通入一定量的氩气和氢气,之后通过设置升温程序,使气相沉积炉升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,通入乙炔气体作为碳源来沉积氢化石墨,关闭氩气和乙炔,并将样品迅速移出加热恒温区,待快速升温管式炉升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时将样品移入恒温区保温 10 min ,之后通过快速降温来进行氢化石墨裂解,从而在铜电极基底上制备出石墨烯薄膜,乙炔作为制备石墨烯过程中的碳

源, 快速升温管式炉在单位时间内通入乙炔的体积流量对石墨烯的成核有影响, 同时也对石墨烯的尺寸和层数有较大的影响, 本次实验选取 4 种不同的乙炔流量 17、12、9、6 mL/min, 在铜电极片上制备出的石墨烯如图 8 所示。

采用气相沉积法在铜基底上生长碳纳米管薄膜, 在实验时需要用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等催化剂与去离子水混合成的混合溶液作为实验反应过程中的催化剂, 之后将铜电极片放在瓷质方舟中, 并将方舟置于管式炉的恒温区域, 后通过设置升温程序, 使管式炉升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 通入 6 mL/min 的乙炔作为碳源, 之后降温来进行氢化石墨裂解, 从而在铜电极基底上制备出碳纳米管薄膜如图 8 所示。

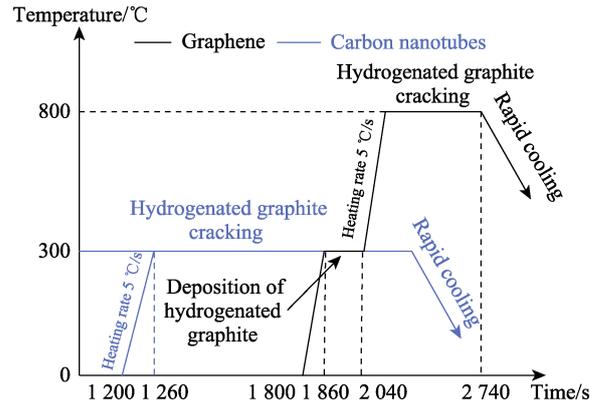


图 7 化学气相沉淀法制备碳纳米材料示意图
Fig.7 Schematic diagram of carbon nanomaterials prepared by chemical vapor deposition method

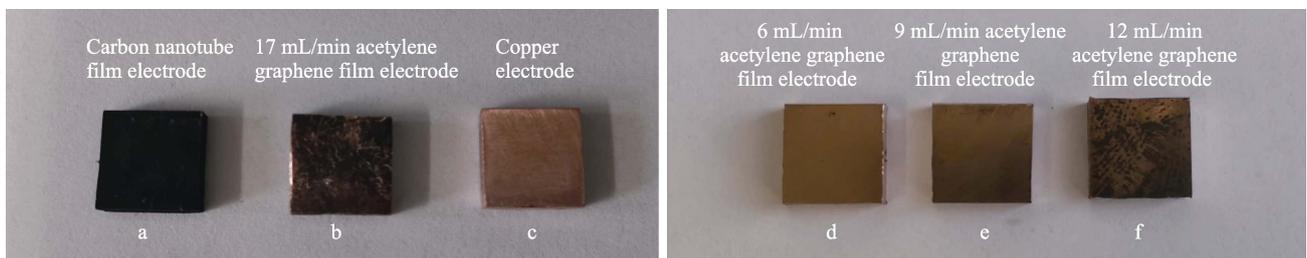


图 8 碳基电极材料生长实物图: a) 铜基底上制备的碳纳米管薄膜; b) 通入 17 mL/min 乙炔时在铜基底上制备的石墨烯薄膜; c) 铜电极片; d~f) 分别是通入 6、9、12 mL/min 乙炔流量时在铜基底上制备的石墨烯薄膜
Fig.8 Physical growth diagram of carbon based electrode material

3.2 电极片接触电阻测量

接触电阻则通过搭建测试装置来获得, 图 9 为固液接触电阻测量原理示意图。亚克力玻璃搭建的测试台中放置两个大小均为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的待测试铜电极。亚克力玻璃测试台中盛放一定高度的液态金属镓钢锡合金, 测量出镓钢锡合金的电阻为 $238\text{ }\mu\Omega$ 。通过使用基于开尔文四线检测法的微欧计来测量电阻, 两个铜电极之间的电阻由两个铜电极的电阻、液态金属的电阻和固液接触电阻所组成, 通过简单的加减运算, 便可以计算出固液接触电阻的大小。实验需要保证每次测量时液态金属镓钢锡合金的量不变, 除接触面外, 其他面均用环氧胶进行绝缘处理, 以免漏电流对实验结果产生影响。通过测量各个铜电极片的自身电阻和测试系统电极片之间的电阻来计算

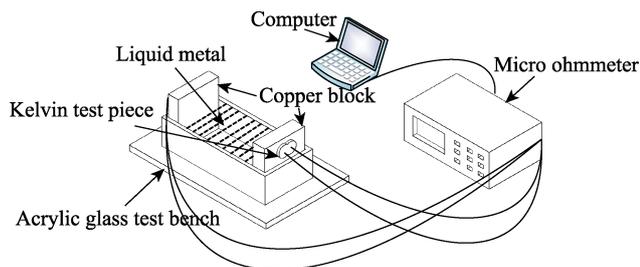


图 9 固液接触电阻测量原理示意图
Fig.9 Schematic diagram of solid-liquid contact resistance measurement principle

固液接触电阻的变化, 测量时取 20 次测量数据的平均值, 测得铜电极片和碳纳米管薄膜接触电阻如表 2 所示, 石墨烯薄膜接触电阻如表 3 所示。

表 2 碳纳米管薄膜接触电阻值
Tab.2 Contact resistance of carbon nanotube films

Category	Resistance value of electrode sheet/ $\mu\Omega$	Contact resistance value/ $\mu\Omega$
Copper electrode	324	246
Carbon nanotube	4 267	153

表 3 石墨烯薄膜接触电阻值
Tab.3 Contact resistance of graphene film

Feed acetylene content	Resistance value of electrode sheet/ $\mu\Omega$	Contact resistance value/ $\mu\Omega$
17 mL/min	1 075	158
12 mL/min	489	160
9 mL/min	374	162
6 mL/min	362	165

从表 2 中可以看到, 生长过碳纳米管的铜电极片本身电阻为 $4\text{ 267}\text{ }\mu\Omega$, 接触电阻为 $153\text{ }\mu\Omega$, 虽然接触电阻减小, 但电极片电阻增加了 $3\text{ 943}\text{ }\mu\Omega$, 无法再实际环境中使用。在石墨烯镀膜程序中, 随着乙炔通入流量的不断减小, 在铜表面析出的碳也逐渐减小, 石墨烯的质量也逐渐增加。主要是因为通入乙炔作为石墨烯的碳源, 通入乙炔的流量直接决定石墨烯的生

长厚度，而石墨层越厚其导电能力也越差。当通入的乙炔是 17 mL/min 时，此时的电极片本身电阻高达 1 075 $\mu\Omega$ ，相比于铜电极 324 $\mu\Omega$ 的电阻值，此时电阻增加了 751 $\mu\Omega$ ，接触电阻减小为 158 $\mu\Omega$ 。随着乙炔通入量的减小，电极片的电阻也逐渐减小，当通入的乙炔流量为 6 mL/min 时，此时电极片外观已没有明显的碳析出，电极片电阻为 362 $\mu\Omega$ ，接触电阻减小至 165 $\mu\Omega$ ，接触电阻减小主要是由于铜表面石墨烯的存在，铜片不易与空气氧化产生氧化物，也不会与液态金属镓锡合金接触产生 CuGa_2 ，极大地减小了膜层对接触电阻的影响。

3.3 石墨烯薄膜电极片长期稳定性实验

铜电极片上生长石墨烯薄膜可以有效防止镓与铜发生反应产生导电性能差的化合物膜层，从机理上减小膜层电阻对电极的影响。为了探究所生长石墨烯薄膜在长时间条件下对铜电极的保护特性，将 3.1 节中铜电极片和 6 mL/min 乙炔流量下生长的石墨烯薄膜电极片分别放入充满液态金属镓锡合金的溶液中浸泡，为了确保电极片与液态金属镓锡反应的完全进行，浸泡时间选取 30 d，使用扫描电子显微镜对

浸泡过后的电极片进行形貌分析，同时配合使用能谱仪进行成分分析。因为镓锡合金是液态的，无法在真空环境下的扫描电子显微镜中进行实验。因此，在实验开始前需要使用酒精将电极片上黏附的镓锡合金完全擦拭干净，才可以进行形貌分析。对铜电极片表面进行扫描电镜实验结果如图 10 所示，对其表面进行成分分析表明铜电极片表面有 Ga 和 Cu 两种物质，因为在实验开始前已经将附着在铜电极表面的液态金属镓合金清除干净，所以此时的镓元素是铜电极与镓合金形成的化合物膜层，随着化合物膜层的产生，对铜电极的稳定性产生了极大的影响。对 6 mL/min 乙炔流量下生长的石墨烯薄膜电极片表面进行扫描电镜实验结果如图 11 所示，可以看到表面存在石墨烯晶粒，晶粒呈现类似六边形结构，其中晶粒大小分布不均匀则是由于为了贴合电极片实际使用情况，铜电极片表面高达 1.6 μm 粗糙度和 3 mm 的厚度所导致的^[31]，对其表面进行 EDS 成分分析表面只有 C 和 Cu 两种元素，说明石墨烯对电极的保护是有效果的，阻止了液态金属镓合金与铜电极的反应，提高了电极的长期稳定性。

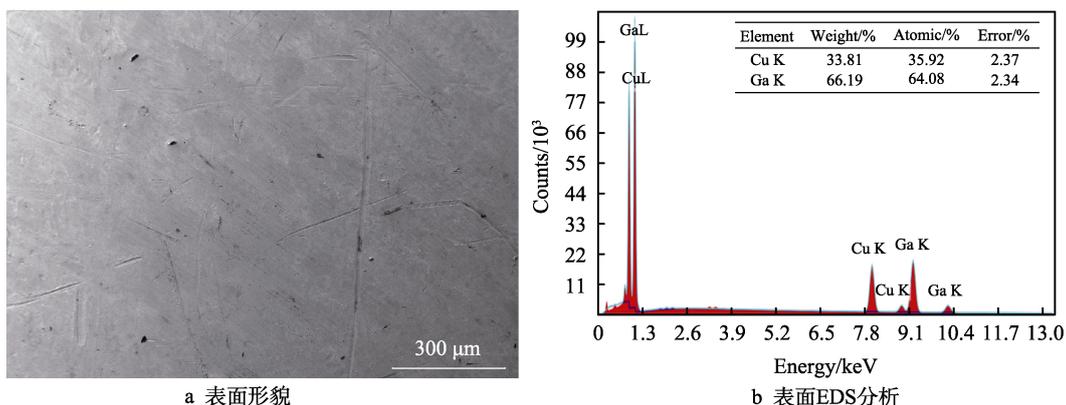


图 10 铜电极在镓锡合金中浸泡 30 d 后表面形貌及 EDS 分析
Fig.10 Surface morphology and EDS analysis of copper electrode soaked in gallium indium tin for 30 days

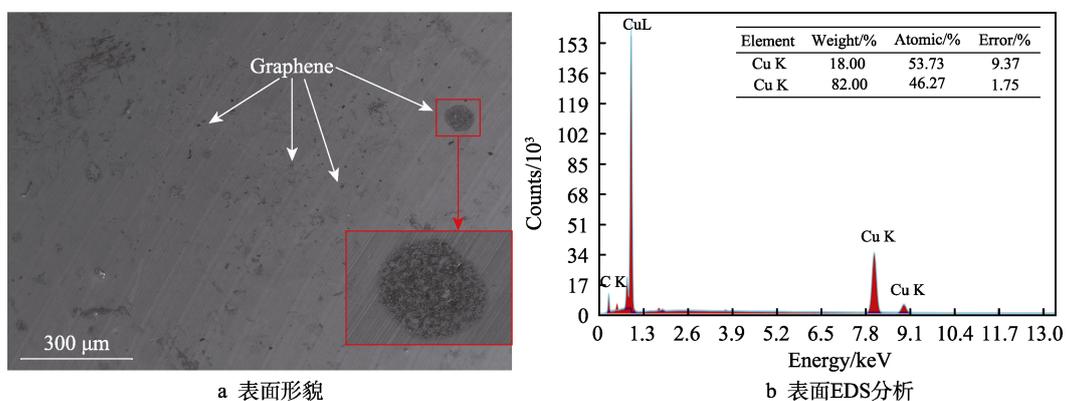


图 11 生长了石墨烯薄膜的铜电极在镓锡合金中浸泡 30 d 后表面形貌及 EDS 分析
Fig.11 Surface morphology and EDS analysis of copper electrode with graphene film soaked in gallium indium tin for 30 days

3.4 液态金属在不同基底上的润湿性

碳基电极材料在镓锡液态金属上减小接触电阻的原因,除了抑制膜层对接触电阻的影响之外,还有对固液接触界面润湿性的改变。接触角是衡量液体在基底表面润湿性的重要指标之一。润湿性的变化将会影响固液接触电阻的大小,使用图 12 所示的接触角测量仪来测量接触角。

本次实验在环境温度 28 °C、环境压力 10⁵ Pa 下进行,将铜电极片、石墨烯片和碳纳米管片分别放在

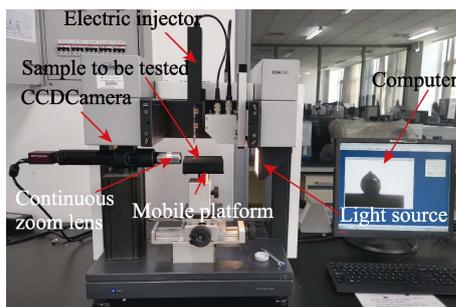


图 12 接触角测量仪系统图
Fig.12 System diagram of contact angle measuring instrument

移动平台上,调整平台角度,使得平台位于针管的正下方和 CCD 相机的成像视野中央,调整 CCD 相机的焦距和光源的亮度使得成像清晰,用直径为 0.7 mm 的针管吸取适量的镓锡液态金属,将液态金属从注射器中缓慢的滴至被测电极片的表面,待液滴形状稳定后测量其直径,然后利用计算机软件基于 Tangent Method-1 公式直接拟合计算出接触角的大小^[32]。为了减小实验误差,在实验时,每个电极片测量 8 次,对测量结果取平均值作为被测液滴与金属电极片接触角的最终结果。图 13 为液态金属在基底上静态接触时的光学图片和测量得到的部分接触角,从中可以看出液态金属呈类球状,头部有尖端,可能是镓合金液滴在滴落过程中表面被迅速氧化黏附在针尖导致的,利用接触角测量仪求得液滴在铜基底表面的接触角为(129±1)°,在碳纳米管表面的接触角为(122±1)°,在通入乙炔流量为 17、12、9、6 mL/min 所制备的石墨烯基底上接触角分别为(124±1)°、(116±1)°、(115±1)°、(113±1)°,结果表明,生长碳基材料均能有效提高液态金属在固体表面的润湿性,减小接触角,使液态金属与固体电极表面接触更加充分,实际接触面积增加,从而使得镓锡液态金属与电极片接触电阻减小。

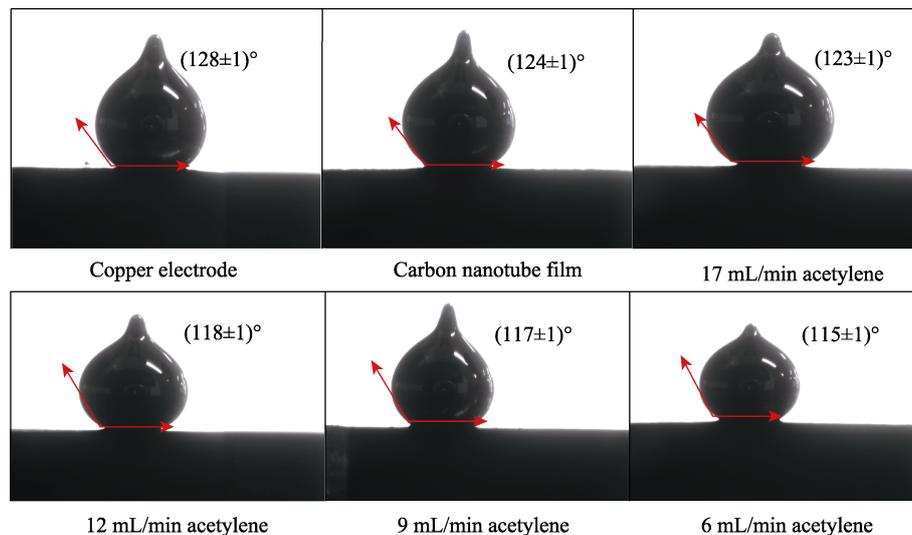


图 13 合金在不同基底表面的光学图像和接触角
Fig.13 Optical images and contact angles of alloys on different substrate surfaces

4 结论

本文针对液态镓合金与铜电极固液接触面间的接触电阻,建立了固液接触电阻理论模型,使用固液接触面间的收缩电阻和膜层电阻,量化分析了固液接触电阻随外界物理量和时间变化的波动。针对收缩电阻,数值仿真了固液接触面间接应力的变化对固液接触电阻的影响,搭建了相关实验装置,结合理论、仿真以及实验结论,验证了随着固液接触面应力的增加接触电阻呈根号减小的结论并仿真分析了封闭流

体通道在不同频率的振动时其接触电阻的变化规律,对静态压力确定后接触电阻随振动影响产生波动分析提供指导。针对常见电极基底铜与液态金属容易形成合金影响膜层电阻的问题,使用化学气相沉积法在铜电极表面生长石墨烯薄膜,通过控制石墨烯薄膜生长工艺中通入乙炔的量来生长更符合电极使用条件的石墨烯,在 6 mL/min 乙炔流量下生长的石墨烯薄膜本身电阻值低,并且可以有效减小固液接触电阻,长期稳定性实验也表明石墨烯薄膜对电极的防护是有效果的,极大地减小了固液接触电阻对电极稳定性

的影响,有效地抑制了电极的衰减和震荡问题。

参考文献:

- [1] 刘辰,曹召勋,王雅仙,等. 液态金属镓锡合金材料制备及导热性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2021, 44(6): 99-103.
LIU Chen, CAO Zhao-xun, WANG Ya-xian, et al. Preparation and Thermal Conductivity of Liquid Metal GaInSn Alloys[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2021, 44(6): 99-103.
- [2] KIM M, SEO S. Flexible Pressure and Touch Sensor with Liquid Metal Droplet Based on Gallium Alloys[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2019, 685(1): 40-46.
- [3] BO Gu-yue, YU Hui-wu, REN Long, et al. Gallium-Indium-Tin Liquid Metal Nanodroplet-Based Anisotropic Conductive Adhesives for Flexible Integrated Electronics [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(1): 550-557.
- [4] 刘艳娇,夏琦,李然,等. 液态金属磁流体发电机中固液金属界面接触电阻的研究[J]. 电测与仪表, 2014, 51(22): 110-114.
LIU Yan-jiao, XIA Qi, LI Ran, et al. Research on the Contact Resistance on the Solid-Liquid Metal Interface of a LMMHD Generator[J]. Electrical Measurement & Instrumentation, 2014, 51(22): 110-114.
- [5] 周子晨,李醒飞,徐梦洁. 一种磁流体动力学线振动传感器的结构设计[J]. 现代制造工程, 2021(9): 112-117.
ZHOU Zi-chen, LI Xing-fei, XU Meng-jie. Structural Design and Simulation Analysis of Magnetohydrodynamic Linear Vibration Sensor[J]. Modern Manufacturing Engineering, 2021(9): 112-117.
- [6] 刘旭辉,孙璐婵,杨光,等. 可控阻尼磁流体滑动轴承的设计及减振性能研究[J]. 润滑与密封, 2020, 45(3): 93-96.
LIU Xu-hui, SUN Lu-chan, YANG Guang, et al. Design and Performance Study of Controllable Damping Ferrofluid Bearing[J]. Lubrication Engineering, 2020, 45(3): 93-96.
- [7] NI Jing, HAN Li-dong, PAN Jian-feng, et al. Evolution of Contact Performance of Industry Electrical Connector Based on Reliability Accelerated Testing[J]. Advances in Mechanical Engineering, 2021, 13(2): 168781402199882.
- [8] ZHU Chun-yan, LI Bao-ming. Analysis of Sliding Electric Contact Characteristics in Augmented Railgun Based on the Combination of Contact Resistance and Sliding Friction Coefficient[J]. Defence Technology, 2020, 16(4): 747-752.
- [9] 蔡锦钊,宓保森,陈卓,等. TA1 双极板磁控溅射不同过渡层的碳涂层改性研究[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 218-224.
CAI Jin-zhao, MI Bao-sen, CHEN Zhuo, et al. Modification of Carbon Coatings with Different Transition Layers on TA1 Bipolar Plate by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 218-224.
- [10] SALLER K B, LIAO K C, RIEDL H, et al. Contact Architecture Controls Conductance in Monolayer Devices [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(25): 28446-28450.
- [11] 陈进宇. MHD 微角振动传感器液-固接触电阻特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
CHEN Jin-yu. Research on Liquid-Solid Contact Resistance Characteristics of MHD Micro-Angle Vibration Sensor[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [12] 徐鹏程. MHD 微角振动传感器内导电液体体积膨胀系数及性能影响研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
XU Peng-cheng. Study on Expansion Coefficient and Performance of Conductive Fluid in MHD Micro-Angle Vibration Sensor[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [13] 吕晓军,孙启东,陈昌,等. 铝电解阴极燕尾槽内炭块-糊料-钢棒界面接触状态仿真优化[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(12): 3331-3340.
LYU Xiao-jun, SUN Qi-dong, CHEN Chang, et al. Numerical Simulation and Optimization of Contact State for Cathode Slot of Aluminum Electrolytic Cell[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(12): 3331-3340.
- [14] LIU Xin-long, CAI Zhen-bing, XIAO Qian, et al. Fretting Wear Behavior of Brass/Copper-Graphite Composites as a Contactor Material under Electrical Contact[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2020, 184: 105703.
- [15] 龚聪煜,刘善邦,曹中清,等. 电泳沉积法制备氧化石墨烯膜的微动电接触性能[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 227-236.
GONG Cong-yu, LIU Shan-bang, CAO Zhong-qing, et al. The Fretting Electrical Contact Performance of Graphene Oxide Films Prepared by Electrophoretic Deposition[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 227-236.
- [16] LIU Shi-qian, MCDONALD S, GU Qin-fen, et al. Properties of CuGa₂ Formed between Liquid Ga and Cu Substrates at Room Temperature[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(1): 128-139.
- [17] SATO T, YAMAGISHI K, HASHIMOTO M, et al. Method to Reduce the Contact Resistivity between Galinstan and a Copper Electrode for Electrical Connection in Flexible Devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(15): 18247-18254.
- [18] YIN Si-liang, ZHU Wei, DENG Yuan, et al. Enhanced Electrical Conductivity and Reliability for Flexible Copper

- Thin-Film Electrode by Introducing Aluminum Buffer Layer[J]. *Materials & Design*, 2017, 116: 524-530.
- [19] LANG Hao-jie, XU Yi-meng, ZHU Peng-zhe, et al. Superior Lubrication and Electrical Stability of Graphene as Highly Effective Solid Lubricant at Sliding Electrical Contact Interface[J]. *Carbon*, 2021, 183: 53-61.
- [20] CHOY J Y, JO E B, YIM C J, et al. Improvement in Strain Sensor Stability by Adapting the Metal Contact Layer[J]. *Sensors*, 2022, 22(2): 630.
- [21] NISHIMURA T, KASAI T, MISHIMA T, et al. Reduction in Contact Resistance and Structural Evaluation of Al/Ti Electrodes on Si-Implanted GaN[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2019, 450: 244-247.
- [22] VAZIRISERESHK M R, SUMAIYA S A, CHEN Ri-mei, et al. Time-Dependent Electrical Contact Resistance at the Nanoscale[J]. *Tribology Letters*, 2021, 69(2): 1-9.
- [23] LIU Chang-qing, YU Wei, CHEN Cheng, et al. Remarkably Reduced Thermal Contact Resistance of Graphene/Olefin Block Copolymer/Paraffin Form Stable Phase Change Thermal Interface Material[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 163: 120393.
- [24] WU Si-da, YAN Hua, ZUO Xia-hua, et al. Low-Cost Graphite Coated Copper as Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Corrosion Protection[J]. *Fuel Cells*, 2021, 21(6): 502-511.
- [25] JIANG Yu-lian, GAO Yang-zhen, FENG Zhi-guo. A Contact Model for Electrical Contact Resistance between a Rigid Plane and a Cylindrical Surface[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2021, 35(9): 4125-4134.
- [26] GREENWOOD J A, WILLIAMSON J B P. Contact of Nominally Flat Surfaces[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 1966, 295(1442): 300-319.
- [27] CHOWDHURY V, BÜHLER L, MISTRANGELO C. Influence of Surface Oxidation on Electric Potential Measurements in MHD Liquid Metal Flows[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2014, 89(7-8): 1299-1303.
- [28] SOMÉ S C, DELAUNAY D, GAUDEFROY V. Comparison and Validation of Thermal Contact Resistance Models at Solid-Liquid Interface Taking into Account the Wettability Parameters[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 61(2): 531-540.
- [29] RYU J, JEONG H, CHEN Yu-gang, et al. Flexible Piezoelectric Liquid Volume Sensor[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 276: 219-225.
- [30] 管振宏, 于镇洋, 乔志军, 等. 化学气相沉积法制备原位生长三维石墨烯/铜基复合材料[J]. *材料科学与工程学报*, 2021, 39(4): 575-579.
- GUAN Zhen-hong, YU Zhen-yang, QIAO Zhi-jun, et al. Preparation of In-Situ Growth Three-Dimensional Cu@Graphene Composite by Chemical Vapor Deposition[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2021, 39(4): 575-579.
- [31] 武文杰. 化学气相沉积石墨烯的晶畴尺寸可控制备与电学性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2022.
- WU Wen-jie. Preparation and Electrical Properties of CVD-Grown Graphene with Controllable Domain Size[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2022.
- [32] 耿继业, 李思佳, 蓝嘉昕, 等. 基于镓基液态金属玻璃倾斜开关的制备及研究[J]. *材料科学与工艺*, 2021, 29(4): 74-80.
- GENG Ji-ye, LI Si-jia, LAN Jia-xin, et al. Research on Preparation and Wettability of Gallium Based Liquid Metal Glass Tilt Switch[J]. *Materials Science and Technology*, 2021, 29(4): 74-80.

责任编辑: 万长清