

Politechnika Wroclawska

Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki

Rozprawa doktorska

**Właściwości termoelektryczne
kompozytów grubowarstwowych**

Piotr Markowski

Promotor:

dr hab. inż. Andrzej Dziejcz, prof. PWr

Wrocław 2008

Rozprawa została wykonana w ramach grantu
promotorskiego nr N515 049 31/1664

Chciałbym serdecznie podziękować mojemu promotorowi, prof. Andrzejowi Dzedzicowi za nieocenioną pomoc okazywaną przez cały okres realizacji pracy oraz mgr inż. Eugeniuszowi Prociów, za wsparcie wiedzą i doświadczeniem technologicznym w zakresie nanoszenia cienkich warstw.

Dziękuję również mojej żonie, Steni, za pomoc i cierpliwość – zwłaszcza w końcowym etapie powstawania tej pracy.

Spis treści

1. WSTĘP	6
2. ZJAWISKA TERMOELEKTRYCZNE	11
2.1. PODSTAWOWE ZJAWISKA TERMOELEKTRYCZNE	11
2.2. FIZYCZNE PODSTAWY ZJAWISKA SEEBECKA	15
2.3. PARAMETRY TERMOELEKTRYCZNE	17
3. TECHNOLOGIA I KONSTRUKCJA TERMOSTOSÓW	22
3.1. MATERIAŁY TERMOELEKTRYCZNE	23
3.1.1. <i>Metale</i>	23
3.1.2. <i>Materiały kompozytowe</i>	24
3.1.3. <i>Pierwiastki grupy IV</i>	27
3.1.4. <i>Pierwiastki grup V i VI</i>	28
3.1.5. <i>Materiały PGEC</i>	29
3.1.6. <i>TAGS</i>	31
3.1.7. <i>Przewodzące materiały organiczne</i>	31
3.1.8. <i>Materiały na bazie tlenków</i>	32
3.1.9. <i>Materiały funkcjonalne gradientowe</i>	33
3.2. METODY WYTWARZANIA UKŁADÓW TERMOELEKTRYCZNYCH	36
3.2.1. <i>Technologia grubowarstwowa</i>	37
3.2.2. <i>Technologia cienkowarstwowa</i>	40
3.2.3. <i>Technologia półprzewodnikowa (mikroobróbka krzemu)</i>	45
3.2.4. <i>Obróbka materiałów objętościowych</i>	50
3.3. UKŁADY DO BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW I URZĄDZEŃ TERMOELEKTRYCZNYCH	52
4. TERMOSTOSY PLANARNE – KONSTRUKCJA I CHARAKTERYZACJA	58
4.1. WYTWARZANIE TERMOSTOSÓW GRUBOWARSTWOWYCH	58
4.2. STANOWISKA DO BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ELEMENTÓW TERMOELEKTRYCZNYCH	61
4.3. STRUKTURY GRUBOWARSTWOWE	65
4.3.1. <i>Dobór materiałów grubowarstwowych i konstrukcja struktur testowych</i>	66

4.3.2. <i>Charakteryzacja właściwości elektrycznych, termoelektrycznych i strukturalnych</i>	69
4.3.2.1. <i>Pomiary właściwości elektrycznych i termoelektrycznych</i>	69
4.3.2.2. <i>Długoczasowe narażenia termiczne</i>	90
4.3.2.3. <i>Badania mikrostrukturalne</i>	96
4.4. STRUKTURY HYBRYDOWE CIENKO-/GRUBOWARSTWOWE	105
4.4.1. <i>Wytwarzanie termostosów hybrydowych</i>	106
4.4.2. <i>Pomiary właściwości elektrycznych i termoelektrycznych</i>	111
4.4.3. <i>Zastosowanie praktyczne termostosów hybrydowych – czujnik mocy lasera</i>	118
5. OPTIMALIZACJA GEOMETRYCZNA TERMOSTOSÓW	122
5.1. OBLICZENIA TEORETYCZNE	122
5.2. OPTIMALIZACJA GEOMETRYCZNA TERMOSTOSÓW	130
5.3. SYMULACJE NUMERYCZNE	133
6. TERMOSTOSY PRZESTRZENNE – WYTWARZANIE I PARAMETRY UŻYTKOWE	146
6.1. TERMOSTOSY TYPU VIA	146
6.2. TERMOSTOSY TYPU KANAPKOWEGO	150
7. PODSUMOWANIE	161
8. LITERATURA	167
DODATKI	

1. Wstęp

Dynamiczny rozwój branży elektronicznej determinuje szybką miniaturyzację systemów elektronicznych. Urządzenia konwencjonalne są zastępowane coraz mniejszymi i coraz bardziej energooszczędnymi mikroukładami i mikrosystemami elektronicznymi (prowadzi się również prace nad konstrukcją funkcjonalnych nanosystemów). Systemy te znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie wymagane są małe rozmiary, duża niezawodność i długi czas życia układu, np. w wyspecjalizowanym sprzęcie medycznym (aktywne mikroukłady wewnątrzustrojowe, „inteligentne pigułki”, układy monitorujące stan zdrowia), a także w wyposażeniu sond kosmicznych czy też w najnowocześniejszym sprzęcie wojskowym (od systemów sterowania „inteligentnymi pociskami” po miniaturowe systemy szpiegowskie). Obecnie do zasilania mikroukładów i mikrosystemów elektronicznych potrzebne jest coraz niższe napięcie i coraz mniejsza moc elektryczna. Już w roku 1999 pokazano, że do zasilania zegarków ręcznych może wystarczać nawet 1 μW [1]. W tab. 1.1 przedstawiono kilka przykładowych systemów elektronicznych o małym poborze mocy.

Tab. 1.1. Przykładowe systemy elektroniczne o małym poborze mocy

System	Napięcie zasilania [V]	Moc zasilania [μW]	Uwagi	Lit.
Mikrokontrolery MSP 430	2,2	616÷693	praca przy 1 MHz	[2]
		44÷123	praca przy 32 kHz	
		5	praca przy 4 kHz	
Mikrokontrolery ATmega88V	1,8	450	praca przy 1 MHz	[3]
		27	praca przy 4 kHz	
Mikrokontrolery ATtiny13V	1,8	432	praca przy 1 MHz	[4]
		45	praca przy 100 kHz	
Autonomiczny węzeł inteligentnej sieci czujników MICA2	2,7	8000	maksymalny pobór	[2]
		3200	stan czuwania	
		216	stan bezczynności	

Postęp w miniaturyzacji najczęściej obecnie stosowanych źródeł energii – ogniów galwanicznych pierwszego i drugiego rodzaju (baterii i akumulatorów) – nie nadąża za szybko zwiększającą się skalą integracji układów elektronicznych. Tego typu źródła zasilania są niekiedy wielokrotnie większe od samego systemu funkcjonalnego. Ponadto, aby zasilany system mógł pracować w pełni autonomicznie, powinien czerpać energię bezpośrednio ze środowiska, w którym się znajduje (w skali makro wykorzystuje się do tego elektrownie wodne, wiatrowe lub słoneczne). Źródło takie można wówczas traktować jako

niewyczerpalne. Ogniwa galwaniczne nie dają takiej możliwości – wymagają doładowywania lub wymiany.

Kolejną coraz bardziej znaczącą tendencją w elektronice jest przechodzenie do tzw. *zielonej elektroniki*, czyli eliminowanie z niej surowców szkodliwych dla środowiska. Należy tutaj zaznaczyć, że jedna bateria guzikowa jest w stanie zanieczyścić 400 l wody lub 1 m³ gleby [5]. Od pewnego czasu różne grupy badawcze prowadzą prace nad nowymi, alternatywnymi źródłami energii elektrycznej do mikroukładów i mikrosystemów elektronicznych [6,7]. Do generacji energii wykorzystuje się różne zjawiska fizyczne, np. efekt piezoelektryczny [8,9] czy też fotowoltaiczny [10,11]. Badane są możliwości wykorzystania indukcji elektromagnetycznej [12-14] oraz ogniw paliwowych [15,16]. Wspomniane alternatywne źródła energii powinny zapewniać długą i autonomiczną pracę zasilanego układu, być zgodne z koncepcją *zielonej elektroniki* oraz charakteryzować się niewielkimi rozmiarami. Przyjmuje się, że mikroźródła energii elektrycznej powinny dostarczać napięcia w zakresie 1÷3 V oraz moc elektryczną 10÷1000 μW, co zaspokajałoby wymagania energooszczędnej elektroniki.

Ważnym aspektem pozostaje również cena oraz niezawodność źródła. Oprócz niewątpliwej zalety, jaką jest dobra efektywność konwersji energii nieelektrycznej na energię elektryczną, większość z wymienionych źródeł ma też poważne wady – wysoką cenę, skomplikowaną budowę i dużą podatność na uszkodzenia mechaniczne. Tymczasem do zasilania niektórych systemów LSI i VLSI wystarcza już energia rzędu kilkudziesięciu mikrowatów. Dlatego w niniejszej rozprawie podjęto się zbadania, czy wymagania takie mogą zostać spełnione przez generatory termoelektryczne wykonane w taniej i niezawodnej technologii grubowarstwowej. Do uzyskania energii elektrycznej wystarcza w ich przypadku obecność gradientu temperatury między końcami termopar – poza układami izotermicznymi gradient taki występuje w każdym środowisku. Efekt termoelektryczny umożliwia przetwarzanie energii cieplnej na energię elektryczną. Podstawowym urządzeniem, realizującym taką konwersję, jest termopara. Składa się ona z dwóch ramion, zbudowanych z różnych materiałów, połączonych końcami. Różnica temperatury między złączami powoduje pojawienie się prądu elektrycznego. Zgodnie ze stanem obecnej wiedzy najlepszymi termoelektrykami są takie półprzewodniki jak Bi₂Te₃, PbTe czy SiGe. Na bazie tych materiałów konstruowane są dodatkowe źródła energii dla sond kosmicznych NASA (złącza o wyższej temperaturze, tzw. „gorące” są ogrzewane przy pomocy radioizotopowych jednostek grzejnych – *radioisotope heater unit*) [17,18]. Prowadzone są też badania nad

wykorzystaniem takich termoelementów jako alternatywnych źródeł zasilania, np. dla zastosowań wojskowych [18].

Wiele zespołów badawczych na świecie prowadzi poszukiwania nowych, lepszych materiałów termoelektrycznych. Podejmuje się też próby polepszania właściwości termoelektryków już istniejących przez modyfikacje ich struktury wewnętrznej. Wszystkie te działania powodują, że współczesne materiały termoelektryczne stają się coraz bardziej efektywne, ale też coraz bardziej złożone (strukturalnie i geometrycznie) i coraz droższe. Do wykonywania termopar na ich bazie wymagany jest coraz bardziej wyspecjalizowany sprzęt technologiczny. W niniejszej rozprawie dokonano szerokiego przeglądu współcześnie stosowanych materiałów termoelektrycznych oraz metod ich wytwarzania. W polskiej literaturze technicznej brakuje publikacji przeglądowych na ten temat.

Jeszcze w latach osiemdziesiątych i wczesnych dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku grubowarstwowe materiały kompozytowe na bazie metali były szeroko badane pod kątem właściwości termoelektrycznych. Między innymi na ich bazie opracowano czujniki różnych wielkości nieelektrycznych [19-24]. W późniejszym okresie badania takie odeszły na dalszy plan – materiały półprzewodnikowe zapewniają znacznie lepszą wyjściową rozdzielczość czujników, dlatego w wielu przypadkach ich stosowanie jest korzystniejsze.

W sferze zainteresowań autora pracy znajdowały się głównie moduły termoelektrycznych generatorów energii elektrycznej, których najważniejszym parametrem jest moc dostarczana do obciążenia. Moc generowana przez układ zależy od generowanej siły termoelektrycznej (napięcie wyjściowe) oraz od jego rezystancji wewnętrznej. Ponieważ metale charakteryzują się znacznie niższą rezystywnością elektryczną niż półprzewodniki, zasadne staje się pytanie, czy budowa generatora termoelektrycznego w oparciu o tanią i niezawodną technologię grubowarstwową nie będzie korzystniejsza niż stosowanie skomplikowanej i znacznie kosztowniejszej technologii półprzewodnikowej?

Celem rozprawy doktorskiej było zbadanie właściwości termoelektrycznych współczesnych kompozytów grubowarstwowych oraz ocena ich przydatności do konstrukcji generatorów energii elektrycznej oraz czujników wielkości nieelektrycznych.

W pierwszym etapie prac dokonano wstępnej selekcji materiałów. Miała ona na celu wytypowanie kompozycji umożliwiających wygenerowanie napięcia oraz mocy wyjściowej na wystarczająco wysokim poziomie. Do testów wybrano komercyjne kompozycje przewodzące oraz komercyjne i laboratoryjne kompozycje niskorezystywne bazujące na RuO₂. Te ostatnie wybrano pod wpływem doniesień literaturowych o dobrych parametrach

termoelektrycznych tlenków rutenu [25,26]. Zgodnie z wiedzą autora była to jedna z pierwszych na świecie prób stosowania grubowarstwowych materiałów rezystywnych do konstrukcji termopar.

Na bazie wyselekcjonowanych materiałów standardową techniką sitodruku wykonano termopary w kilkudziesięciu wariantach technologicznych. Ich parametry termoelektryczne mierzono przy pomocy automatycznego stanowiska pomiarowego własnej konstrukcji.

Analizowano wpływ długoczasowych narażeń termicznych na parametry elektryczne i termoelektryczne, strukturę fazową i budowę wewnętrzną wybranych warstw oraz na tworzone przez nie złącza.

Wyniki badań wstępnych pozwoliły postawić następującą tezę: **łatwe w produkcji, tanie i niezawodne kompozytowe termopary grubowarstwowe mogą służyć do konstrukcji miniaturowych źródeł zasilania dla układów i mikrosystemów elektronicznych o niskim poborze mocy i stanowić alternatywę dla najczęściej obecnie stosowanych termopar półprzewodnikowych.**

Prace wstępne pokazały, że napięcie wyjściowe, wytwarzane przez generator termoelektryczny na bazie badanych kompozytów, jest zbyt małe do zasilania urządzeń elektronicznych nawet w przypadku generatora składającego się z kilkudziesięciu połączonych szeregowo termopar. W celu zwiększenia napięcia wyjściowego jedno z ramion na bazie metali zastąpiono ramieniem na bazie materiałów półprzewodnikowych. Jest to mało opłacalne z ekonomicznego punktu widzenia, jednak daje możliwość bezpośredniego porównania parametrów wyjściowych takiego generatora hybrydowego z parametrami generatora grubowarstwowego. Dodatkową motywacją był czysto poznawczy aspekt badań, związany z połączeniem technologii cienko- oraz grubowarstwowej do konstrukcji jednego elementu hybrydowego. Zabiegi takie nie są zbyt często opisywane w literaturze, co nadaje im charakter nowości. Pewne wstępne prace z tego zakresu podjęto kilka lat temu na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej [27]. Tam też prowadzone są badania nad właściwościami termoelektrycznymi materiałów półprzewodnikowych na bazie germanu [28,29].

W oparciu o termostosy hybrydowe zaprojektowano, wykonano i skonstruowano termoelektryczny czujnik mocy lasera.

W rozprawie przedstawiono analizę teoretyczną oraz symulacje numeryczne (wykonane przy wykorzystaniu programu ANSYS), dotyczące wpływu rozmiarów termopar na generowaną moc wyjściową oraz na różnicę temperatury między „gorącymi” a „zimnymi” złączami. Ostatnim etapem prac była miniaturyzacja generatorów. Skorzystano w tym celu

m.in. z techniki past fotodefiniowalnych, umożliwiających precyzyjne wykonywanie ścieżek o małych szerokościach (nawet 30 μm). Ponadto opracowano kompletną metodologię umożliwiającą budowę trójwymiarowych (3-D) generatorów w oparciu o technologię grubowarstwową i LTCC. Termostosy w topologii *via* oraz *kanapkowej* są nowymi, autorskimi rozwiązaniami. Autor nie znalazł w literaturze modułów grubowarstwowych o podobnej budowie.

Praca składa się z ośmiu rozdziałów. W rozdziale 1 opisano cel i zakres badań. Rozdział 2 zawiera opis podstawowych zjawisk oraz parametrów termoelektrycznych.

W rozdziale 3 dokonano szerokiego przeglądu materiałów termoelektrycznych, metod ich wytwarzania oraz stanowisk do pomiaru parametrów termoelektrycznych materiałów i urządzeń. Należy zaznaczyć, że jest to jedno z nielicznych opracowań przeglądowych w języku polskim poświęcone tej tematyce.

Rozdział 4 stanowi szczegółowy opis wykonywania termoelementów planarnych oraz ich parametrów termoelektrycznych, stabilności długoczasowej i właściwości fizykochemicznych. Omówiono w nim technologię wytwarzania struktur grubowarstwowych jak i hybrydowych cienko-/grubowarstwowych. Przedstawiono również procedury selekcji materiałów oraz charakteryzacji ich parametrów elektrycznych i termoelektrycznych (wraz z opisem stanowisk zbudowanych specjalnie w tym celu). Zamieszczono i przeanalizowano wyniki długoczasowych narażeń termicznych, wyniki badań struktury fazowej oraz obserwacji mikroskopowych warstw i złączy termoelektrycznych. W ostatniej części rozdziału opisano prace związane z wykonaniem i badaniem struktur hybrydowych a także z ich zastosowaniem praktycznym – czujnikiem mocy lasera.

Rozdział 5 dotyczy optymalizacji geometrycznej termostosów. Zawiera analizę teoretyczną wpływu rozmiarów termopar na parametry wyjściowe generatora oraz symulacje numeryczne tego zagadnienia. W rozdziale przedstawiono również różne koncepcje miniaturyzacji generatorów grubowarstwowych.

W rozdziale 6 opisano proces wykonywania oraz charakteryzacji grubowarstwowych termostosów trójwymiarowych, wykonanych w topologii *kanapkowej* oraz *via*. Wyznaczono w nim również potencjalne kierunki dalszych badań związanych z tymi zagadnieniami.

Rozdział 7 zawiera podsumowanie i omówienie rezultatów badań wraz z najważniejszymi wnioskami. Rozprawa kończy się spisem cytowanej literatury (rozdział 8) oraz dołączonymi dodatkami A i B.

2. Zjawiska termoelektryczne

Zjawiska termoelektryczne opisują wzajemne relacje między efektami elektrycznymi i cieplnymi występującymi w materiałach. Powszechnie znany jest *efekt Joule'a*, polegający na wydzielaniu się ciepła przy przepływie prądu elektrycznego o natężeniu I przez materiał o rezystancji R , zgodnie z zależnością:

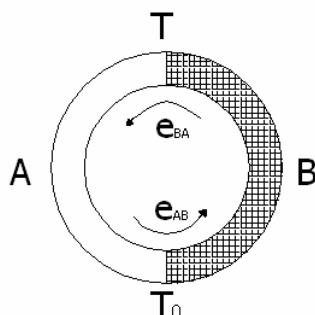
$$P = R \cdot I^2 \quad (2.1)$$

Jest to nieodwracalne zjawisko termoelektryczne. Oznacza to, że przemiana energii zachodzi tylko w jednym kierunku – z elektrycznej na cieplną. Znane są również trzy zjawiska odwracalne – efekty *Seebecka*, *Peltiera* i *Thomsona* [30-32]. Na zjawiskach tych opiera się działanie urządzeń stosowanych m.in. w metrologii i chłodnictwie oraz termoelektrycznych generatorów energii elektrycznej.

2.1. Podstawowe zjawiska termoelektryczne

Zjawisko Seebecka

W 1821 roku niemiecki fizyk T. Seebeck zauważył, że jeżeli złącza dwóch różnych metali A i B tworzących obwód zamknięty są utrzymywane w różnej temperaturze, to w tym obwodzie pojawia się prąd elektryczny (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Prosty obwód termoelektryczny

Na styku materiałów powstają dwie siły elektromotoryczne, których wartości ściśle zależą od różnicy temperatury złączy [33]:

$$e_{AB}(T) \approx U_0 + \alpha_{AB} \cdot T \quad (2.2)$$

oraz

$$e_{BA}(T_0) \approx -U_0 - \alpha_{AB} \cdot T_0 \quad (2.3)$$

gdzie U_0 jest napięciem kontaktowym, T i T_0 – temperatura złączy materiałów A i B, zaś α_{AB} to tzw. współczynnik Seebecka tego obwodu. Jeśli do konstrukcji termopary z rys. 2.1 zastosowano dwa różne materiały A i B, to współczynnik α_{AB} wyznacza się z zależności:

$$\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B \quad (2.4)$$

gdzie α_A i α_B są współczynnikami Seebecka odpowiednio dla materiałów A i B.

Współczynnik Seebecka jest podstawowym parametrem charakteryzującym materiały termoelektryczne. Przyjmuje wartości od pojedynczych $\mu\text{V/K}$ dla metali do kilkuset $\mu\text{V/K}$ dla półprzewodników. Zazwyczaj jego wartość podaje się w odniesieniu do platyny, która jest materiałem referencyjnym (dla platyny $\alpha = 0 \mu\text{V/K}$). Współczynnik Seebecka zależy od temperatury. Jednak dla małych gradientów można w uproszczeniu przyjąć, że jest wartością stałą, ujemną bądź dodatnią.

Wypadkowa siła elektromotoryczna, która pojawia się w obwodzie otwartym, jest nazywana siłą termoelektryczną i przeciwdziała przepływowi prądu w złączu (rys. 2.2b). Jej wartość można określić z zależności:

$$E_T(T, T_0) = e_{AB} + e_{BA} \approx \alpha_{AB}(T - T_0) \quad (2.5)$$

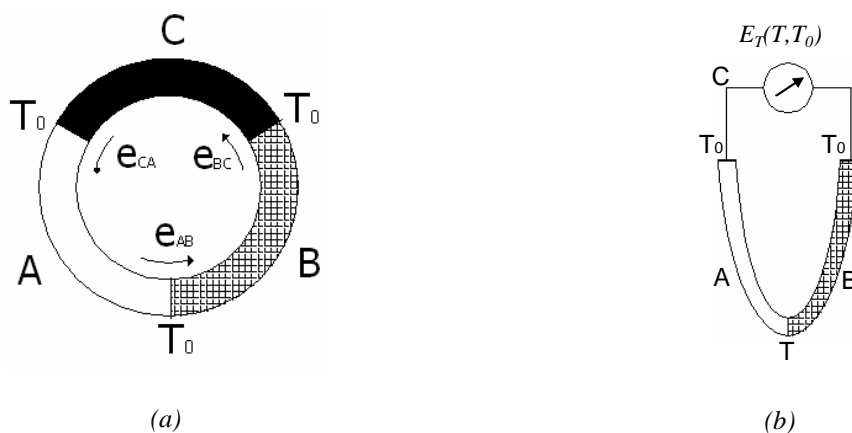
Z równania (2.5) wynika, że wielkość powstałej siły termoelektrycznej jest zależna jedynie od różnicy temperatury między złączami oraz od α użytych materiałów.

Włączenie w obwód termopary (złożonej z materiałów A i B) przyrządu do pomiaru siły termoelektrycznej wiąże się z wprowadzeniem do obwodu materiału C (przewodów miernika). Pojawia się pytanie, czy nie wpłynie to na wypadkową siłę termoelektryczną? Z praw termodynamiki wynika, że wypadkowa siła termoelektryczna obwodu wykonanego z dowolnej liczby ogniw, którego złącza są utrzymywane w jednakowej temperaturze (rys. 2.2a), jest równa zero (pojawienie się siły elektromotorycznej w takim obwodzie byłoby sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki – rozpatrywany obwód stanowiłby *perpetuum mobile* drugiego rodzaju [33])

$$e_{AB}(T_0) + e_{BC}(T_0) + e_{CA}(T_0) = 0 \quad (2.6)$$

zatem:

$$e_{AB}(T_0) = -e_{BC}(T_0) - e_{CA}(T_0) \quad (2.7)$$



Rys. 2.2. a) Obwód termoelektryczny złożony z trzech różnych metali; b) sposób podłączania woltomierza do termopary

Dla układu z rys. 2.2b zachodzi relacja [34]:

$$E_{ABC}(T, T_0) = e_{AB}(T) + e_{BC}(T_0) + e_{CA}(T_0) \quad (2.8)$$

Zgodnie z równaniem (2.7):

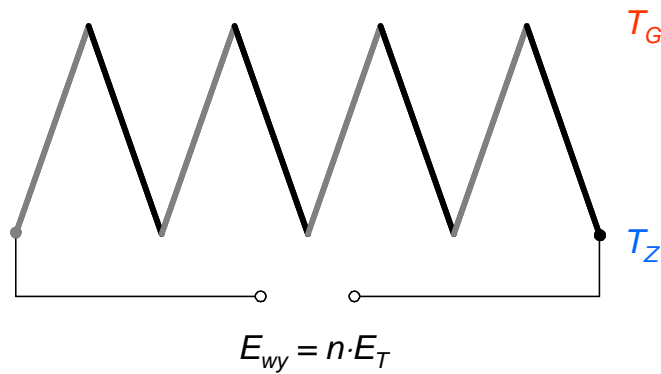
$$e_{BC}(T_0) + e_{CA}(T_0) = -e_{AB}(T_0) = e_{BA}(T_0) \quad (2.9)$$

i tym samym:

$$E_{ABC}(T, T_0) = e_{AB}(T) + e_{BA}(T_0) = E_{AB}(T, T_0) \quad (2.10)$$

Jak wynika z powyższej analizy, wypadkowa siła termoelektryczna nie zmieni się po wprowadzeniu do obwodu materiału C pod warunkiem, że oba jego końce będą w jednakowej temperaturze. Należy też zaznaczyć, że napięcie termoelektryczne nie zależy od rozkładu temperatury wzdłuż ramion termoelementu.

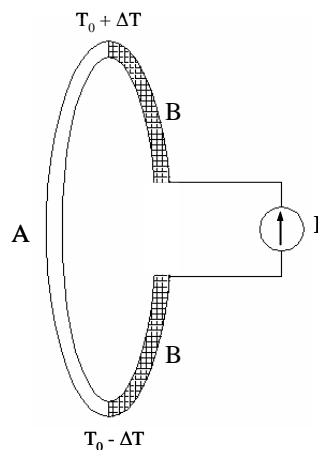
Siła termoelektryczna pojedynczej termopary zazwyczaj nie jest duża. Dlatego w zastosowaniach praktycznych często wykorzystuje się termostosy, czyli zespoły termopar, które elektrycznie są połączone szeregowo, zaś termicznie – równolegle. Oznacza to, że każda pojedyncza termopara posiada złącze „gorące” o temperaturze T_G oraz złącze „zimne” o temperaturze T_Z (rys. 2.3). Powoduje to multiplikację generowanej siły termoelektrycznej.



Rys. 2.3. Termostos złożony z pięciu termopar ($n = 5$)

Zjawisko Peltiera

Jeżeli przez obwód złożony z różnych metali (lub półprzewodników) przepływa prąd elektryczny, to na jednych złączach ciepło jest wydzielane, a na innych pochłaniane (rys. 2.4) – jest to *efekt Peltiera* (odkryty w 1834 r.). Z termoelektrycznego punktu widzenia jest to zjawisko odwrotne do zjawiska Seebecka.



Rys. 2.4. Ilustracja efektu Peltiera

Ilość ciepła Q , wydzielana lub pochłaniana na złączu jest proporcjonalna do wartości prądu o natężeniu I przepływającego przez układ i do współczynnika Peltiera ($\Pi_{AB} = \Pi_A + \Pi_B$):

$$Q = \Pi_{AB} \cdot I \quad (2.11)$$

Współczynnik ten zależy od temperatury. Kierunek przepływu prądu przez złącze oraz wartości Π_A i Π_B determinują, czy ciepło na złączu jest pochłaniane, czy uwalniane. Efekt Peltiera jest wynikiem zmiany entropii nośników ładunków elektrycznych przepływających przez złącze. Podobnie jak zjawisko Seebecka jest on niezależny od rozmiaru i kształtu złącza, co wyraźnie odróżnia go od efektu *Joule'a*.

Zjawisko Thomsona

Trzeci efekt termoelektryczny został opisany w roku 1856 przez angielskiego fizyka W. Thomsona (lorda Kelvina). Polega on na wydzielaniu lub pochłanianiu ciepła przy przepływie prądu przez jednorodny przewodnik, wzdłuż którego występuje gradient temperatury ΔT :

$$Q = \tau \cdot I \cdot \Delta T \quad (2.12)$$

gdzie τ - współczynnik Thomsona.

Ciepło jest pochłaniane, gdy prąd przepływa w kierunku przeciwnym do gradientu temperatury i wydzielane, gdy przepływa w tym samym kierunku.

Thomson opisał także związki między efektami termoelektrycznymi, a dokładniej między współczynnikami Seebecka (α), Peltiera (II) i Thomsona (τ), określającymi wielkość poszczególnych efektów w danym materiale i danej temperaturze T [35]:

$$\Pi = \alpha \cdot T \quad (2.13)$$

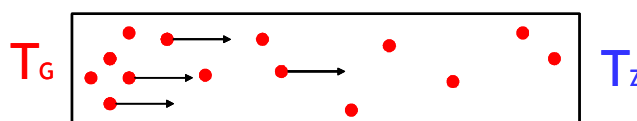
$$\tau = T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.14)$$

2.2. Fizyczne podstawy zjawiska Seebecka

Dokładne wyjaśnienie mechanizmu powstawania zjawiska Seebecka wymaga dogłębnej analizy procesów termodynamicznych, co nie jest celem niniejszej pracy. W uproszczeniu należy przyjąć, że powstaje on w wyniku nakładania się na siebie dwóch efektów.

Pierwszy jest związany z dyfuzją nośników ładunków elektrycznych (elektronów lub dziur) wzdłuż materiału, gdy jeden jego koniec ma temperaturę wyższą niż drugi. W miejscu, gdzie temperatura jest wyższa, koncentracja „gorących” elektronów (lub dziur) o dużych energiach jest większa niż w miejscach o niższej temperaturze. W zimniejszych obszarach przeważają natomiast „zimne” nośniki o mniejszych energiach. Elektrony lub dziury wysokoenergetyczne z gorących obszarów zaczynają dyfundować w kierunku niższej temperatury (rys. 2.5); podobnie jak w przypadku ogrzewanego gazu. Dyfuzja trwa do momentu wyrównania koncentracji „gorących” nośników na obu końcach materiału.

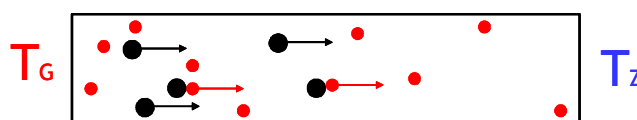
Analogicznie elektrony (lub dziury) niskoenergetyczne dyfundują z obszarów „zimnych” w kierunku przeciwnym.



Rys. 2.5. Dyfuzja wysokoenergetycznych „gorących” nośników w kierunku chłodniejszego końca

Przemierzające się nośniki są rozpraszane na zanieczyszczeniach, niedoskonałościach struktury materiału i drganiach sieci. Powoduje to, że dyfuzja wysokoenergetycznych „gorących” cząstek zachodzi znacznie szybciej niż niskoenergetycznych „zimnych”. Wzdłuż materiału powstaje pole elektryczne przeciwdziałające temu procesowi, pojawia się więc składowa napięcia termoelektrycznego związana z dyfuzją nośników.

Druga przyczyna powstawania siły termoelektrycznej jest związana z dryftem fononów wywołanym gradientem temperatury wzdłuż przewodnika. Przy zderzeniach z nośnikami ładunku elektrycznego fonony przekazują im część swojej energii kinetycznej (rys. 2.6). W rezultacie pobudzone elektrony (lub dziury) zaczynają przepływać w kierunku „zimnego” końca materiału. Gromadząc się tam powodują pojawienie się „fononowego” składnika siły termoelektrycznej.



Rys. 2.6. Przekazywanie nośnikom ładunku elektrycznego energii kinetycznej przez fonony

W literaturze powstawanie zjawiska Seebecka często przedstawia się jako wynik pojawiania się napięcia kontaktowego (efektu Volty) między dwoma różnymi materiałami. Jak dowodzi Pollock [30,32,36] jest to błędne podejście do zagadnienia – efekt Volty nie jest zjawiskiem termoelektrycznym. Mechanizm ten jest niezależny od temperatury i zanika natychmiast po zetknięciu materiałów ($\sim 10^{-15}$ s). Napięcie kontaktowe nie ma związku z żadnym ze zjawisk termoelektrycznych.

2.3. Parametry termoelektryczne

Współcześnie przebadano i wykorzystuje się wiele różnych materiałów termoelektrycznych, zarówno metalicznych jak i półprzewodnikowych. Ich przydatność do budowy elementów termoelektrycznych ocenia się na podstawie wartości współczynnika dobroci termoelektrycznej Z (*figure-of-merit*) [30]. Jest to wielkość łącząca w sobie trzy najważniejsze parametry charakteryzujące termoelektryki – współczynnik Seebecka α , rezystywność ρ oraz przewodność cieplną λ .

$$Z = \frac{\alpha^2}{\lambda \cdot \rho} \left[\frac{1}{K} \right] \quad (2.15)$$

Tak zdefiniowany współczynnik Z opisuje pojedynczy materiał. Natomiast do budowy termopary wymagane są dwa różne materiały. Dlatego często wyznacza się Z_{AB} dla całego termoelementu [32]:

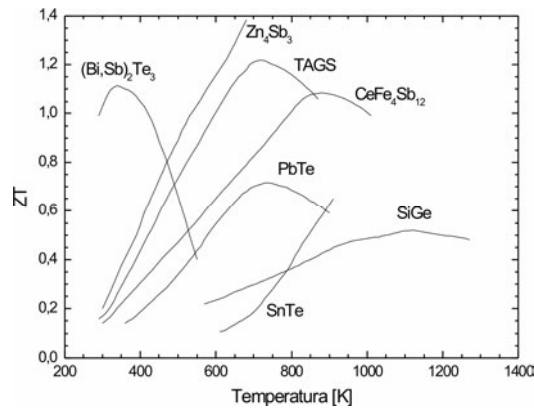
$$Z_{AB} = \frac{(\alpha_A + \alpha_B)^2}{\left(\sqrt{\lambda_A \cdot \rho_A} + \sqrt{\lambda_B \cdot \rho_B} \right)^2} \left[\frac{1}{K} \right] \quad (2.16)$$

gdzie indeksy A oraz B odnoszą się do parametrów materiałów użytych na poszczególne ramiona termopary. Na dzień dzisiejszy układy prezentowane w literaturze charakteryzują się wartościami Z na poziomie $10^{-2} \div 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Współczynnik dobroci termoelektrycznej danego materiału jest funkcją temperatury, ponieważ wartości α , ρ i λ zależą od temperatury. Aby porównywać różne materiały termoelektryczne należy podawać charakteryzujący je współczynnik dobroci termoelektrycznej w jednakowej temperaturze lub tak zmodyfikować ten współczynnik, aby uwzględnić temperaturę. Z tego powodu w literaturze bardzo często stosuje się bezwymiarowy współczynnik dobroci termoelektrycznej ZT [37]:

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\lambda \cdot \rho} \cdot T \quad (2.17)$$

Według doniesień literaturowych wartości ZT najnowszych materiałów leżą w zakresie $1 \div 2$ [38-40], natomiast w przypadku kompozycji komercyjnych – około 1 (rys. 2.7).



Rys. 2.7. Bezwymiarowy współczynnik efektywności termoelektrycznej (ZT) najpopularniejszych materiałów półprzewodnikowych typu p (TAGS - $Te-Ag-Ge-Sb$) [32]

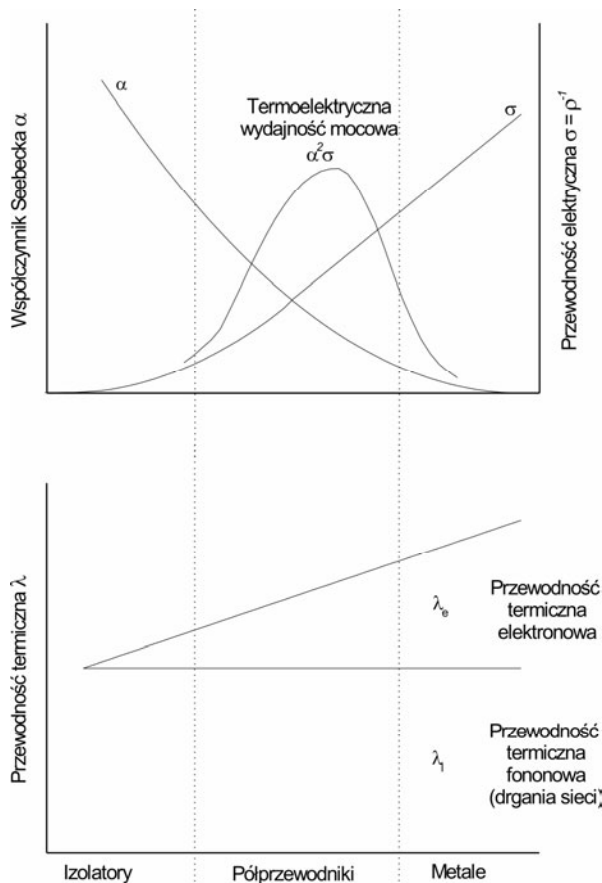
Najwyższymi wartościami parametru ZT charakteryzują się półprzewodniki domieszkowane, nanoszone przy pomocy technologii cienkowarstwowej lub wykonywane technikami mikromechanicznymi. Dla metali i ich stopów współczynnik dobroci termoelektrycznej jest dużo niższy. Wynika to z ich znacznie mniejszej wartości α (2-3 rzędy wielkości) oraz λ (1-2 rzędy). Dużo większa przewodność elektryczna metali (co najmniej o 2 rzędy) tylko w niewielkim stopniu zmniejsza różnice ZT .

Zwiększenie współczynnika dobroci termoelektrycznej materiału na pierwszy rzut oka wydaje się proste – np. dwukrotne zmniejszenie λ powinno podwoić wartość ZT . Jednak wartości α , ρ oraz λ są ze sobą ściśle powiązane, ponieważ są determinowane przez te same zjawiska fizyczne i polepszenie jednego z nich zazwyczaj pogarsza dwa pozostałe (rys. 2.8). Na przykład przewodność cieplna materiału jest sumą składowej elektronowej (λ_E) i fononowej (λ_F). Aby ją zmniejszyć najczęściej do materiału wprowadza się domieszki zaburzające (defektujące) sieć krystaliczną. W wyniku tego składowa fononowa zmniejsza się bez zmiany składowej elektronowej (jej zmiana wpłynęłaby w równym stopniu na przewodność elektryczną). Jednak interakcje fononów są jednym z czynników determinujących wielkość współczynnika Seebecka. Dlatego defektowanie sieci krystalicznej może go znacząco zmniejszyć (zob. rozdział 2.2). Mimo tych trudności notuje się systematyczne zwiększanie współczynników dobroci termoelektrycznej materiałów [41,42].

Współczynnik ZT wyznacza się metodą pośrednią – przez pomiar każdego z parametrów składowych z osobna, albo jedną z metod bezpośrednich np. Harmana lub Mina [43] (pomiar napięć i prądów wyjściowych próbki). Opisy wymienionych metod przedstawione są w rozdziale 3.3.

Prace, których celem jest poprawa dobroci termoelektrycznej materiałów, skupiają się na zmniejszaniu przewodności cieplnej λ lub na zwiększaniu iloczynu $\alpha^2 \cdot \sigma$. To ostatnie

wyrażenie określa się mianem termoelektrycznej wydajności mocowej – W [$\text{W}/\text{K}^2 \cdot \text{m}$]. Często też zamiast Z lub ZT podaje się W jako parametr opisujący właściwości materiałów i termopar stosowanych przy konstrukcji generatorów termoelektrycznych [29,39,44-46].



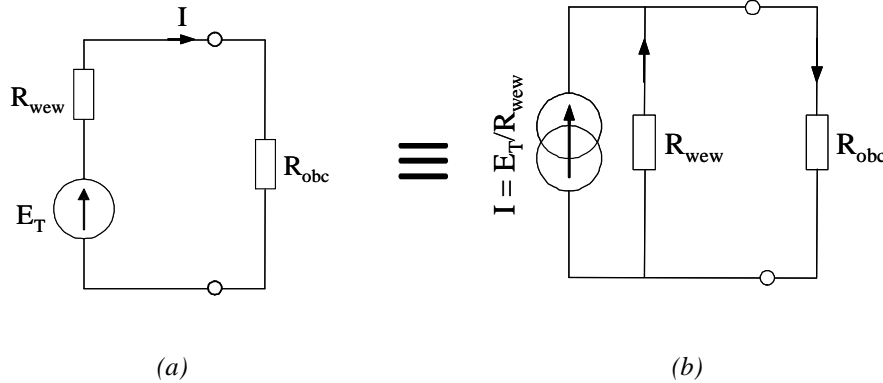
Rys. 2.8. Przewodność elektryczna, współczynnik Seebecka, termoelektryczna wydajność mocowa oraz przewodność cieplna w funkcji koncentracji nośników ładunków elektrycznych [32]

Przy wykorzystywaniu termopar jako generatorów energii elektrycznej istotnym zagadnieniem jest osiągnięcie jak największej mocy wyjściowej. Należy uwzględnić, że do wyjścia termopary będzie wtedy podłączone pewne obciążenie R_{obc} . W ujęciu teorii obwodów termoparę należy traktować jako rzeczywiste źródło napięciowe o sile elektromotorycznej (termoelektrycznej) E_T i szeregowo podłączonej rezystancji wewnętrznej R_{wew} (rys. 2.9a) lub jako równoważne rzeczywiste źródło prądowe (rys. 2.9b). Wówczas [47]:

$$I = \frac{E_T}{R_{wew} + R_{obc}} \quad (2.18)$$

lub

$$I = \frac{E_T}{R_{wew}} + \frac{E_T}{R_{obc}} = \frac{E_T (R_{wew} + R_{obc})}{R_{obc} R_{wew}} \quad (2.19)$$



Rys. 2.9. Schematy zastępcze termopary rzeczywistej z dołączonym obciążeniem: a) źródło napięciowe; b) źródło prądowe

Tak więc moc wyjściowa dostarczana do obciążenia wynosi:

$$P = I^2 R_{obc} \quad (2.20)$$

Szukana jest maksymalna moc wyjściowa termopary w zależności od dołączonego obciążenia R_{obc} . Wartość ta jest osiągana wtedy, gdy $\frac{dP}{dR_{obc}} = 0$. Przy założeniu, że $R_{obc} > 0$, jedynym rozwiązaniem jest $R_{obc} = R_{wew}$. Mówimy wtedy o dopasowaniu obciążenia, a moc wyjściowa generatora termoelektrycznego wynosi:

$$P_{\max} = \frac{1}{4} \frac{E_T^2}{R_{wew}} \quad (2.21)$$

W przypadku mikrogeneratorów, w tym termoelektrycznych, parametrem równie ważnym co poziom napięcia wyjściowego i ilość generowanej mocy są gabaryty samego generatora. Jeśli konstruowane źródło mocy ma służyć do zasilania mikrosystemu, to chcielibyśmy, aby jego rozmiary były co najwyżej porównywalne z samym układem roboczym (niestety, często źródło zasilania jest sporo większe). W związku z tym zasadne jest wprowadzenie współczynnika gęstości mocy, Φ , który definiuje ile generowanej mocy przypada na 1 cm^3 objętości źródła zasilania:

$$\Phi = \frac{P_{\text{MAKS}}}{V} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^3} \right], \quad (2.22)$$

gdzie V – objętość mikrogeneratora.

Kolejnym parametrem jest sprawność konwersji termogeneratora. Definiuje się ją jako stosunek energii dostarczonej do zasilanego układu do energii cieplnej absorbowanej przez „gorące” złącze termopary:

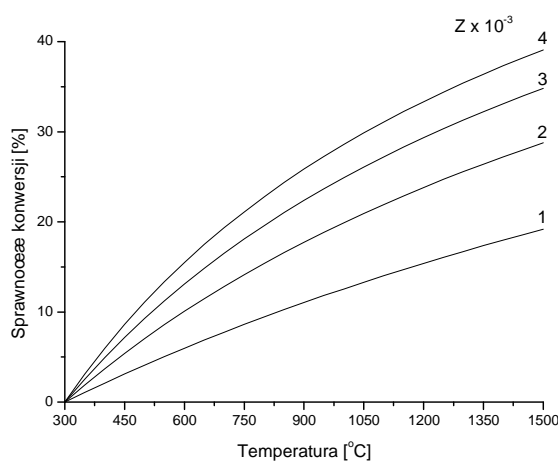
$$\eta = \frac{\text{energia dostarczona do zasilanego układu } (P_{max})}{\text{energia cieplna absorbowana przez „gorące” złącze}} \quad (2.23)$$

W praktyce wyznacza się ją na podstawie temperatury „gorącego” i „zimnego” złącza oraz współczynnika Z danego materiału [32, 41]:

$$\eta = \frac{(T_G - T_Z) \cdot (\gamma - 1)}{(T_Z + \gamma \cdot T_G)} \quad (2.24)$$

gdzie T_G , T_Z – temperatura „gorącego” i „zimnego” złącza, $\gamma = \sqrt{1 + Z \cdot \frac{T_G + T_Z}{2}}$.

Na rys. 2.10 przedstawiono zależność sprawności konwersji od współczynnika efektywności termoelektrycznej oraz temperatury „gorącego” złącza.

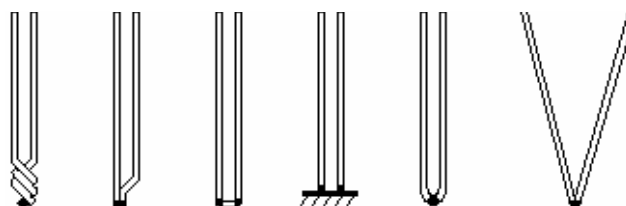


Rys. 2.10. Zależność sprawności konwersji η od współczynnika efektywności termoelektrycznej Z oraz temperatury „gorącego” złącza T_G (temperatura „zimnego” $T_Z = 300^\circ\text{C}$) [32]

3. Technologia i konstrukcja termostosów

Szerokie stosowanie termopar wynika z ich prostej konstrukcji i łatwości pomiarów. Najpowszechniej stosuje się je do pomiarów temperatury. W oparciu o nie konstruowane są również czujniki innych wielkości nieelektrycznych [48-53], miniaturowe źródła zasilania [54-56] oraz moduły chłodzące Peltiera [40,57-59]. W zależności od przeznaczenia układu oraz ekonomiki produkcji wykonuje się termopary drutowe lub stosuje technologię grubowarstwową, cienkowarstwową czy półprzewodnikową.

Najczęściej wykorzystywane, najprostsze w budowie oraz zdecydowanie najtańsze są termopary drutowe, których zazwyczaj nie łączy się w termostosy. Tego typu termoelementy zostały w poszczególnych krajach ujęte przez normy prawne – w Polsce jest to norma PN-81/M53854.00 do 07. Końcówki metalowych drutów łączy się niemal w dowolny sposób zapewniający dobry kontakt elektryczny – stosuje się skręcanie, lutowanie lub zgrzewanie (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Sposoby łączenia końcówek pomiarowych termopar drutowych

Termopary grubowarstwowe wykonuje się najczęściej z kompozytów na bazie przewodników. Można się także spotkać z kompozycjami zawierającymi półprzewodniki [60,61]. Przy wykorzystaniu dwóch różnych past metodą sitodruku wytwarza się termostosy planarne. Możliwe jest również wykonywanie struktur przestrzennych. Szerszy opis tej techniki przedstawiono w rozdziale 6.

Termostosy cienkowarstwowe wykonuje się zarówno z półprzewodników jak i z metali [17,62]. Technologia ta umożliwia wytwarzanie czujników o znacznie lepszej rozdzielczości (dla materiałów półprzewodnikowych) niż wcześniej wspomniane techniki. Jest jednak znacznie droższa. Szerszy opis tej technologii podano w podrozdziałach 3.1 oraz 4.4.

Termostosy formować można również bezpośrednio na podłożach półprzewodnikowych przy wykorzystaniu technik mikroobróbki mechanicznej lub chemicznej, stosowanych w inżynierii mikrosystemów [63,64].

W literaturze anglojęzycznej można znaleźć publikacje, w których dokonano przeglądu współcześnie stosowanych materiałów termoelektrycznych [30,41,65,66]. Niestety, brakuje takich prac w języku polskim. Z tego powodu autor zdecydował się na dokonanie obszernego przeglądu termoelektryków.

3.1. Materiały termoelektryczne

Pierwszymi poznanymi materiałami termoelektrycznymi były bizmut oraz antymon. Badając złącze tych metali Seebeck odkrył w roku 1821 efekt termoelektryczny. Pierwszy generator termoelektryczny, zbudowany w roku 1911 przez Altenkricha, powstał również w oparciu o te materiały.

Istnieje szeroka gama materiałów termoelektrycznych, z których część została opracowana już wiele lat temu i obecnie jest bardzo dobrze poznana i opisana. Jednak w latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku pojawiły się informacje o kilku nowych systemach. Większość z nich wymaga prowadzenia dalszych prac badawczo-rozwojowych [67]. W tym podrozdziale dokonano przeglądu obecnie stosowanych materiałów. Kolejno opisano metale, materiały kompozytowe, materiały na bazie pierwiastków grupy IV, materiały na bazie pierwiastków grup V oraz VI, PGEC (*phonon-glass, electron-crystal*), TAGS (Te-Ag-Ge-Sb), przewodzące materiały organiczne, materiały tlenkowe oraz materiały funkcjonalnie gradientowe.

3.1.1. Metale

Termopary na bazie metali można wytwarzać w każdej technologii – od grubowarstwowej, przez cienkowarstwową do technik mikromechanicznych. Materiały przewodzące charakteryzują się dużo mniejszym współczynnikiem Seebecka niż półprzewodniki i co za tym idzie mniejszą dobrocią termoelektryczną. Jednak można na ich bazie budować układy o konkurencyjnych parametrach wyjściowych. Natomiast niewątpliwą zaletą termopar na bazie metali jest ich stosunkowo mały koszt i łatwość wykonania. W termoelektryce bardzo często stosuje się również stopy. W tab. 3.1 przedstawiono najczęściej stosowane metale i ich stopy wraz z parametrami termoelektrycznymi.

Tab. 3.1. *Metale i ich stopy stosowane w termoelektryce [46,68-76]- wartości dla temperatury 300°C*

Metale	α [$\mu\text{V/K}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]	λ [$\text{W/K}\cdot\text{m}$]	ZT
Al	-1,66	$27\cdot 10^{-9}$	237	$0,12\cdot 10^{-3}$
Au	1,94	$23\cdot 10^{-9}$	315	$0,16\cdot 10^{-3}$
Ni	-19,5	$72\cdot 10^{-9}$	91	$17\cdot 10^{-3}$
Cu	1,83	$17\cdot 10^{-9}$	398	$0,15\cdot 10^{-3}$
Eu	24,5	$900\cdot 10^{-9}$	14	$14\cdot 10^{-3}$
Cr	21,8	$130\cdot 10^{-9}$	90,3	$12\cdot 10^{-3}$
In	1,68	$84\cdot 10^{-9}$	82	$0,12\cdot 10^{-3}$
Pb	-1,05	$206\cdot 10^{-9}$	35	$0,05\cdot 10^{-3}$
Ti	9,1	$420\cdot 10^{-9}$	22	$2,7\cdot 10^{-3}$
Cu₆₀-Ni₄₀	-35	$520\cdot 10^{-9}$	20	$36\cdot 10^{-3}$

3.1.2. Materiały kompozytowe

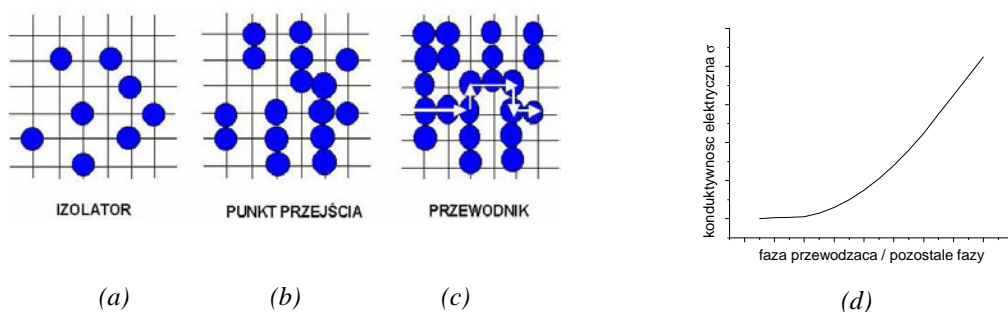
Właściwości kompozytów odbiegają od właściwości poszczególnych ich składników. Co więcej, kompozyt składający się z materiału A i materiału B, będzie charakteryzował się innymi parametrami niż A domieszkowany przez B [44,77-79]. Rozbieżności między parametrami elektrycznymi kompozytów oraz materiałów jednorodnych wynikają ze struktury tych pierwszych. Składają się one z sąsiadujących ze sobą ziaren materiału (np. przewodzącego). Wokół nich mogą powstawać warstwy utrudniające przepływ nośników, jak na przykład tlenki lub (w przypadku warstw grubych) szkliwa. Oznacza to, np. że przewodność elektryczna materiału jest funkcją efektywności tunelowania elektronów z jednego ziarna do drugiego. Dlatego właśnie w przypadku kompozytów ważny jest nie tylko skład fazy funkcjonalnej, lecz również innych pomniejszych dodatków, które mogą się znaleźć wewnątrz układu [80].

Kompozyty składają się z dwóch lub więcej materiałów tworzących ośrodek najczęściej nieuporządkowany. Zwykle wykonywane są z granulatów np. pojedynczych metali, które są ze sobą dokładnie mieszane. Połączenie może się odbywać przez sprasowywanie na zimno [81], na gorąco [82,83] albo przez spajanie za pomocą lepiszcza (np. szkliwa w pastach grubowarstwowych) [60]. Zmieszane ze sobą granulaty stanowią dwie różne fazy charakteryzujące się indywidualnymi parametrami. Dopiero w pobliżu tzw. progu perkolacji właściwości kompozytu zdecydowanie różnią się od właściwości tworzących go materiałów (faz). Poszczególne parametry, interesujące z punktu widzenia termoelektryczności (współczynnik Seebecka α , przewodność elektryczna σ , przewodność cieplna λ), mogą ulec poprawie lub pogorszeniu – najczęściej charakter tej zmiany nie jest jednoznaczny, czyli polepszenie jednego parametru oznacza pogorszenie innego. O parametrach kompozytów

można wnioskować np. na podstawie teorii perkolacji lub uogólnionej teorii efektywnego ośrodka [84,85].

Z punktu widzenia niniejszej rozprawy najbardziej interesujące są kompozyty grubowarstwowe. Składają się one z dwóch faz: funkcjonalnej i wiążącej. Faza funkcjonalna to sproszkowane metale, ich tlenki lub ceramika (odpowiednio dla warstw przewodzących, rezystywnych lub dielektrycznych). Faza wiążąca (najczęściej szklivo) zapewnia odpowiednią adhezję nadrukowanych warstw do podłoża. W paście występuje jeszcze nośnik organiczny, który składa się z żywicy, rozpuszczalników oraz modyfikatorów. Zadaniem rozpuszczalników jest utrzymywanie pasty w konsystencji umożliwiającej drukowanie, żywica – zapewnienie wstępnego związania warstwy z podłożem (przed wypaleniem).

Ostateczne właściwości kompozytów zależą w największej mierze od fazy funkcjonalnej. Jednak wpływ na parametry warstwy ma również szklivo fazy wiążącej – np. zwiększając rezystywność. Na rysunku 3.2 przedstawiono schemat powstawania prostego kompozytu przewodzącego. Jeśli fazy materiału przewodzącego jest zbyt mało w stosunku do fazy dielektryka (sytuacja taka zachodzi np. zaraz po nadrukowaniu pasty grubowarstwowej) kompozyt wykazuje właściwości izolacyjne (rys. 3.2a). W miarę zwiększania stosunku faza przewodząca/faza dielektryczna (np. suszenie pasty) poszczególne ziarna zaczynają łączyć się w przewodzące wyspy – klastry (rys. 3.2b). Progiem perkolacji nazywamy moment, w którym z klastrów powstaje ścieżka umożliwiająca przepływ ładunków od jednego kontaktu do drugiego (rys. 3.2c). W miarę powstawania coraz większej liczby takich ścieżek konduktywność elektryczna kompozytu systematycznie wzrasta (rys. 3.2d). Jeśli zamiast szkliva w poszczególnych węzłach widocznych na rys 3.2c znajdą się ziarna innego metalu parametry końcowe kompozytu będą całkiem inne.



Rys. 3.2. Próg perkolacji w prostym materiale kompozytowym

Pojęcie kompozytowych materiałów termoelektrycznych w głównej mierze dotyczy materiałów grubowarstwowych (choć mogą być wytwarzane również np. metodą

natryskiwania plazmowego [86]). Znaczna część stosowanych past to kompozycje komercyjne takich firm jak *DuPont*, *ESL*, *Ferro* czy *Heraus*. Wykonanie kompozytów niekomercyjnych odbywa się najczęściej przez sproszkowanie materiałów mających stanowić fazę funkcjonalną i zmieszanie ich z nośnikiem organicznym oraz lepiszczem [44,87]. Inną metodą jest dodanie takiego proszku do pasty komercyjnej [88] lub po prostu zmieszanie dwóch (lub więcej) takich past.

W tabeli 3.2 przedstawiono przykłady materiałów kompozytowych wraz z ich parametrami termoelektrycznymi, natomiast w tabeli 3.3 – parametry termopar na bazie kompozytów.

Tab. 3.2. Porównanie parametrów termoelektrycznych przykładowych materiałów kompozytowych [44,60,80] i odpowiadających im materiałów litych

Kompozyt (materiał-A + materiał-B)	α [$\mu\text{V/K}$]		ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]		λ [$\text{W/K}\cdot\text{m}$]	
	kompozyt	lity	kompozyt	lity	kompozyt	lity
NiCr + szkliwo	25	29	-	-	-	-
(Sb ₂ Te ₃) ₇₂ (Bi ₂ Te ₃) ₂₅ (Sb ₂ Te ₃) ₃ (n) + szkliwo	-205	-220	0,4·10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	1,07	1,65
(Bi ₂ Te ₃) ₉₅ (Sb ₂ Se ₃) ₅ (p) + szkliwo	250	195	0,5·10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	1,07	1,55
Ag + szkliwo	1,4	1,51	-	-	-	-
Cu + (Bi ₂ Tl ₃) _{0,2} (Sb ₂ Te ₃) _{0,8}	250	-	27·10 ⁻⁶	-	1,49	-

Tab. 3.3. Przykładowe termopary na bazie materiałów kompozytowych i ich parametry termoelektryczne

Termopary: kompozyt A – kompozyt B	Materiały na ramiona termopar	α [$\mu\text{V/K}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]	$W = \alpha^2 \cdot \rho$ [$\text{W/K}^2\cdot\text{m}$]	Źródło
Au – Ni	pasty grubow. <i>ESL</i>	20	0,62·10 ⁻⁶ **	0,77·10 ⁻³	[22]
Ag – Ni	pasty grubow. <i>ESL</i>	22	0,62·10 ⁻⁶ **	0,62·10 ⁻³	[22]
PtPdAu – PdAu	pasty grubow. <i>DuPont</i>	40	1,4·10 ⁻⁶	1,14·10 ⁻³	[19]
PdAu – PdAg	pasty grubow. <i>DuPont</i>	8,5	0,59·10 ⁻⁶ *	0,12·10 ⁻³	[21]
PdAu – Au	pasty grubow. <i>DuPont</i>	17	0,34·10 ⁻⁶ *	0,83·10 ⁻³	[21]
PdAu – Ag	pasty grubow. <i>DuPont</i>	15	0,33·10 ⁻⁶ *	0,68·10 ⁻³	[21]
PtAu – Au	pasty grubow. <i>DuPont</i>	11	0,40·10 ⁻⁶ *	0,30·10 ⁻³	[21]
Ni – Cr	mieszanina własna na bazie past grubow. <i>ESL</i>	20	1,6·10 ⁻⁶ **	0,25·10 ⁻³	[88]
Ni ₉₀ /Cr ₁₀ – Ni	pasty grubow. <i>ESL</i>	25	-	-	[88]
PdAu – PtAg	pasty grubow. <i>DuPont</i>	18	-	-	[89]
PdAg – Au	pasty grubow. <i>DuPont</i>	4,5	0,67·10 ⁻⁶ *	0,03·10 ⁻³	[90]
Ag – Pt	pasty grubow. <i>DuPont</i>	7	0,13·10 ⁻⁶ *	0,38·10 ⁻³	[90]
Sb – Bi _{0,85} Sb _{0,15}	grubow. kompozycja własna	97	1,1·10 ⁻³	8,50·10 ⁻⁶	[87]
Ni ₈₀ Cr ₂₀ – Cu ₆₂ Ni ₃₈	proszki Ni, Cr, Cu (natryskiwanie plazmowe)	54	4·10 ⁻⁶	0,73·10 ⁻³	[86]

* Na podstawie danych katalogowych firmy *DuPont*

** Na podstawie danych katalogowych firmy *ESL*

3.1.3. Pierwiastki grupy IV

Materiały termoelektryczne zawierające pierwiastki grupy IV to przede wszystkim krzemki i germanki. Pierwsze próby ich stosowania przypadają na koniec lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Do grupy tej zalicza się m.in. SiGe, który obecnie jest uważany za najlepszy materiał termoelektrycznych na zakres wysokich temperatur (powyżej 500°C). Z tego powodu jest stosowany np. przez NASA do budowy generatorów przetwarzających energię cieplną wytwarzaną przez jednostki radioizotopowe w sondach kosmicznych.

Obecnie w praktyce stosuje się siedem krzemków. Wytwarza się je w formie monokryształów (np. technikami Bridgmana, Czochralskiego) lub polikryształów (prasowanie na gorąco, spiekanie, stapianie) [91].

Materiały na bazie germanu to głównie krystaliczny german domieszkowany różnymi metalami oraz wspomniany już wcześniej krzemogerman (SiGe).

Kolejną grupę stanowią materiały Mg_2B^{IV} , gdzie B^{IV} to Si, Ge lub Sn. Wytwarza się je stapiając razem oba pierwiastki wchodzące w skład związku, krystalizującego w strukturze kubicznej. Każdy atom pierwiastka B^{IV} jest otoczony ośmioma atomami Mg tworząc regularny sześcián [92]. Obecnie wiedza o właściwościach termoelektrycznych materiałów Mg_2B^{IV} nie jest jeszcze usystematyzowana, ale ich parametry są obiecujące. W tab. 3.4 przedstawiono przykłady najczęściej stosowanych materiałów z tej rodziny wraz z ich parametrami termoelektrycznymi.

Tab. 3.4. Najczęściej stosowane materiały na pierwiastków bazie grupy IV i ich parametry termoelektryczne [45,91,93-100]

Materiał	α [μ V/K]	ρ [Ω ·m]	λ [W/K·m]	ZT	Technologia wytwarzania
poli-SiGe (n) (p)	-248 69	$0,59 \cdot 10^{-6}$ $0,1 \cdot 10^{-6}$	- -	0,9 0,5	mikroobróbka
poli-Si (n) (p)	-57 103	$8,1 \cdot 10^{-6}$ $22 \cdot 10^{-6}$	31 31	$6,5 \cdot 10^{-3}$ $0,06 \cdot 10^{-3}$	mikroobróbka
Ge: Au (p)	293	$150 \cdot 10^{-6}$	-	$5,7 \cdot 10^{-3}$	cienkowarstwowa
Ge: Sb (n) (p)	-140 404	$2800 \cdot 10^{-6}$ $600 \cdot 10^{-6}$	- -	$0,9 \cdot 10^{-3}$ $2,7 \cdot 10^{-3}$	cienkowarstwowa
Ge: V (p)	227	$1100 \cdot 10^{-6}$	-	$0,42 \cdot 10^{-3}$	cienkowarstwowa
Si: B (p)	170	$3700 \cdot 10^{-6}$	-	$0,12 \cdot 10^{-3}$	cienkowarstwowa
Ge (p) (n)	420 -548	$83 \cdot 10^{-6}$ $6,9 \cdot 10^{-6}$	- -	- -	cienkowarstwowa
SiGe: Au (p)	50	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	cienkowarstwowa
SiC: Si: Ag	80	$8 \cdot 10^{-6}$	8	$30 \cdot 10^{-3}$	prasowanie na gorąco
CrSi ₂	200	$100 \cdot 10^{-6}$	12	$180 \cdot 10^{-3}$	met. Czochralskiego
MnSi _{1,7}	220	$18 \cdot 10^{-6}$	2,5	$700 \cdot 10^{-3}$	met. Bridgmana
CoSi	83	$2 \cdot 10^{-6}$	13	$0,8 \cdot 10^{-3}$	met. Bridgmana
ErB ₄₄ Si ₂	220	$1000 \cdot 10^{-6}$	2,7	$18 \cdot 10^{-3}$	-

Należy podkreślić, że podane parametry poszczególnych materiałów są jedynie wielkościami orientacyjnymi i różnią się w zależności od sposobu wytwarzania – różne grupy badawcze podają różniące się od siebie wartości parametrów. Na przykład, dla SiGe typu *n* w literaturze znaleźć można współczynniki Seebecka w zakresie od -77 do -248 $\mu\text{V/K}$, zaś dla SiGe typu *p* – od 59 do 240 $\mu\text{V/K}$. Wynika to zapewne z nieco innej struktury wewnętrznej SiGe wytwarzanego w różnych laboratoriach. Podobne różnice występują w przypadku ρ oraz λ . Bezwymiarowe współczynniki dobroci termoelektrycznej najlepszych struktur serii SiGe wynoszą około 0,5 dla SiGe typu *p* oraz około 0,9 dla SiGe typu *n*.

3.1.4. Pierwiastki grup V i VI

Materiały termoelektryczne z tej rodziny bazują głównie na arsenie, antymonie, bizmucie (grupa V) oraz selenie i tellurze (grupa VI). Jak wspomniano wcześniej, to właśnie w oparciu o te pierwiastki odkryto efekt Seebecka i na nich zbudowano pierwszy generator termoelektryczny. Od lat sześćdziesiątych dwudziestego wieku są one intensywnie badane, co zaowocowało opracowaniem wielu związków o bardzo dobrych właściwościach – między innymi materiałów bazujących na $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$. Kompozycja Bi_2Te_3 jest obecnie uważana za najlepszy komercyjny materiał termoelektryczny [101]. Jest szeroko wykorzystywana w urządzeniach pracujących w zakresie średnich temperatur (100-500°C), np. w elementach Peltiera. nierozwiązany dotychczas problemem jest brak kompatybilności Bi_2Te_3 ze standardowymi technikami mikroelektronicznymi CMOS a także trudności z osadzaniem na jednym podłożu Bi_2Te_3 typu *n* oraz *p* [102].

Budowa krystalograficzna wszystkich struktur typu $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ jest podobna. Komórki elementarne składają się z pięciu atomów tworzących sieć trygonalną (2 atomy Bi lub Sb, 3 atomy Te lub Se) [103]. Do zastosowań laboratoryjnych materiały $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ wytwarza się najczęściej metodą Bridgmana, Czochralskiego lub przetapiania strefowego. W przemyśle częściej stosuje się krystalizację z roztopionych proszków lub procesy metalurgiczne (spiekanie niskociśnieniowe, prasowanie na zimno lub na gorąco).

W tab. 3.5 przedstawiono przykłady najczęściej stosowanych materiałów z tej rodziny, wraz z ich parametrami termoelektrycznymi, a w tab. 3.6 – właściwości Bi_2Te_3 prezentowane w różnych publikacjach.

Tab. 3.5. Najczęściej stosowane materiały na bazie pierwiastków grup V i VI oraz ich parametry termoelektryczne [54,70,71,102,104-111]

Material	α [$\mu\text{V/K}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]	λ [$\text{W/K}\cdot\text{m}$]	ZT
Bi₂Te₃ (p)	162	$5,5\cdot 10^{-6}$	2	0,9
(n)	-240	$10\cdot 10^{-6}$	2	1,1
BiSb	158	$2,5\cdot 10^{-6}$	-	-
PbTe	153	$6,7\cdot 10^{-6}$	-	-
Sb₂Te₃ (p)	80	$2\cdot 10^{-6}$	5	0,2
(Bi_{0,25}Sb_{0,75})₂Te₃ (p)	200	$4\cdot 10^{-6}$	-	-
Bi₂(Se_{0,1}Te_{0,9})₃ (n)	-170	$5\cdot 10^{-6}$	-	-
Bi_{0,9}Sb_{0,1} (n)	-100	$570\cdot 10^{-6}$	0,08	0,07
(Bi₂Te₃)_{0,9}(Sb₂Te₃)_{0,05}(Sb₂Se₃)_{0,05} : SbI₃ (n)	-176	$5,8\cdot 10^{-6}$	1,9	1,13
(Bi₂Te₃)_{0,25}(Sb₂Te₃)_{0,72}(Sb₂Se₃)_{0,03} : Te : SbI₃ (p)	182	$7,7\cdot 10^{-6}$	1,5	1,13
Cu_{0,1}Sb_{0,9} (p)	20	$100\cdot 10^{-6}$	-	-
K₂Bi₃4Sb_{5,6}Se₁₃	-366	$196\cdot 10^{-6}$	0,63	0,33
CoGe_{1,15}Te_{1,05} (n)	-195	$200\cdot 10^{-6}$	-	-
Sb_{1,6}In_{0,14}Te₃	200	$100\cdot 10^{-6}$	3	0,15
Sb₂Te₃ : Ag	58	$1,5\cdot 10^{-6}$	5	0,12
Bi (n)	-72	$1\cdot 10^{-6}$	8	-
Te (p)	274	$65\cdot 10^{-6}$	12	-

Podobnie jak w przypadku struktur typu SiGe, parametry elektryczne struktur podanych w tab. 3.5 różnią się od siebie w zależności od źródła cytowania. Wg analizy Böttnera [112] współczynnik Seebecka dla Bi₂Te₃ typu *n* waha się od -115 do -240 $\mu\text{V/K}$, rezystywność elektryczna od $3\cdot 10^{-6}$ do $17\cdot 10^{-6}$ $\Omega\cdot\text{m}$, przewodność cieplna wynosi 2÷3 $\text{W/K}\cdot\text{m}$. W tab. 3.6 zestawiono właściwości tego materiału pochodzące z różnych publikacji.

Tab. 3.6. Właściwości materiału Bi₂Te₃ pochodzące z różnych publikacji

Typ przewodnictwa	α [$\mu\text{V/K}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]	λ [$\text{W/K}\cdot\text{m}$]	ZT [1]	Źródło
<i>p</i>	150	$5\cdot 10^{-6}$	-	-	[113]
<i>n</i>	-240	$10\cdot 10^{-6}$	2	1,2	[102]
<i>p</i>	162	$5,5\cdot 10^{-6}$	2	0,9	
<i>n</i>	-74	$36\cdot 10^{-6}$	2	0,02	[111]
<i>p</i>	195	$10\cdot 10^{-6}$	1,9	0,7	[114]
<i>p</i>	126	$109\cdot 10^{-6}$	0,4	0,16	[115]
<i>p</i>	227	$19\cdot 10^{-6}$	1,7	0,64	[30]
<i>n</i>	-248	$12,6\cdot 10^{-6}$	1,7	0,26	[116]
<i>p</i>	200	$10\cdot 10^{-6}$	1,6	-	[70]

3.1.5. Materiały PGEC

W roku 1995 Slack [65] sformułował nowe kryterium poszukiwania lepszych materiałów termoelektrycznych. Wynika z niego, że można je znaleźć wśród kryształów o otwartej strukturze i regularnej sieci krystalicznej, posiadających tak zwane klatki, w których

uwięzione są cząsteczki innego materiału (gościa). Pozostają one swobodnie związane z resztą kryształu, skutkiem czego mogą drgać w obrębie klatki. Na tych drganiach efektywnie rozpraszane są fonony, co wpływa na obniżenie przewodności cieplnej materiału. Dzięki temu charakteryzują się one przewodnością elektryczną bliską idealnych kryształów (bardzo duża) i jednocześnie przewodnością cieplną charakterystyczną dla substancji amorficznych (mała). Nawiązując do tych właściwości przyjęła się nazwa materiałów PGEC (*phonon-glass, electron-crystal*). Do grupy PGEC należą skutterudyty (*skutterudites*), klatraty (*clathrates*) i stopy Heuslera [67]. Prace nad badaniem i optymalizacją ich właściwości termoelektrycznych są obecnie prowadzone bardzo intensywnie.

Nazwa skutterudyty pochodzi od miasta Skutterud w Norwegii, w pobliżu którego odkryto pierwszy taki materiał. Są to związki o strukturze MX_3 (skutterudyty binarne), gdzie M to metal grupy VIII (np. Co, Rh, Ir), natomiast X to pierwiastek grupy V (P, As lub Sb). Spotyka się też związki o strukturze MX_6 . Zastosowanie w termoelektryczności mają tzw. skutterudyty wypełnione (*filled skutterudites*) o strukturze YM_4X_{12} lub $Y_2M_8X_{24}$, co można też zapisać jako $4Y_{0,25}MX_3$ oraz $8Y_{0,25}MX_3$ (Y oznacza pierwiastek metaliczny) [117].

Klatraty to kryształy o dużych komórkach elementarnych – 46 lub 130 atomów – zbudowane z pierwiastków grupy IV. Zawierają odpowiednio 8 lub 24 klatki, w których mogą zostać uwięzione inne cząsteczki (podczas krystalizacji z roztworów). Tworzą struktury M_8X_{46} oraz $M_{24}X_{130}$, gdzie M to Na, K, Rb, Sr, Cs, Ba, Al, Ga, In, Ti, Cl, Br, U lub Eu, natomiast X – Sn, Ge lub Si. W literaturze opisano już ponad 110 różnych klatratów nadających się do zastosowań w termoelektryczności [118,119]. Charakteryzują się one bardzo małą przewodnością cieplną – nawet 10 razy mniejszą niż dla materiałów krystalicznych. Według Donga [120] przewodność cieplna $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ wynosi tylko około 1 W/K·m.

Tab. 3.7. Najczęściej stosowane materiały na bazie grupy IV i ich parametry termoelektryczne [42,121-126]

Materiał	Typ	α [μ V/K]	ρ [$\Omega \cdot m$]	λ [W/K·m]	ZT
$Ce_{0,85}Fe_4Sb_{12}$	skutterudyt	75	$5 \cdot 10^{-6}$	3,1	0,11
$Ce_{0,4}Yb_{0,53}Fe_4Sb_{12}$	skutterudyt	70	$3,5 \cdot 10^{-6}$	2,8	0,15
$Yb_{0,92}Fe_4Sb_{12}$	skutterudyt	65	$3 \cdot 10^{-6}$	4,2	0,1
$CoSb_3$ (n)	skutterudyt	-430	$14,3 \cdot 10^{-3}$	8,5	$0,5 \cdot 10^{-3}$
(p)		142	$14,3 \cdot 10^{-3}$	8,5	$0,05 \cdot 10^{-3}$
$RhSb_3$ (p)	skutterudyt	80	$20 \cdot 10^{-6}$	10,7	$9 \cdot 10^{-3}$
$Ca_{0,06}Co_4Sb_{12}$	skutterudyt	-200	$60 \cdot 10^{-6}$	5	0,04
$Ba_8Al_{16}Si_{30}$	klatrat	-50	$8 \cdot 10^{-6}$	-	-
$Ba_8Ga_{16}Si_{30}$	klatrat	-120	$50 \cdot 10^{-6}$	-	-
$Fe_{0,6}Ni_{0,4}TiSb$	heusler	120	$19,1 \cdot 10^{-6}$	-	-
$ErPdSb$	heusler	150	$18 \cdot 10^{-6}$	3	0,15
$HoPdSb$	heusler	150	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-

Stopy Heuslera to ferromagnetyczne systemy krystaliczne o dużych komórkach elementarnych.

W tab. 3.7 przedstawiono przykłady najczęściej stosowanych materiałów PGEC, wraz z ich parametrami termoelektrycznymi.

3.1.6. TAGS

Materiały TAGS (Te-Ag-Ge-Sb) zostały opracowane jako alternatywa dla PbTe typu p , który w pewnym zakresie temperatury zachowuje się niestabilnie. Jest to materiał przeznaczony dla średniego zakresu temperatur (100-500°C). Tworzy struktury o budowie krystalicznej, a jego wzór można zapisać ogólnie jako $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$. Najlepsze parametry termoelektryczne osiągają struktury TAGS-75, TAGS-80 oraz TAGS-85 (odpowiednio $x=75$, $x=80$ oraz $x=85$). TAGS-80 charakteryzuje się nieco większym współczynnikiem ZT , ale TAGS-85 jest stabilniejszy. Ich optymalny zakres pracy to 200-600°C. W tab. 3.8 przedstawiono parametry termoelektryczne kilku materiałów typu TAGS.

Tab. 3.8. Parametry termoelektryczne materiałów $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$ [127,128]

Wartość x	α [$\mu\text{V/K}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]	λ [$\text{W/K}\cdot\text{m}$]	ZT
0	200	$50\cdot 10^{-6}$	0,6	0,65
75	228	$20\cdot 10^{-6}$	1,2	1,5
80	204	$16\cdot 10^{-6}$	1,2	1,6
85	180	$10\cdot 10^{-6}$	1,5	1,5
90	116	$7\cdot 10^{-6}$	2,6	0,5

3.1.7. Przewodzące materiały organiczne

Współczynnik Seebecka α przewodzących materiałów organicznych jest bardzo duży i zawiera się w granicach 200 ÷ 2000 $\mu\text{V/K}$. Jednocześnie charakteryzują się one bardzo małą konduktywnością elektryczną σ , która nie jest równoważona małą przewodnością cieplną λ . Z tego względu w większości wypadków $ZT \ll 1$. Konduktywność elektryczną można zwiększyć przez odpowiednie domieszkowanie. Ale wówczas najczęściej drastycznie spada przewodność cieplna. Obecnie trwają intensywne prace nad nowymi odmianami tych materiałów (materiałów o większym σ). Z powodu skomplikowanej budowy wewnętrznej mechanizmy ich przewodnictwa elektrycznego nie są jeszcze dobrze poznane. Według

doniesień literaturowych ZT obecnie dochodzi do 0,15. Jednak przewiduje się możliwość jego wzrostu nawet do 4 [129]. W tab. 3.9 przedstawiono parametry termoelektryczne wybranych przewodzących materiałów organicznych.

Tab. 3.9. Parametry termoelektryczne wybranych przewodzących materiałów organicznych [70]

Nazwa	Domieszka	α [$\mu\text{V/K}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]
Poliacetylen	FeCl ₄	15,3	1,3·10 ⁻⁶
Poliacetylen	I	20	0,2·10 ⁻⁶
Poliacetylen	K	10	2·10 ⁻⁶
Poliacetylen	MoCl ₅	820	480·10 ⁻³
Polianilina	-	7	1,4·10 ⁻⁶
Polianilina/PMMA	-	10	330·10 ⁻⁶
Polipyrrol	Polianilina	7	670·10 ⁻⁶

3.1.8. Materiały na bazie tlenków

Materiały na bazie tlenków przez długi czas były całkowicie ignorowane przez badaczy zajmujących się termoelektrycznością. Dopiero odkrycie w 1997 roku Na_xCoO₂ o dobrych parametrach termoelektrycznych zmieniło ten stan rzeczy. Obecnie znanych jest kilka dobrych (pod względem parametrów termoelektrycznych) kompozycji tlenków o przewodnictwie typu p , charakteryzujących się rezystywnością metaliczną [130]. Jednak są problemy z otrzymaniem odpowiednich materiałów typu n . Termoelektryczne materiały tlenkowe wytwarza się różnymi technologiami, takimi jak technika grubowarstwowa, prasowanie lub proste reakcje chemiczne. W tab. 3.10 przedstawiono parametry termoelektryczne wybranych materiałów na bazie tlenków.

Tab. 3.10. Parametry termoelektryczne niektórych materiałów na bazie tlenków [130]

Materiał	α [$\mu\text{V/K}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]	λ [$\text{W/K}\cdot\text{m}$]	ZT
Ca ₃ Co ₄ O ₉ (p)	145	5·10 ⁻⁶	-	36·10 ⁻³
Ca _{0,95} Sm _{0,05} MnO ₃ (n)	-178	1·10 ⁻⁶	-	-
CaRuO ₃	33	0,2·10 ⁻⁶	-	-
LaNiO ₃ (n)	30	0,1·10 ⁻⁶	-	-
RuO ₂	90	7,5·10 ⁻³	-	-
NdBiRu ₂ O ₇ (p)	35	15·10 ⁻⁶	-	-
YbBiRu ₂ O ₇ (p)	35	18·10 ⁻⁶	-	-
Na _{0,5} CoO ₂	134	67·10 ⁻⁶	2,2	0,115
Y _{0,9} Ca _{0,1} CoO ₃ (p)	500	2000·10 ⁻⁶	28	1,7·10 ⁻³
YCoO ₃ (p)	1900	100	18	4·10 ⁻⁷
SrRuO ₃	28	6,7·10 ⁻⁶	2,5	1,2·10 ⁻³
RuSr ₂ GdCu ₂ O ₈	50	125·10 ⁻⁶	1,5	0,45·10 ⁻³
Sr ₃ Ti ₂ O ₇ (n)	-86	50·10 ⁻⁶	3,7	0,012

3.1.9. Materiały funkcjonalne gradientowe

Materiały termoelektryczne, w tym te najpopularniejsze obecnie na bazie Bi_2Te_3 , osiągają maksymalną wartość ZT w wąskim zakresie temperatury. Jeśli układ termoelektryczny pracuje poza tym zakresem efektywność systemu znacznie spada. W tab. 3.11 podano temperaturowy zakres stosowania najlepszych obecnie materiałów termoelektrycznych.

Tab. 3.11. Zakres stosowania najlepszych materiałów termoelektrycznych

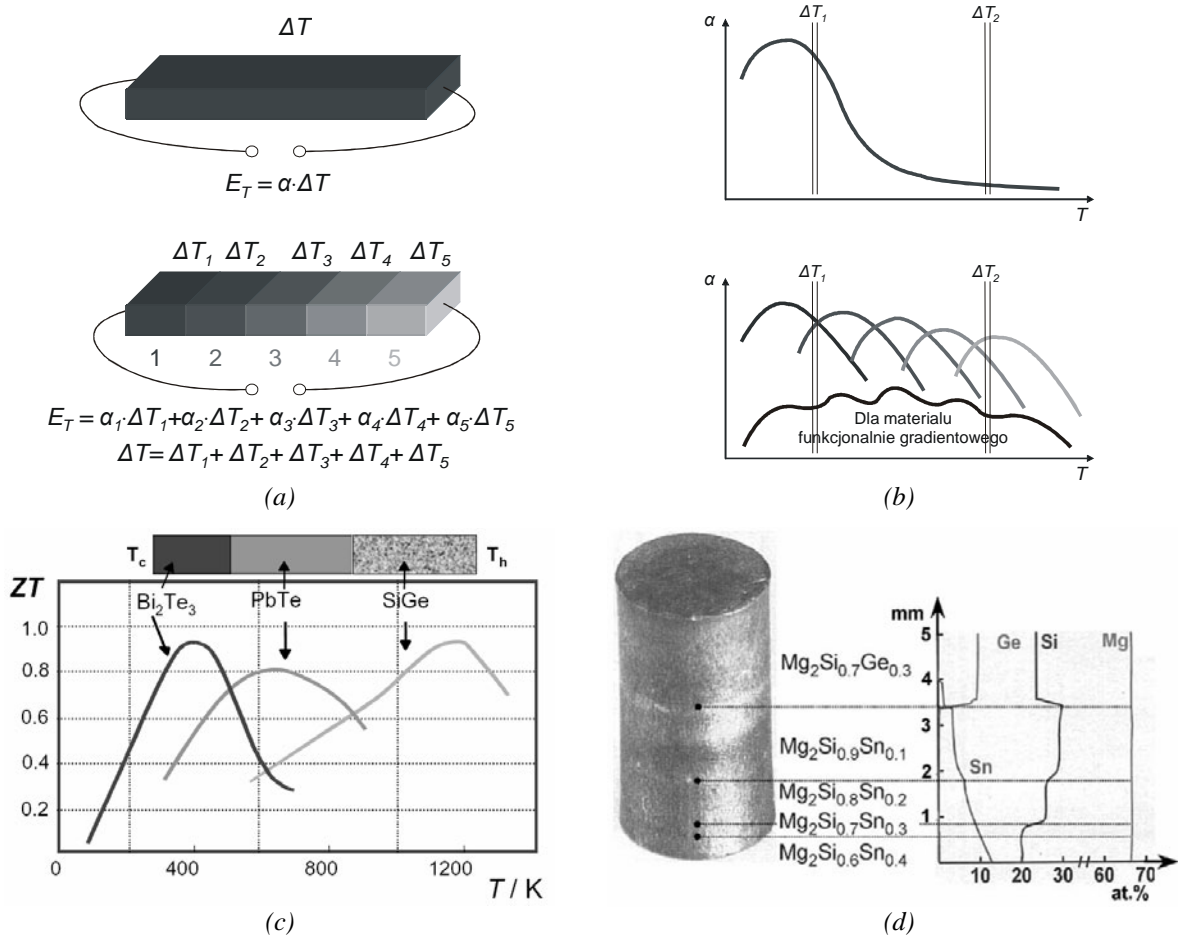
Zakres temperatury	Typ przewodnictwa	Materiał
< 150°C	<i>p</i>	Bi_2Te_3
	<i>n</i>	Bi_2Te_3
150 ÷ 500°C	<i>p</i>	TAGS
	<i>n</i>	PbTe
> 500°C	<i>p</i>	$\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$
	<i>n</i>	CoSb_3

Termoelektryczne materiały funkcjonalne gradientowe (TMFG – *Thermoelectric Materials Functionally Graded*), które po raz pierwszy zaproponował Ioffe w roku 1960 [131], umożliwiają pracę przy ZT bliskim maksimum w szerokim zakresie temperatury. Podstawą ich budowy jest zróżnicowana, gradientowa koncentracja nośników ładunków w strukturze [132]. Zamiast jednorodnego, pojedynczego ramienia termopary powstaje wówczas termostos złożony z kilku termopar połączonych w szereg (rys. 3.3a). Każda z nich pracuje w optymalnym dla siebie zakresie temperatury, co znacząco poprawia wydajność całego systemu (rys. 3.3b). Efekt taki można osiągnąć przez zwiększanie (bądź zmniejszanie) koncentracji domieszek podczas wytwarzania materiału lub przez złożenie ze sobą różnych materiałów. Na rys. 3.3 przedstawiono schemat budowy termoelektrycznego materiału funkcjonalnego gradientowego oraz różnicę między zakresem stosowalności zwykłych materiałów i TMFG.

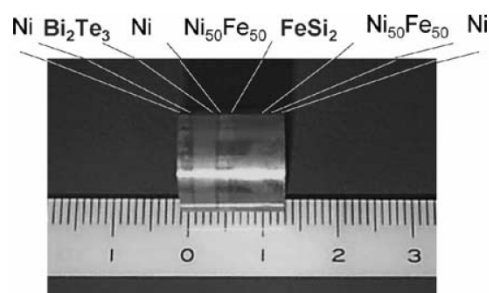
Istnieją różne sposoby wytwarzania materiałów funkcjonalnych gradientowych. Zarówno Riffel [133] jak i Müller [134] otrzymali je wytwarzając różniące się składem proszki (Riffel na bazie $\text{Mn}_2(\text{SiGeSn})_1$, Müller na bazie FeSi_2 domieszkowanego Al, Co lub Mn), które następnie prasowano razem otrzymując element o zróżnicowanym składzie fazowym. Można również stosować technikę jak Bridgmana lub Czochralskiego [77].

Dobierając materiały do budowy termoelektrycznych materiałów funkcjonalnych gradientowych należy uwzględnić ich kompatybilność – zarówno mechaniczną jak i termoelektryczną. Jeśli materiały o pożądanych właściwościach termoelektrycznych mocno

różnią się parametrami mechanicznymi (np. rozszerzalnością temperaturową) realizacja elementu gradientowego bez użycia warstw przejściowych może okazać się bardzo trudna lub niemożliwa. Jest tak np. w przypadku łączenia Bi_2Te_3 oraz FeSi_2 , co opisuje Schilz [135]. Zastosowanie warstw przejściowych znacznie komplikuje proces wytworzenia elementu (rys. 3.4).

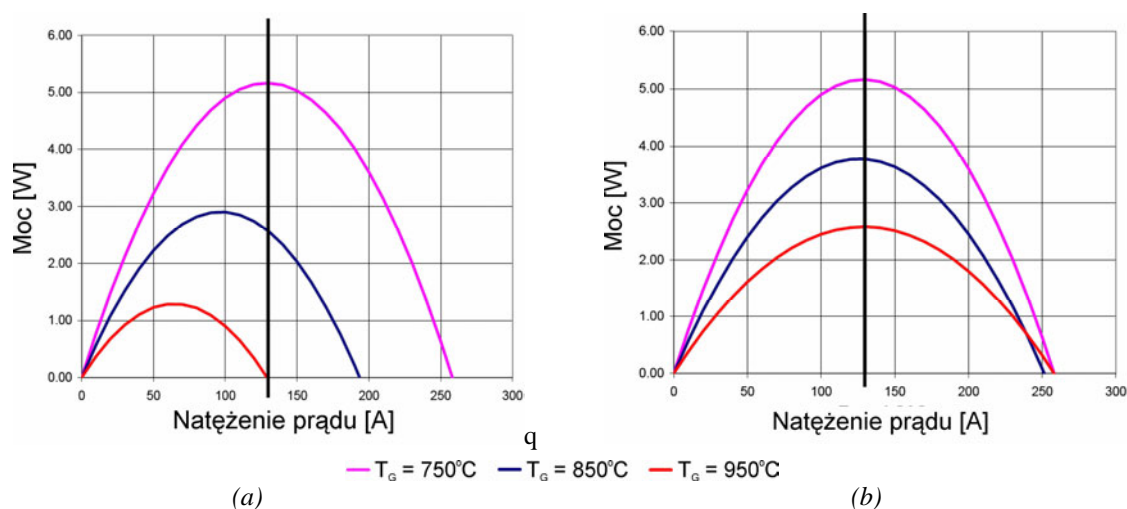


Rys. 3.3. Materiały funkcjonalnie gradientowe: a) schematyczna różnica między materiałem jednorodnym a TMFG; b) zależność współczynnika Seebecka od temperatury dla tych materiałów; c) prosty materiał funkcjonalny gradientowy [77]; d) bardziej złożona struktura TMFG [77]



Rys. 3.4. Materiały Bi_2Te_3 oraz FeSi_2 wraz z niezbędnymi do ich połączenia warstwami przejściowymi [135]

Problem kompatybilności termoelektrycznej wiąże się z faktem, iż maksymalna moc wyjściowa generowana przez poszczególne segmenty, często zależy od gęstości przepływającego przez nie prądu. Sytuację taką dla elementu trójsegmentowego przedstawiono na rys. 3.5a. Temperatura wierzchołków poszczególnych segmentów wynosi w tym przykładzie odpowiednio 750, 850 i 950°C. Segment umieszczony najwyżej (wysokotemperaturowy) maksymalną wydajność mocową osiąga gdy przez układ przepływa prąd o natężeniu 130 A. Jednak pozostałe segmenty wymagają innej wartości prądu – przy 130 A nie pracują optymalnie, a w przypadku elementu niskotemperaturowego mamy nawet wydajność zerową. Aby wyeliminować ten problem modyfikuje się stosunek przekroju poszczególnych segmentów składowych do ich wysokości. W przypadku przedstawionym na rys. 3.5a wysokość każdego segmentu była jednakowa. Na rys. 3.5b przedstawiono ten sam układ po obniżeniu części średniotemperaturowej oraz niskotemperaturowej, co spowodowało wzrost ich gęstości mocy, a co za tym idzie gęstość prądu dla optymalnej pracy wszystkich trzech segmentów została ujednoczona. Wynikiem końcowym jest wzrost mocy wyjściowej o 50% w stosunku do pierwotnego układu.



Rys. 3.5. Zależność mocy wyjściowej generowanej przez poszczególne segmenty od gęstości przepływającego prądu: a) dla TMFG niezoptymalizowanego termoelektrycznie; b) dla TMFG zoptymalizowanego termoelektrycznie

Obecnie materiałami o najlepszych parametrach termoelektrycznych są półprzewodniki. Dlatego większość badań prowadzonych na świecie skupia się na nich. Powstają coraz nowsze i coraz bardziej złożone kompozycje, charakteryzujące się nieco lepszymi parametrami od dotąd znanych. Z drugiej strony nowe półprzewodnikowe materiały termoelektryczne są coraz droższe i wymagają coraz bardziej złożonego procesu wytwarzania. W tej sytuacji wykonywanie termopar w znacznie tańszej i prostszej technologii

grubowarstwowej, na bazie kompozytów metalicznych staje się zagadnieniem wartym rozważenia.

W tab. 3.12 podsumowano przegląd materiałów dokonany w tym rozdziale.

Tab. 3.12. Przegląd materiałów termoelektrycznych

Material	Formuła chemiczna	$ a $ [$\mu\text{V/K}$]	ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]	λ [$\text{W/K}\cdot\text{m}$]	ZT	parametry dla temp.
Metale	Ag Pt Ni Cu-Ni Ni-Cr	< 50	$10^{-8} \div 10^{-7}$	$20 \div 420$	< 0,01	-
Pierwiastki grupy IV	SiGe $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ (B^{IV} to Si, Ge, Sn) CrSi ₂ CoSi FeSi ₂ RuSi ₃	< 250	$10^{-7} \div 10^{-6}$	$3 \div 30$	< 1	~ 600°C
Pierwiastki grup V i VI	Bi ₂ Te ₃ Sb ₂ Te ₃ Bi-Sb-Te Bi-Te-Se PbTe Sb-In-Te	< 300	$10^{-6} \div 10^{-4}$	$1 \div 5$	< 1,3	~ 300°C
PGEC	Cs ₈ Sn ₄₄ Ba ₈ Ga ₁₆ Si ₃₀ Sr ₈ Ga ₁₆ Ge ₃₀ Eu ₈ Ga ₁₆ Ge ₃₀ Sr ₄ Eu ₄ Ga ₁₆ Ge ₃₀ CoP ₃ RhP ₃ CoAs ₃ IrAs ₃	< 200	$10^{-6} \div 10^{-5}$	$1 \div 5$	$0,1 \div 0,2$	~ 500°C
TAGS		< 250	$10^{-5} \div 10^{-4}$	$1 \div 2$	< 1,6	~ 300°C
Przewodzące materiały organiczne	poliacetylen polianilina polipyrrol	$2 \div 2000$	$10^{-6} \div 10^{-4}$	małe	< 0,15	-
Tlenki	Na _x CoO ₂ Ca-Co-O (Ca_2CoO_3) SrTiO ₃ ZnO RuO ₂	$50 \div 2000$	$10^{-6} \div 10^{-4}$	$2 \div 10$	< 0,2	-

3.2. Metody wytwarzania układów termoelektrycznych

Do wytwarzania struktur termoelektrycznych wykorzystuje się różne modyfikacje technik mikroelektronicznych. Sposób wytwarzania zależy od planowanego zastosowania

i gabarytów struktury, właściwości materiałów termoelektrycznych, przewidywanego temperaturowego zakresu pracy oraz dopuszczalnych kosztów budowy układu.

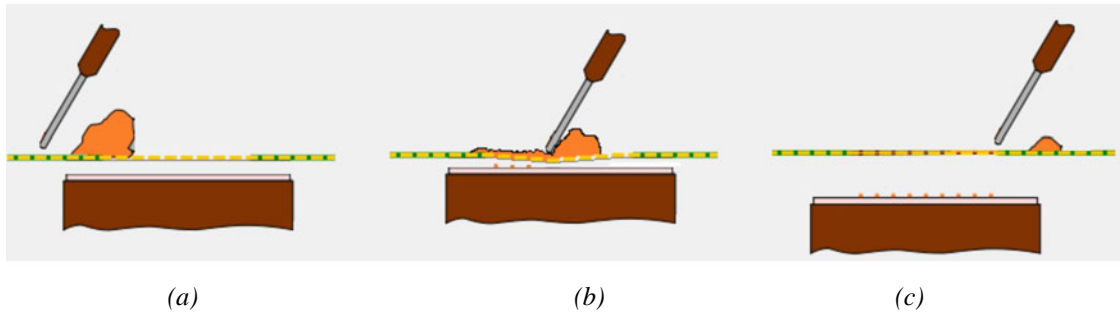
Oprócz różnego rodzaju czujników wielkości elektrycznych i nieelektrycznych (tab. 3.13) pojawia się wiele opisów generatorów termoelektrycznych [136-140] oraz elementów chłodzących Peltiera [141-144]. Dwa ostatnie zastosowania występują w różnej skali wielkości. Z jednej strony przetwarzają one energię w „cichych” łodziach podwodnych o napędzie atomowym oraz chłodzą transformatory sieciowe lub moduły systemów klimatyzacyjnych, z drugiej zaś pracują jako mikrogeneratory zasilające układy sensorowe lub elementy Peltiera chłodzące mikroprocesory. Do budowy makrosystemów termoelektrycznych wykorzystuje się w zasadzie techniki obróbki materiałów objętościowych. Jednak w sferze zainteresowań autora rozprawy leżą układy miniaturowe, w których rolę pierwszoplanową odgrywiają techniki mikroelektroniczne.

Tab. 3.13. Przykładowe zastosowania modułów termoelektrycznych [18,22,145-151]

czujniki temperatury czujniki rozkładu temperatury czujniki promieniowania IR czujniki ciśnienia gazów czujniki nasłonecznienia przyśpieszeniomierze psychometry czujniki przepływu cieczy i gazów czujniki przewodności cieplnej kalorymetry czujniki mocy prądu AC czujniki pola elektromagnetycznego czujniki związków chemicznych (reaktywne) termiczne ekrany dotykowe
--

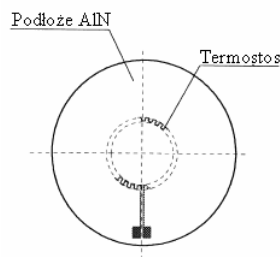
3.2.1. Technologia grubowarstwowa

Zdecydowana większość grubowarstwowych struktur i elementów termoelektrycznych prezentowanych w literaturze to czujniki wielkości nieelektrycznych. Można znaleźć jedynie pojedyncze publikacje dotyczące mikrogeneratorów energii elektrycznej. Najczęściej stosowaną metodą nakładania warstw jest tu standardowy sitodruk (rys. 3.6). Pasta (zazwyczaj na bazie materiału przewodzącego) nakładana jest na sito, na którym wcześniej wykonano wzór zaplanowanej struktury. Sito jest umieszczane w niewielkiej odległości nad podłożem (najczęściej ceramicznym). Przesuwająca się po sicie rakla przeciska pastę na podłoże i tym samym formuje strukturę grubowarstwową.



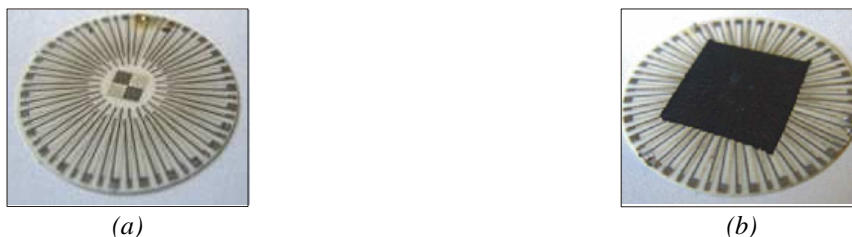
Rys. 3.6. Proces sitodruku: a) nakładanie pasty na sito; b) przesuw rakli wzdłuż sita; c) pasta na podłożu

Smetana [88] wykorzystał taką metodę do konstrukcji czujników mocy lasera. Pierwszy wykonany został na okrągłym podłożu ceramicznym. Ramiona termopar o długości 1 mm i szerokości 150 lub 250 μm wykonano odpowiednio z past na bazie srebra oraz niklu. Cały termostos zawierał 157 złącz a jego czułość wynosiła 3,5 mV/K. Drugi czujnik był podobnej konstrukcji [152]. Różnił się zastosowanym podłożem (AlN) oraz pastami użytymi do wykonania ramion (PdAg oraz PdAu). Na rysunku 3.7 przedstawiono schemat omawianych czujników.



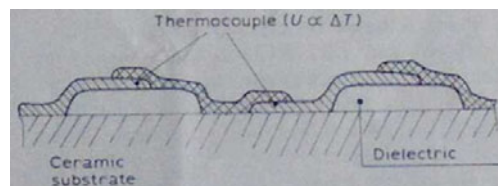
Rys. 3.7. Schemat czujników mocy lasera [152]

Podobną konstrukcję wykorzystali Kwikkers [20] i Dziedzic [153] przy budowie czujników nasłonecznienia. W obu przypadkach użyto okrągłych podłoży alundowych. Termopary miały długość kilku milimetrów. Ich „zimne” końce leżały w okolicy brzegu podłoża, „gorące” – blisko środka pokrytego warstwą absorbującą promieniowanie słoneczne (rys. 3.8). W obu przypadkach zastosowano standardowe pasty na bazie Au, Ag, PtAu i PdAg.

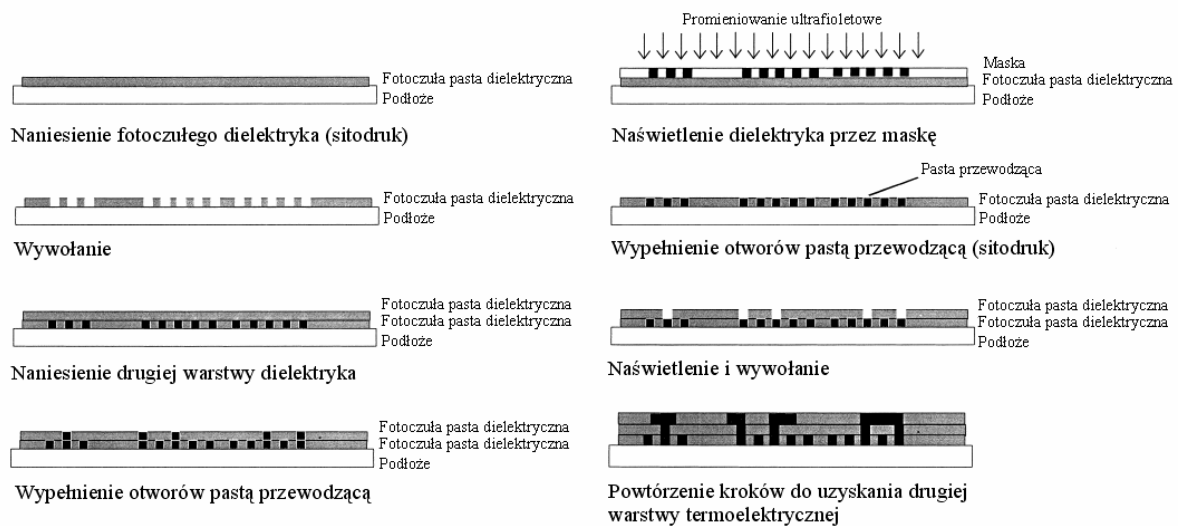


Rys. 3.8. Struktury czujników nasłonecznienia na podłożu alundowym ($\phi 28 \text{ mm}$): a) bez absorbera; b) z absorberem promieniowania słonecznego [153]

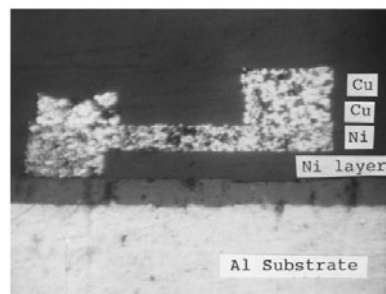
Kwickers [20] i Horvat [21] zaprezentowali termoelektryczne grubowarstwowe czujniki przepływu ciepła, w których termopary umieszczono w płaszczyźnie prostopadłej do podłoża ceramicznego (rys. 3.9). W tych rozwiązaniach „gorący” koniec znajduje się na podłożu, natomiast „zimny” na izolującym cieplnie dielektryku o grubości około 100 μm . Do wykonania termopar użyto komercyjnych past przewodzących opartych na Au, Ag, PtAu i PdAu. Aby uzyskać maksymalną czułość układu Kwickers wykonał termostos złożony z 509 złączy rozmieszczonych na powierzchni $15 \times 30 \text{ mm}^2$.



Rys. 3.9. Czujnik przepływu ciepła z termoparami ustawionymi prostopadle do podłoża [20]



(a)



(b)

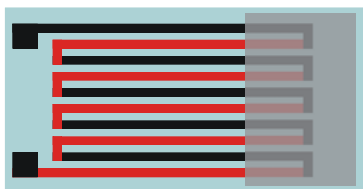
Rys. 3.10. a) Sekwencja wytwarzania grubowarstwowego czujnika przepływu ciepła; b) zdjęcie pojedynczej termopary [51]

Inne rozwiązanie grubowarstwowego czujnika przepływu ciepła zaproponował Langley [51]. Poszczególne etapy realizacji pokazuje rys. 3.10a. Na okrągłe podłoże alundowe ($\phi 18$ mm, 0,65 mm grubości) naniesiono metodą sitodruku fotoczułą pastę dielektryczną. Jej naświetlenie przez fotomaskę i wywołanie pozwoliło uzyskać małe otwory przelotowe, które po wypełnieniu pastą na bazie Ni (sitodruk) utworzyły dolne ramiona termopar. Kolejnym etapem było powtórzenie 4 pierwszych kroków. Powstała w ten sposób druga warstwa dielektryczna, pełniąca funkcję izolacji termicznej i elektrycznej „gorących” i „zimnych” złącz. Otwory wypełnione pastą na bazie Ni stanowiły elektryczne połączenie dolnych i górnych ramion. W ostatnim etapie jeszcze raz powtórzono kroki 1-4 tworząc najwyższą warstwę układu. Tym razem otwory wypełniono pastą Cu tworząc górne ramiona. Cały układ zawierał 1648 złącz termoelektrycznych i charakteryzował się czułością pojedynczej termopary $7 \mu\text{V/K}$. Na rysunku 3.10b przedstawiono zdjęcie przekroju pojedynczej termopary.

3.2.2. Technologia cienkowarstwowa

Technologia próżniowego nanoszenia jest szeroko i chętnie stosowana do produkcji cienkowarstwowych urządzeń termoelektrycznych dzięki możliwości wytwarzania małych układów i stosowania bardzo szerokiego wachlarza materiałów – zarówno przewodzących jak i półprzewodników. Umożliwia również w miarę łatwe tworzenie różnych stopów w postaci warstw.

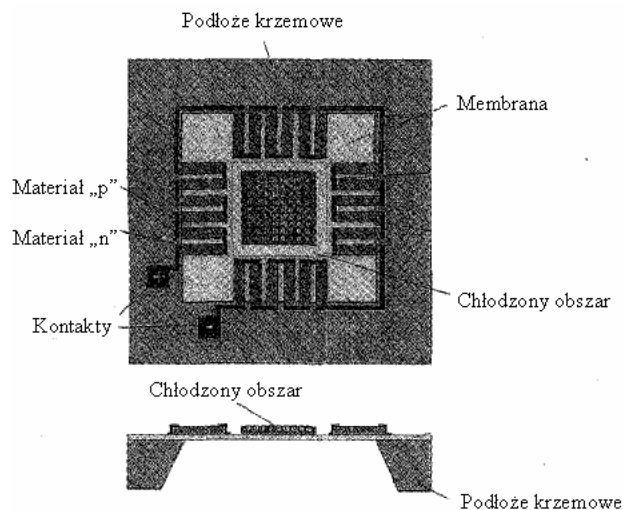
Analizując źródła literaturowe można zauważyć, że najczęściej stosowaną metodą nanoszenia cienkich warstw termoelektrycznych jest rozpylanie w różnych jego odmianach. Na rys. 3.11 przedstawiono standardowy, planarny cienkowarstwowy czujnik termoelektryczny wykonany taką metodą [50,154-160].



Rys. 3.11. Standardowy, planarny cienkowarstwowy czujnik termoelektryczny

Największą wadą takich struktur jest duże przewodnictwo cieplne, spowodowane między innymi zastosowaniem grubego podłoża. Efekt ten może być w dużej części wyeliminowany

przez połączenie technologii cienkowarstwowej z półprzewodnikową. Min [57] wykonał termostos planarny na podłożu krzemowym. Układ pracował jako element Peltiera, a jego zadaniem było schładzanie obszaru położonego pośrodku podłoża. Aby zminimalizować przewodnictwo cieplne podłoża krzem pod termostosem został wytrawiony tworząc cieką membranę. Jedynie „gorące” końce termopar znajdowały się na grubym Si (rysunek 3.12).



Rys. 3.12. Termostos cienkowarstwowy na membranie krzemowej [57]

W publikacjach [39,54,87] zaprezentowano cienkowarstwowe generatory termoelektryczne. We wszystkich przypadkach termopary naniesiono na cieką, elastyczną folię, którą następnie złożono w wielowarstwę (struktury kanapkowe). Stordeur [39,54] zbudował mikrogeneratory zawierające odpowiednio 2250 oraz 5074 termopar otrzymywanych metodą rozpylania magnetronowego $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ oraz $\text{Bi}_2(\text{Se,Te})_3$ i ich strukturyzacji chemicznej. Układ, o objętości $0,22 \text{ cm}^3$, generował 4 V i $60 \mu\text{W}$ energii elektrycznej przy $\Delta T = 20^\circ\text{C}$. Podłoża z folii poliimidowej, zawierające po kilkadziesiąt termopar każde, zostały złożone w wielowarstwę, jak to schematycznie przedstawiono na rys. 3.13a.

Z kolei Weber [87] wytworzył 900 termopar na folii polimerowej o szerokości 10 mm i długości 180 cm. Następnie folię zwinięto w krążek tworząc układ o objętości 1 cm^3 jak na rys. 3.13b. Przy różnicy temperatury wynoszącej 5°C system generował 0,8 V i $0,8 \mu\text{W}$ energii elektrycznej.



Rys. 3.13. Dwa rodzaje mikrogeneratorów termoelektrycznych na cienkich foliach a) [39,54]; b) [87]

Również Böttner [112,161] zaprezentował struktury trójwymiarowe (3D), w których „gorące” końce leżały nad „zimnymi” w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni podłoża. Osiągnął to osadzając (metodą rozpylania) ścieżki na bazie $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ o znacznej grubości – $10\div 20\ \mu\text{m}$. Materiały typu p oraz n zostały naniesione na osobne podłoża, które następnie złożono, jak na rys. 3.14a, tworząc termostos. Dzięki temu udało się wytworzyć miniaturowy moduł Peltiera o objętości poniżej $0,5\ \text{mm}^3$, zdolny do wygenerowania różnicy temperatur około 30°C . Na rys. 3.14b przedstawiono omawiany miniaturowy moduł na tle komercyjnego elementu Peltiera na bazie materiałów objętościowych.



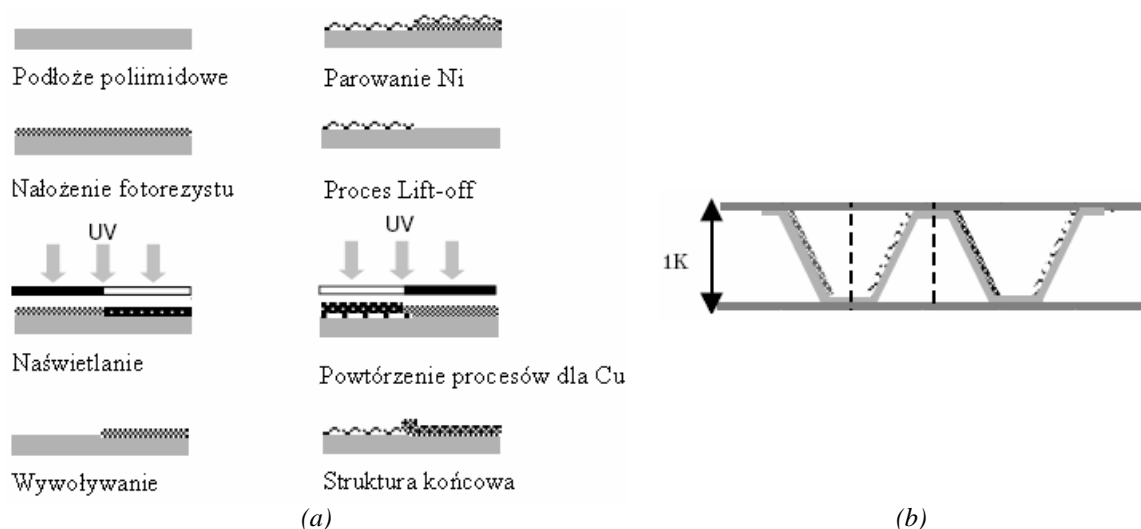
Rys. 3.14. a) Budowa modułu Peltiera; b) zdjęcie modułu Peltiera [112,161]

Kolejną, często pojawiającą się w literaturze, techniką wykonywania termoelementów cienkowarstwowych jest parowanie. Proste, standardowe struktury planarne czujników, generatora i elementu Peltiera zaprezentowano odpowiednio w [49,62,116,162].

Kim [55] badał mikrogenerator kanapkowy wykonany przez naparowywanie materiałów na bazie $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$. Jako podłoże posłużyła cienka, elastyczna folia. 20 warstw, po 15 złącz na każdej, zostało złożonych w wielowarstwę o wymiarach $40\times 22\times 3\ \text{mm}^3$ ($2,64\ \text{cm}^3$). Przy różnicy temperatur wynoszącej 10°C układ był w stanie wygenerować $0,96\ \text{V}$ i $10,5\ \mu\text{W}$ energii elektrycznej.

Chu [163] a także Itoigawa [164] zbudowali układy 3D stosując naparowywanie wsparte techniką lift-off w celu otrzymania mniejszych ramion termopar (odpowiednio mikrogeneratora i miniaturowego modułu Peltiera). Na rys. 3.15a przedstawiono proces

zastosowany przez Itoigawę. Na elastyczne podłoże poliimidowe nanoszono fotorezyst, który po naświetleniu i wywołaniu odsłaniał obszary podłoża przeznaczone do naniesienia warstwy niklu. Ni był następnie parowane na całą powierzchnię. Po usunięciu fotorezystu (lift-off) na podłożu pozostawała jedynie warstwa Ni tworząca ramiona termopar. Taką samą procedurę zastosowano następnie do naniesienia ramion miedzianych. Ostatnim etapem było takie wyginanie podłoża poliimidowego, aby uformowała się struktura 3D przedstawiona na rysunku 3.15b. Otrzymany generator zawierał 38 złącz termoelektrycznych i wytwarzał 1,2 mV i 2,4 nW energii elektrycznej przy różnicy temperatur wynoszącej 2°C.



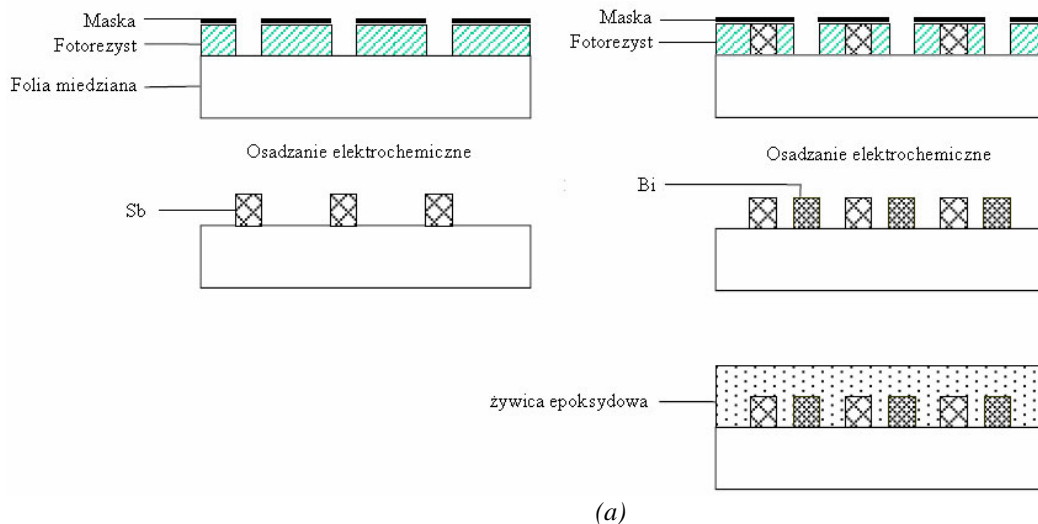
Rys. 3.15. a) Proces wytwarzania mikrogeneratora; b) struktura końcowa [164]

Standardowe cienkowarstwowe struktury planarne wykonane techniką MBE (metoda epitaksji z wiązki molekularnej) opisano w publikacjach [165-167].

Często stosowaną metodą wytwarzania warstw cienkich jest osadzanie elektrochemiczne. Standardowe struktury planarne wykonali tą metodą Hachami [168] (czujnik) oraz Qu [169] (mikrogenerator). Na rys. 3.16a przedstawiono kolejne kroki produkcyjne w technologii stosowanej przez Qu. Na folię miedzianą, stanowiącą podłoże produkcyjne, naniesiono warstwę fotorezystu. Po jej naświetleniu i wywołaniu powstałe podłużne otwory (na rysunku pokazane od przodu) wypełniono antymonem naniesionym elektrochemicznie. Proces powtórzono celem osadzenia bizmutowych ramion termopar. Ostatnim krokiem było zatopienie termostosu w żywicy epoksydowej, stanowiącej podłoże docelowe, i usunięcie roboczej warstwy miedzi. Zdjęcie struktury wykonane od góry przedstawiono na rys. 3.16b.

Podobną metodologię wytwarzania zastosował Glatz [46] do budowy mikrogeneratora 3D. Otwory wykonane w fotorezyście były wypełniane elektrochemicznie – zastosowano

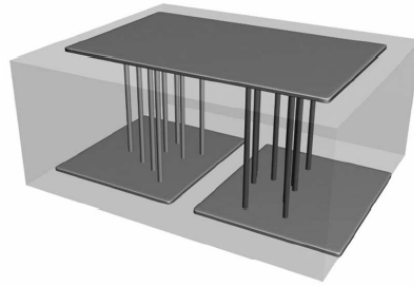
nikiel i miedź. Podstawowa różnica polegała na tym, że otwory wykonane przez Qu były podłużne i służyły do wykonania termostosu planarnego. Te wykonane przez Glatza miały kształt walca i uformowały termopary ułożone prostopadle względem podłoża. Wysokość tych walców (a zatem odległość „gorące”-„zimne” złącze) wynosiła 150 μm . Na podłożu poliestrowym o powierzchni 0,26 cm^2 zmieściło się 51 takich termopar. Przy różnicy temperatur $\Delta T = 0,12^\circ\text{C}$ układ wytwarzał 126 μV i 46 nW energii elektrycznej.



(b)

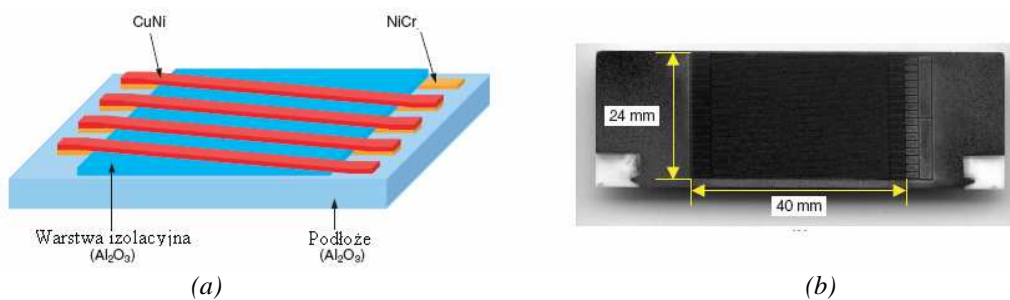
Rys. 3.16. a) Etapy wytwarzanie mikrogeneratorsa cienkowarstwowego metodą osadzania elektrochemicznego; b) zdjęcie wykonanego termoelementu [169]

Celem Yousefa [170] było zmniejszenie transmisji ciepła od „gorącego” do „zimnego” złącza w strukturze podobnej do opisaną wyżej. Dlatego zamiast litych ramion termopar wytworzył strukturę, w której pojedyncze ramię składało się z kilku, ale znacznie cieńszych ścieżek połączonych elektrycznie równolegle (jak na rys. 3.17). Elastyczna folia poliimidowa o grubości 75 μm bombardowana była jonami w miejscach, w których zamierzano wykonać otwory przelotowe. Przelatujące jony degenerowały lokalnie folię, która stawała się w tych miejscach podatna na trawienie. Ramiona wykonano następnie z antymonu i niklu metodą osadzania elektrochemicznego. Wytworzony układ składał się z 45 termopar. Każde ramię złożone było z czterech podramion połączonych równolegle.



Rys. 3.17. Przekrój przez termoparę zaprezentowaną w [170]

Całkowicie odmienną technikę wytwarzania termopar zastosował Chen [86]. CuNi zostało naniesione metodą natryskiwania plazmowego na podłoże alundowe pokrywając je w całości warstwą o grubości $25\div 50\ \mu\text{m}$. Następnie przy użyciu lasera wycięto zaprojektowane ramiona termopar. Powstała tak spodnia warstwa termoelektryczna została nakryta izolacją alundową. Na wierzchu powtórzono proces natryskiwania plazmowego oraz wycinania laserowego, tym razem osadzając warstwę NiCr. Schemat oraz zdjęcie powstałej struktury przedstawiono na rysunku 3.18. Na powierzchni $40\times 24\ \text{mm}^2$ znalazło się 81 złącz termoelektrycznych zdolnych do wygenerowania 1,2 V i $120\ \mu\text{W}$ mocy elektrycznej, przy różnicy temperatur między złączami wynoszącej 280°C .

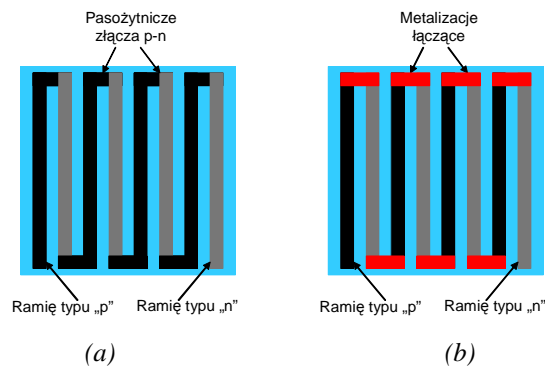


Rys. 3.18. a) Schemat mikrogenerators zbudowanego przez Chena; b) zdjęcie mikrogenerators [86]

3.2.3. Technologia półprzewodnikowa (mikroobróbka krzemu)

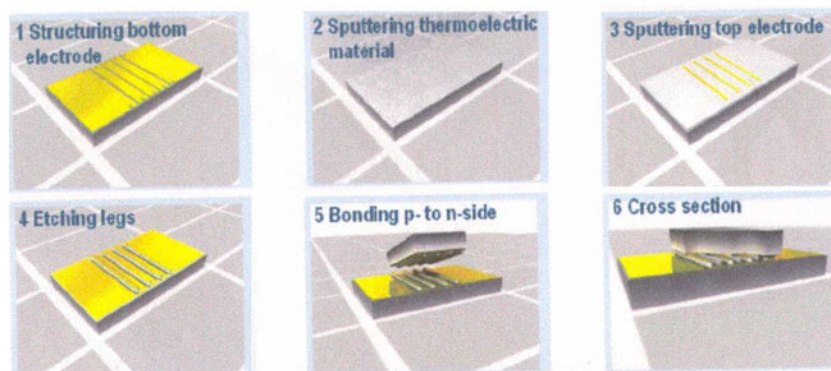
Poniżej zaprezentowano struktury termoelektryczne na podłożach krzemowych. Z uwagi na możliwość domieszkowania krzemu (i tym samym uzyskania ścieżek typu p lub n) w podłożu takim można wykonać termopary bezpośrednio, np. stosując procesy kompatybilne z technologią CMOS. Z drugiej strony za pomocą mikroobróbki krzemu można regulować poziom przewodnictwa cieplnego. Dzięki temu możliwe jest wykonywanie miniaturowych struktur, które składają się nawet z kilkudziesięciu tysięcy złącz termoelektrycznych. Jednak sposób wykonania takiego termostosu jest znacznie bardziej skomplikowany i tym samym

koszt wytworzenia jest większy, w porównaniu z przedstawionymi wcześniej. Wynika to głównie z konieczności stosowania kilku różnych technologii w procesie produkcyjnym. Półprzewodnikowe ramiona termopar, zachodzące na siebie jak na rysunku 3.19a, utworzyłyby złącze *p-n* znacznie pogarszające parametry termostosu. Dlatego konieczne jest łączenie ramion za pośrednictwem materiału przewodzącego (jak na rys. 3.19b), co pociąga za sobą konieczność stosowania dodatkowego procesu (na przykład rozpylanie warstw cienkich czy osadzanie CVD).



Rys. 3.19. a) Termostos bez mostków metalicznych – tworzą się pasożytnicze złącza *p-n*; b) termostos z mostkami metalicznymi naniesionymi w dodatkowym procesie technologicznym

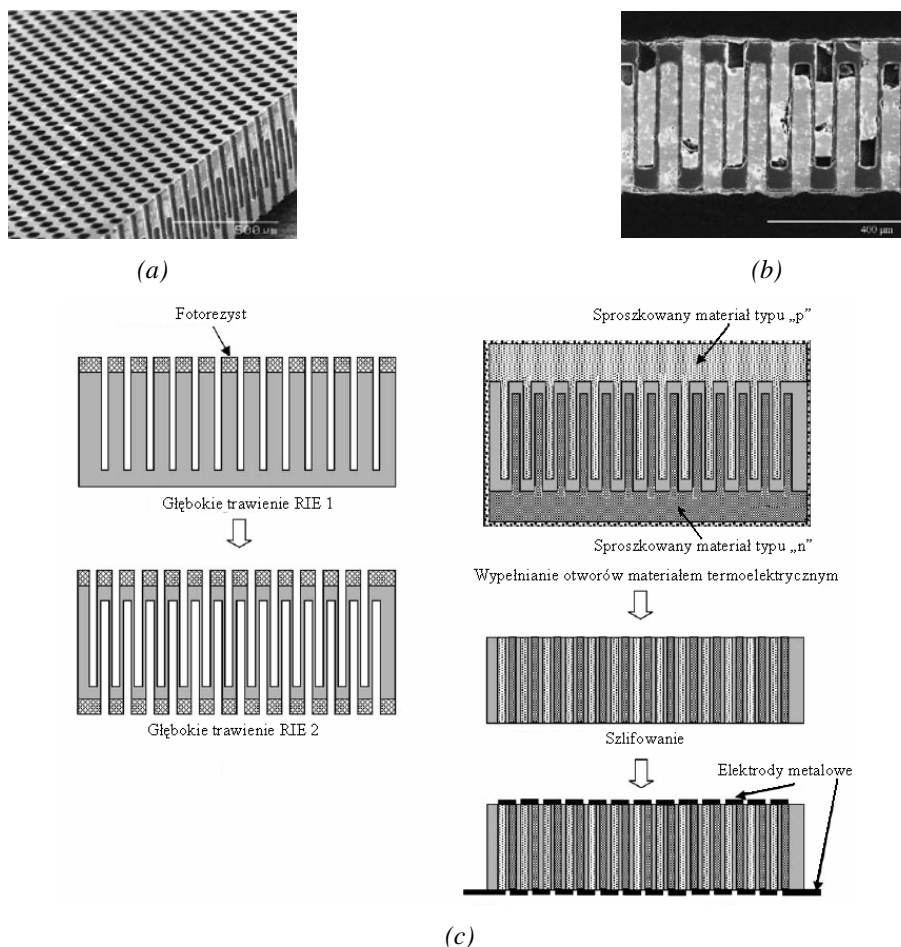
Nurnus [171] zaprezentował zminiaturyzowany układ Peltiera o wymiarach $0,72 \times 0,72 \times 0,45 \text{ mm}^3$ na bazie $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ naniesionego techniką cienkowarstwową. Kolejne etapy wytwarzania struktury pokazano na rys. 3.20. Na dolne podłoże krzemowe napyłone zostały kolejno: elektroda dolna, cienka warstwa materiału termoelektrycznego typu *p* ($\sim 18 \text{ }\mu\text{m}$) oraz elektroda górna. Następnie materiał termoelektryczny poddano trawieniu formując na podłożu słupki (ramiona termopar) o wysokości $18 \text{ }\mu\text{m}$. Analogiczny proces powtórzono dla ramion typu *n*, formując je na podłożu górnym. Obie części struktury połączono przy pomocy techniki *flip-chip* tworząc termostos.



Rys. 3.20. Kolejne etapy wytwarzania zminiaturyzowanego układu Peltiera [171]

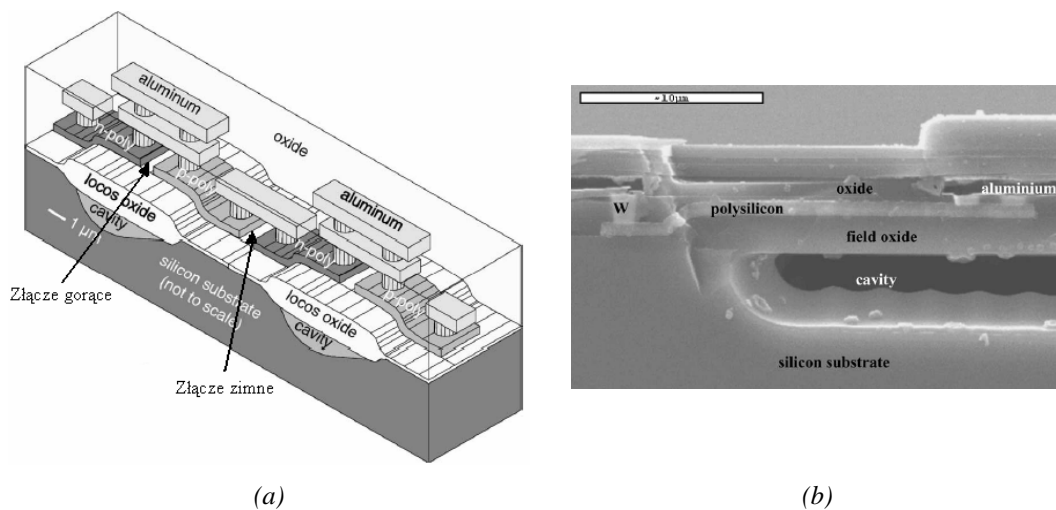
Fleurial [61] oraz Li [172] oparli się na wypełnianiu materiałem termoelektrycznym wykonanych wcześniej otworów (rys. 3.21a oraz b). Fleurial wykonał ich 4600 (o średnicy 6 μm każdy) w fotorezystie o grubości 50 μm naniesionym na podłoże krzemowe. Otwory wypełniono materiałem na bazie $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ (typu p i n) osadzonym elektrochemicznie z roztworu płynnego. Tak wytworzony generator zawierał 2300 złącz termoelektrycznych i dostarczał 4 V i 22 mW energii elektrycznej przy różnicy temperatury $\Delta T = 8,5^\circ\text{C}$.

Li wykonał otwory o średnicy 40 μm bezpośrednio w podłożu krzemowym przy pomocy głębokiego trawienia krzemu metodą RIE. Jak pokazuje rys. 3.21c, otwory wytrawiono po obu stronach podłoża. Z jednej strony wypełniono je materiałem termoelektrycznym typu p , zaś z drugiej strony materiałem typu n . Następnie usunięto fotorezyst, zaś krzem zeszlifowano tak, aby umożliwić połączenie sąsiadujących ze sobą ramion przy pomocy metalowych mostków. Gotowa struktura składała się z 5000 termopar o wysokości 300 μm rozlokowanych na powierzchni 1 cm^2 .



Rys. 3.21. a) Zdjęcie SEM otworów wykonanych w podłożu krzemowym [61]; b) zdjęcie SEM – przekrój struktury z widocznymi termoparami [61]; c) sposób wytwarzania termostosu zastosowany przez Li [172]

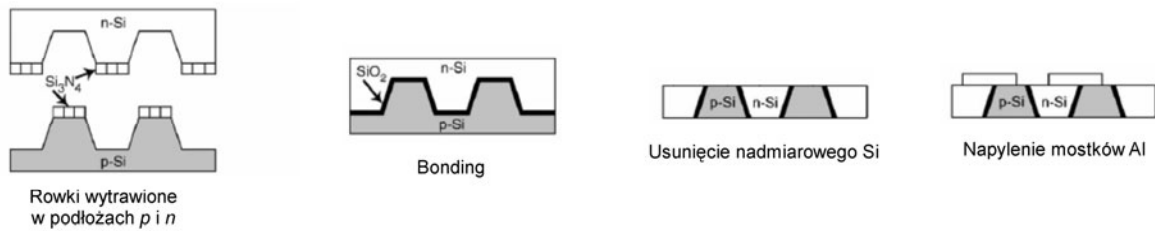
Dotychczas chyba najbardziej skomplikowany technologicznie ale i najbardziej zminiaturyzowany jest mikrogenerator opisany przez Strassera [45,63]. Zawiera aż 59400 termopar. Na podłoże krzemowe naniesiona została warstwa termicznie izolującego tlenku LOCOS – jej maksymalna grubość to $1,6\ \mu\text{m}$ i taka właśnie jest odległość między złączami „zimnymi” i „gorącymi” (rys. 3.22). Celem zmniejszenia przewodnictwa cieplnego w płaszczyźnie równoległej do ramion termopar pod „gorącymi” końcówkami podłoże krzemowe wytrawiono. Jako materiał termoelektryczny zastosowano poli-Si (typu p i n) jak i poli-SiGe (p i n), osadzone metodą CVD a następnie kształtowane metodami mikromechanicznymi celem uformowania termopar. Aluminiowe mostki nie tylko zapobiegają powstaniu złącz p - n ale również poprawiają przewodzenie ciepła między powierzchnią i „gorącymi” złączami zagrzebanymi w warstwie tlenku. Napięcie elektryczne generowane przez ten zajmujący $6\ \text{mm}^2$ układ to $5\ \text{V}$ przy różnicy temperatur między powierzchniami 5°C . Jednak jego bardzo duża rezystancja wewnętrzna ($4,6\ \text{M}\Omega$) powoduje, że dostarczana moc tylko nieznacznie przekracza $1\ \mu\text{W}$.



Rys. 3.22. Przekrój i zdjęcie SEM mikrogeneratorsa zaprezentowanego w [45,63]

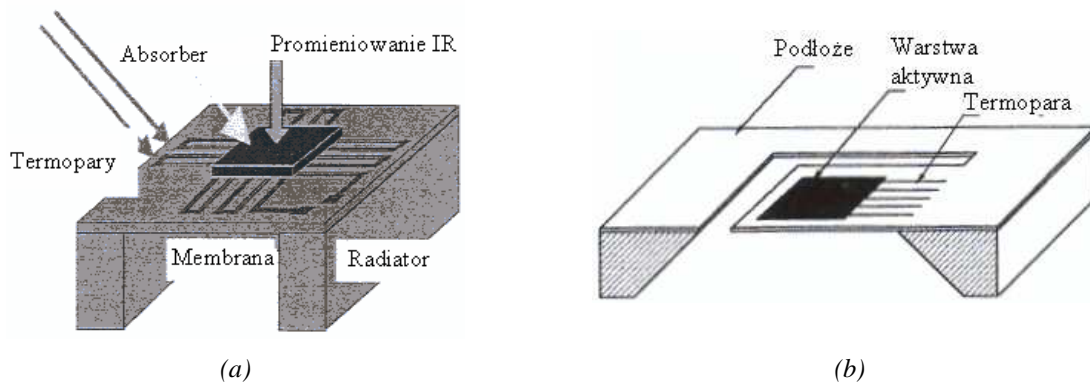
Völklein [173] uważa, że trendem we współczesnej termoelektryce jest budowa urządzeń w oparciu o mikroobróbkę krzemu połączoną z nanoszeniem warstw cienkich i fotolitografią. Właśnie taką metodę zastosowali zarówno Allison [98] jak i Sato [174]. Na rys. 3.23 przedstawiono proces zastosowany przez Allisona. Podłoża krzemowe typu p i n zostały wytrawione w taki sposób, aby było możliwe ich złożenie i połączenie metodą bondingu. Izolację między nimi stanowi cienka warstwa tlenku SiO_2 . Następnie nadmiarowy krzem z obu stron struktury zostaje usunięty, aby umożliwić naporowanie mostków

aluminiowych łączących ramiona p i n . Wykonany w ten sposób kalorymetr o czułości 19 mV/K zawierał 38 termopar rozmieszczonych w objętości 2 mm^3 .



Rys. 3.23. Kroki technologiczne zastosowane przez Allisona [98]

Aby zmniejszyć przepływ ciepła między „gorącymi” a „zimnymi” końcami termostoty często wykonuje się na membranach krzemowych. Ramiona p i n są nanoszone na podłoże Si, które następnie jest wytrawiane w obszarze pod „gorącymi” końcami. Termopary pozostają na kilkumikrometrowej warstwie Si (lub części SiO₂), co znacznie ogranicza przewodzenie ciepła (choć również zmniejsza wytrzymałość mechaniczną całej struktury). Przykład termostoty wykonanego na membranie przedstawia rys. 3.24a. Grubsza warstwa krzemu wokół membrany służy jednocześnie jako radiator dla „zimnych” złączy oraz element wzmacniający całą konstrukcję. Ramiona termopar są wykonywane przy wykorzystaniu typowych technik nanoszenia warstw cienkich [175-177], przy wykorzystaniu technik mikroobróbki krzemu (domieszkowanie lokalne celem stworzenia ścieżek p i n , łączonych następnie metalizacjami cienkowarstwowymi) [78,114] jak również kombinacją obydwu – jedno ramię wykonane w domieszkowanym krzemie, drugie naniesione jako cienka warstwa metaliczna będąca jednocześnie ramieniem termopary i metalizacją [178,179].



Rys. 3.24. Przykład termostoty wykonanego: a) na membranie; b) na miniaturowej belce

Tak samo budowane są termopary umieszczone na miniaturowych belkach [72,180,181]. Po wykonaniu termopar (warstwy cienkie, mikroobróbka krzemu) i ukształtowaniu membrany proces trawienia jest kontynuowany aż do całkowitego wyeliminowania krzemu wokół „gorących” końców – zostaje on tylko z jednej strony (rys. 3.24b), co jeszcze bardziej ogranicza wymianę ciepła między „gorącymi” złączami a resztą układu.

3.2.4. Obróbka materiałów objętościowych

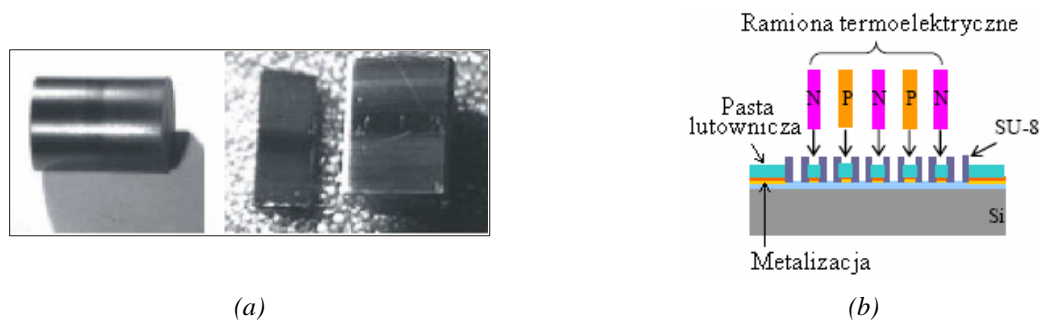
Elementy termoelektryczne wykonywane techniką obróbki materiałów objętościowych mają z reguły znacznie większe rozmiary niż układy omawiane poprzednio. Skutkiem tego na takiej samej powierzchni mieści się znacznie mniej termopar, ale równocześnie dużo łatwiej można wykonywać struktury przestrzenne. Technologię tą można zaliczyć do mało skomplikowanych, a co za tym idzie – do tanich.

Budowa termoelementu bryłowego zaczyna się najczęściej od sproszkowania materiałów litych (dostępnych komercyjnie lub otrzymanych w wyniku odpowiednich reakcji chemicznych), z których mają zostać wykonane ramiona termopar. Takie podejście można znaleźć na przykład w pracach [17,77,81,182,183]. Następnie proszki są prasowane na zimno lub na gorąco pod wysokim ciśnieniem. W ten sposób uzyskuje się słupki termoelektryczne (jak na rys. 3.25a), które po ustawieniu na naniesionych wcześniej metalizacjach na podłożu i przymocowaniu tworzą termostos. Mocowanie realizowane jest na różne sposoby – przy pomocy klejów i past przewodzących, lutowia, procesem bondowania lub metodą *flip-chip*.

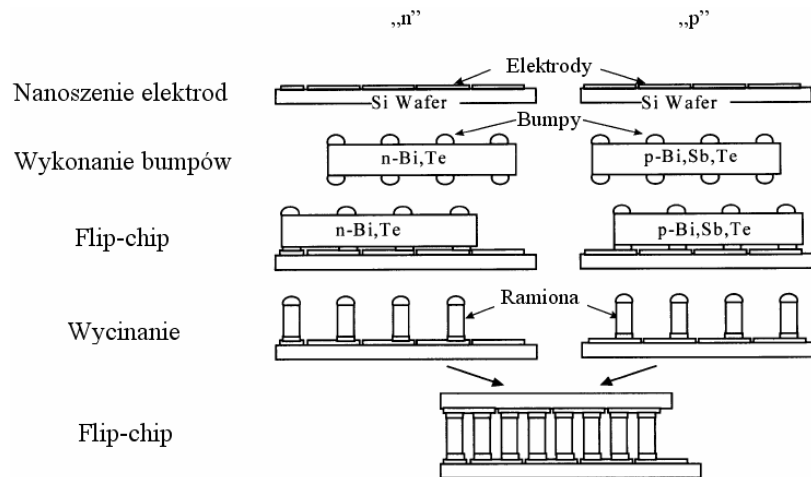
Innym sposobem otrzymania słupków termoelektrycznych jest wycięcie ich z większego kawałka materiału litego. Semenyuk [40] wykorzystał do tego kontrolowany proces elektroerozji chemicznej, co pozwoliło na wytworzenie ramion o wymiarach $0,37 \times 0,37 \times 0,13 \text{ mm}^3$. Dalsze procesy technologiczne (ustawianie, mocowanie i łączenie elementów) przebiegało w sposób standardowy. Cheng [184] do wycięcia słupków Bi_2Te_3 użył piły diamentowej. Ciekawym rozwiązaniem było tutaj wykorzystanie fotorezystu SU-8 do wykonania panewek, w które słupki zostały łatwo wstawione precyzyjnie trafiając w wyznaczone im miejsca (rys. 3.25b).

Kishi [185] wykonał miniaturowy generator termoelektryczny na bazie objętościowego Bi-Te (ramię *n*) i Bi-Sb-Te (ramię *p*) – rys. 3.26. Na dwóch podłożach Si (górne i dolne) naniesiono warstwy metalizacji. Z kolei na litych blokach Bi-Te oraz Bi-Sb-Te wykonano nikłowe *bumpy*. Bloki te umocowano na metalizacjach techniką *flip-chip*. Piłą diamentową

wycięto z nich słupki stanowiące ramiona termoelektryczne. Na koniec oba podłoża połączono (*flip-chip*) tworząc termostos zawierający 52 złącza.

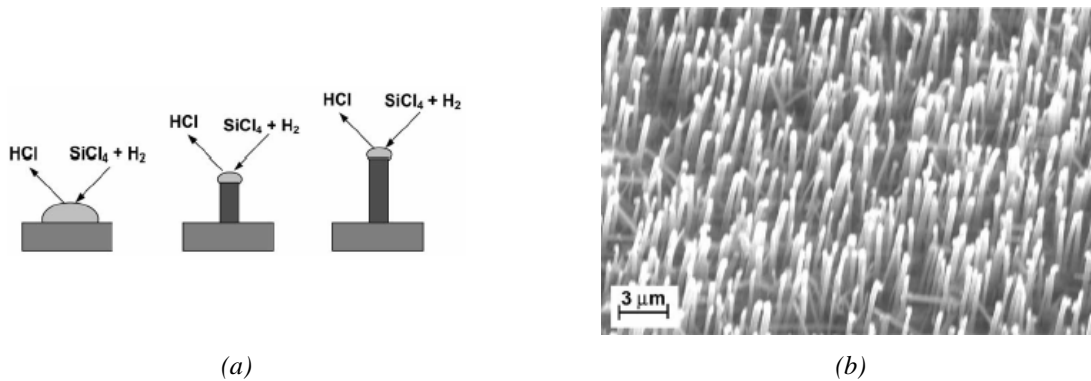


Rys. 3.25. a) Słupki termoelektryczne wykonane metodą prasowania [77]; b) ustawianie słupków przy pomocy panewek SU-8



Rys. 3.26. Proces montażu mikrogenerators wykorzystany przez Kishiego [185]

Inne rozwiązanie, o którym warto wspomnieć, pojawiło się w pracy Abramsona [186]. Proponuje on wykorzystanie do budowy mikrogenerators mechanizmu wzrostu monokrystalicznych whiskerów (rys. 3.27a), których średnica wynosi około 200 nm, zaś wysokość – do 18 μm . Szacuje się, że na powierzchni 1 cm^3 może znajdować się od 10 do 50 milionów takich ramion (rys. 3.27b). Jednak rozwiązanie to wymaga dopracowania pozwalającego na wzrost ramion typu *p* i *n* oraz ich łączenie. Wówczas możliwe będzie stworzenie nowego rodzaju termoelementów o bardzo dużej gęstości upakowania.



Rys. 3.27. a) Proces wzrostu whiskera (wspomagany termicznie; przepływ gazu $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$); b) zdjęcie SEM whiskerów [186]

Generatory termoelektryczne są elementami o mało skomplikowanej budowie. Dlatego możliwe jest ich wykonanie niemal w każdej dostępnej technologii elektronicznej. W zależności od potrzeb użytkownika – od wymaganych rozmiarów generatora, od poziomu napięcia wyjściowego oraz mocy elektrycznej (czyli od liczby termopar w termostocie) – można wybrać technologię najlepiej spełniającą oczekiwania. W wielu wypadkach kosztowne procesy obróbki materiałów półprzewodnikowych można z powodzeniem zastąpić znacznie tańszymi technikami (np. grubowarstwową lub obróbką materiałów objętościowych). Projektantom mikrogeneratorów daje to szerokie możliwości działania oraz umożliwia stosunkowo łatwe tworzenie wyrafinowanych konstrukcyjnie modułów termoelektrycznych, co przekłada się na wzrost ich efektywności.

Miniaturyzacja termoelementów staje się obecnie trendem w dziedzinie badań nad termoelektrycznością. Najlepiej nadaje się do tego technologia półprzewodnikowa, chociaż również w innych technikach odnotowuje się duże postępy. W literaturze pojawia się coraz więcej publikacji donoszących o konstrukcji termostotów zawierających kilka lub kilkadziesiąt tysięcy termopar rozlokowanych na powierzchni zaledwie kilku centymetrów kwadratowych. Należy przypuszczać, że ich liczba będzie systematycznie rosła.

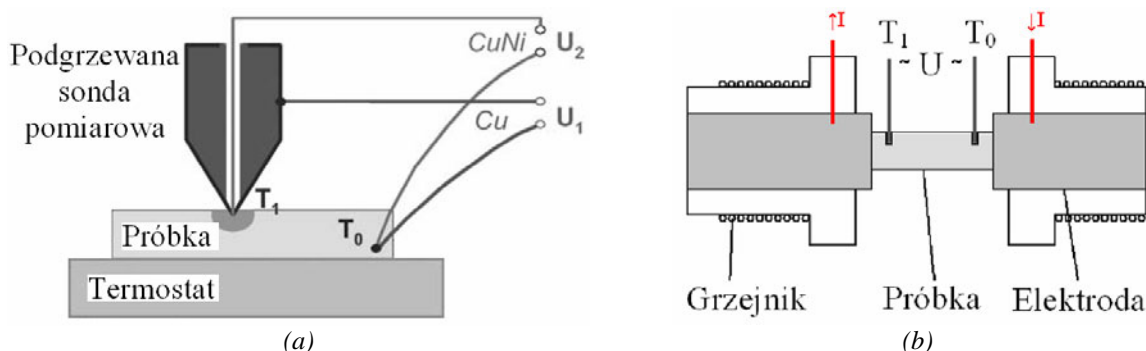
3.3. Układy do badania właściwości materiałów i urządzeń termoelektrycznych

Badanie właściwości termoelektrycznych materiałów polega na pomiarze takich parametrów jak współczynnik Seebecka α , rezystywność elektryczna ρ , przewodność cieplna λ czy też bezwymiarowy współczynnik dobroci termoelektrycznej ZT , łączący w sobie

wszystkie wymienione wielkości. Należy zaznaczyć, że wartości mierzonych parametrów zależą od temperatury (w przypadku niektórych materiałów nawet bardzo silnie). Z tego powodu w trakcie pomiarów powinno się ją stabilizować. Ponadto wskazane jest, aby rozrzut czasowy prowadzonych badań był jak najmniejszy. Inaczej procesy fizykochemiczne zachodzące w próbce (np. starzeniowe, relaksacyjne) mogą wpłynąć na uzyskane wyniki. Trzeba również wziąć pod uwagę fakt, że niektóre materiały wykazują anizotropię właściwości termoelektrycznych.

Z kolei, charakteryzując urządzenia termoelektryczne, najważniejsze jest określenie ich parametrów użytkowych, czyli napięcia wyjściowego (czujniki, generatory energii elektrycznej), maksymalnej mocy wyjściowej (generatory energii elektrycznej) czy też wytworzonej różnicy temperatur (elementy Peltiera). Pomiar właściwości materiałów jak i parametrów urządzeń termoelektrycznych w dużej mierze wykonywane są na podobnej zasadzie.

W badaniach właściwości termoelektrycznych materiałów najmniej skomplikowany jest pomiar współczynnika Seebecka, szczególnie w przypadku próbek charakteryzujących się jego dużą wartością (powyżej $100 \mu\text{V/K}$) – wówczas błędy wprowadzane przez system pomiarowy są stosunkowo małe. Metodologia badania polega na wytworzeniu gradientu temperatury w materiale i pomiarze α między dwoma punktami. Na rys. 3.28 przedstawiono dwa typowe systemy do takich pomiarów.



Rys. 3.28. Układy do pomiaru współczynnika Seebecka materiałów termoelektrycznych: a) z podgrzewaną sondą ostrzową; b) z blokami grzejnika i radiatora; kolorem czerwonym oznaczono dodatkowe elektrody prądowe umożliwiające pomiar rezystywności materiału

W pierwszym układzie (rys. 3.28a) próbka leży na podłożu o stabilizowanej temperaturze T_0 [77,187]. Sonda pomiarowa, podgrzewana do temperatury T_1 , jest przykładana do górnej powierzchni badanego materiału. Na końcach termopary tworzonej przez badaną próbkę i elektrodę z materiału referencyjnego (w tym wypadku – Cu) pojawia się napięcie U_1 .

Podobnie napięcie U_2 powstaje na wyjściu termopary próbka/CuNi. Wynoszą one odpowiednio:

$$\begin{aligned} U_1 &= (\alpha - \alpha_{Cu}) \cdot (T_1 - T_0) \\ U_2 &= (\alpha - \alpha_{CuNi}) \cdot (T_1 - T_0) \end{aligned} \quad (3.1)$$

gdzie α , α_{Cu} , α_{CuNi} – współczynniki Seebecka odpowiednio badanej próbki oraz elektrod Cu i CuNi. Równania te można przekształcić do postaci:

$$\alpha = \frac{U_1 \cdot \alpha_{CuNi} - U_2 \cdot \alpha_{Cu}}{U_1 - U_2} \quad (3.2)$$

Wyznaczenie α badanego materiału odbywa się zatem bez konieczności pomiaru temperatur T_1 i T_0 . Konieczna jest natomiast znajomość współczynników Seebecka zastosowanych elektrod i sondy pomiarowej.

W drugim układzie (rys. 3.28b) próbka umieszczona jest między blokami grzejnika i radiatora [188,189]. W dwóch punktach przykładane są sondy pomiarowe wraz ze zintegrowanymi termoparami, których zadaniem jest pomiar temperatur T_1 i T_2 . Współczynnik Seebecka wyznaczany jest z ilorazu mierzonej siły termoelektrycznej i różnicy temperatur:

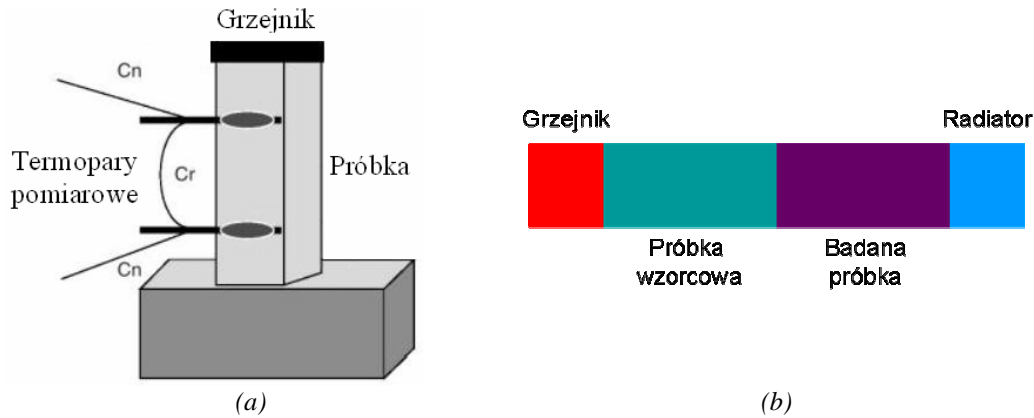
$$\alpha = \frac{U}{T_1 - T_0} \quad (3.3)$$

Najczęściej stosowanym sposobem wyznaczania rezystywności materiału jest powszechnie znana metoda czterostrzowa [189-191]. Jest ją dość łatwo zaimplementować w układach do pomiaru współczynnika Seebecka przez podłączenie dwóch dodatkowych elektrod prądowych. Przykład takiego rozwiązania zaznaczono kolorem czerwonym na rysunku 3.28b. Kluczową kwestią jest, aby rezystancja elektrod, okablowania oraz rezystancje kontaktowe były dużo mniejsze niż rezystancja obszaru badanej próbki.

Przewodność cieplna materiału może być wyznaczona metodą pomiaru mocy cieplnej przepływającej przez próbkę lub metodą porównawczą. Schemat przykładowego układu stosowanego w pierwszej metodzie przedstawiono na rys. 3.29a. Próbka umieszczona jest między rezystancyjnym elementem grzejnym a radiatorem [190-193]. Między tymi trzema elementami powinien być zapewniony jak najlepszy kontakt cieplny. Dodatkowo zaleca się, aby pomiary były prowadzone w warunkach obniżonego ciśnienia celem wyeliminowania konwekcyjnych strat ciepła. Zakłada się, że przy ciśnieniu 10^{-2} Pa są już one pomijalnie małe. Przewodność cieplną λ można wówczas wyliczyć ze wzoru:

$$Q = \lambda \cdot \Delta T \cdot \frac{A}{l} \Rightarrow \lambda = \frac{Q \cdot l}{A \cdot \Delta T} \quad (3.4)$$

gdzie $Q = I \cdot R^2$ – moc cieplna dostarczana przez grzejnik, A, l – pole przekroju próbki oraz odległość punktów pomiarowych, ΔT – różnica temperatury między nimi. Konieczny jest zatem pomiar wartości Q oraz ΔT i znajomość wymiarów badanej próbki.



Rys. 3.29. Metody wyznaczania przewodności cieplnej λ : a) metoda pomiaru mocy cieplnej; b) metoda porównawcza

W metodzie porównawczej między grzejnikiem a radiatorem umieszcza się szeregowo badany materiał oraz próbkę wzorcową (tzw. standard) jak to przedstawiono na rysunku 3.29b [190]. Przewodność cieplna standardu powinna być doskonale znana. Najdokładniejsze wyniki osiąga się, gdy jest ona porównywalna z λ badanej próbki. Podstawą metody jest założenie, że moc cieplna przepływająca przez obydwa materiały jest taka sama. Korzystając z zależności (3.4) można wówczas zapisać:

$$Q_p = Q_s \Rightarrow \lambda_p \cdot \Delta T_p \cdot \frac{A_p}{l_p} = \lambda_s \cdot \Delta T_s \cdot \frac{A_s}{l_s} \quad (3.5)$$

czyli:

$$\lambda_p = \lambda_s \cdot \left(\frac{A_s \cdot \Delta T_s \cdot l_p}{A_p \cdot \Delta T_p \cdot l_s} \right) \quad (3.6)$$

gdzie indeksy p i s oznaczają odpowiednio parametry badanej próbki i próbki wzorcowej. W metodzie tej konieczny jest zatem pomiar wartości ΔT_p oraz ΔT_s oraz dokładna znajomość λ_s i wymiarów badanej próbki.

Do pomiaru bezwymiarowej dobroci termoelektrycznej ZT materiału najczęściej wykorzystywane są dwie metody – wyznaczania pośredniego oraz Harmana [17,190,193]. Pierwsza polega na pomiarze wszystkich trzech elementów składowych ZT (α , ρ , λ)

i podstawieniu ich do wzoru. Jest to sposób pracochłonny, lecz dość dokładny (błąd wyznaczenia mniejszy od 10%).

Metoda Harmana pozwala na bezpośrednie i szybkie wyznaczenie ZT . Jednak wymaga warunków adiabatycznych, a dokładność jest o 10% gorsza. Wykorzystać można układ podobny do przedstawionego na rysunku 3.28b. Temperatury grzejnika i radiatora są jednakowe. Przez badany materiał o znanej rezystancji R_s przepuszczany jest prąd o natężeniu I , co powoduje pojawienie się napięcia $U_{IR} = I \cdot R_s$. Na skutek zjawiska Peltiera przepływający prąd wytwarza pewną różnicę temperatury ΔT , co z kolei generuje napięcie termoelektryczne U_{TE} . Bezwymiarowy współczynnik dobroci termoelektrycznej wyznacza się z zależności:

$$ZT = \frac{U_A}{U_{IR}} - 1 \quad (3.7)$$

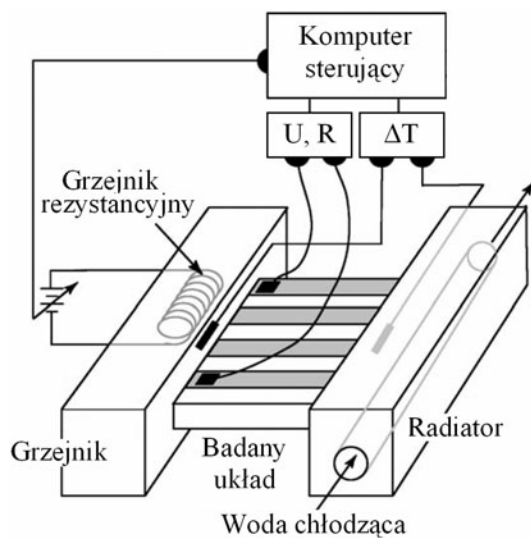
gdzie napięcie adiabatyczne $U_A = U_{IR} + U_{TE}$. Aby stosować metodę Harmana ZT badanej próbki musi być większe od 0,1, zaś R_s powinno być jak najmniejsze. Wszystkie rezystancje kontaktów powinny być pomijalnie małe tak, aby wydzielane na nich ciepło Joule'a miało zaniedbywalny wpływ na pomiar.

Min [43] zaproponował trzeci, bardzo szybki i prosty sposób wyznaczania dobroci termoelektrycznej. Można wykorzystać układ podobny do pokazanego na rys. 3.28b. Wzdłuż próbki (między grzejnikiem a radiatorem) należy wytworzyć gradient temperatury a następnie zmierzyć ΔT między końcami próbki w chwili, gdy elektrody (oznaczone na rys. 3.28b kolorem czerwonym) są zwarte (ΔT_s) oraz gdy są rozwarte (ΔT_0). Wówczas:

$$ZT = \frac{\Delta T_0}{\Delta T_s} - 1 \quad (3.8)$$

Praktycznie wszystkie prezentowane w literaturze systemy do określania parametrów użytkowych urządzeń termoelektrycznych są zbudowane podobnie (przykładowy system przedstawiono na rys. 3.30) [98,170,194,195]. Dwa bloki z dobrze przewodzącego cieplnie materiału (najczęściej miedź lub aluminium) wykorzystywane są jako grzejnik i radiator. Celem zapewnienia stałej temperatury zimnych końców bardzo często stosowane jest cieczowe chłodzenie radiatora. Komputer sterujący synchronizuje pracę grzejnika rezystancyjnego oraz przyrządów pomiarowych. Podczas gdy czujniki temperatury umieszczone wewnątrz bloków grzejnika i radiatora stale monitorują ΔT , system czeka do momentu ustabilizowania się różnicy temperatury. Następnie wykonywana jest seria

pomiarów parametrów użytkowych, takich jak U oraz R , i obliczenie na ich podstawie pozostałych (np. mocy wyjściowej P).



Rys. 3.30. Przykładowy system do charakteryzacji parametrów użytkowych urządzeń termoelektrycznych

4. Termostoty planarne – konstrukcja i charakterystyka

Celem poznania właściwości termoelektrycznych kompozytów grubowarstwowych przebadano szereg past, zarówno komercyjnych, jak też wytwarzanych na zamówienie. Wykonano z nich liczne serie różnych struktur testowych, użytych następnie do badania współczynnika Seebecka i rezystancji powierzchniowej warstwy oraz parametrów wyjściowych urządzeń termoelektrycznych (napięcie wyjściowe, moc wyjściowa). Obserwowano również wpływ długoterminowych narażeń termicznych na te parametry, a także na morfologię i mikrostrukturę warstw. W badaniach pominięto przewodnictwo cieplne materiału. Jak pokazano w rozdziale 5, w technice grubowarstwowej duży wpływ na różnicę temperatury wzdłuż elementu ma zastosowane podłoże (nawet w przypadku stosowania LTCC). W związku z tym parametr λ staje się mniej istotny niż pozostałe.

Wykonane serie struktur różnią się między sobą kształtem i rodzajem podłoża, rozmieszczeniem termopar oraz sposobem wykonania. W rozdziale omówiono też struktury hybrydowe cienko-/grubowarstwowe, gdzie jedno z ramion naniesiono metodą rozpylania magnetronowego.

4.1. Wytwarzanie termostotów grubowarstwowych

Proces wytwarzania termostotów metodą klasycznego sitodruku

Większość termostotów wykonano przy użyciu standardowej technologii grubowarstwowej [196]. W pierwszym etapie podłoża były cięte celem zapewnienia odpowiedniej wielkości i kształtu, następnie myte i odtłuszczane. Cięcia prowadzono laserem CO₂ (ceramika alundowa), laserem Nd:YAG (Aurel NAVS-30 – rys. 4.1a) lub narzynką diamentową. Ramiona termopar nanoszono klasycznym sitodrukiem przez sita stalowe 325 lub 400 *mesh*. Wzór masek przenoszono na nie przy pomocy folii światłoczułej. Następnie przy wykorzystaniu sitodrukarki DEK 1202S (rys. 4.1b) wybraną pastę przewodzącą lub niskorezystywną przeciskano przez sito na podłoże formując dolne ramiona termopar (rys. 3.6). Po nadrukowaniu warstwę suszono przez około 10 minut w temperaturze 120°C. W przypadku wykonywania struktur współwypalanych w kolejnym kroku nanoszono górne ramiona termopar. W fazie końcowej termostot wypalano w piecu strefowym. W przypadku

struktur wypalanych osobno po wysuszeniu warstwy dolnej wypalano ją i dopiero po tym procesie nanoszono górne ramiona termopar, ponownie suszono i jeszcze raz wypalano.

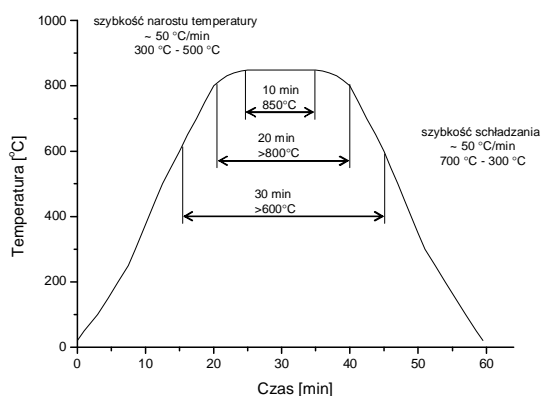
Stosowano typowy, 60-minutowy profil wypalania warstw grubych, przedstawiony na rys. 4.1c, przy czym temperatura szczytowa wynosiła 600, 650, 700, 800, 850 lub 900°C w zależności od warstwy. Wykorzystano piec sześciostrefowy z grzejnikiem kwarcowym BTU QA 41-6-54 (rys. 4.1d).



(a)



(b)



(c)



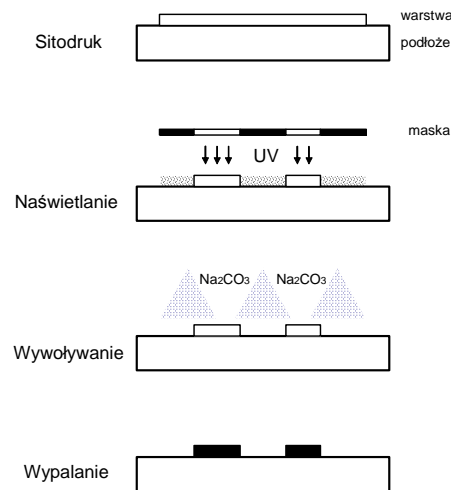
(d)

Rys. 4.1. a) Laser Nd:YAG Aurel NAVS-30; b) sitodrukarka DEK 1202S; c) typowy, 60-minutowy profil wypalania warstw grubych; do każdej pasty dobierana jest odpowiednia temperatura szczytowa – w tym przykładzie 850°C; d) piec strefowy BTU QA 41-6-54

Proces wytwarzania termostosów techniką fotoformowania

Technika fotoformowania warstw grubych łączy w sobie cechy standardowej techniki grubowarstwowej z technikami stosowanymi przy wytwarzaniu układów cienkowarstwowych czy też półprzewodnikowych. Stosowanie past fotodefiniowalnych umożliwia miniaturyzację elementów grubowarstwowych dzięki zmniejszeniu minimalnych wymiarów pojedynczych ścieżek i struktur [197-201]. Odpowiednia pasta fotodefiniowalna (np. DP 6453 na bazie Ag) jest nanoszona na podłoże ceramiczne w standardowym procesie sitodruku. Formowanie

wzoru wykonywane jest technikami fotolitograficznymi; pasta jest naświetlana promieniowaniem UV przez fotomaszkę i następnie wywoływana (dla past firmy *DuPont* zalecany jest roztwór 1% Na_2CO_3). Opisaną procedurę pokazano na rys. 4.2. W ostatnim etapie warstwa jest wypalana w profilu typowym dla struktur grubowarstwowych.



Rys. 4.2. Procedura wykonywania warstw fotodefiniowalnych

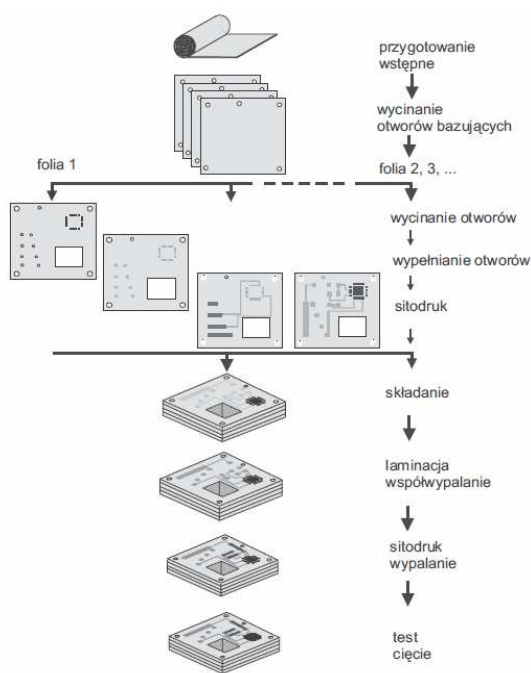
Wytwarzanie podłoży LTCC

Technika LTCC (*Low Temperature Cofired Ceramics*) umożliwia wykonywanie szerokiej gamy modułów elektronicznych planarnych i przestrzennych z elementami powierzchniowymi jak i zagrzebanymi. Umożliwia ona łatwe i precyzyjne formowanie podłoża tak, by dopasować je do pożądanego kształtu (przycinanie do określonych rozmiarów, zmiana grubości przez tworzenie wielowarstw, wykonywanie kanałów, otworów, itp.) oraz pozwala na łatwe tworzenie zintegrowanych modułów grubowarstwowych oraz hybrydowych [196,202].

Surowa folia LTCC (*green tape*) składa się z mieszaniny krystalizujących szkieł zawierających SiO_2 oraz Al_2O_3 w układzie z takimi tlenkami jak: MgO, CaO, BaO lub ZnO [202].

Wytwarza się ją najczęściej w formie rolek lub arkuszy. Przed wypaleniem folia ceramiczna *green tape* jest bardzo elastyczna i bardzo łatwo poddaje się obróbce mechanicznej. Na tym etapie przycina się folię do odpowiednich wymiarów. Jeśli tworzony jest moduł elektroniczny to wykonuje się w niej żądane otwory przelotowe oraz bazujące, a następnie na poszczególnych warstwach LTCC metodami typowymi dla techniki

grubowarstwowej można wykonać ścieżki przewodzące i elementy bierne. Jeśli wykonywane jest tylko podłoże ceramiczne ten krok jest pomijany. Kolejnym etapem jest złożenie wszystkich warstw razem i poddanie laminacji pod podwyższonym ciśnieniem (200 atmosfer) w temperaturze około 70°C. Ostatnim krokiem jest współwypalanie uzyskanej wielowarstwy w odpowiednim profilu temperaturowym z wydłużonym czasem przetrzymywania w zakresie 300÷500°C. W rezultacie otrzymuje się gotowe podłoże (moduł elektroniczny), na którym można wykonać żądany układ elektroniczny dowolnymi technikami nanoszenia warstw grubych. Ponadto, jak pokazano np. w rozdziale 4.4 niniejszej rozprawy, może być ono także z powodzeniem stosowane jako podłoże dla warstw cienkich wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego. Kolejne etapy wytwarzania przykładowego modułu LTCC przedstawiono na rys. 4.3.



Rys. 4.3. Kolejne etapy wytwarzania wielowarstwowego układu LTCC [202]

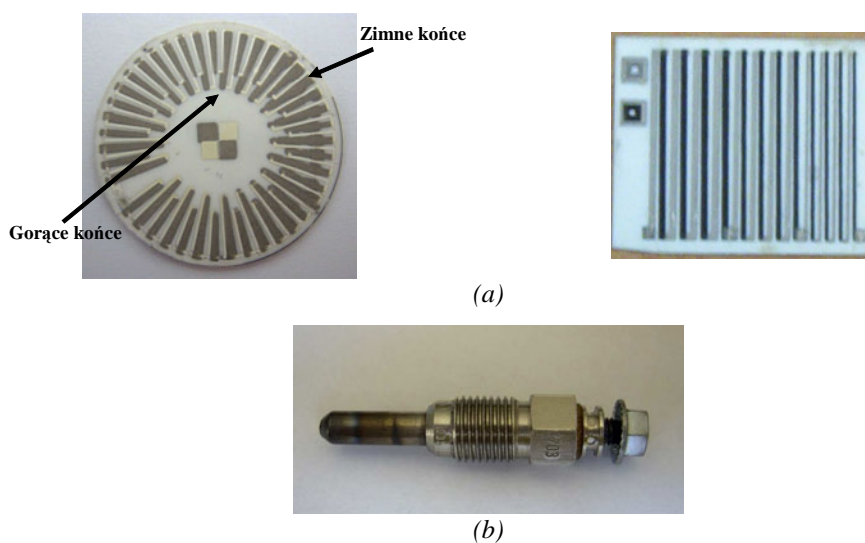
4.2. Stanowiska do badania właściwości elementów termoelektrycznych

Do badania termostosów konieczne było skonstruowanie odpowiedniego układu pomiarowego. Kierowano się przy tym informacjami zaczerpniętymi z literatury (zob. podrozdział 3.3). Zgodnie z nimi układ powinien się składać z bloków grzejnika oraz

radiatora wykonanych z materiałów dobrze przewodzących ciepło. Ponadto bloki powinny być na tyle duże, by zapewnić stabilizację temperatury „zimnych” i „gorących” złączy.

Badane struktury wykonywano w dwóch topologiach – na podłożach kołowych o średnicy 27,8 mm oraz prostokątnych o różnych wymiarach. Przykładowe struktury przedstawiono na rysunku 4.4a.

W założeniach przyjęto, że różnica temperatury między „zimnymi” i „gorącymi” złączami termostosów powinna wynosić około 200°C przy czym „zimne” końce powinny znajdować się w temperaturze bliskiej pokojowej. Jako element grzewczy wybrano ceramiczną świecę żarową *Iskra 11.721.003* (rys. 4.4b), stosowaną w silnikach wysokoprężnych ze względu na jej szybki czas rozgrzewania. Do zasilania świecy użyto programowanego zasilacza stałoprądowego Agilent E3632A. Aby równomiernie rozprowadzać ciepło dostarczane przez świecę zamontowano ją w bloczku miedzianym. Wykorzystywano bloczki o różnym kształcie – dopasowanym do kształtu badanych struktur. Podobne bloczki – miedziane bądź aluminiowe – pełniły funkcję radiatorów odprowadzających ciepło ze struktury i stabilizujących jej temperaturę na poziomie 25÷40°C.

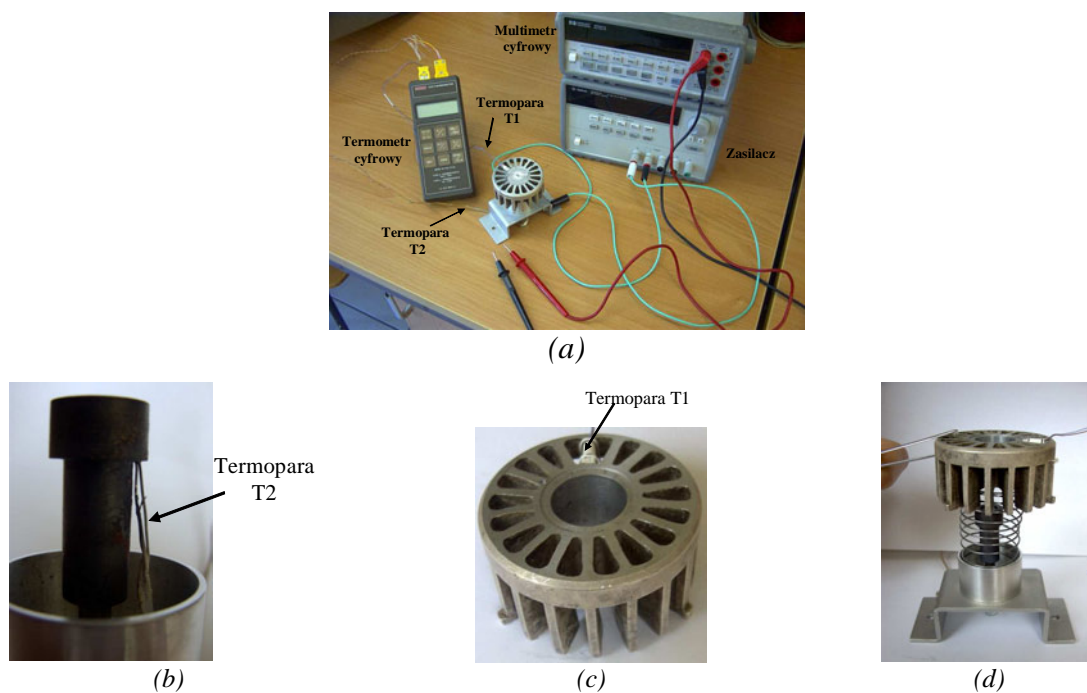


Rys. 4.4. a) Przykładowe termostosy badane na skonstruowanych stanowiskach; b) element grzewczy – ceramiczna świeca żarowa

Do pomiaru temperatury „gorących” i „zimnych” złączy termopar wykorzystano czujniki rezystancyjne typu Pt100 oraz termopary drutowe.

Na rysunku 4.5 przedstawiono układ do badania termostosów okrągłych oraz jego podzespoły. „Gorące” końce znajdowały się w pobliżu środka struktury, natomiast „zimne” – przy zewnętrznej krawędzi. Po zamocowaniu termostosu na aluminiowym radiatorze (w zagłębieniu umożliwiającym współosiowe ułożenie obydwu – rysunek 4.5c) całość była

nakładana centrycznie na grzejnik (rysunek 4.5d). Termopary drutowe T1 i T2 połączone z termometrem cyfrowym umożliwiały stałe monitorowanie temperatury. Pomiar parametrów wyjściowych wykonywany był ręcznie, przy użyciu sond podłączonych do cyfrowego miernika HP 3401A (mierzone napięcie wyjściowe i rezystancję).



Rys. 4.5. a) Stanowisko pomiarowe; b) grzejnik; c) radiator; d) sposób montażu grzejnika i radiatora

Układ do badania termostosów o kształcie prostokątnym przedstawiono na rys. 4.6. Zarówno grzejnik jak i radiator wykonano z bloków miedzianych. Badaną strukturę umieszczano na specjalnie podfrezowanych miejscach. Do kontroli temperatury zastosowano rezystory Pt100 o kształcie walca, które umieszczono w otworach wykonanych w blokach Cu. Odczytu temperatury dokonywano za pomocą dodatkowego omomierza. Radiator był zamocowany w sposób umożliwiający zmianę odległości od grzejnika. Pozwalało to na badanie struktur o różnej wielkości (nie większych niż $60 \times 45 \text{ mm}^2$). W odróżnieniu od opisanego wcześniej stanowiska, zastosowano stałe sondy pomiarowe (pozostające w kontakcie z próbką przez cały okres pomiarów), co przyspieszyło procedurę badań.

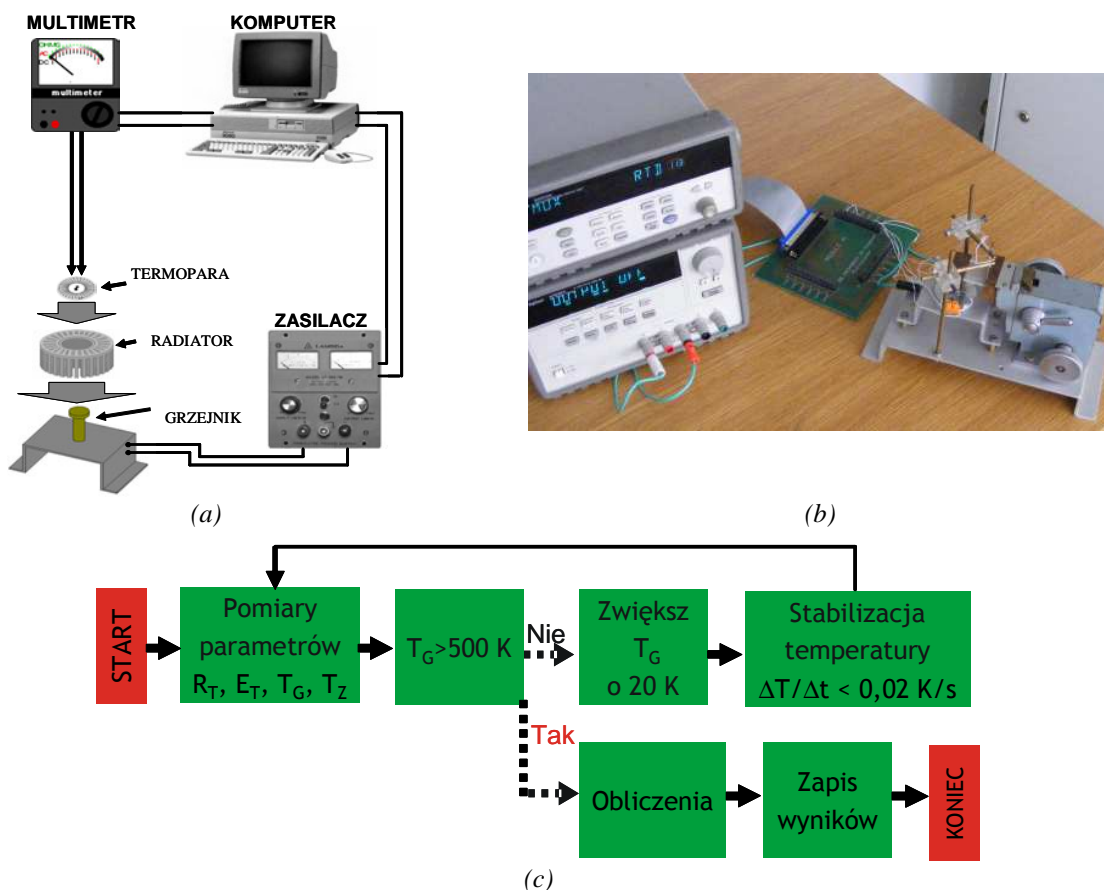
Na obydwu stanowiskach zasilacz grzejnika był sterowany ręcznie, co wymuszało konieczność stałej kontroli temperatury przez obsługę stanowiska. Również odczyt i archiwizacja danych pomiarowych były wykonywane manualnie, przez co badanie każdej struktury było czasochłonne i wymagało precyzji. Mogło to być źródłem błędów

pomiarowych, czym należy tłumaczyć nieliniowości niektórych wykresów przedstawionych w dalszej części pracy.



Rys. 4.6. a) Stolik pomiarowy z grzejnikiem i radiatorem; b) stanowisko pomiarowe z oprzyrządowaniem

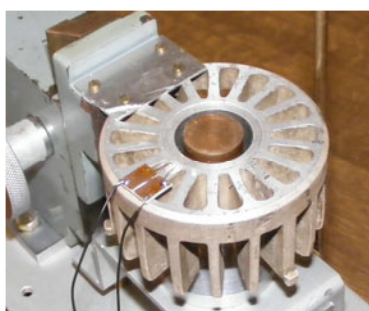
W celu wyeliminowania opisanych problemów w późniejszym etapie prac skonstruowano ulepszone, automatyczne stanowisko pomiarowe, które schematycznie pokazano na rysunku 4.7.



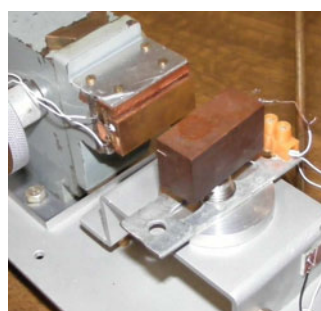
Rys. 4.7. Zautomatyzowany system pomiarowy: a) schemat; b) widok; c) algorytm pomiaru

Podobnie jak poprzednie wersje system składał się z bloków grzejnika i radiatora, zasilacza (Agilent E3632A), multimetru (Agilent 34970A Data Acquisition/Switch Unit) oraz

sterującego wszystkim komputera (przez magistralę szeregową COM) wraz z odpowiednim oprogramowaniem. Pomiaru dokonywano według autorskiego algorytmu przedstawionego na rysunku 4.7c (algorytm zrealizowano w środowisku Dev-C++ i interfejsie WinAPI). Po uruchomieniu w ciągu 5 sekund mierzone były: rezystancja i napięcie wyjściowe termostosu oraz temperatura „gorących” i „zimnych” złącz. Następnie automatycznie włączany był zasilacz i temperatura grzejnika rosła o około 20°C. Po ustabilizowaniu się temperatury (szybkość narostu mniejsza niż 0,02°C/s) następował kolejny cykl pomiarów. Algorytm działał w pętli aż do momentu osiągnięcia przez grzejnik zadanej temperatury maksymalnej. Następnie program wyznaczał moc wyjściową termostosu oraz różnicę temperatury „gorącego” i „zimnego” końca. Ostatnim krokiem był zapis wyników do pliku w formacie umożliwiającym szybkie wykreślenie interesujących charakterystyk. System pozwala na charakteryzację zarówno struktur okrągłych jak i prostokątnych o różnych rozmiarach – należy jedynie zamontować odpowiedni blok grzejnika i radiatora (rys. 4.8).



(a)



(b)

Rys. 4.8. *Stolik pomiarowy z grzejnikiem i radiatorem dla struktur: a) okrągłych; b) prostokątnych*

Wszystkie stanowiska umożliwiały pomiary w zakresie od temperatury pokojowej do około 240÷250°C (grzejnik). W tym samym czasie temperatura radiatora pozostawała stosunkowo niska na poziomie 25÷40°C. Dlatego nie było konieczne stosowanie cieczowego chłodzenia radiatora.

4.3. Struktury grubowarstwowe

Dotychczas największe zainteresowanie właściwościami termoelektrycznymi kompozytów grubowarstwowych miało miejsce w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Później jedynie sporadycznie pojawiały się w literaturze

wzmianki na ten temat [60,85,151], gdyż uznano, że dużo bardziej obiecujące są półprzewodniki, charakteryzujące się większą bezwymiarową dobrocią termoelektryczną ZT . W międzyczasie pojawiły się nowe obszary, w których termoelementy mogą być stosowane (zob. tab. 3.12), zwłaszcza jeśli są wykonane w taniej i niezawodnej technologii.

W ostatnich latach okazało się, że niektóre materiały na bazie tlenków wykazują obiecujące parametry termoelektryczne. Dotyczy to np. związków bazujących na prostych i złożonych tlenkach rutenu [25,26,203], powszechnie wykorzystywanych w grubowarstwowych kompozytach rezystywnych. Co więcej, czołowi producenci past komercyjnych zdążyli wymienić oferowany asortyment – pojawiły się nowe kompozycje o zmienionym składzie w stosunku do wytwarzanych 20 lat wcześniej. Należy tu przypomnieć, że fazy wchodzące w skład materiałów kompozytowych mogą w znacznym stopniu wpływać na końcowe parametry materiału, o czym wspomniano już w rozdziale 3 (mimo takiego samego składu metalurgicznego pasty mogą się różnić dodatkami lub ilością fazy funkcjonalnej). Sprawilo to, że pojawiła się potrzeba ponownej charakteryzacji past grubowarstwowych pod kątem ich przydatności w termoelektryce, czego próbą podsumowania jest niniejsza rozprawa.

4.3.1. Dobór materiałów grubowarstwowych i konstrukcja struktur testowych

Do tej pory nie opracowano standardowego zestawu past do wykonywania ramion termopar grubowarstwowych. Wynika to ze złożonego składu kompozytów oraz specyfiki procesu wytwarzania struktur, który w znaczący sposób może wpływać na parametry wyjściowe. Pasty od różnych producentów mimo takiej samej metalurgii mają często różne właściwości.

W pracy określono parametry termoelektryczne szeregu materiałów grubowarstwowych (zarówno warstw przewodzących, jak i rezystywnych – tab. 4.1) i wyselekcjonowano zestaw najlepiej nadający się do konstrukcji termogeneratorów.

Z past niskorezystywnych wykonano serie rezystorów w celu określenia ich rezystancji na kwadrat (R/\square) oraz Gorącego Temperaturowego Współczynnika Rezystancji ($GTWR$). Jako podłoże wykorzystano ceramikę alundową (96% Al_2O_3) o powierzchni $30 \times 50 \text{ mm}^2$ i grubości 635 μm . Na kontakty użyto pasty PdAg-DP (w pracy autor konsekwentnie stosował oznaczenia podane w tab. 4.1). Na każdym podłożu wykonano zestaw 56 rezystorów o ośmiu różnych geometriach, ale o całkowitej liczbie kwadratów (1, 2, 3 lub 4 – rys. 4.9a).

Rezystory nadrukowano przez sito stalowe 400 *mesh*. Przebadano 9 past niskorezystywnych przy czym dla każdej pasty zastosowano trzy różne temperatury wypalania (800, 850, 900°C). Miało to na celu wyznaczenie optymalnych warunków procesu.

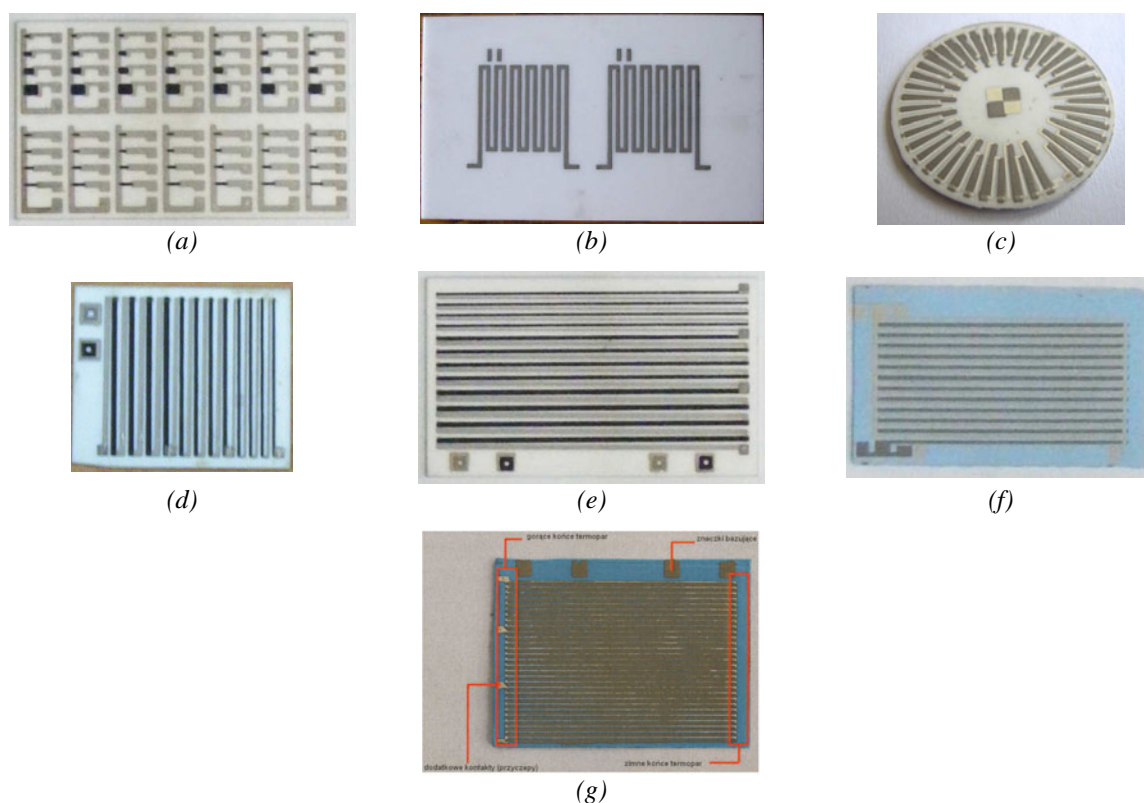
Tab. 4.1. *Pasty grubowarstwowe testowane w pracy*

Oznaczenie stosowane w rozprawie	Producent, oznaczenie producenta	Rodzaj pasty	Uwagi	
3911	ESL 3911	niskorezystywna	na bazie RuO ₂ (R/□ = 10 Ω/□)	
QT81	DP QT81	niskorezystywna	na bazie RuO ₂ (R/□ = 7 Ω/□)	
RuO₂-A	Katedra Podstaw Elektroniki Politechniki Rzeszowskiej	niskorezystywna	na bazie RuO ₂ , dokładny opis poniżej tabeli*	
RuO₂-B		niskorezystywna		28%, 3000 Å
RuO₂-C		niskorezystywna		28%, 100 Å
RuO₂-D		niskorezystywna		40%, 3000 Å
RuO₂-E		niskorezystywna		40%, 100 Å
RuO₂-F		niskorezystywna		45%
RuO₂-ESL	ESL – pasta specjalna	niskorezystywna	na bazie RuO ₂	
3615	DP 3615	przewodząca	na bazie Ag i RuO ₂	
Pt	DP 9894	przewodząca	na bazie Pt	
PdAg-DP	DP 6146	przewodząca	na bazie PdAg	
PdAg-ESL	ESL 963	przewodząca	na bazie PdAg	
Ag-DP	DP 6142	przewodząca	na bazie Ag	
Ag-ESL	ESL 9912-A	przewodząca	na bazie Ag	
Ag-FODEL	DP 6453	przewodząca	fotodefiniowalna na bazie Ag	
Ni	ESL 2554-N1	przewodząca	na bazie Ni	

*) *Pasty RuO₂ oznaczone literami A-F wykonano w Katedrze Podstaw Elektroniki Politechniki Rzeszowskiej. W kompozytach A oraz B faza RuO₂ stanowiła 28% objętości, w C oraz D – 40%, w E – 45%, w F – 60%. Wg producenta średnie uziarnienie fazy przewodzącej kompozytów A oraz C to 3000 Å, natomiast B oraz D – 100 Å.*

Również dla past przewodzących wyznaczono rezystancję powierzchniową oraz *GTWR*. Ponieważ charakteryzują się one dużo mniejszą rezystywnością wykonano struktury w kształcie meandra o długości 195 kwadratów (rys. 4.9b). Struktury nadrukowano przez sito stalowe 325 *mesh* na ceramikę alundową (96% Al₂O₃, 635 μm grubości) i podłoża LTCC o wymiarach 25×30 mm². Podłoża LTCC wykonano z folii DP 951 firmy *DuPont*. Po złożeniu czterech warstw, ich laminacji i wypaleniu otrzymano płytki o grubości 560 μm. W celu określenia wpływu parametrów procesu na właściwości warstw struktury testowe wypalono w różnych temperaturach – pasty na bazie PdAg w 800 i 850°C, pasty na bazie Ag w 650, 800, 850 i 900°C, pasty na bazie Ni w 600 i 650°C.

Następnie wybrano kompozycje o parametrach odpowiednich do konstrukcji miniaturowych generatorów. Zbudowano z nich termopary w celu określenia właściwości termoelektrycznych.



Rys. 4.9. Zdjęcia przykładowych struktur grubowarstwowych wytworzonych w toku pracy: a) układ rezystorów z pasty QT81, 900°C; b) meander z pasty Ni; c) termostos okrągły; d) termostos prostokątny PdAg-DP/Ag-DP, podłoże 25×30 mm²; e) termostos prostokątny PdAg-DP/RuO₂-ESL, podłoże 50×30 mm²; f) termostos PdAg-ESL/Ag-ESL – 12 termopar; g) termostos Ag-FODEL/Ni – 29 termopar

Na okrągłych podłożach alundowych (średnica 27,8 mm, grubość 635 μm) nadrukowano serię termoelementów PdAd-DP/Ag-DP. Przy ich pomocy badano wpływ sposobu wypalania kolejnych warstw (współwypalanie, wypalanie osobne – dokładny opis w dalszej części tego rozdziału) oraz kolejności drukowania warstw (PdAg-DP/Ag-DP lub Ag-DP/PdAg-DP) na E_T oraz P_{wy} . Przykładowy termostos okrągły przedstawiono na rys. 4.9c.

Na prostokątnych podłożach alundowych o powierzchni 25×30 i 50×30 mm² oraz LTCC (25×30 mm²) o grubościach 250, 280 i 635 μm wykonano kolejną serię termostosów. Posłużyły one do badania współczynnika Seebecka i gęstości generowanej mocy. Pierwsze ramię, o kształcie „odwrócone Z” (rys. 6.5d÷g), drukowano przez sito stalowe 325 mesh i wypalano w wybranej temperaturze T_1 . Drugie ramię, proste – przez sito 400 mesh. Całość wypalano ponownie (temperatura T_2). Na wszystkich podłożach znajdowały się po trzy termostosy złożone z czterech termopar każda. Ramiona termopar w kolejnych termostosach miały różne szerokości – odpowiednio 700, 500 oraz 300 μm. Odstępy między ramionami we wszystkich przypadkach wynosiły 500 μm. Długość termopar (22 lub 47 mm) uzależniona była od wymiarów stosowanego podłoża. Dokładne informacje na temat wykorzystanych kombinacji past podano w podrozdziale 4.3.2.

W końcowym etapie prac wykonano jeszcze 2 rodzaje termostosów na cienkiej ceramice LTCC (2 warstwy folii DP 951 o łącznej grubości 280 μm). Przedstawiono je na rysunkach 4.9f,g. Pierwszy składał się z 12 termopar PdAg-ESL/Ag-ESL o szerokości 300 μm i długości 35 mm. Odstępy między ramionami termopar wynosiły 450 μm . Obie pasty zostały nadrukowane na niewypalanej ceramice LTCC (28×42 mm²) i dopiero później wspólnie wypalone w jednym procesie. Po skurczu ceramiki podane wymiary zmniejszyły się o około 13% (podłoże do 24×36 mm², zaś ramiona termopar do 0,26×30,5 mm²).

Ostatni rodzaj termostosów wykonano przy użyciu past Ni oraz Ag-FODEL (pasty fotodefiniowalnej na bazie Ag). Założeniem było wykonanie gęsto upakowanych termopar. Zatem kluczowe było zmniejszenie szerokości ścieżek i odstępów. Na podłożu z wypalanej ceramiki LTCC (20×27 mm²) wykonano i wypalono ścieżki Ag o szerokości 100 μm (zgodnie z procedurą omówioną w podrozdziale 4.1). Odstępy między nimi wynosiły 480 μm . Między ramionami Ag nadrukowano ramiona Ni o szerokości 250 μm . Pozwoliło to otrzymać 29 termopar na jednym podłożu. Całość ponownie wypalano w temperaturze 600°C, odpowiedniej dla pasty Ni.

4.3.2. Charakteryzacja właściwości elektrycznych, termoelektrycznych i strukturalnych

4.3.2.1. Pomiary właściwości elektrycznych i termoelektrycznych

Pierwszym etapem prac była wstępna selekcja materiałów, której celem było wytypowanie kompozycji umożliwiających wygenerowanie napięcia oraz mocy wyjściowej na wystarczającym poziomie.

Po wykonaniu struktur testowych rezystorów (rys. 4.9a) z past rezystywnych wymienionych w tab. 4.1 przystąpiono do ich charakteryzacji. Pierwszym etapem było wyznaczanie rezystancji na kwadrat (R/\square) oraz Gorącego Temperaturowego Współczynnika Rezystancji ($GTWR$). Celem tych prac była próba powiązania tych parametrów z właściwościami termoelektrycznymi badanych kompozycji oraz określenie zachowania się struktur w przewidywanym zakresie temperaturowym, w którym przewiduje się ich pracę. R/\square oraz $GTWR$ można wyznaczyć na podstawie zależności (4.1) i (4.2).

$$R/\square = R/n_k [\Omega/\square] \quad (4.1)$$

gdzie $n_k = l/w$, l – długość rezystora, w – szerokość rezystora.

$$GTWR = \frac{R_{125} - R_{25}}{100 \cdot R_{25}} \cdot 10^6 \quad [ppm / K] \quad (4.2)$$

gdzie R_{25} , R_{125} – rezystancja elementu odpowiednio w temperaturze 25 oraz 125°C.

Parametry R , R_{25} oraz R_{125} zmierzono przy użyciu multimetru cyfrowego Keithley 2400S. Rezystancję na kwadrat wyznaczono w temperaturze pokojowej. Wykorzystano rezystory o kształcie kwadratu i boku 0,3, 0,6, 0,9 oraz 1,5 mm. Oprócz rodzaju pasty i topologii różniły się one również szczytową temperaturą wypalania – stosowano profile 60-minutowe z temperaturą szczytową 800, 850 lub 900°C. W tab. 4.2 zebrano parametry elektryczne badanych rezystorów (podano wartości średnie z serii pomiarów).

Wszystkie pasty przedstawione w tab. 4.2 bazują na RuO_2 . Jest to tlenek metaliczny. Należało zatem oczekiwać, że kompozycje o dużej ilości RuO_2 w stosunku do szkliva charakteryzować się będą dużym dodatnim $GTWR$ oraz małą rezystancją powierzchniową.

Już na tym etapie zdecydowano się wykluczyć z dalszych badań kompozycje oznaczone jako $\text{RuO}_2\text{-E}$ oraz $\text{RuO}_2\text{-F}$. Wykazywały one rezystancję przekraczającą 1 $\text{k}\Omega/\square$ co przy przewidywanym poziomie współczynnika Seebecka nie zapewniałoby odpowiedniej mocy wyjściowej termopar. Rezystancja powierzchniowa pozostałych past była znacznie mniejsza i dla większości kompozycji nie przekraczała kilkunastu Ω/\square . Wyjątkami były rezystory z past 3911 oraz $\text{RuO}_2\text{-B}$, gdzie dochodziła do kilkudziesięciu Ω/\square .

Pasty 3911, QT81 oraz $\text{RuO}_2\text{-B}$ zawierały dużą ilość nośnika organicznego, co spowodowało, że nadrukowane rezystory rozpląnęły się nieco na boki. Ponieważ odległość między metalicznymi elektrodami determinowała długość rezystorów, ten wymiar nie uległ zmianie. Zwiększyła się natomiast szerokość, co miało pewien wpływ na mierzoną rezystancję. Wpływ ten był większy dla mniejszych wymiarów nominalnych. Dlatego właśnie w przypadku tych rezystorów zaobserwować można, że R/\square jest największe dla kwadratów $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$, a najmniejsze dla $0,3 \times 0,3 \text{ mm}^2$. Może to być spowodowane również tzw. efektem rozmiarowym, czyli dyfuzją materiału kontaktu do warstwy rezystywnej i faz obecnych w warstwie rezystywnej w obszar kontaktu.

Struktury z past $\text{RuO}_2\text{-C}$ oraz $\text{RuO}_2\text{-ESL}$ również wykazywały zależność rezystancji na kwadrat od wielkości kwadratu jednostkowego. Rezystancja zwiększała się przy zmniejszaniu ich wymiarów. Tłumaczyć to można m.in. pojawieniem się w warstwie mikropęknięć. Im mniejsza powierzchnia struktury, tym większy wpływ mikropęknięć na rezystancję. Dla pozostałych badanych rezystorów R/\square nie zależało od wymiarów próbki.

Tab. 4.2. Parametry elementów rezystywnych (wartości średnie)

Badany materiał, T_{wyp}^*	Elementy rezystywne o wymiarach							
	1,5×1,5 mm ²		0,9×0,9 mm ²		0,6×0,6 mm ²		0,3×0,3 mm ²	
	R/\square [Ω/\square]	$GTWR$ [ppm/K]	R/\square [Ω/\square]	$GTWR$ [ppm/K]	R/\square [Ω/\square]	$GTWR$ [ppm/K]	R/\square [Ω/\square]	$GTWR$ [ppm/K]
3911, 800°C	49,5	81	43,7	107	38,7	132	23,4	210
3911, 850°C	36,9	106	31,9	119	27,9	176	13,9	216
3911, 900°C	46,5	-76	37,6	-59	28,9	-383	9,33	144
QT81 800°C	24,3	159	21,4	139	18,8	171	14,8	243
QT81 850°C	17,0	73	14,7	111	14,0	167	11,0	319
QT81 900°C	17,2	262	15,4	51	12,7	128	7,67	614
RuO ₂ -A 800°C	9,08	1960	9,23	1970	9,54	1960	9,44	1790
RuO ₂ -A 850°C	9,53	1720	9,75	1930	10,6	1950	10,8	2170
RuO ₂ -A 900°C	10,7	1800	10,8	1840	10,9	2060	9,53	2100
RuO ₂ -B 800°C	65,2	1630	56,4	1700	58,7	1730	–	–
RuO ₂ -B 850°C	129	1540	114	1580	108	1660	60,3	1770
RuO ₂ -B 900°C	84,0	1610	78,8	1640	68,9	1700	40,2	1910
RuO ₂ -C 800°C	10,3	524	11,3	522	14,4	556	23,1	537
RuO ₂ -C 850°C	21,5	554	26,7	563	28,3	578	25,3	619
RuO ₂ -C 900°C	25,5	542	36,5	536	54,5	619	–	–
RuO ₂ -D 800°C	25,8	447	26,2	454	28,7	461	28,8	501
RuO ₂ -D 850°C	33,9	432	35,0	–	39,3	448	–	–
RuO ₂ -D 900°C	51,2	393	53,4	418	62,9	438	–	–
RuO ₂ -E 800°C	2460	388	1992	473	2592	424	–	–
RuO ₂ -E 850°C	2058	515	2142	455	2500	680	–	–
RuO ₂ -E 900°C	1672	430	2255	464	1730	476	–	–
RuO ₂ -F 800°C	13475	125	12934	108	12540	72	–	–
RuO ₂ -F 850°C	6104	242	7053	222	6922	166	–	–
RuO ₂ -F 900°C	15357	63	15725	51	–	–	–	–
RuO ₂ -ESL 800°C	3,49	1950	3,71	1760	4,14	1930	5,06	2550
RuO ₂ -ESL 850°C	3,38	1910	3,60	1800	4,14	1680	4,26	1630
RuO ₂ -ESL 900°C	3,72	2140	3,96	1970	4,31	1870	4,19	1620

*) T_{wyp} – szczytowa temperatura wypalania

GTWR ulega podobnym zmianom co rezystancja powierzchniowa. Na przykład w strukturach, w których R/\square zmniejsza się wraz ze zmniejszaniem się wymiarów kwadratów, *GTWR* również zwiększa się.

Kompozycje RuO₂-A, RuO₂-B oraz RuO₂-ESL charakteryzują się metalicznym *GTWR* (ponad tysiąc ppm/K) oraz małą rezystancją powierzchniową, rzędu kilku÷kilkunastu Ω/\square . Pozostałe kompozycje miały mniejszą wartość *GTWR* (300÷500 ppm/K) oraz większe wartości rezystancji powierzchniowej.

Powyższe badania potwierdziły też, że rezystywność past oraz *GTWR* zależą od szczytowej temperatury wypalania. Zalecane temperatury szczytowe wypalania poszczególnych kompozycji, przy których uzyskuje się najmniejszą rezystancję powierzchniową, zebrano w tab. 4.3.

Tab. 4.3. Zalecane temperatury szczytowe wypalania badanych kompozycji rezystywnych

Kompozycja	Zalecana T_{wyp}^* [°C]	Kompozycja	Zalecana T_{wyp}^* [°C]
3911	850	RuO ₂ -C	800
QT81	850, 900	RuO ₂ -D	800
RuO ₂ -A	800	RuO ₂ -ESL	850
RuO ₂ -B	800		

*) T_{wyp} – szczytowa temperatura wypalania

Taką samą metodologię postępowania zastosowano do kompozycji przewodzących. Jedyną różnicą był kształt struktur testowych. Ponieważ w tym przypadku rezystancja powierzchniowa jest znacznie mniejsza drukowano meandry składające się ze 195 kwadratów (rys. 4.9b). Badano po kilka meandrów wykonywanych z każdej pasty. Aby określić wpływ podłoża na parametry elektryczne struktury wykonano na ceramice alundowej oraz ceramice LTCC (DP 951). Uzyskane wyniki zebrano w tab. 4.4.

Dla większości kompozycji nieznacznie mniejszą rezystancję wykazują ścieżki wykonane na ceramice LTCC. Wyjątkiem jest Ag-ESL, która nieco lepiej przewodzi po nadrukowaniu na Al₂O₃. Jednocześnie wszystkie struktury (w tym również Ag-ESL) drukowane na ceramice LTCC charakteryzują się wyższym *GTWR*.

Jak wynika z tabeli 4.4 zalecana temperaturą szczytową wypalania badanych kompozytów przewodzących wynosi 850°C. Jednak zmiana parametrów meandrów po wypaleniu w innej T_{wyp} jest minimalna, co pozwala na pewną elastyczność doboru w tym zakresie. Jedynie pasta na bazie niklu wymaga znacznie niższej temperatury wypalania, ale wynika to z jej składu i właściwości niklu, który wypalany w powietrzu bez odpowiedniej osłony tworzy nieprzewodzące tlenki.

Tab. 4.4. Parametry meandrów wytworzonych z past przewodzących (wartości średnie)

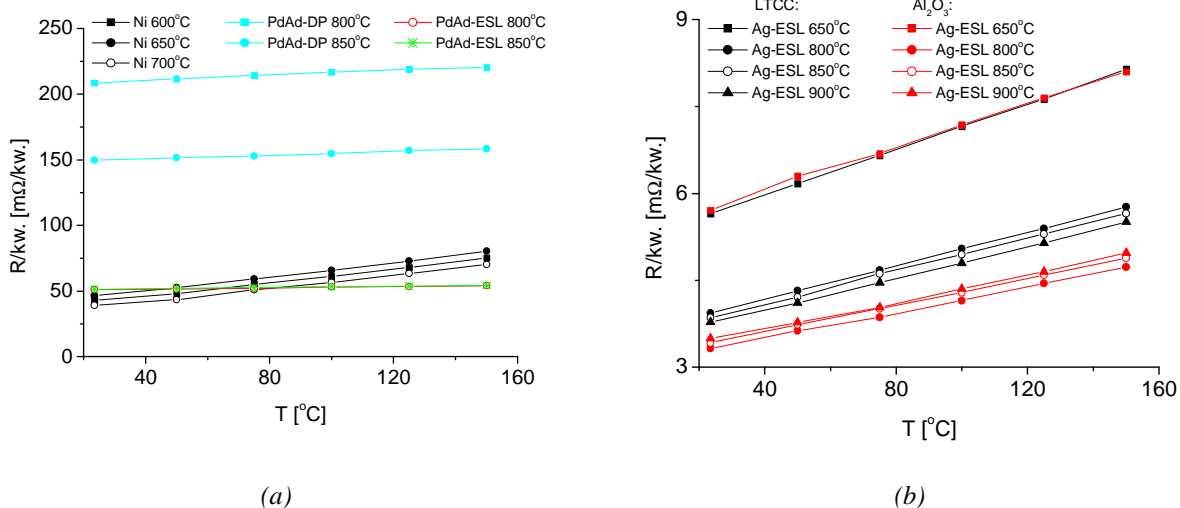
Badany materiał, T_{wyp}^*	Podłoże Al_2O_3		Podłoże LTCC	
	R/\square [$m\Omega/\square$]	$GTWR$ [ppm/K]	R/\square [$m\Omega/\square$]	$GTWR$ [ppm/K]
Ni, 600°C	45	5770	43	5950
Ni, 650°C	43	5790	46	5680
Ni, 700°C	41	5810	40	5740
PdAd-DP, 800°C	190	456	208	499
PdAd-DP, 850°C	156	485	150	295
PdAd-ESL, 800°C	87	383	51	467
PdAd-ESL, 850°C	73	382	51	486
Ag-ESL, 650°C	5,7	3300	5,6	3500
Ag-ESL, 800°C	3,3	3400	3,9	3710
Ag-ESL, 850°C	3,4	3380	3,9	3820
Ag-ESL, 900°C	3,5	3340	3,9	3780
Ag-DP, 850°C	3,5	3220	3,4	3290
Ag-DP, 900°C	3,5	3250	3,4	3310
3615, 850°C	352	710	351	750
3615, 900°C	371	690	342	720
Pt, 850°C	315	860	303	980
Pt, 900°C	327	870	314	970

*) T_{wyp} – szczytowa temperatura wypalania

Współczynnik $GTWR$ past decyduje o stabilności temperaturowej termopar. Dlatego korzystnie jest, aby był on jak najmniejszy, co faworyzuje kompozycje na bazie tlenków rutenu – 3911, QT81 oraz RuO_2 -F. Jednak ważniejszym parametrem pozostaje rezystywność, która będzie miała znaczący wpływ na moc wyjściową przyszłych termopar. To z kolei wskazuje na kompozycję RuO_2 -ESL oraz pasty przewodzące. Aby ostatecznie ocenić przydatność poszczególnych kompozytów należy uzupełnić wyznaczyć ich współczynnik Seebecka, co zostanie opisane w dalszej części podrozdziału.

Należy zaznaczyć, że dla większości past wyznaczona rezystancja powierzchniowa pokrywa się z danymi producentów. Jednak w kilku przypadkach zanotowano znaczące odstępstwa – PdAg-DP, PdAg-ESL oraz 3911 wykazują rezystancję kilkakrotnie wyższą (odpowiednio 2,5, 3 i 4 razy) niż podano w danych katalogowych. Również zalecane przez producenta szczytowe temperatury wypalania w większości wypadków pokrywają się z badaniami własnymi, chociaż i w tej kwestii odnotowano wyjątki. Na przykład dla Ni odpowiednia wydaje się być temperatura 700°C. Producent zaleca 580°C.

Na rys. 4.10 porównano charakterystyki temperaturowe kilku badanych past przewodzących oraz zilustrowano wpływ temperatury wypalania i podłoża na rezystancję powierzchniową R/\square .



Rys. 4.10. a) Zmiana rezystancji powierzchniowej badanych past przewodzących w funkcji temperatury; b) wpływ podłoża i temperatury wypalania na charakterystykę $R/\square = f(T)$ pasty Ag-ESL

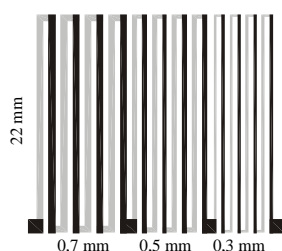
Po tym etapie badań dokonano wstępnej selekcji materiałów na termopary. Zrezygnowano z kompozycji RuO₂-E oraz RuO₂-F ze względu na ich zbyt wysoką rezystywność a także z pasty na bazie RuO₂ o uziarnieniu 100 Å (RuO₂-B, RuO₂-D) z uwagi na ich nienajlepsze właściwości reologiczne, objawiające się trudnościami przy drukowaniu. Z pozostałych materiałów wytworzono termostosy planarne okrągłe o średnicy 28 mm oraz prostokątne o wymiarach 25×30 mm² i 50×30 mm² (rys. 4.9c÷e). Zestawienie badanych termostosów zebrano w tab. 4.5. Struktury każdego rodzaju wykonywano w kilku egzemplarzach, aby sprawdzić powtarzalność otrzymywanych wyników. Jako pierwsze drukowano ramiona referencyjne (A). Wykorzystywano w tym celu pasty Ag, Pt, PdAg-DP oraz PdAg-ESL. Po ich wypaleniu drukowano ramiona testowe (B). Kolejny proces wypalania przeprowadzano zarówno w temperaturze zalecanej przez producenta (z uwagi na rezystywność kompozytów przewodzących i niskorezystywnych), ale również w innych temperaturach, by określić wpływ tego procesu na współczynnik Seebecka.

Stosowano różne podłoża. Struktury okrągłe wykonywane na Al₂O₃ posłużyły do określenia wpływu kolejności drukowania warstw (PdAg/Ag lub Ag/PdAg) oraz sposobu wypalania (współwypalanie obu ramion, oddzielne wypalanie ramion) na parametry wyjściowe termostosu [204,205].

Większość termostosów wykonano na prostokątnych podłożach alundowych. Znajdowały się na nich trzy połączone termostosy, różniące się szerokością ramion termopar (każdy termostos zawierał cztery termopary). Na rys. 4.11 przedstawiono schematyczny widok takiej struktury. W kolejnych termostosach szerokości ramion wynosiły 0,7, 0,5 oraz 0,3 mm a odstęp między nimi 0,5 mm. Przy użyciu tych układów badano parametry różnych

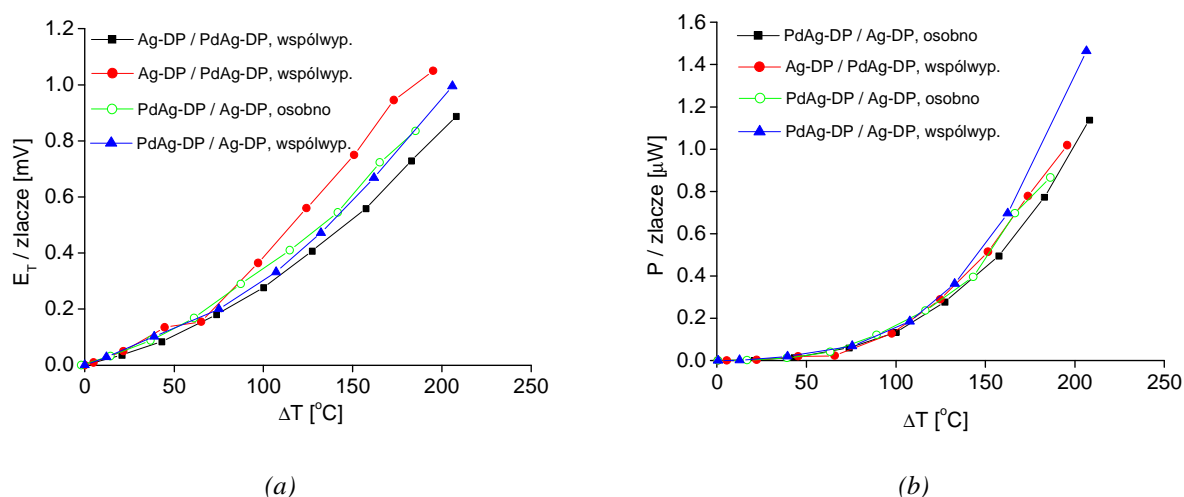
kompozycji past oraz wpływ temperatury wypalania na parametry termoelektryczne [206,207]. Zamiennie stosowano także podłoża LTCC – z jednej strony charakteryzujące się mniejszą przewodnością cieplną, z drugiej zaś umożliwiające realizację struktur wielowarstwowych i trójwymiarowych [207].

Badane struktury nie były poddawane procesowi wstępnej stabilizacji w podwyższonej temperaturze.



Rys. 4.11. Termostos na prostokątnym podłożu alundowym $25 \times 30 \text{ mm}^2$

Na rys. 4.12 przedstawiono zależności siły termoelektrycznej oraz mocy wyjściowej, generowanych przez pojedyncze złącze termostosu, w funkcji różnicy temperatury między „zimnym” a „gorącym” końcem. Wykresy odnoszą się do struktur okrągłych, 42-złączowych (numery 1÷4 w tab. 4.5). Jak można zauważyć, zarówno E_T jak i P (a więc i rezystancja) są dla wszystkich struktur praktycznie na tym samym poziomie. Oznacza to, że zarówno kolejność drukowania jak i sposobu wypalania (współwypalanie, wypalania oddzielne) nie wpływa w sposób zauważalny na parametry wyjściowe termopar.



Rys. 4.12. Struktury okrągłe na podłożach Al_2O_3 : wpływ parametrów procesowych na a) siłę termoelektryczną; b) generowaną moc wyjściową

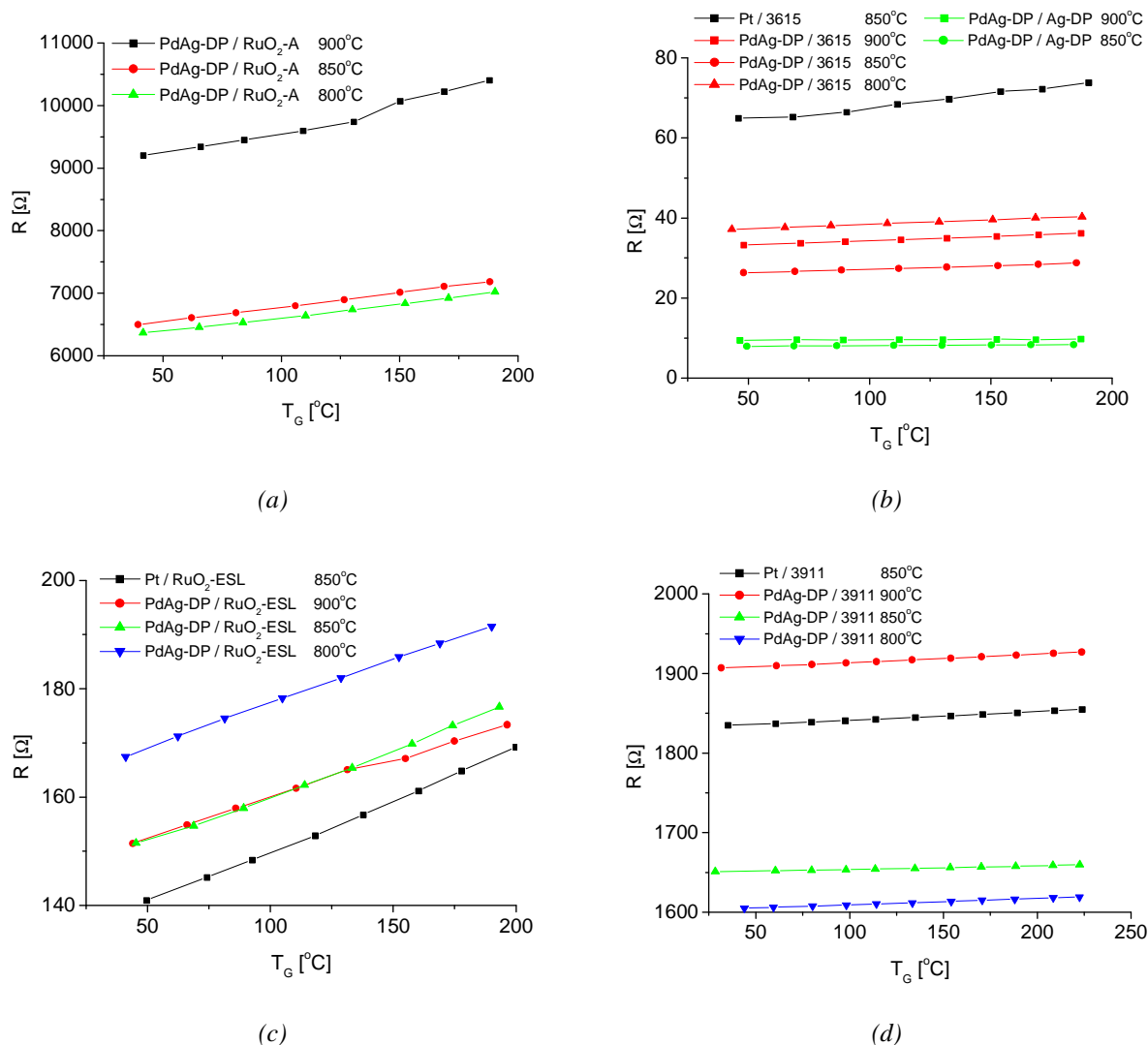
Tab. 4.5. *Badane termopary grubowarstwowe*

Lp.	Ramie A		Ramie B		Sposób wypalania	Podłoże		
	Materiał	T_{wyp}^*	Materiał	T_{wyp}^*		Materiał	Grubość	Kształt
1	PdAg-DP	850	Ag-DP	850	współwyp.	Al ₂ O ₃	700 μm	okrągłe
2	PdAg-DP	850	Ag-DP	850	współwyp.	Al ₂ O ₃	700 μm	okrągłe
3	Ag-DP	850	PdAg-DP	850	osobno	Al ₂ O ₃	700 μm	okrągłe
4	Ag-DP	850	PdAg-DP	850	osobno	Al ₂ O ₃	700 μm	okrągłe
5	Pt	850	RuO ₂ -ESL	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
6	Pt	850	3615	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
7	Pt	850	3911	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
8	Pt	850	Ag-DP	800	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
9	Pt	850	Ag-DP	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
10	Pt	850	Ag-DP	900	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
11	Pt	850	QT81	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
12	PdAg-DP	850	RuO ₂ -ESL	800	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
13	PdAg-DP	850	RuO ₂ -ESL	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
14	PdAg-DP	850	RuO ₂ -ESL	900	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
15	PdAg-DP	850	RuO ₂ -A	800	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
16	PdAg-DP	850	RuO ₂ -A	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
17	PdAg-DP	850	RuO ₂ -A	900	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
18	PdAg-DP	850	RuO ₂ -C	800	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
19	PdAg-DP	850	RuO ₂ -C	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
20	PdAg-DP	850	RuO ₂ -C	900	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
21	PdAg-DP	850	QT81	800	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
22	PdAg-DP	850	QT81	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
23	PdAg-DP	850	QT81	900	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
24	PdAg-DP	850	3911	800	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
25	PdAg-DP	850	3911	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
26	PdAg-DP	850	3911	900	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
27	PdAg-DP	850	3615	800	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
28	PdAg-DP	850	3615	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
29	PdAg-DP	850	3615	900	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
30	PdAg-DP	850	Ag-DP	800	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
31	PdAg-DP	850	Ag-DP	850	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
32	PdAg-DP	850	Ag-DP	900	osobno	Al ₂ O ₃	635 μm	prost.
33	PdAg-DP	850	Ag-ESL	850	osobno	Al ₂ O ₃	260 μm	prost.
34	PdAg-DP	850	Ag-ESL	850	osobno	LTCC	280 μm	prost.
35	PdAg-DP	850	Ni	600	osobno	Al ₂ O ₃	260 μm	prost.
36	PdAg-DP	850	Ni	600	osobno	LTCC	280 μm	prost.
37	PdAg-ESL	850	Ag-ESL	850	osobno	Al ₂ O ₃	260 μm	prost.
38	PdAg-ESL	850	Ag-ESL	850	osobno	LTCC	280 μm	prost.
39	PdAg-ESL	850	Ni	600	osobno	Al ₂ O ₃	260 μm	prost.
40	PdAg-ESL	850	Ni	600	osobno	LTCC	280 μm	prost.
41	Ag-ESL	850	Ni	600	osobno	Al ₂ O ₃	260 μm	prost.
42	Ag-ESL	850	Ni	600	osobno	LTCC	280 μm	prost.
43	Ag-ESL	850	Ni	700	osobno	Al ₂ O ₃	260 μm	prost.
44	Ag-ESL	850	Ni	700	osobno	LTCC	280 μm	prost.

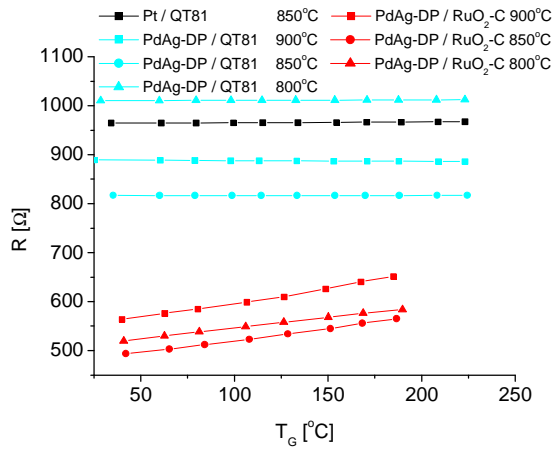
*) T_{wyp} – szczytowa temperatura wypalania

Na rys. 4.13÷4.15 przedstawiono rezystancję termostosów w funkcji temperatury „gorących” końców termopar (w czasie pomiaru złącza „zimne” były stabilizowane termicznie przy pomocy radiatora). Na poszczególnych wykresach porównano parametry materiałów wypalanych w różnych temperaturach. Zaprezentowano charakterystyki jedynie

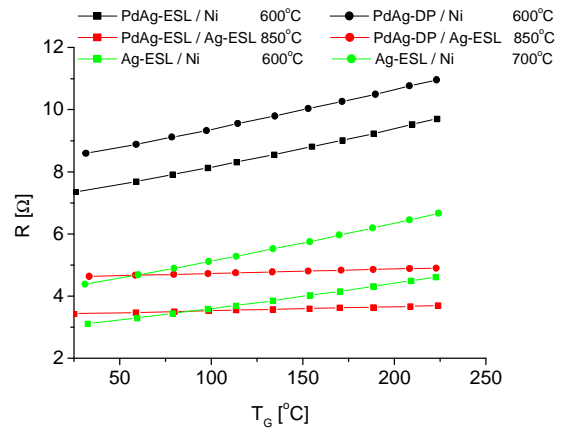
dla termopar o szerokości 0,7 mm wykonanych na podłożach prostokątnych 25×30 mm² (jak na rys. 4.9d). Ramiona referencyjne wykonano z past Pt, Ag-ESL, PdAg-DP lub PdAg-ESL. W tych badaniach termostos można traktować jako szeregowe połączenie dwóch rezystorów o różnej rezystancji i różnych charakterystykach temperaturowych. Parametry każdego rezystora zależą od właściwości elektrycznych materiałów zastosowanych na ramiona termopar. Dlatego rezystancja wewnętrzna termostosów PdAg/Ag zależy od temperatury w znacznie mniejszym stopniu niż dla pozostałych termostosów (rys. 4.13b, 4.14b,c oraz 4.15). W tym przypadku rezystancja „rezystora PdAg” jest wielokrotnie większa niż „rezystora Ag” i tym samym na charakterystykę $R = f(T)$ całego termostosu silniej wpływa charakterystyka $R = f(T)$ warstwy PdAg. Dzięki temu takie termostosy wykazują interesujące właściwości elektryczne charakteryzując się stosunkowo niewielką rezystancją i dużą stabilnością temperaturową. Podobnie jest w przypadku struktur PdAg/3615.



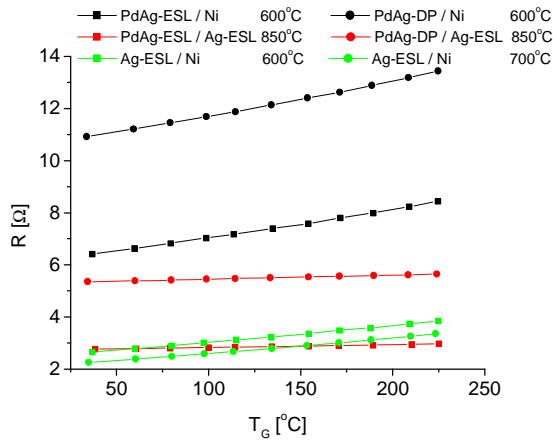
Rys. 4.13. Rezystancja wewnętrzna termostosów w funkcji temperatury „gorących” złączy. Podłoże Al₂O₃, ramiona testowe na bazie past: a) RuO₂-A; b) 3615 oraz Ag-DP; c) RuO₂-ESL; d) 3911



(a)



(b)



(c)

Rys. 4.14. Rezystancja wewnętrzna termostosów w funkcji temperatury „gorących” złączy. Ramiona testowe na bazie past: a) QT81, RuO₂-C – podłoże Al₂O₃; b) Ni, Ag-ESL – podłoże Al₂O₃; c) Ni, Ag-ESL – podłoże LTCC

Materiały o mniejszej rezystywności wykazywały większą wartość $GTWR$ niż te o większej rezystywności. Wynika z tego, że należy zdecydować, czy dla termopar ważniejsza jest większa stabilność temperaturowa, czy mniejsza rezystancja. Rezystancja termostosu jest sumą rezystancji obu jego ramion:

$$R(T) = R_A(T) + R_B(T) \quad (4.3)$$

Zależność R_A oraz R_B od temperatury opisują równania (4.4) i (4.5)

$$R_A(T) = R_A \cdot (1 + GTWR_A \cdot \Delta T) \quad (4.4)$$

$$R_B(T) = R_B \cdot (1 + GTWR_B \cdot \Delta T) \quad (4.5)$$

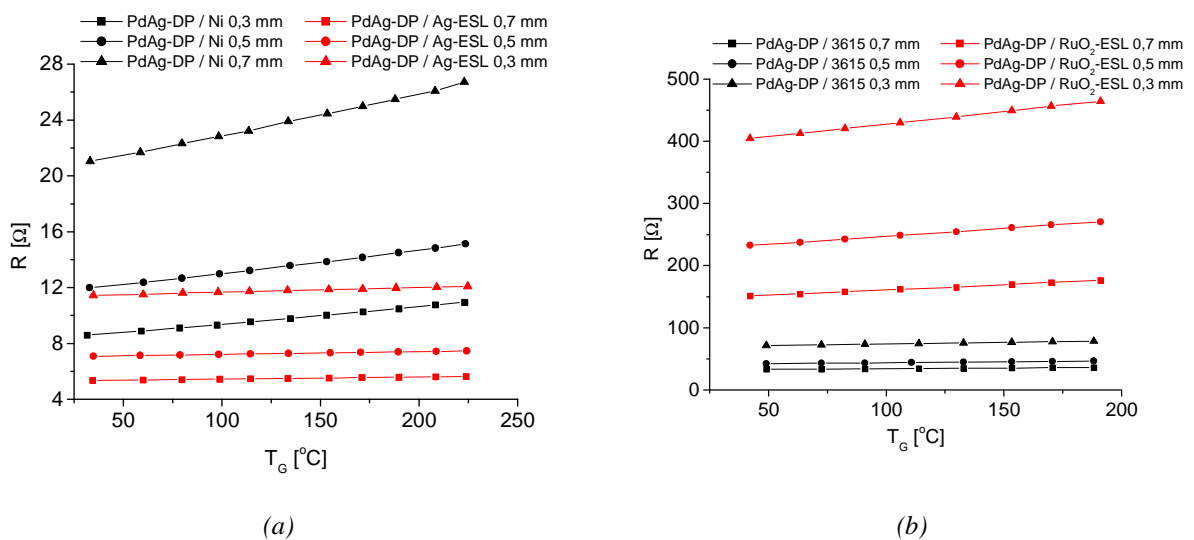
Zakładając, że w temperaturze pokojowej $R_A = R_B$ (co można osiągnąć wykonując ramiona o odpowiedniej szerokości dla danej R/\square pasty) to:

$$R(T) = R_A \cdot (1 + GTWR_A \cdot \Delta T) + R_B \cdot (1 + GTWR_B \cdot \Delta T) = \quad (4.6)$$

$$= R_A \cdot [2 + (GTWR_A + GTWR_B) \cdot \Delta T] = 2 \cdot R_A \cdot \left[1 + \frac{GTWR_A + GTWR_B}{2} \cdot \Delta T \right]$$

Z uwagi na zakładany zakres temperaturowy pracy generatorów ($25 \div 125^\circ\text{C}$) człon zależności (4.6) związany z $GTWR$ będzie dużo mniejszy od jedności. Oznacza to, że nawet dla past metalicznych zmiany rezystancji będą niewielkie. W związku z tym przy wyborze materiałów na termopary w pierwszej kolejności należy się kierować ich rezystywnością, dopiero w dalszej kolejności $GTWR$.

Wpływ szerokości ramion termopar (0,7, 0,5 oraz 0,3 mm) na sumaryczną rezystancję termostosu dla kilku przykładowych struktur zilustrowano na rys. 4.15a,b.

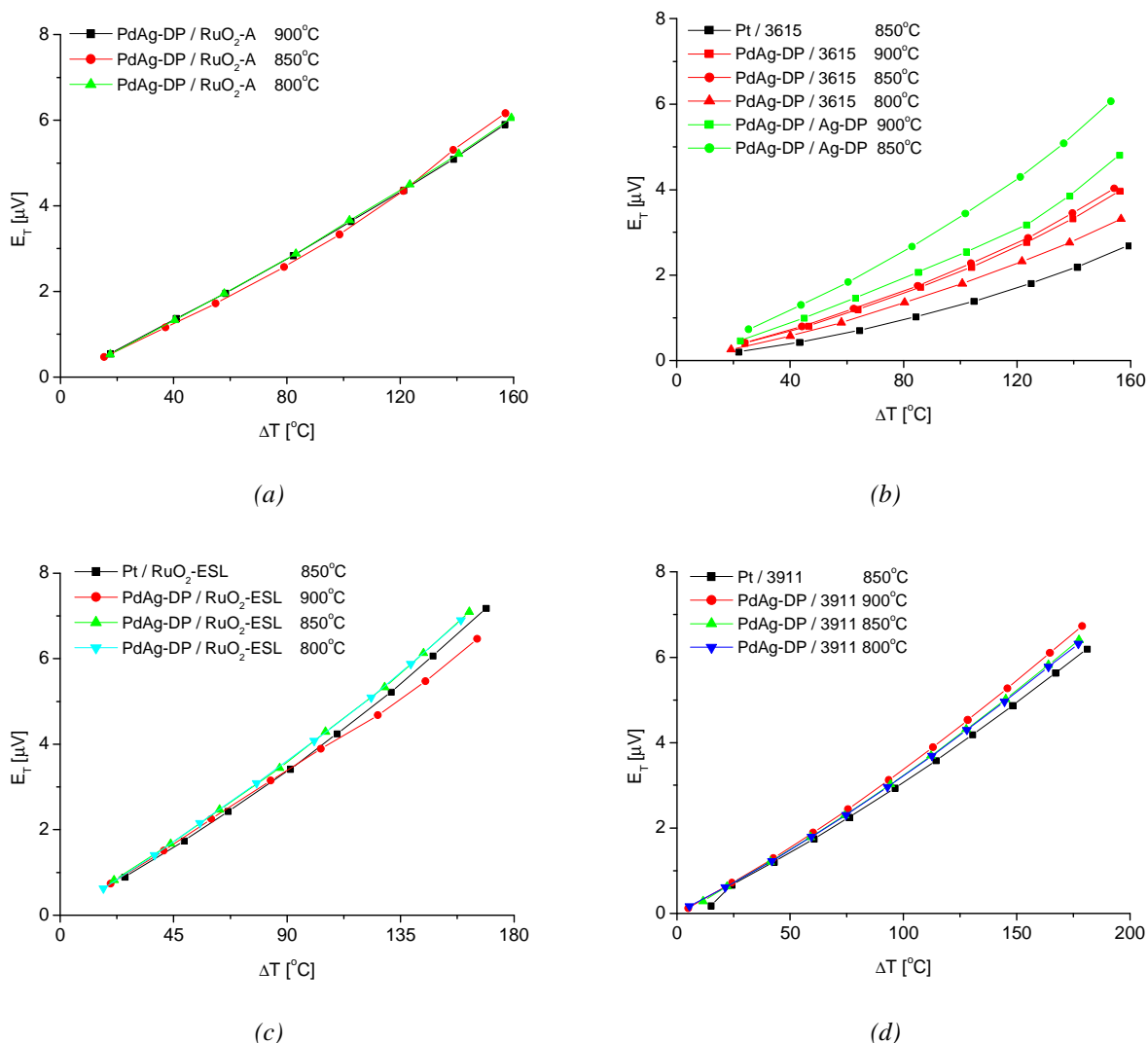


Rys. 4.15. Zależność rezystancji wewnętrznej termostosów w funkcji temperatury „gorących” złączy dla termopar o różnej szerokości ramion. Ramiona testowe na bazie past: a) Ni, Ag-ESL – podłoże Al₂O₃; b) 3615, RuO₂-ESL – podłoże Al₂O₃

Zależność siły termoelektrycznej E_T generowanej przez termopary w funkcji różnicy temperatury „zimnych” i „gorących” złączy przedstawiono na rys. 4.16÷4.19. Wykresy odnoszą się do całych termostosów, złożonych z czterech termopar o długości 22 mm i szerokości 0,7 mm.

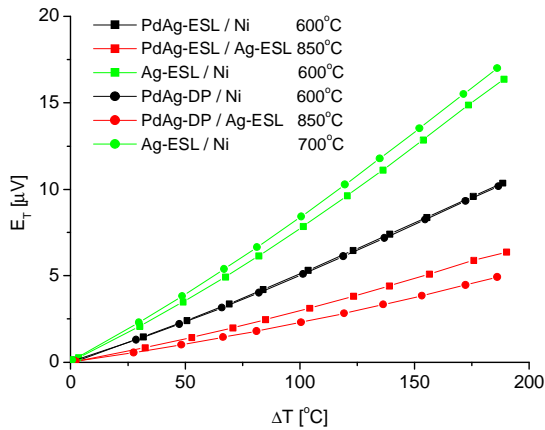
Stosując różne temperatury szczytowe w procesie wypalania past starano się określić ich wpływ na poziom generowanej E_T (a zatem na współczynnik Seebecka). Wyniki zamieszczono na rys. 4.16 i 4.17. W przeciwieństwie do rezystywności siła termoelektryczna słabo zależy od zastosowanego profilu wypalania. Współczynniki Seebecka poszczególnych termostosów są na podobnym poziomie. Oznacza to, że wpływ parametrów procesu na α jest mniej krytyczny niż na rezystywność. Jedynie dla kompozytu QT81 oraz Ag-DP odnotowano niewielkie zmiany α .

Z tych samych charakterystyk można odczytać poziom generowanego sygnału. Dla większości termostosów zawiera się on w zakresie 6÷8 mV przy różnicy temperatur około 150°C. Tym samym pojedyncza termopara wytwarza siłę termoelektryczną o wartości 1,5÷2 mV. Jednak w przypadku past 3615 oraz QT81 przy tej samej ΔT zanotowano wyraźnie niższy poziom E_T . Z kolei siła termoelektryczna termostosów z jednym ramieniem na bazie kompozycji niklowej osiąga do 5 mV dla pojedynczej termopary.

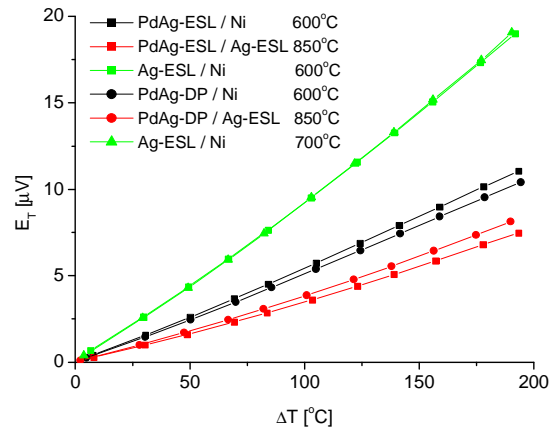


Rys. 4.16. Siła termoelektryczna E_T termostosów na podłożu Al_2O_3 w funkcji różnicy temperatury między złączami „zimnymi” a „gorącymi”. Ramiona testowe na bazie past: a) RuO_2 -A; b) 3615 oraz Ag-DP; c) RuO_2 -ESL; d) 3911

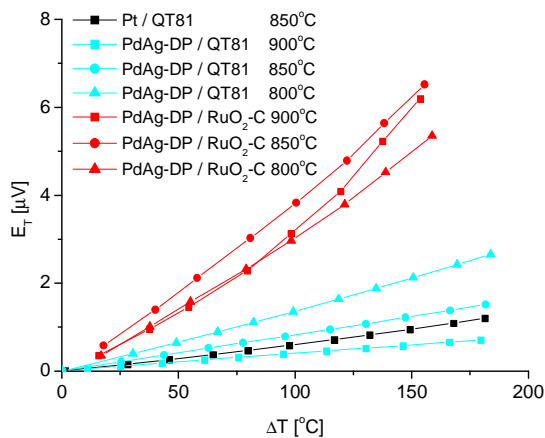
Na rys. 4.17a,b przedstawiono wpływ podłoża na E_T . Struktury nadrukowane na ceramice LTCC wykazują nieznacznie wyższy poziom E_T niż te na Al_2O_3 . Może to wynikać z lepszej kompatybilności stosowanych past z podłożem LTCC a także z siedmiokrotnie niższej przewodności cieplnej tej ceramiki w stosunku do Al_2O_3 .



(a)



(b)



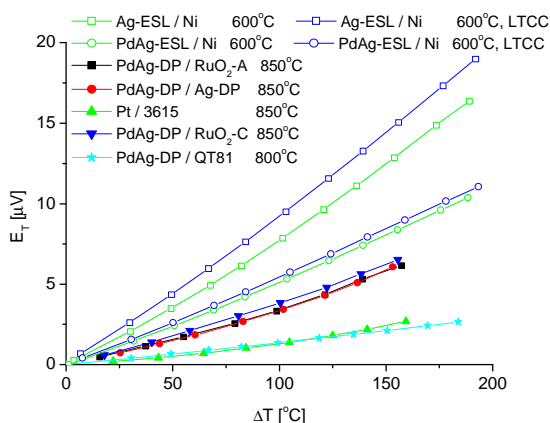
(c)

Rys. 4.17. Siła termoelektryczna E_T termostosów w funkcji różnicy temperatury między złączami „zimnymi” a „gorącymi”. Ramiona testowe na bazie past: a) Ni, Ag-ESL – podłoże Al_2O_3 ; b) Ni, Ag-ESL – podłoże LTCC; c) QT81, RuO_2-C – podłoże Al_2O_3

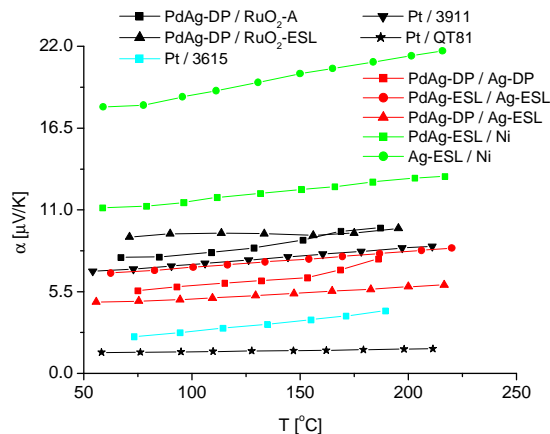
Charakterystyki $E_T = f(\Delta T)$ (rys. 4.18a) pozwalają porównać siły termoelektryczne termostosów z różnych kombinacji past. Równocześnie na ich podstawie można wyznaczyć zależność współczynnika Seebecka różnych kombinacji past od temperatury (rys. 4.18b) – α dla tych struktur wyznaczono dzieląc siłę termoelektryczną E_T przez liczbę termopar n oraz różnicę temperatury ΔT :

$$\alpha = \frac{E_T}{n \cdot \Delta T} \quad (4.7)$$

Jak się okazuje α słabo zależy od temperatury. Warto zwrócić uwagę na blisko 50%-ową różnicę współczynników Seebecka termopar wykonanych z past o tej samej metalurgii ale od różnych producentów (np. PdAg-ESL/Ag-ESL oraz PdAg-DP/Ag-ESL). Jest to związane z omawianą wcześniej specyfiką kompozytów. Bardziej zakrzywiony kształt linii na wykresie oznacza silniejszą zależność.



(a)



(b)

Rys. 4.18. a) Porównanie sił termoelektrycznych całego termostosu dla różnych kombinacji past – struktury na podłożach LTCC (podpisane) oraz alundowych (pozostałe); b) zależność współczynników Seebecka badanych termopar od temperatury – o podłoża alundowe

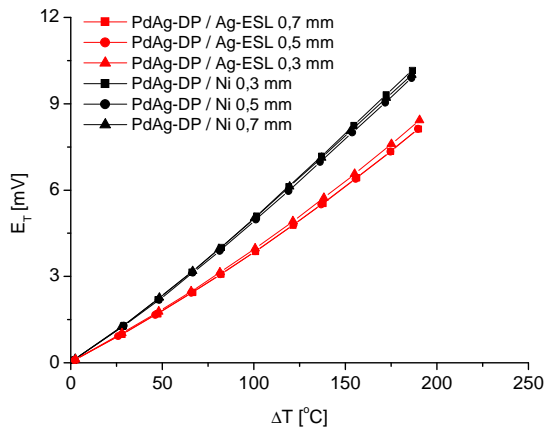
W tab. 4.6 zebrano współczynniki Seebecka wszystkich badanych termopar. Największą wartość uzyskano dla struktur Ag-ESL/Ni.

Tab. 4.6. Współczynniki Seebecka badanych termopar (w temperaturze 150°C)

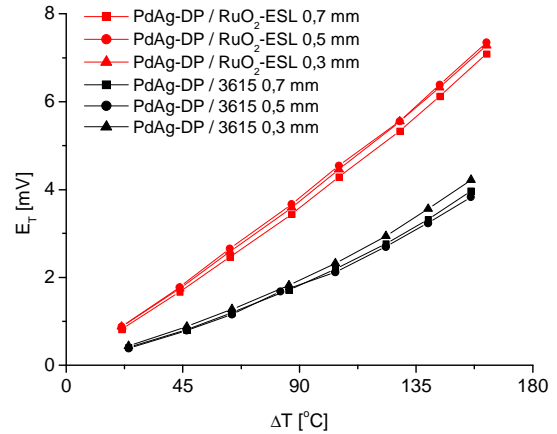
Termopara	Podłoże	α [$\mu\text{V/K}$]	Termopara	Podłoże	α [$\mu\text{V/K}$]
PdAg-DP/RuO ₂ -A	Al ₂ O ₃	8,5	Pt/QT81	Al ₂ O ₃	1,5
Pt/3615	Al ₂ O ₃	3,3	PdAg/QT81	Al ₂ O ₃	1,0
PdAg-DP/3615	Al ₂ O ₃	5,3	PdAg-ESL/Ni	Al ₂ O ₃	12,5
PdAg-DP/Ag-DP	Al ₂ O ₃	6,1	PdAg-DP/Ni	Al ₂ O ₃	12,4
Pt/RuO ₂ -ESL	Al ₂ O ₃	9,5	PdAg-ESL/Ag-ESL	Al ₂ O ₃	7,5
PdAg-DP/RuO ₂ -ESL	Al ₂ O ₃	9,5	PdAg-DP/Ag-ESL	Al ₂ O ₃	5,4
Pt/3911	Al ₂ O ₃	7,8	Ag-ESL/Ni	Al ₂ O ₃	20,8
PdAg-DP/3911	Al ₂ O ₃	8,0			

Sprawdzono również, czy wielkość powierzchni złącza materiałów składowych ma wpływ na współczynnik Seebecka termopary. Dla termopar testowych powierzchnie te były kwadratami o boku 0,3, 0,5 lub 0,7 mm. Na rys. 4.19 zamieszczono wykresy porównawcze dla kilku termostosów. Jak widać różnice są minimalne – można zauważyć tendencję do niewielkiego wzrostu wyjściowej siły termoelektrycznej wraz ze zmniejszaniem powierzchni złącza. Nie jest to jednak bezpośrednio związane ze zjawiskiem termoelektrycznym a jedynie z niewielką różnicą w długości termopar. Całkowita długość każdej termopary to 22 mm. Jednak na obu końcach występują zagięcia służące do połączenia obu ramion termopary. Mają one szerokość ścieżek, czyli odpowiednio 0,3, 0,5 i 0,7 mm. W rezultacie odległość złącza „zimnych” do „gorących” dla poszczególnych termostosów wynosi odpowiednio $X_1 = 21,4$ mm, $X_2 = 21$ mm i $X_3 = 20,6$ mm (rys. 4.11 oraz 4.20). Powoduje to, że różnice

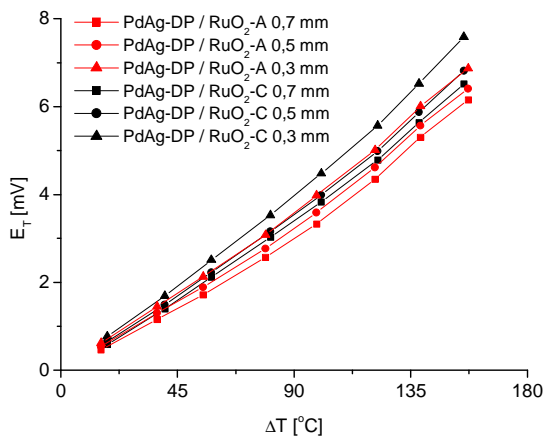
temperatury są trochę inne niż mierzone na stosowanym stanowisku pomiarowym. Właśnie to jest źródłem niewielkich różnic, widocznych na omawianych wykresach. Natomiast sam współczynnik Seebecka złączy nie zależy od powierzchni. Oznacza to, że miniaturyzacja termostosów nie pociągnie za sobą zmian napięcia wyjściowego.



(a)

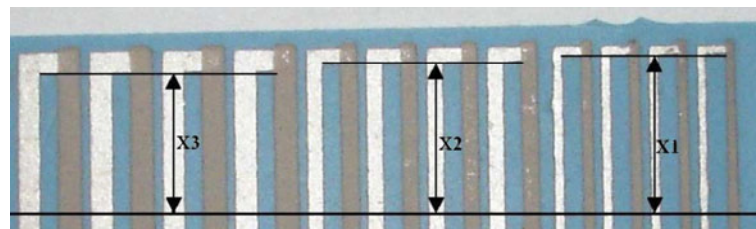


(b)



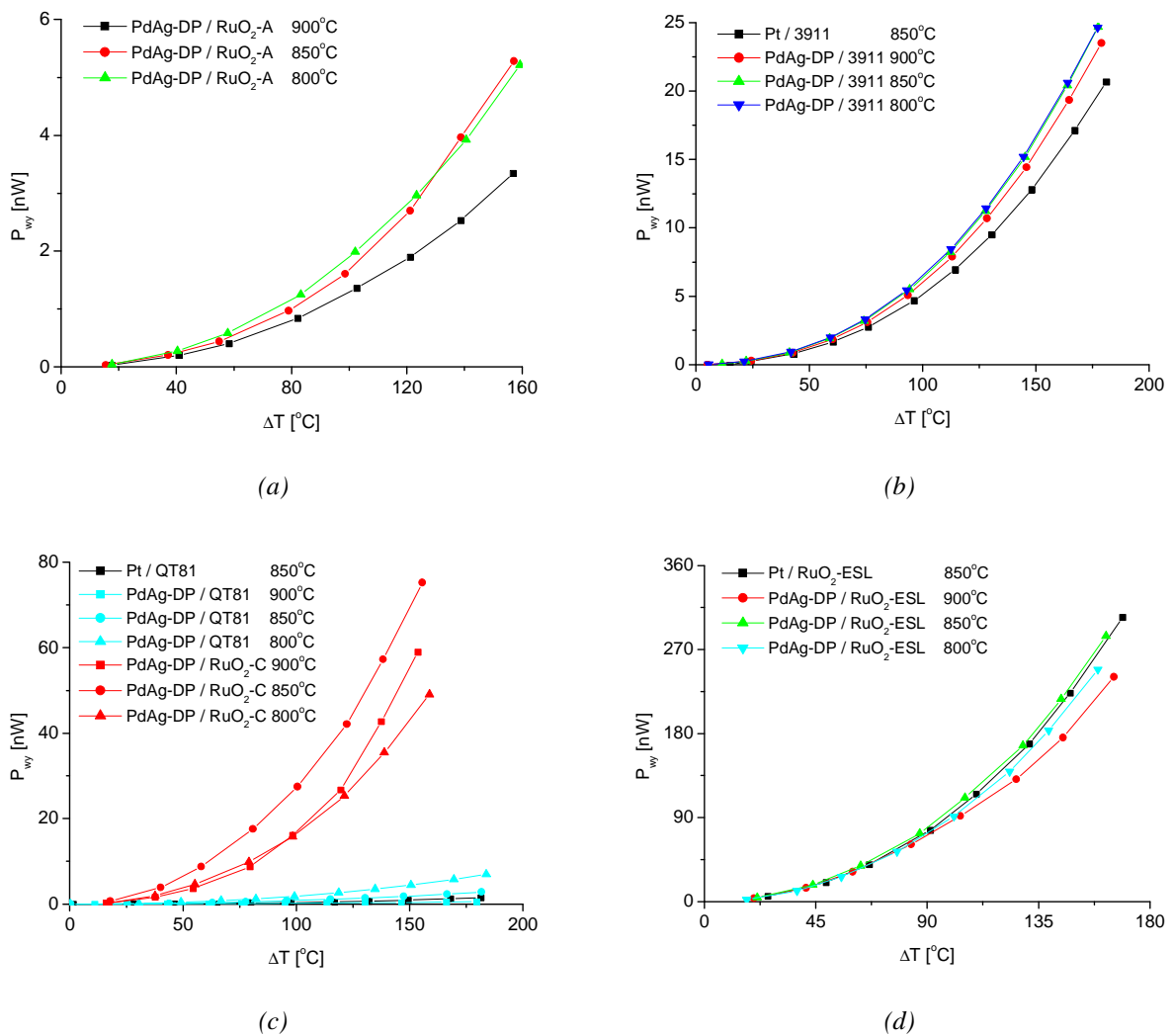
(c)

Rys. 4.19. Siła termoelektryczna E_T termostosów w funkcji różnicy temperatury między złączami „zimnymi” a „gorącymi” dla termopar o różnej szerokości. Ramiona testowe na bazie past: a) Ni, Ag-ESL – podłoże Al_2O_3 ; b) 3615, RuO_2 -ESL – podłoże Al_2O_3 ; c) RuO_2 -A, RuO_2 -C – podłoże Al_2O_3

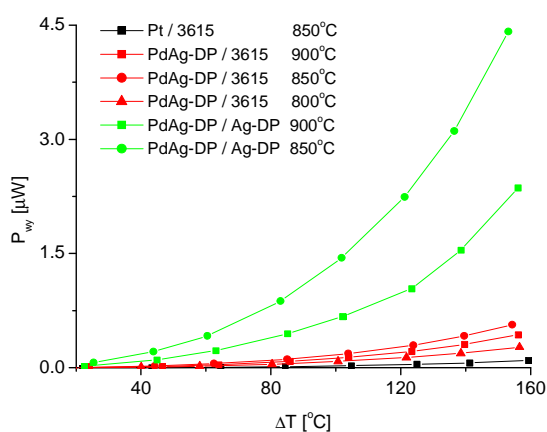


Rys. 4.20. Różnice w odległości złącz „zimnych” od „gorących” wynikające z budowy termostosów: $X_1 = 21,4$ mm dla ramion o szerokości 0,3 mm; $X_2 = 21$ mm, dla ramion 0,5 mm; $X_3 = 20,6$ mm dla ramion 0,7 mm

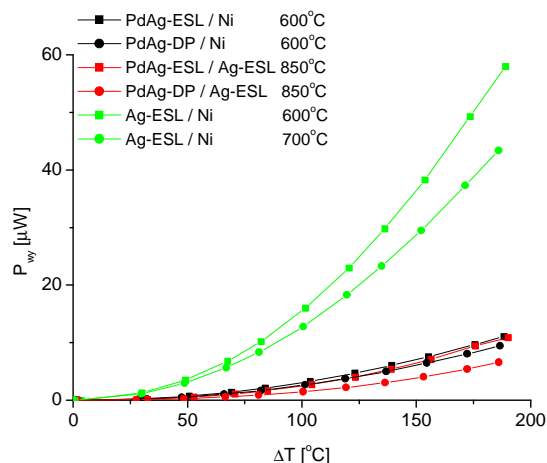
Generowana elektryczna moc wyjściowa termopar ściśle zależy od rezystywności oraz współczynnika Seebecka użytych materiałów. Najlepsze rezultaty można osiągnąć stosując pasty o małej R/\square oraz dużym α . Na rys. 4.21÷4.24 przedstawiono wartości mocy wyjściowej generowanej przez termostoty w zależności od różnicy temperatury między złączami. Porównanie P_{wy} struktur różniących się składem past, podłożem lub szerokością ramion pokazano na rys. 4.21 oraz 4.22. Jak wykazano wcześniej rodzaj podłoża i szerokość ramion nie mają wpływu na E_T , natomiast znacząco wpływają na R . Właśnie ten wpływ pokazano na rys. 4.23a÷c. Na rys. 4.23d porównano wybrane termostoty.



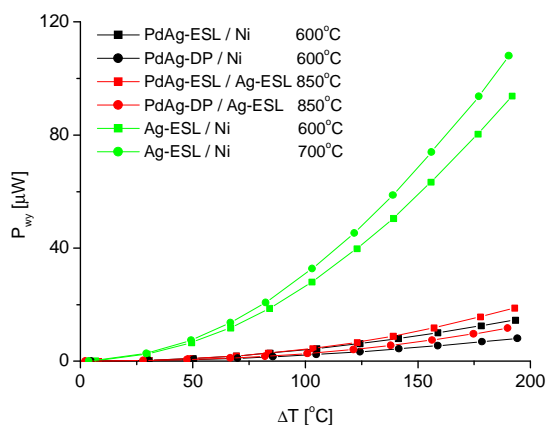
Rys. 4.21. Moc wyjściowa P termostotów w funkcji różnicy temperatury między złączami „zimnymi” a „gorącymi”. Podłoże Al_2O_3 , ramiona testowe na bazie past: a) RuO_2-A ; b) 3911; c) QT81, RuO_2-C ; d) RuO_2-ESL



(a)



(b)

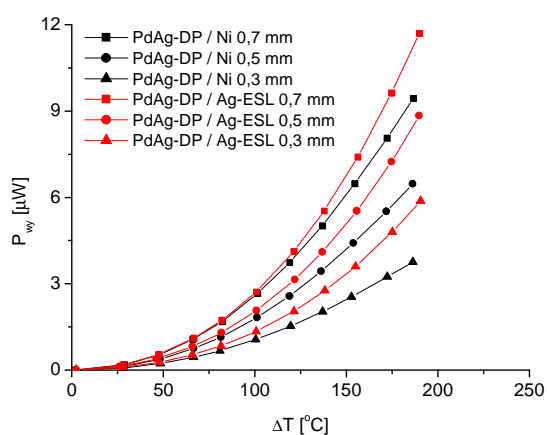


(c)

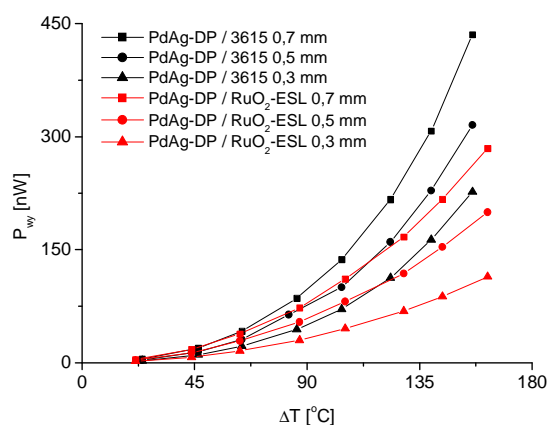
Rys. 4.22. Moc wyjściowa P termostosów w funkcji różnicy temperatury między złączami „zimnymi” a „gorącymi”. Ramiona testowe na bazie past: a) 3615 oraz Ag-DP – podłoże Al_2O_3 ; b) Ni, Ag-ESL – podłoże Al_2O_3 ; c) Ni, Ag-ESL – podłoże LTCC

Większość termostosów opartych o materiały niskorezystywne generuje moc wyjściową od kilku do kilkudziesięciu nW przy różnicy temperatury około $160^\circ C$. Wyjątkiem są struktury na bazie pasty RuO_2 -ESL, z których uzyskuje się około 300 nW. Należy przy tym zaznaczyć, że RuO_2 -ESL charakteryzuje się najniższą rezystywnością powierzchniową spośród wszystkich badanych kompozycji niskorezystywnych. Jeszcze większą moc wyjściową wytwarzają termostosy PdAg-DP/3615 – do 550 nW. Pasta 3615 oprócz RuO_2 zawiera także dużą ilość Ag [208], co znacznie obniża jej rezystywność (jest ona o ponad rząd niższa niż dla RuO_2 -ESL). Widać tu wyraźnie, że im mniejsze R/\square stosowanych kompozycji, tym większa moc wyjściowa. Wynika to z podobnych współczynników Seebecka dla poszczególnych past – w większości przypadków waha się on między 5 a $11 \mu V/K$. W tej sytuacji staje się oczywiste, że najlepszymi parametrami charakteryzować się będą termopary oparte na przewodnikach. Dla kombinacji PdAg/Ag i $\Delta T = 160^\circ C$ generowana moc osiąga poziom $7 \mu W$ na podłożu Al_2O_3 oraz $12 \mu W$ na podłożu LTCC. Zastępując pastę PdAg pastą

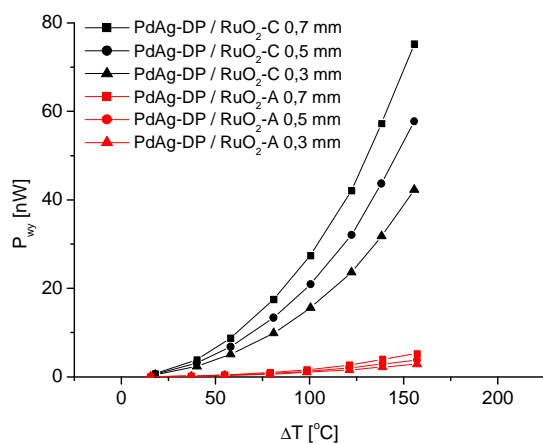
opartą na Ni, charakteryzującą się podobną rezystywnością oraz dwukrotnie większym współczynnikiem Seebecka, moc wzrasta odpowiednio do 42 i 77 μW . Wyniki uzyskane dla różnych typów generatorów porównano na rys. 4.24a. Rys. 4.24b pokazuje wpływ temperatury wypalania i rodzaju podłoża na moc wyjściową termostosów. Widać tu wyraźną zależność generowanej mocy od temperatury wypalania past. Jest to związane z wpływem, jaki T_{wyp} wywiera na rezystywność kompozytów (jak pokazano wcześniej współczynnik Seebecka nie zależy od T_{wyp}).



(a)

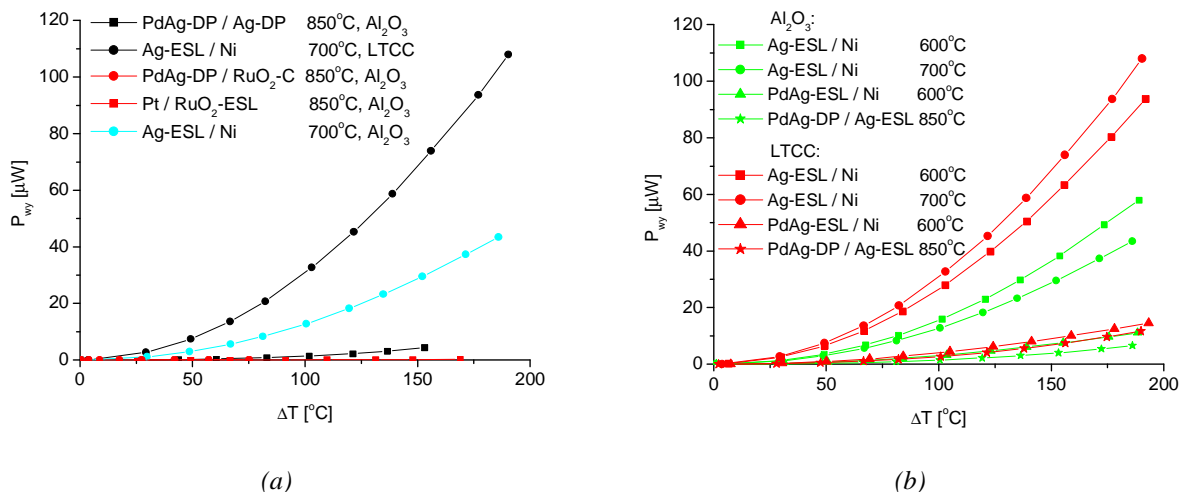


(b)



(c)

Rys. 4.23. Moc wyjściowa P termostosów w funkcji różnicy temperatury pomiędzy złączami „zimnymi” a „gorącymi” dla termopar o różnej szerokości. Ramiona testowe na bazie past: a) Ni, Ag-ESL – podłoże Al_2O_3 ; b) 3615, RuO_2 -ESL – podłoże Al_2O_3 ; c) RuO_2 -A, RuO_2 -C – podłoże Al_2O_3



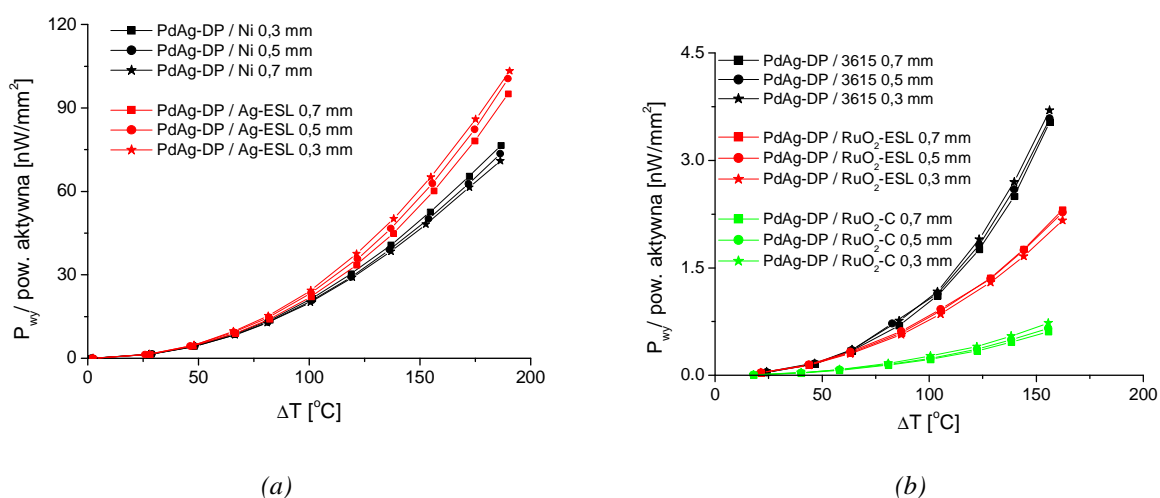
Rys. 4.24. a) Porównanie mocy elektrycznej generowanej przez różne kombinacje past (cały termostos); b) porównanie mocy wyjściowych termostosów wykonanych na podłożach LTCC i alundowych

Na parametry wyjściowe termostosów wpływa również podłoże. Ceramika LTCC wydaje się być lepiej dopasowana do używanych past, co skutkuje niższą rezystancją wytworzonych na niej struktur. Jedynie w przypadku termostosów zbudowanych przy wykorzystaniu kompozycji PdAg firmy *DuPont* (PdAg-DP) niższą rezystancję otrzymano dla struktur na podłożach Al $_2$ O $_3$. Również współczynnik Seebecka wydaje się być powiązany z rodzajem podłoża. Na przedstawionych charakterystykach można zauważyć, że generowana siła termoelektryczna jest większa dla termostosów wykonanych na LTCC. Może to mieć związek z kompatybilnością pasty i podłoża. Jednak biorąc pod uwagę, że mierzone różnice są niewielkie (poniżej 10%) nie można tego stwierdzić jednoznacznie. Tak małe, kilkuprocentowe różnice mogą być również wywołane niedokładnością wykorzystanego systemu pomiarowego (na przykład przez niedokładność pomiaru temperatury, która nie jest mierzona bezpośrednio na „zimnych” i „gorących” złączach termopar, lecz na bloku miedzianym grzejnika i radiatora). ΔT między złączami oraz ΔT między punktami pomiarowymi nieznacznie się różnią (o kilka stopni) co w pewnym, niewielkim stopniu może wpływać na mierzoną siłę termoelektryczną. W przypadku podłoży LTCC o przewodności cieplnej λ około 3 W/K·m mierzone E_T może być nieznacznie większe niż w przypadku podłoży Al $_2$ O $_3$ ($\lambda = 22$ W/ K·m).

W układach aplikacyjnych, gdzie różnica temperatury między „zimnym” a „gorącym” końcem staje się kwestią kluczową, a wykorzystanie radiatora może być utrudnione lub niemożliwe, zdecydowanie lepszych rezultatów (większego napięcia wyjściowego i mocy wyjściowej) należy się spodziewać stosując ceramikę LTCC. Powinna ona mieć jak

najmniejszą grubość, co jeszcze bardziej ograniczy przepływ ciepła między „zimnymi” a „gorącymi” złączami.

Z wykresów przedstawionych na rys. 4.23 można by wnioskować, że generowana moc jest tym większa, im szersze są ramiona termopar. Zatem zoptymalizowana struktura powinna mieć szerokie ścieżki. Nie jest to poprawne stwierdzenie. Powierzchnia aktywna pojedynczej termopary o szerokości ramion 0,7 mm i długości 22 mm to $2 \cdot (0,7 \cdot 22) \text{ mm}^2 = 30,8 \text{ mm}^2$. Zatem dla całego termostosu: $4 \cdot 30,8 \text{ mm}^2 = 123,2 \text{ mm}^2$. W przypadku termostosów o ścieżkach szerokości 0,5 oraz 0,3 mm powierzchnie aktywne wynoszą odpowiednio 88 i $52,8 \text{ mm}^2$. Dzielicąc moc generowaną przez poszczególne termostosy przez ich powierzchnię aktywną okazuje się, że niezależnie od szerokości ścieżek uzyskuje się taką samą powierzchniową gęstość generowanej mocy – rys. 4.25. Zmniejszanie szerokości ramion termopar nie jest zatem czynnikiem obniżającym poziom mocy wyjściowej generatora – dysponując powierzchnią $A \text{ mm}^2$ można na niej zmieścić n szerokich termopar lub m wąskich (gdzie oczywiście $m > n$), lecz w obydwu przypadkach P_{wy} będą jednakowe (dokładne rozważania na ten temat przedstawiono w podrozdziale 5.1). Natomiast układy takie będą się różnić poziomem generowanej siły termoelektrycznej – struktura składająca się z m węższych termoelementów będzie wytwarzała m/n razy większe E_T . Oznacza to, że korzystniejsze jest wykonanie większej liczby węższych termopar. Jest to ważny wniosek, uzasadniający konieczność opracowania procedury miniaturyzacji termoelementów celem stworzenia użytecznego układu generatora.



Rys. 4.25. Moc wyjściowa na jednostkę powierzchni aktywnej termostosów w funkcji różnicy temperatury dla struktur o różnej szerokości. Ramiona testowe na bazie past: a) Ni, Ag-ESL – podłoże Al_2O_3 ; b) 3615, RuO_2 -ESL, RuO_2 -C – podłoże Al_2O_3

W tab. 4.7 zebrano parametry wyjściowe badanych struktur w przeliczeniu na pojedynczą termoparę przy różnicy temperatury między „zimnym” a „gorącym” złączem wynoszącej 100°C. Przedstawiono wyniki osiągnięte dla najszerszych termopar (0,7 mm) struktur o wymiarach 25×30 mm² (liczby porządkowe odpowiadają tym z tab. 4.5). Termostosy na bazie past przewodzących mają zdecydowanie lepsze parametry niż termostosy na bazie materiałów rezystywnych. Termoelementy PdAg/Ag generują moc o 1 do 3 rzędów większą niż struktury oparte na kompozycjach niskorezystywnych. Jeszcze większe różnice pojawiają się dla termopar zawierających ramię niklowe.

Tab. 4.7. Parametry wyjściowe badanych termopar (w przeliczeniu na pojedyncze złącze)

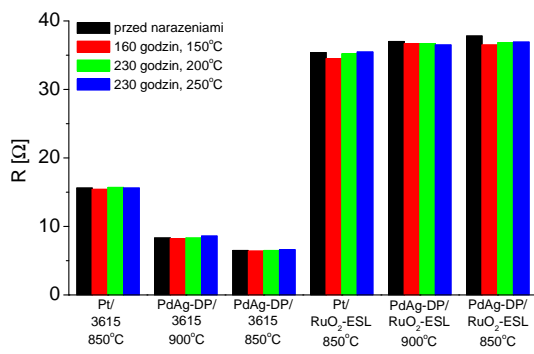
Lp.	Termopara	Temp. wypal. [°C]	Podłoże		R [Ω]	E _T [mV]	α [μV/K]	P _{wy} [nW]
			Mater.	Grubość [μm]				
5	Pt / RuO ₂ -ESL	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	39	0,95	9,5	23
6	Pt / 3615	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	18	0,33	3,3	6,1
7	Pt / 3911	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	460	0,78	7,8	1,3
11	Pt / QT81	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	241	0,15	1,5	0,090
12	PdAg-DP / RuO ₂ -ESL	850 / 800	Al ₂ O ₃	635	46	1,0	10	22
13	PdAg-DP / RuO ₂ -ESL	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	41	1,0	10	24
14	PdAg-DP / RuO ₂ -ESL	850 / 900	Al ₂ O ₃	635	41	0,95	9,5	22
15	PdAg-DP / RuO ₂ -A	850 / 800	Al ₂ O ₃	635	1680	0,88	8,8	0,46
16	PdAg-DP / RuO ₂ -A	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	1720	0,85	8,5	0,42
17	PdAg-DP / RuO ₂ -A	850 / 900	Al ₂ O ₃	635	2430	0,88	8,8	0,32
18	PdAg-DP / RuO ₂ -C	850 / 800	Al ₂ O ₃	635	140	0,75	7,5	4,0
19	PdAg-DP / RuO ₂ -C	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	134	0,95	9,5	6,7
20	PdAg-DP / RuO ₂ -C	850 / 900	Al ₂ O ₃	635	153	0,80	8,0	4,2
21	PdAg-DP / QT81	850 / 900	Al ₂ O ₃	635	253	0,35	3,5	0,48
22	PdAg-DP / QT81	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	204	0,21	2,1	0,22
23	PdAg-DP / QT81	850 / 900	Al ₂ O ₃	635	222	0,10	1,0	0,045
24	PdAg-DP / 3911	850 / 800	Al ₂ O ₃	635	403	0,80	8,0	1,6
25	PdAg-DP / 3911	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	413	0,80	8,0	1,5
26	PdAg-DP / 3911	850 / 900	Al ₂ O ₃	635	480	0,85	8,5	1,5
27	PdAg-DP / 3615	850 / 800	Al ₂ O ₃	635	9,8	0,45	4,5	21
28	PdAg-DP / 3615	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	6,9	0,53	5,3	41
29	PdAg-DP / 3615	850 / 900	Al ₂ O ₃	635	8,8	0,53	5,3	32
31	PdAg-DP / Ag-DP	850 / 850	Al ₂ O ₃	635	2,05	0,85	8,5	350
32	PdAg-DP / Ag-DP	850 / 900	Al ₂ O ₃	635	2,4	0,61	6,1	160
33	PdAg-DP / Ag-ESL	850 / 850	Al ₂ O ₃	260	1,2	0,59	5,4	290
34	PdAg-DP / Ag-ESL	850 / 850	LTCC	280	1,38	0,96	9,6	670
35	PdAg-DP / Ni	850 / 600	Al ₂ O ₃	260	2,45	1,24	12,4	630
36	PdAg-DP / Ni	850 / 600	LTCC	280	3,03	1,28	12,8	540
37	PdAg-ESL / Ag-ESL	850 / 850	Al ₂ O ₃	260	0,9	0,75	7,5	620
38	PdAg-ESL / Ag-ESL	850 / 850	LTCC	280	0,7	0,85	8,5	1 000
39	PdAg-ESL / Ni	850 / 600	Al ₂ O ₃	260	2,13	1,25	12,5	730
40	PdAg-ESL / Ni	850 / 600	LTCC	280	1,85	1,35	13,5	980
41	Ag-ESL / Ni	850 / 600	Al ₂ O ₃	260	0,95	1,93	19,3	3 900
42	Ag-ESL / Ni	850 / 600	LTCC	280	0,8	2,30	23	6 600
43	Ag-ESL / Ni	850 / 700	Al ₂ O ₃	260	1,38	2,08	20,8	3 100
44	Ag-ESL / Ni	850 / 700	LTCC	280	0,7	2,30	23	7 600

Niestety, w literaturze trudno znaleźć dane o parametrach termoelektrycznych kompozytów grubowarstwowych. Dodatkowo autorzy publikacji najczęściej skupiają się albo na rezystywności past albo na ich współczynniku Seebecka. Nieliczne prace, w których przeprowadzono pełną analizę parametrów generatorów termoelektrycznych, dotyczą kompozycji na bazie Bi-Te [60,87]. Brakuje natomiast prac dotyczących past przewodzących. Całości dopełnia fakt, że w większości istniejących publikacji opisywane są wyniki badań prowadzonych kilkanaście lat temu. Jednak znalezione w literaturze wartości współczynników Seebecka kompozycji przewodzących są zgodne z wynikami prezentowanymi w niniejszej rozprawie. Na przykład α kombinacji PdAg/Ag wykonanej z past firmy *DuPont* wynosi $6,5 \mu\text{V/K}$ [21,22,90], co znajduje potwierdzenie w tab. 4.7. Również współczynnik Seebecka termopar Ag/Ni jest na tym samym poziomie jak w pracach Smetany i innych ($21 \div 22 \mu\text{V/K}$) [60,88]. W pracy Abdurakhmanova [25] można znaleźć informacje na temat właściwości termoelektrycznych rezystorów grubowarstwowych na bazie RuO₂. Wynika z nich, że w temperaturze pokojowej warstwy o rezystancji powierzchniowej $100 \Omega/\square$ charakteryzują się współczynnikiem Seebecka na poziomie $10 \mu\text{V/K}$. Parametry te mieszczą się w zakresie wyników osiągniętych przez autora niniejszej rozprawy.

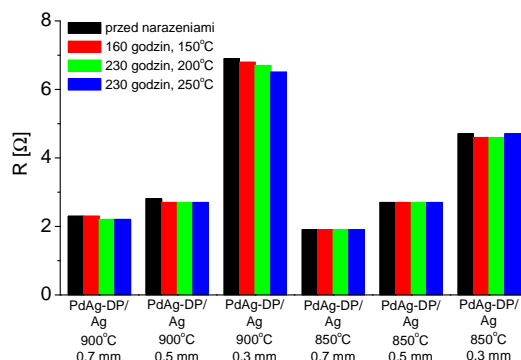
4.3.2.2. Długoczasowe narażenia termiczne

Warstwy grube charakteryzują się dużą odpornością na niekorzystne warunki pracy – wiele struktur i komponentów grubowarstwowych pracuje stabilnie nawet w trudnych warunkach środowiskowych. W literaturze zupełnie jednak brakuje informacji o stabilności termopar grubowarstwowych. Ponieważ wysoka temperatura wpływa degradująco na większość materiałów, badane termostosy poddano długoczasowym narażeniom wysokotemperaturowym.

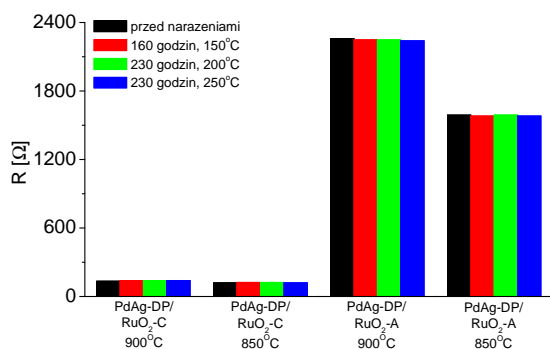
Oczywiście z powodu czasochłonności takich badań poddano im tylko część termostosów. Wybrane struktury, dla których wcześniej określono rezystancję wewnętrzną i generowaną siłę termoelektryczną a zatem i współczynnik Seebecka, umieszczano kolejno na kilkaset godzin w 150°C , 200°C i 250°C [206,207]. Po kolejnych etapach narażeń temperaturowych przeprowadzano kompleksowe badania właściwości elektrycznych i termoelektrycznych tych termostosów po czym kontynuowano narażenia wysokotemperaturowe.



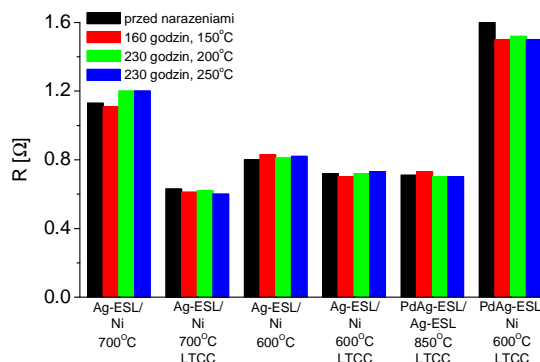
(a)



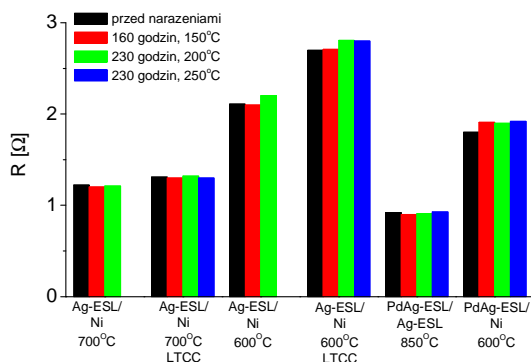
(b)



(c)



(d)



(e)

Rys. 4.26. a,c,d,e) Rezystancja pojedynczej termopary o ramionach 0,7 mm; pomiar w temperaturze pokojowej; struktury na podłożach LTCC (podpisane pod wykresami) oraz alundowych (pozostałe); b) przykładowe porównanie rezystancji pojedynczych termopar o różnej szerokości ścieżek (podłoże alundowe)

Uzyskane wyniki zaprezentowano na rys. 4.26÷4.28. Kolorem czarnym zaznaczono parametry termoelementów niestarzonych. Natomiast na czerwono, zielono i niebiesko pokazano parametry struktur odpowiednio po długoczasowym przetrzymaniu w 150°C, 200°C i 250°C. Prezentowane wyniki odnoszą się najczęściej do struktur o szerokości ramion 0,7 mm, wykonanych na podłożach alundowych lub LTCC o rozmiarach 25×30 mm². Natomiast dane zgromadzone na rys. 4.26b, 4.27b i 4.28b pokazują wpływ szerokości ramion termopar (0,3 mm, 0,5 mm lub 0,7 mm) na długoczasową stabilność temperaturową

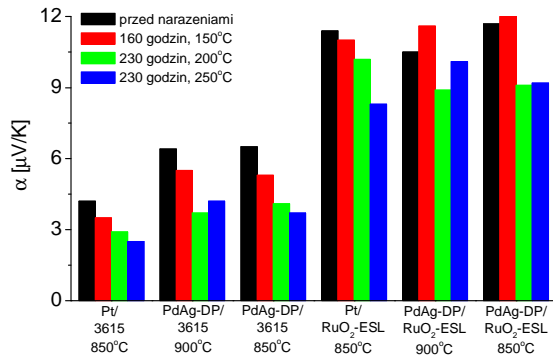
termosostów. Zmiany rezystancji wewnętrznej pokazane na rys. 4.26 określano na podstawie pomiarów w temperaturze pokojowej, która wahała się między 20 a 24°C. Aby uniezależnić wyniki od wspomnianych wahań rezystancję przeliczono na rezystancję w 25°C. Uwzględniono przy tym zarówno wartość rezystancji powierzchniowej jak i *gorącego temperaturowego współczynnika rezystancji* obu materiałów użytych na ramiona termopar.

Należy sobie zdawać sprawę, że rezystancja pojedynczej termopary to szeregowe połączenie rezystancji ramion A i B oraz rezystancji złącza A/B ($R_{temp} = R_A + R_B + R_{A/B}$). Wyniki zaprezentowane na rys. 4.26 wskazują, że sumaryczna zmiana rezystancji testowanych termopar po wszystkich etapach narażeń temperaturowych nie przekracza 3% wartości początkowej. Daje się wszakże zauważyć, że dla wielu kombinacji materiałowych rezystancja termopary po pierwszym etapie narażeń (w temperaturze 150°C) zmniejsza się. Dopiero po następnych cyklach długoczasowych zaczyna wzrastać. Wprawdzie nie prowadzono oddzielnych badań stabilności poszczególnych materiałów przewodzących lub niskorezystywnych jednak z literatury wiadomo, że długoczasowe oddziaływanie podwyższonej temperatury powoduje w tym zakresie wzrost rezystancji i to tym silniejszy im wyższa jest temperatura narażenia [209,210]. Sugeruje to, że w pierwszym etapie istotnie zmniejsza się rezystancja złącza.

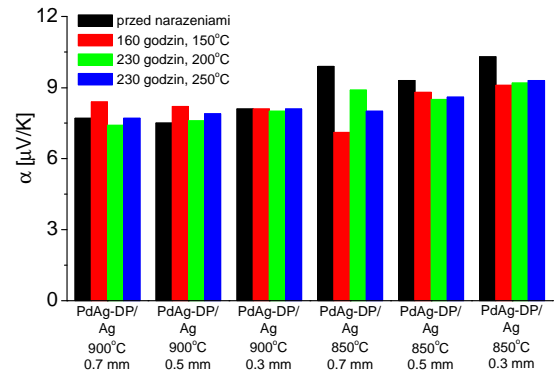
Zachowanie się współczynnika Seebecka po kolejnych narażeniach temperaturowych pokazano na rys. 4.27 (parametr ten wyznaczono dla pojedynczych termopar przy różnicy temperatur złącz rzędu 100°C). Obserwuje się tutaj znacznie większe zmiany względne niż w przypadku rezystancji wewnętrznej. Dochodzą one do kilkunastu procent, a dla niektórych struktur sięgają nawet 30% wartości początkowej. Charakterystyczne jest, że obserwuje się jedynie zmniejszanie się α , które jest najsilniejsze po pierwszym etapie przetrzymywania struktur w podwyższonej temperaturze. Jak wiadomo α zależy jedynie od procesów zachodzących w obszarze złącza dwóch różnych materiałów. Można zatem powiedzieć, że „porządkowanie” obszaru złącza, przejawiające się zmniejszaniem jego rezystancji wywołuje bardzo silny, niekorzystny wpływ na wartość i stabilność współczynnika Seebecka. Sugeruje to, że w przypadku zastosowań praktycznych termososty grubowarstwowe należy poddać procesowi wstępnego starzenia. Po kolejnych etapach narażeń temperaturowych (200°C, 250°C) wartość współczynnika Seebecka zmienia się już w znacznie mniejszym stopniu.

Warto zauważyć, że zmiany starzeniowe współczynnika Seebecka termosostów na bazie przewodzących warstw grubych (PdAg, Ag, Ni) są wyraźnie mniejsze niż w przypadku kombinacji *warstwa-przewodząca / warstwa-niskorezystywna-na-bazie-RuO₂*. Tak więc termososty wykonane w całości z past przewodzących oprócz mniejszej rezystancji

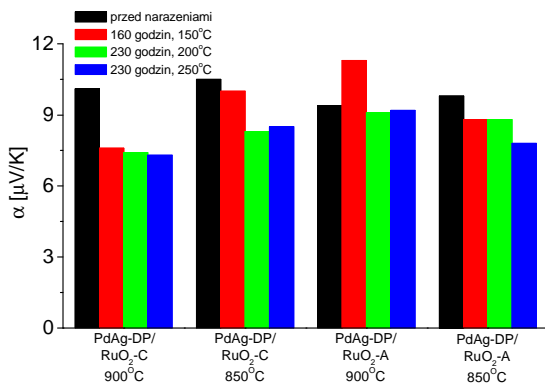
wewnętrznej charakteryzują się znacznie lepszą długoczasową stabilnością termiczną współczynnika Seebecka i tym samym lepszą stabilnością generowanej mocy (rys. 4.28).



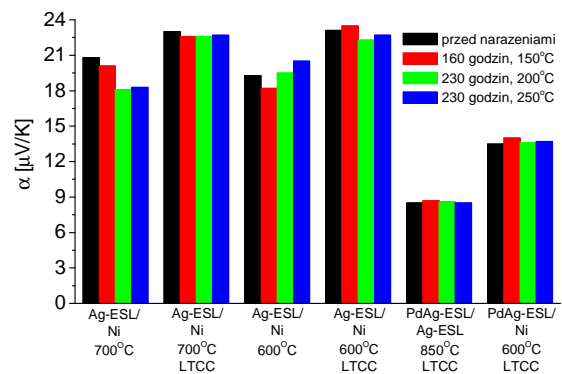
(a)



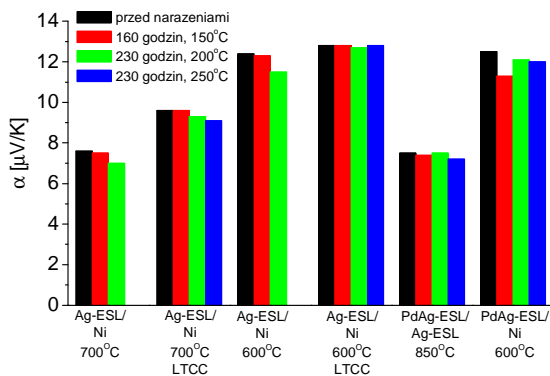
(b)



(c)

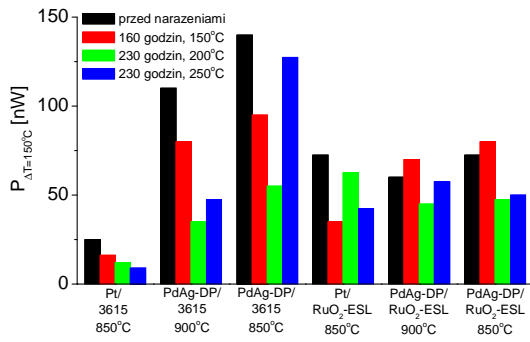


(d)

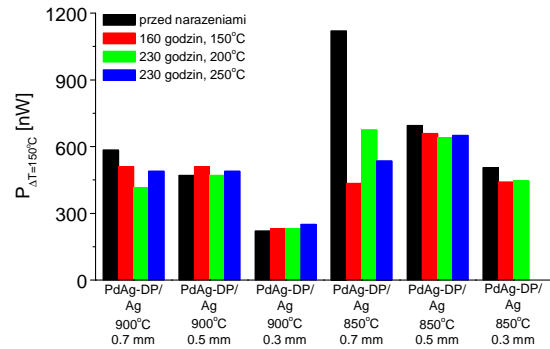


(e)

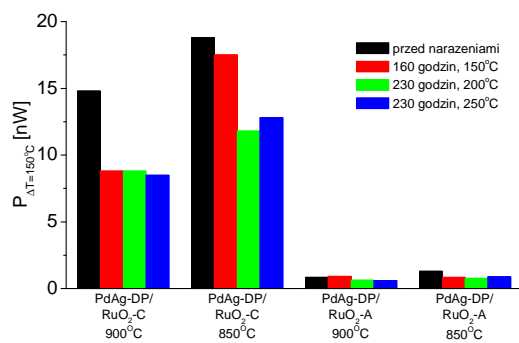
Rys. 4.27. *a,c,d,e*) Współczynniki Seebecka pojedynczych termopar o ramionach 0,7 mm wyznaczone dla T około 130°C; struktury na podłożach LTCC (podpisane pod wykresami) oraz alundowych (pozostałe); b) przykładowe porównanie α pojedynczych termopar o różnej szerokości ścieżek (podłoże alundowe)



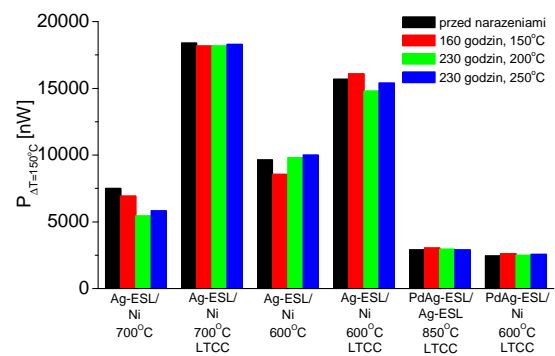
(a)



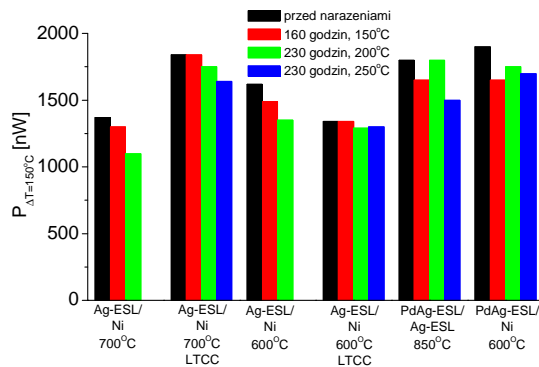
(b)



(c)



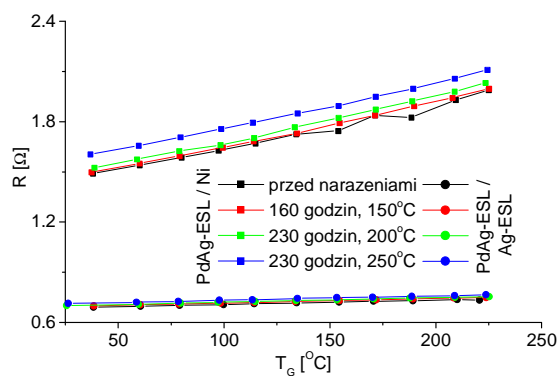
(d)



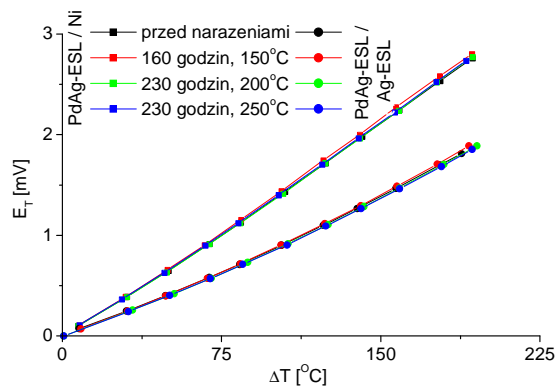
(e)

Rys. 4.28. a,c,d,e) Generowana moc wyjściowa pojedynczych termopar o ramionach 0,7 mm przy $\Delta T = 155^\circ C$; struktury na podłożach LTCC (podpisane pod wykresami) oraz alundowych (pozostałe); b) przykładowe porównanie P_{wy} pojedynczych termopar o różnej szerokości ścieżek (podłoże alundowe)

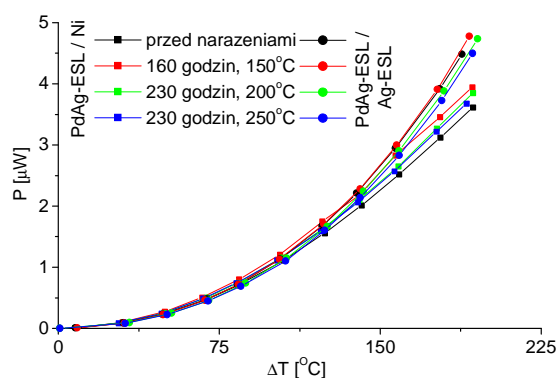
Wykresy przedstawione na rys. 4.29 ilustrują zmiany poszczególnych parametrów w funkcji temperatury dla dwóch termopar z przewodzących warstw grubych po kolejnych cyklach narażeń temperaturowych. Różnymi kolorami oznaczono wyniki osiągnięte po różnych cyklach. Jak widać, zmiany parametrów wyjściowych są relatywnie niewielkie.



(a)



(b)



(c)

Rys. 4.29. Zmiany parametrów termoelektrycznych w funkcji temperatury, dla struktur na bazie PdAg-ESL / Ag-ESL oraz PdAg-ESL / Ni po kolejnych cyklach narażeń temperaturowych (podłoża LTCC): a) rezystancja pojedynczej termopary; b) siła termoelektryczna E_T pojedynczego złącza; c) moc wyjściowa generowana przez jedną termoparę

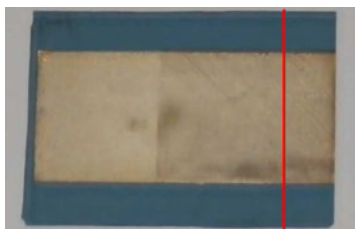
Podsumowując należy stwierdzić, że termopary na bazie materiałów przewodzących wykazały zadowalającą stabilność. Czasy oraz temperatury przeprowadzonych testów symulowały długoletnią pracę w warunkach rzeczywistych. Osiągnięte wyniki pozwalają stwierdzić, że konstruowane termopary nadają się do budowy efektywnych i stabilnych elementów generujących energię elektryczną. Znacznie gorszą stabilność wykazały struktury z jednym ramieniem termostosu na bazie RuO_2 , co w połączeniu z mniejszymi wartościami generowanej mocy zadecydowało o ich wykluczeniu z dalszych badań i skupieniu się na kompozycjach przewodzących. Dla wszystkich badanych struktur rezystywność materiałów ulegała jedynie niewielkim zmianom na przestrzeni wszystkich cykli narażeniowych – około 3%. Głównym źródłem zmian wprowadzanych do parametrów wyjściowych był współczynnik Seebecka, który w kilku przypadkach zmniejszał się nawet o 30%. Jest zatem oczywiste, że proces długoczasowych narażeń termicznych wpływał dla takich termostosów negatywnie na ich efektywność. Źródła tych efektów należy się dopatrywać w złączu ramion termopar, które pod wpływem podwyższonej temperatury pogarsza początkowo swoje właściwości termoelektryczne, by po pewnym czasie ustabilizować się na niższym poziomie.

4.3.2.3. Badania mikrostrukturalne

Skomplikowane procesy fizykochemiczne między komponentami wypalanej warstwy grubej jak i między taką warstwą a warstwami sąsiednimi lub podłożem powodują, że informacje o strukturze fazowej takich warstw, ich budowie wewnętrznej oraz o złączach tworzonych przez nie można uzyskać dopiero po przeprowadzeniu odpowiednich badań mikrostrukturalnych [209,211-213].

Nie inaczej jest w przypadku warstw termoelektrycznych. Dlatego autor przeprowadził analizę struktury fazowej i punktową analizę rozkładu pierwiastków oraz obserwacje budowy wewnętrznej przewodzących warstw grubych Ag-ESL, PdAg-ESL, PdAg-DP i Ni, które wykazywały dobre właściwości termoelektryczne.

Występowanie efektu termoelektrycznego wymaga powstania złącza dwóch różnych materiałów. Dlatego oprócz samej warstw przebadano strukturę złączy tworzonych przez odpowiednie warstwy. We wcześniejszych pomiarach określono, w jaki sposób długoczasowe narażenia termiczne wpływają na parametry elektryczne i termoelektryczne termopar i termostosów. Pokazano, że zmiany siły termoelektrycznej (powstającej na złączu) są większe niż zmiany rezystancji wewnętrznej termopar. Dlatego badania mikrostrukturalne wykonano dla warstw i złączy bezpośrednio po wypaleniu jak i po poddaniu ich narażeniom termicznym (300°C, 160 godzin). Na potrzeby badań wykonano specjalne struktury testowe (rys. 4.30). Na podłożu alundowym lub z wypalanej ceramiki LTCC (DP 951) nadrukowano prostokąt $2 \times 1,5 \text{ cm}^2$ z pasty stanowiącej jedno z ramion termopary. Po jej wysuszeniu i wypaleniu nadrukowano na nią drugą pastę, również w kształcie prostokąta o wymiarach $3 \times 1,5 \text{ cm}^2$. W efekcie na podłożu otrzymano dwa obszary – na jednym złącze (w przypadku rys. 4.30 jest to złącze PdAg-DP/Ag-ESL) o powierzchni $2 \times 1,5 \text{ cm}^2$, na drugim górną warstwę (na rys. 4.30 jest to warstwa Ag-ESL, $1 \times 1,5 \text{ cm}^2$).

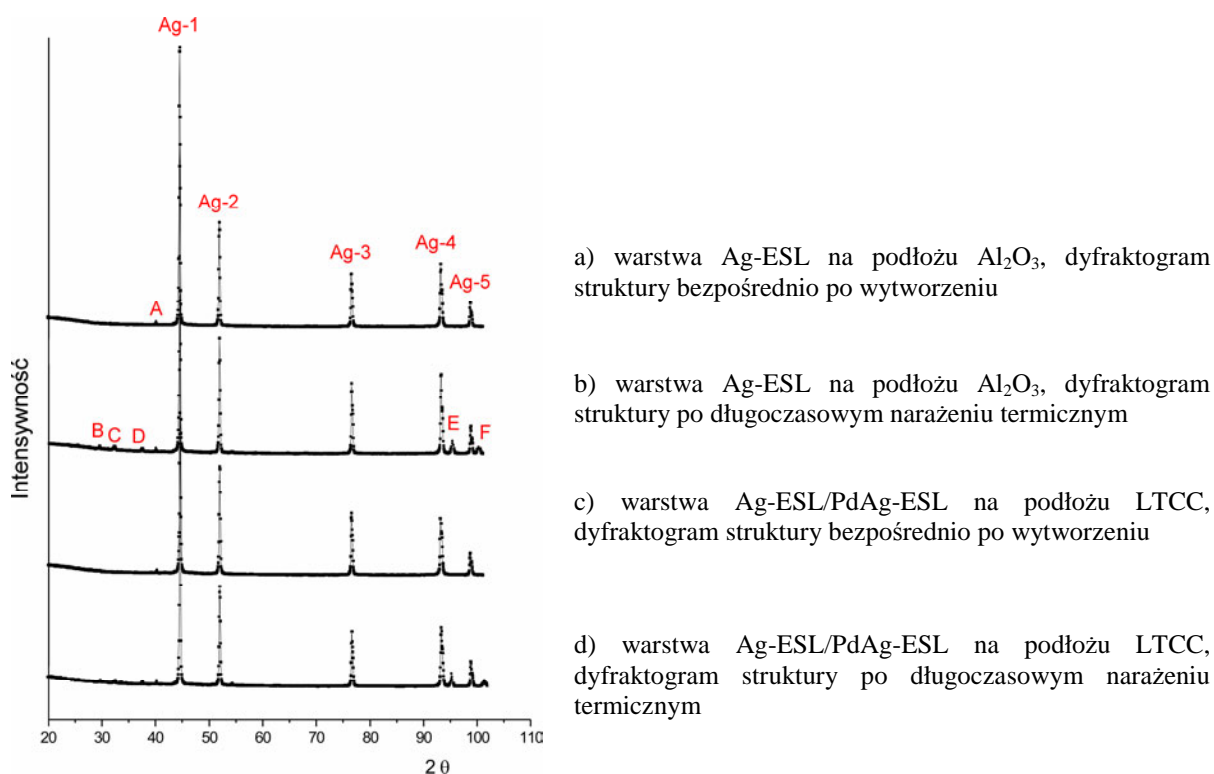


Rys. 4.30. Przykładowa struktura testowa (Ag-ESL/PdAg-DP na podłożu LTCC)

Fazy krystaliczne w badanych warstwach oraz w górnej warstwie obszaru złącza zidentyfikowano metodą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej. Badania przeprowadzono na dyfraktometrze DRON-2 przy wykorzystaniu promieniowania lampy kobaltowej z filtrem Fe (długość fali 0,178513 nm). Należy pamiętać, że w przypadku układu wielowarstwowego może zachodzić absorbowanie promieniowania RTG przez górną warstwę, co znacznie osłabia refleksy od warstwy dolnej.

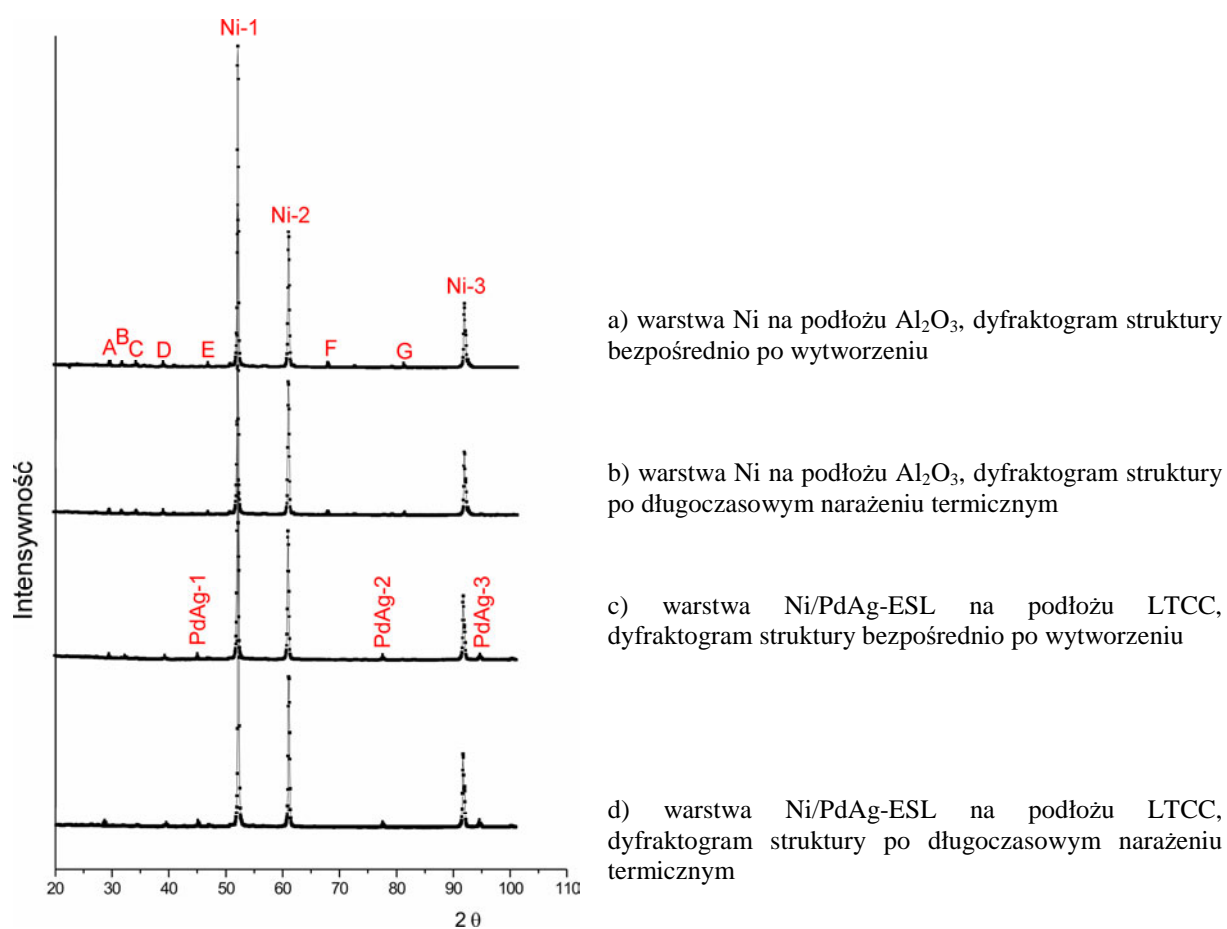
Analizę składu fazowego wykonano porównując odległości międzypłaszczyznowe d oraz intensywności względne refleksów I zmierzonego widma dyfrakcyjnego z danymi katalogu PDF (*Powder Diffraction Files*) ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*) [214]. Dokładność analizy zależy od zgodności analizowanych danych z danymi katalogowymi. Poza błędami wnoszonymi przez geometrię preparatu i przez sam pomiar istotne różnice, głównie intensywności, powoduje zróżnicowanie budowy oraz składu chemicznego fazy krystalicznej próbki i wzorca z tablic. Trudności w przypadku układów wielofazowych powoduje również nakładanie się linii. Praktycznie do jednoznacznej identyfikacji powinny wystarczyć trzy silne niezależne linie dyfrakcyjne.

Na rys. 4.31 oraz 4.32 przedstawiono przykładowe dyfraktogramy faz krystalicznych dla różnych próbek.



Rys. 4.31. Dyfraktogramy uzyskane w wyniku analizy powierzchniowej próbek metodą dyfrakcji rentgenowskiej; struktury Ag-ESL/ Al_2O_3 oraz Ag-ESL/PdAg-ESL/LTCC przed oraz po narażeniach temperaturowych

Na dyfraktogramach z rys. 4.31 widocznych jest 5 silnych pików pochodzących od srebra oraz kilka pomniejszych, niezidentyfikowanych. Pik oznaczony jako *A* pojawia się na wszystkich próbkach z warstwą srebra. Może to oznaczać, że pochodzi od fazy krystalicznej niezidentyfikowanego składnika stosowanej pasty. Piki oznaczone *B*, *C*, *D*, *E* oraz *F* pojawiają się we wszystkich próbkach, ale dopiero po cyklu narażeń temperaturowych i są to jedyne różnice między dyfraktogramami. Widoczne są zarówno w próbkach zawierających warstwę środkową PdAg jak i w próbkach gdzie tej międzywarstwy nie ma (Ag bezpośrednio na podłożu). W związku z tym należy uznać, że również te piki pochodzą od składników kompozycji Ag-ESL.



Rys. 4.32. Dyfraktogramy uzyskane w wyniku analizy powierzchniowej próbek metodą dyfrakcji rentgenowskiej; struktury $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{Ni}/\text{PdAg-ESL}/\text{LTCC}$ przed oraz po narażeniach temperaturowych

Na dyfraktogramach z rys. 4.32. widoczne są 3 silne piki pochodzące od niklu oraz kilka pomniejszych, niezidentyfikowanych – *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* i *G*. Pojawiają się na wszystkich próbkach, zarówno przed jak i po narażeniach temperaturowych. Podobnie jak w przypadku pasty Ag-ESL również tu można uznać, że pochodzą od składników zastosowanej kompozycji. W próbkach z warstwą PdAg między podłożem a pastą niklową widoczne są piki

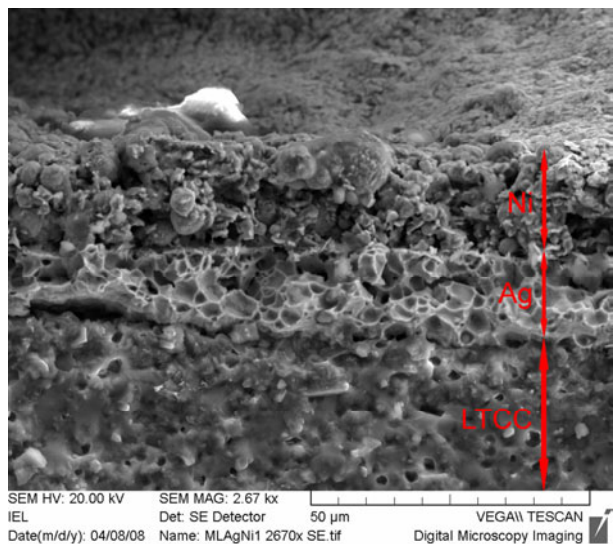
pochodzące od PdAg. Ponieważ w strukturach, gdzie warstwą wierzchnią było srebro, piki od niższych warstw nie były widoczne, można wysnuć wniosek, że pasta niklowa jest bardziej przepuszczalna dla promieniowania rentgenowskiego. Może to świadczyć o mniejszej zawartości fazy metalicznej niż w przypadku kompozytu Ag (pasta Ni musi zawierać specjalne dodatki zapobiegające tworzeniu się tlenków NiO podczas wypalania, przez co procentowa zawartość metalicznego Ni w jednostce objętości pasty może być mniejsza).

Układ Ag-Ni w zasadzie nie tworzy roztworów stałych ani związków międzymetalicznych. Rozpuszczalność niklu w srebrze wynosi maksymalnie 1% at. Natomiast w przypadku układu Pd-Ag zachodzi pełna wzajemna rozpuszczalność, w wyniku czego stałe sieciowe tych pierwiastków się zmieniają. W przypadku pasty PdAg-ESL powstał roztwór stały 20÷21% Pd w Ag, a stała sieciowa zmieniła się z 4,0863 Å (Ag) na 4,0452 Å. W przypadku PdAg-DP powstał roztwór 24÷25% Pd w Ag w wyniku czego stała sieciowa zmieniła się na 4,0396 Å. Większa zawartość Pd w roztworze stałym PdAg-DP to zapewne jeden z bardziej istotnych czynników powodujących, że rezystancja powierzchniowa tej pasty jest wyższa niż pasty PdAg-ESL [207].

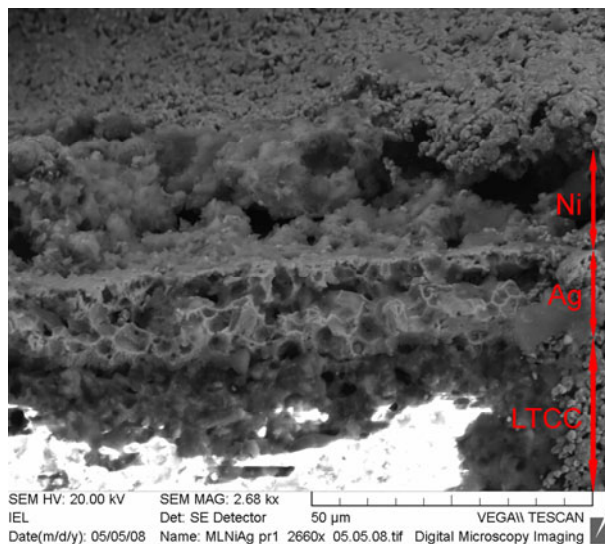
Wielkości kryształitów badanych próbek oscylowały w większości między 600 Å a 700 Å. Zmiana ich rozmiarów w wyniku narażeń temperaturowych nie przekraczała 10%, co leży w granicach niedokładności pomiarowych wprowadzanych przez wykorzystany system DRON-2.

Obserwacje przekrojów (przełomów) warstw wykonano przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego (model *Vega-II* firmy *Tescan*). Przekroje przygotowano wzdłuż czerwonej linii widocznej na rys. 4.30. Część przeprowadzonych obserwacji zebrano na rys. 4.33 oraz 4.34. W lewej kolumnie widoczne są zdjęcia próbek przed, a w prawej po cyklu narażeń termicznych.

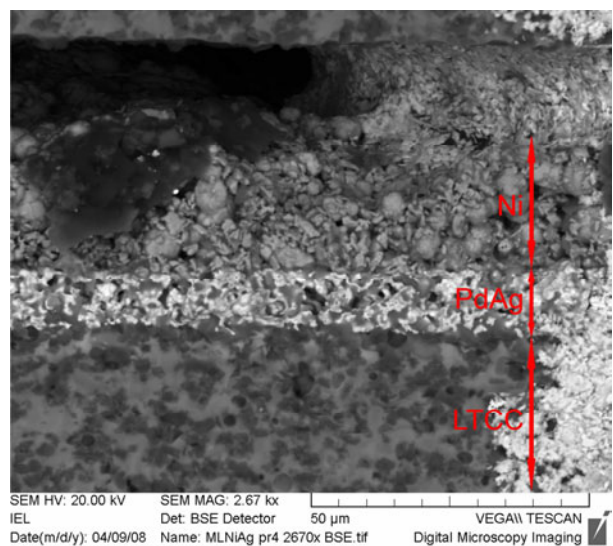
Na rys. 4.33 przedstawiono próbki Ni/Ag-ESL oraz Ni/PdAg-ESL na podłożach LTCC a także Ni/PdAg-DP na podłożu Al₂O₃. Warstwy są zwarte i pozbawione pęknięć. Wyraźnie widoczna jest granica między poszczególnymi warstwami a także warstwami i podłożem. W obserwowanych strukturach nie zauważono większych zmian wynikających z narażeń temperaturowych. Na zdjęciach można zaobserwować ziarna materiałów funkcjonalnych poszczególnych warstw. Nie zaobserwowano dużego wpływu narażeń temperaturowych na ich kształt i wielkość. Można na tej podstawie wnioskować, że struktura wewnętrzna przewodzących warstw grubych ukształtowana w procesie wypalania jest mało wrażliwa na późniejsze długoczasowe narażenia termiczne w stosunkowo niskiej temperaturze (niższej od temperatury mięknienia szkliwa) [212].



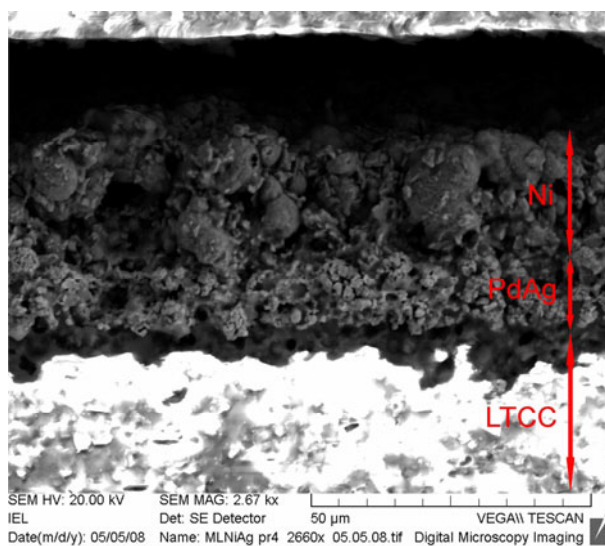
(a)



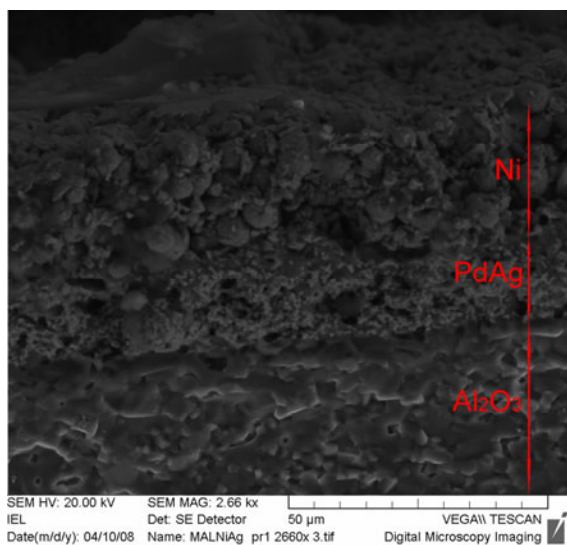
(b)



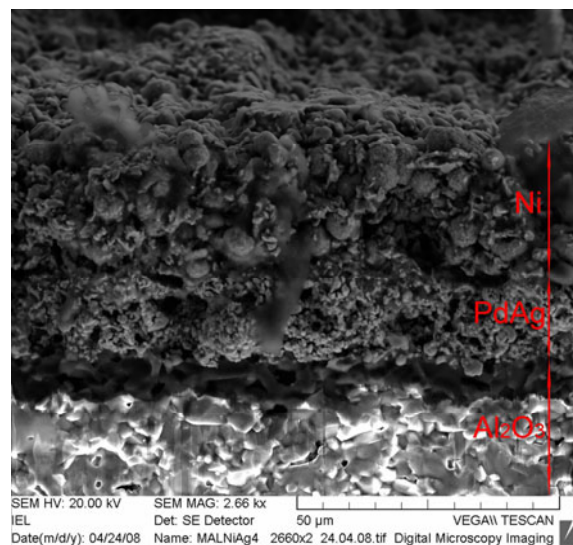
(c)



(d)

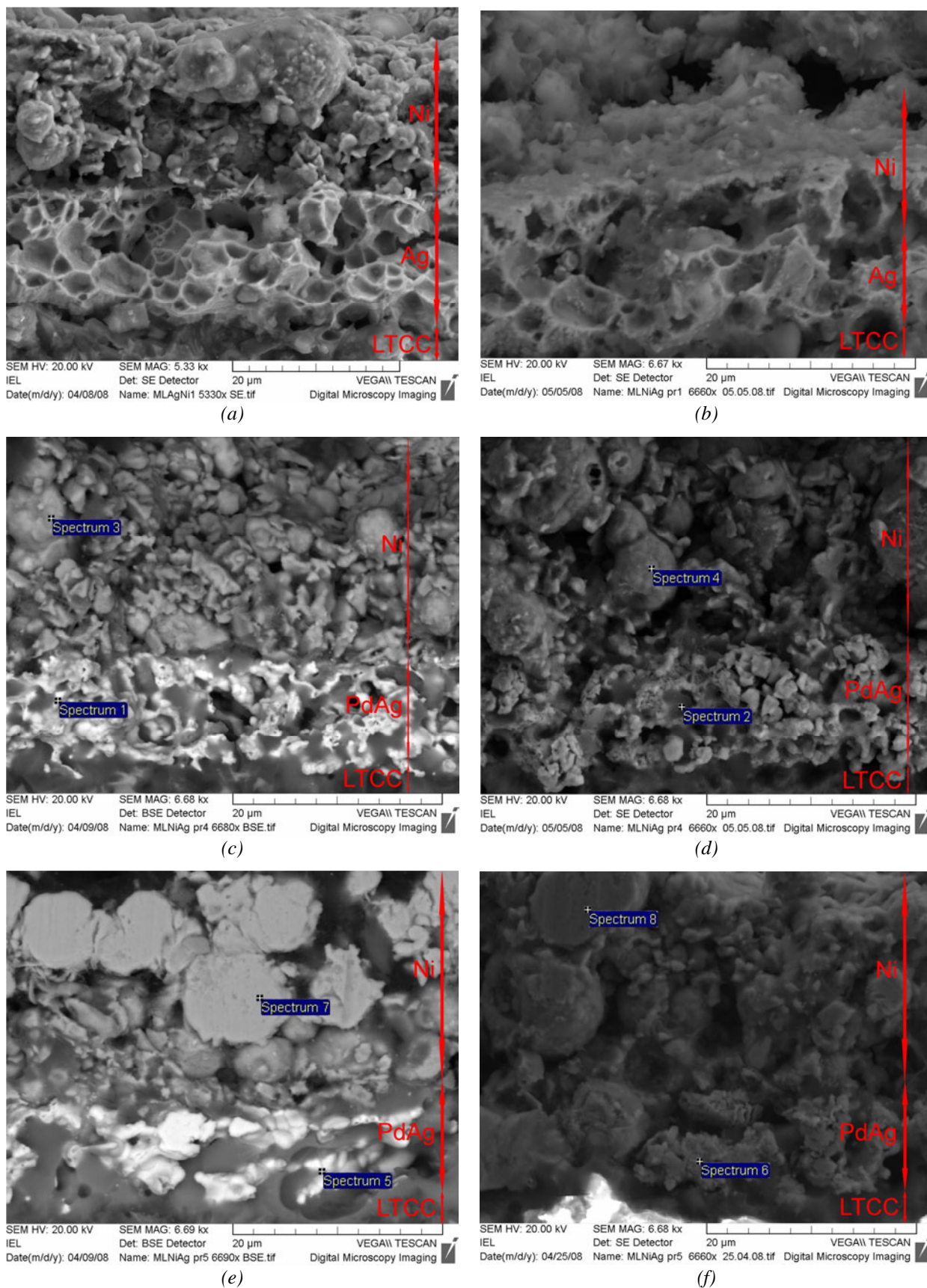


(e)



(f)

Rys. 4.33. Zdjęcia SEM struktur testowych przed i po narażeniach termicznych: a,b) Ni/Ag-ESL na podłożu LTCC; c,d) Ni/PdAg-ESL na podłożu LTCC; e,f) Ni/PdAg-DP na podłożu Al_2O_3 (powiększenie – 2670)



Rys. 4.34. Zdjęcia SEM struktur testowych na podłożach LTCC przed i po narażeniach temperaturowych wraz z zaznaczonymi miejscami analizy składem metodą mikrosondy rentgenowskiej: a,b) Ni/Ag-ESL; c,d) Ni/PdAg-ESL; e,f) Ni/PdAg-DP (powiększenie – 5300÷6600)

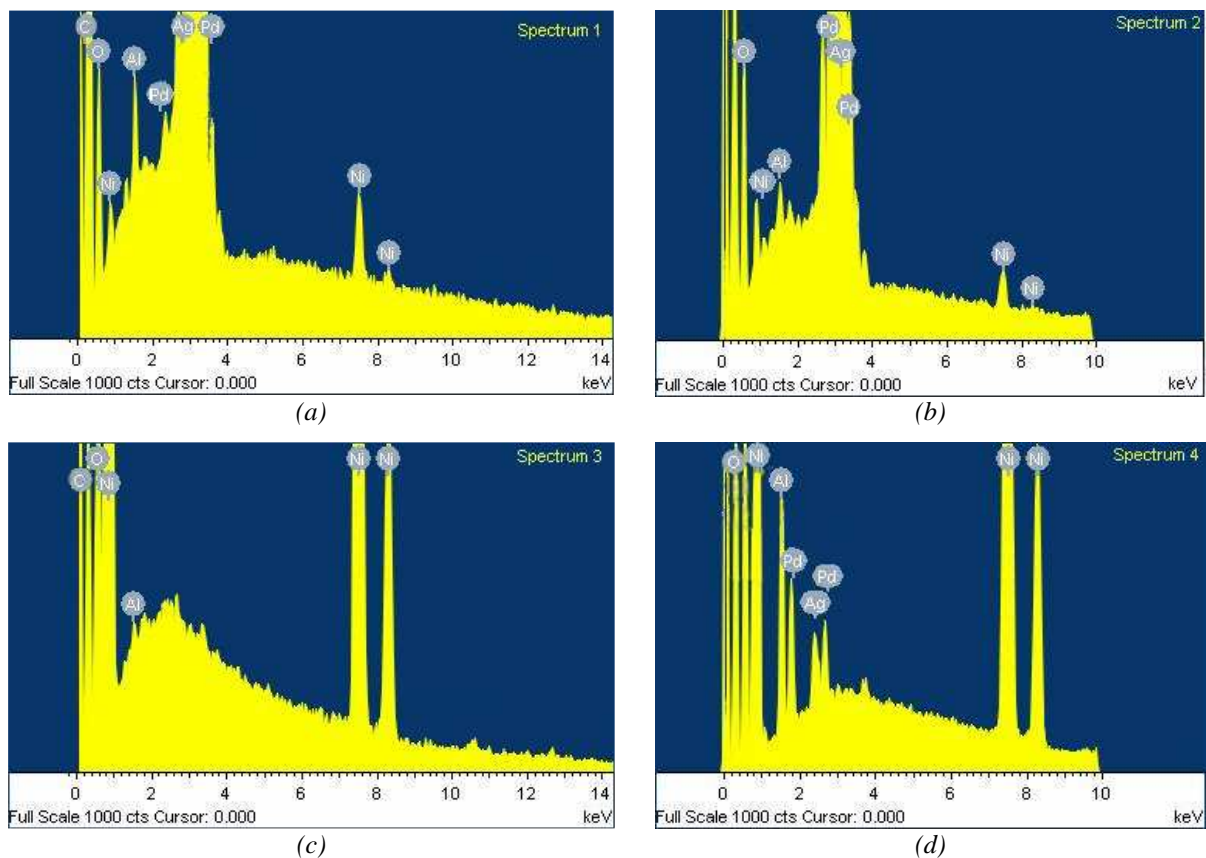
Na rys. 4.34 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe próbek Ni/Ag-ESL, Ni/PdAg-ESL oraz Ni/PdAg-DP na podłożach LTCC. Przy zastosowanym powiększeniu 5300÷6600 wyraźniej widać pojedyncze ziarna i granice między nimi. Na tej podstawie można wnioskować, że wielkość ziaren wynosi 6 do 7 μm przed, oraz 7 do 8 μm po cyklu narażeń termicznych. Jest to jedyna różnica zaobserwowana na zdjęciach SEM, pojawiająca się w wyniku tych narażeń.

Dzięki sprzężeniu skaningowego mikroskopu elektronowego z mikrosondą rentgenowską przeprowadzono także badania składu pierwiastkowego warstw w mikroobszarze złącza. Na rys. 4.34c-f zaznaczono punkty, w których wykonano takie badania. Spektrogramy dla struktury Ni/PdAg-ESL przedstawiono na rys. 4.35, dla struktury Ni/PdAg-DP – na rys. 4.36.

W analizowanym punkcie próbki Ni/PdAg-ESL (spektrum 1 odpowiadające warstwie PdAg) wykryto dużą zawartość tlenu (25,5% wag.). Zawartość palladu w stosunku do srebra wynosi 17% wag. (8,8% wag. palladu w stosunku do 52% wag. srebra). Jest to wartość mniejsza od oczekiwanej, co może wynikać z lokalnego zaburzenia proporcji obu metali. Wykryto również piki odpowiadające niklowi, glinowi oraz węglowi. Za dwa pierwsze odpowiadają najprawdopodobniej drobiny Ni i Al pochodzące z sąsiednich warstw, które mogły zanieczyścić powierzchnię podczas wykonywania przełomu. Węgiel może być pozostałością po wypalaniu nośników organicznych.

Po cyklu narażeń termicznych starano się wykonać analizę w tym samym punkcie. Niestety, nie zawsze było możliwe trafienie idealnie w to samo miejsce. Dlatego procentowa zawartość poszczególnych pierwiastków ulegała pewnym zmianom, w zależności od tego, czy badano środek ziarna, jego granicę czy też obszar pomiędzy ziarnami. W spektrum 2 również wykryto dużą ilość tlenu (14% wag). Wzrosła również zawartość Ag (61% wag.) oraz Pd (15,5% wag.). Stosunek zawartości palladu do srebra wynosi 25,5% wag., czyli jest większy niż przed narażeniami termicznymi. Wykryto również słabe piki odpowiadające m.in. niklowi i glinowi.

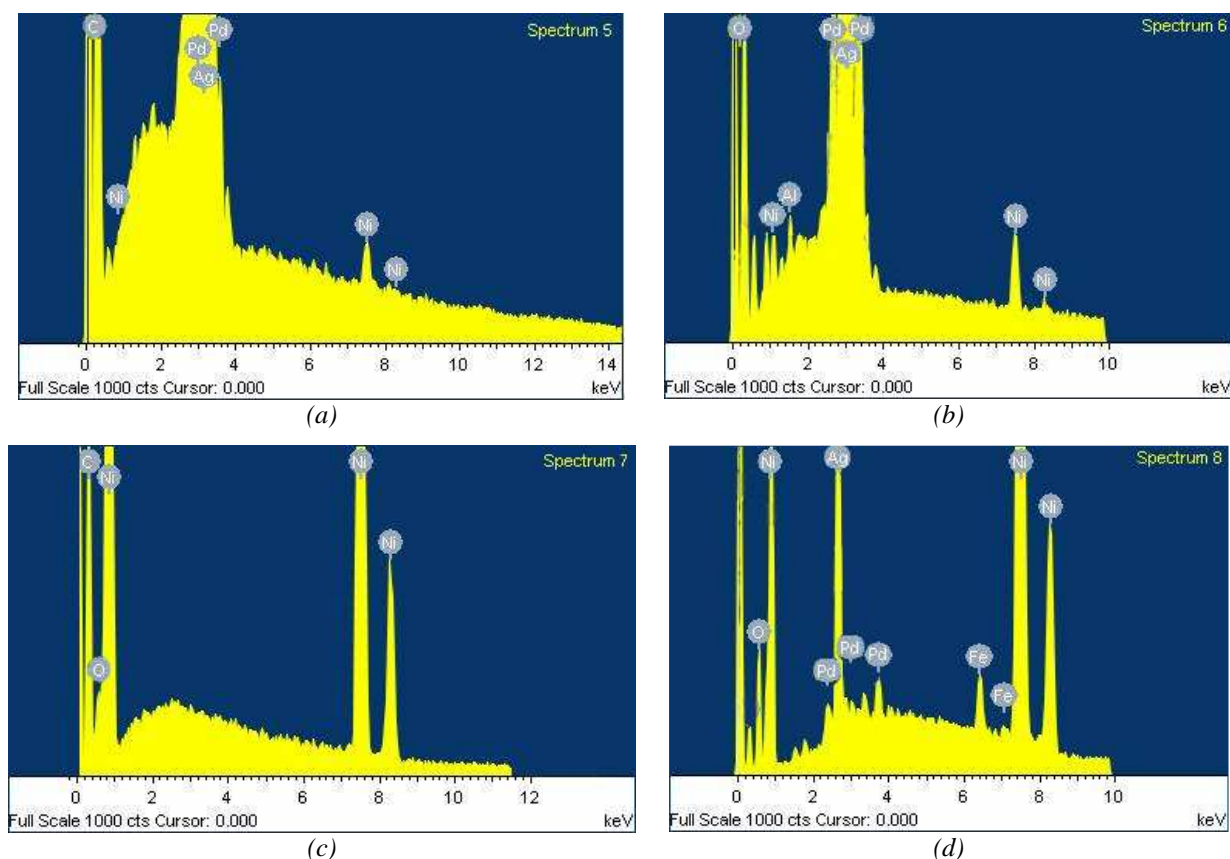
Punkty oznaczone jako spektrum 3 i 4 odpowiadają warstwie niklu w próbce Ni/PdAg-ESL. Przed narażeniami termicznymi wykryto 74,5% wag. Ni, natomiast po – 70% wag. Ponownie pojawiły się silne piki odpowiadające węglowi (około 18% wag.) a także tlenowi (5% wag. przed i 8,5% wag. po narażeniach termicznych). Wzrost zawartości tlenu w spektrum może oznaczać utlenianie się zewnętrznej warstwy niklu. W śladowych ilościach wykryto glin, srebro oraz pallad.



Rys. 4.35. Dyfraktogramy uzyskane w wyniku analizy próbek metodą mikrosondy rentgenowskiej dla punktów oznaczonych na rys. 4.34 jako spektrum 1÷4 (warstwa Ni oraz PdAg-ESL)

Spektra 5 oraz 6 odpowiadają warstwie PdAg wytworzonej z pasty firmy DuPont (próbka Ni/PdAg-DP na podłożu LTCC). Stosunek zawartości palladu do srebra przed narażeniami wynosił 29,8% wag. (70,5% wag. Ag, 21% wag. Pd), po narażeniach – 28,9% wag. (60,7% wag. Ag, 17,5% wag. Pd). Wykryto również nikiel, węgiel oraz tlen.

Spektra 7 oraz 8 odpowiadają ponownie warstwie Ni. Zawartość niklu wynosi 85% wag. (spektrum 7) oraz 81,5% wag. (spektrum 8). Są to wartości o około 15% większe niż dla próbki Ni/PdAg-ESL. W spektrum pojawiają się takie same piki dodatkowe, jak we wcześniejszych analizach. Po narażeniach termicznych zaobserwowano również kilka pików mogących sugerować obecność żelaza. Najprawdopodobniej pojawiły się one w wyniku zanieczyszczenia badanej próbki (zarówno podczas badań jak i podczas narażeń termicznych próbki były mocowane w stalowym uchwycie).



Rys. 4.36. Dyfraktogramy uzyskane w wyniku analizy próbek metodą mikrosondy rentgenowskiej dla punktów oznaczonych na rys. 4.34 jako spektrum 5÷8 (warstwa Ni oraz PdAg-DP)

Górna warstwa materiału w trakcie powierzchniowych badań rentgenowskich próbek bardzo mocno tłumi linie dyfrakcyjne pochodzące od warstw spodnich. W efekcie otrzymano szczegółowe informacje jedynie o warstwie górnej. Tylko w kilku przypadkach (głównie gdy na wierzchu próbki nadrukowana była pasta na bazie niklu) pojawiły się piki pochodzące od warstw spodnich. Jednak o tak małej intensywności, że nie dostarczają żadnych ważnych informacji np. o złączu termoelektrycznym. Dyfraktogramy warstw na bazie pasty zawierającej nikiel są niemal identyczne. Na wszystkich występują trzy główne linie dyfrakcyjne, o identycznym kącie fazowym i podobnej intensywności. Również większość pomniejszych pików powtarza się we wszystkich badanych próbkach. Ciężko natomiast dokonać ich identyfikacji, głównie z powodu ich bardzo małej intensywności (50÷100 razy mniejszej niż intensywność pików głównych). Nie inaczej jest w przypadku past na bazie Ag (5 głównych linii dyfrakcyjnych) oraz PdAg (5 głównych linii dyfrakcyjnych). Ponieważ w przypadku układu Pd-Ag zaszła pełna wzajemna rozpuszczalność i powstał roztwór Pd w Ag, stałe sieciowe tych warstw uległy zmianie (w stosunku do stałej sieciowej czystego srebra). Zmiana ta była różna w przypadku PdAg-ESL i PdAg-DP, co wynika z różnej zawartości palladu w tych pastach. W efekcie na dyfraktogramach Ag-ESL, PdAg-ESL oraz

PdAg-DP występuje taka sama liczba pików o podobnej intensywności a jedynie różniących się nieznacznie kątami fazowymi, przy których się pojawiają. Cykl narażeń termicznych nie wprowadza istotnych zmian na dyfraktogramach. W warstwach pojawiło się kilka nowych linii dyfrakcyjnych, jednak o tak małych intensywnościach, że nie wnoszą nowych informacji. Narażenia termiczne nie miały wpływu na linie wcześniej występujące.

Analiza zdjęć wykonanych elektronowym mikroskopem skaningowym wykazała, że w próbkach występuje wyraźna granica między poszczególnymi warstwami. Warstwy pozostają zwarte i nie pojawiają się w nich pęknięcia. Nie zauważono też wyraźnych zmian powstałych podczas cyklu narażeń termicznych – jedynie nieznacznie zwiększyły się rozmiary ziaren (o około 1 μm). Może to być przyczyną zmian w parametrach elektrycznych i termoelektrycznych badanych past, które opisano w poprzednim podrozdziale.

Wykorzystanie mikrosondy rentgenowskiej pozwoliło na uzyskanie informacji o punktowym składzie wykonanych warstw. Badania te potwierdziły różną zawartość palladu w kompozycjach PdAg-ESL i PdAg-DP. Mniejsza ilość Pd w paście firmy ESL skutkuje jej mniejszą rezystancją powierzchniową, dzięki czemu termopary na bazie tej kompozycji wykazują się lepszymi parametrami. W badanych warstwach wykryto dużo zanieczyszczeń – głównie tlenu oraz węgla. Szczątkowe ilości C mogą pochodzić z resztek nośnika organicznego, który występuje w pastach grubowarstwowych przed procesem wypalania. Z kolei tlen może się pojawiać w wyniku kontaktu warstw z powietrzem (dotyczy to zwłaszcza past na bazie niklu). Nie tłumaczy to jednak tak dużej zawartości tych pierwiastków. Obecność tlenu może wynikać również z obecności w warstwach szkliwa, które może zawierać tlenki różnych pierwiastków (np. Bi_2O_3 czy SiO_2). Inną przyczyną może być błąd wprowadzany przez wykorzystywany analizator. Piki odpowiadające zarówno O jak i C leżą w pobliżu dolnej granicy czułości analizatora, co może wprowadzać duże niedokładności.

4.4. Struktury hybrydowe cienko-/grubowarstwowe

Autor pokazał, że termopary grubowarstwowe mogą generować energię elektryczną w ilości wystarczającej do zasilania mikroukładów i mikrosystemów o małym poborze mocy. Jednak problemem pozostaje zbyt niski poziom wytwarzanej siły termoelektrycznej E_T . Aby rozważany generator był w stanie dostarczyć do zasilanego układu odpowiednie napięcie,

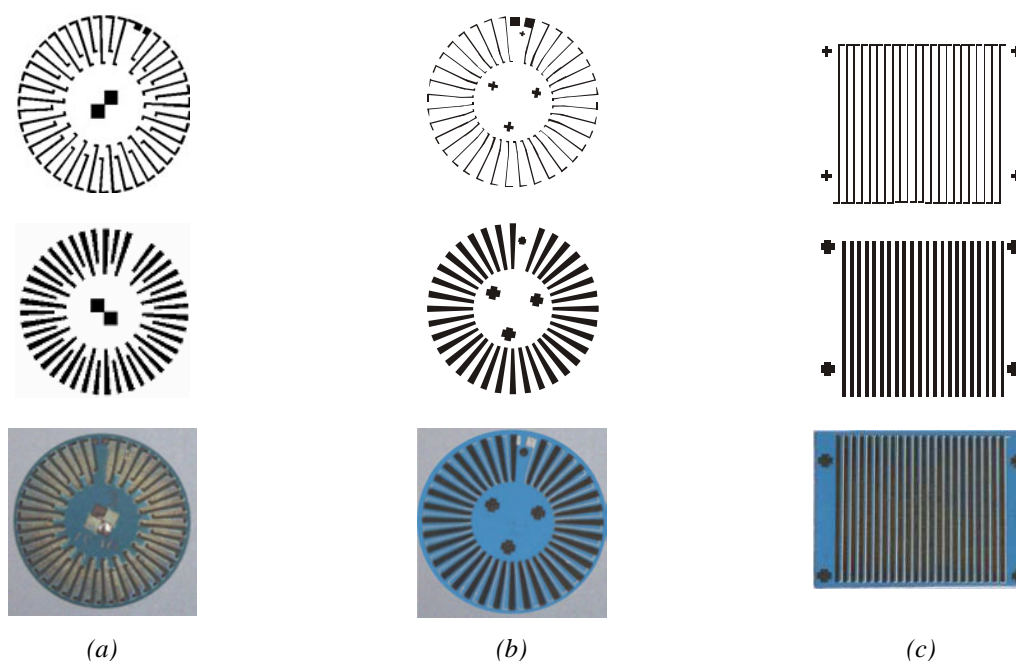
należałoby połączyć szeregowo kilkaset termopar, lub zastąpić stosowane materiały innymi – o wyższym współczynniku Seebecka. W tym podrozdziale opisano drugi sposób.

Materiały półprzewodnikowe charakteryzują się znacznie większym współczynnikiem Seebecka niż metale. Na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki od kilku lat prowadzone są badania właściwości termoelektrycznych materiałów półprzewodnikowych na bazie germanu [28,29,71,215,216]. Przy aktywnym współudziale autora zostały wytworzone termopary hybrydowe, w których jedno ramię (z materiałów półprzewodnikowych) wykonano w technologii cienkowarstwowej, drugie (z kompozytów przewodzących) – w grubowarstwowej. Termopary te następnie przebadano pod kątem ich właściwości elektrycznych i termoelektrycznych. Celem tych prac było zbadanie możliwości konstruowania termostosów wytwarzających dużo większe napięcie wyjściowe niż opisywane wcześniej rozwiązania, przy takiej samej różnicy temperatury między końcami „zimnymi” i „gorącymi”. Znacznego wzrostu E_T należałoby oczekiwać po wykonaniu obu ramion z różnych materiałów półprzewodnikowych. Zdecydowano się na pozostawienie jednej ścieżki z przewodzącej kompozycji grubowarstwowej, gdyż w generatorach termoelektrycznych rezystancja wewnętrzna termopar istotnie wpływa na poziom generowanej przez nie mocy elektrycznej. Rezystywność materiałów przewodzących jest o kilka rzędów mniejsza niż półprzewodników. Zastosowanie techniki hybrydowej powinno było zatem zaowocować otrzymaniem termopar o napięciu wyjściowym znacząco większym niż w przypadku opisywanych wcześniej termopar grubowarstwowych i równocześnie o dużo mniejszej rezystancji wewnętrznej niż miałyby to miejsce w przypadku termopar cienkowarstwowych. Dodatkowo termostos hybrydowy zachowuje część zalet techniki grubowarstwowej – niski koszt materiałów oraz wykonania, nieskomplikowaną technologię, dobrą lutowność i łatwą integrację z innymi podzespołami oraz duża niezawodność. Należy przy tym zauważyć, że autor nie znalazł w literaturze podobnego rozwiązania termostosu, wytworzonego przez inną grupę badawczą.

4.4.1. Wytwarzanie termostosów hybrydowych

Termostosy wytworzono na podłożach typowych dla techniki grubowarstwowej – na ceramice alundowej (96% Al_2O_3) o grubości 260 μm oraz ceramice LTCC (DP 951) o grubości 280 μm . Miały one kształt okręgów o średnicy 27,8 mm oraz prostokątów o wymiarach 25×30 mm². Termostosy okrągłe wykonano w dwóch wersjach. W pierwszej

składały się z 42 termopar o zróżnicowanej długości – 5,5 oraz 7,5 mm (rys. 4.37a). W drugiej wersji zawierały 35 złącz o długości 7 mm (rys. 4.37b). Szerokość ścieżek metalicznych wynosiła 200 μm . W celu zmniejszenia rezystancji ramion półprzewodnikowych wykonano je w kształcie trapezów o podstawach 500 i 1000 μm . Termostoty na podłożu prostokątnym składały się z 22 termopar o długości 22 mm (rys. 4.37c). Szerokość ramion grubowarstwowych wynosiła 200 μm , zaś cienkowarstwowych – 500 μm . Odstępy między nimi były równe 600 μm .



Rys. 4.37. Badane termostoty hybrydowe oraz maski używane do nanoszenia ramion grubowarstwowych (wyżej) oraz cienkowarstwowych (niżej): a) podłoże okrągłe, 42 termopary; b) podłoże okrągłe, 35 termopar; c) podłoże prostokątne, 22 termopary

W pierwszej kolejności drukowano ramiona grubowarstwowe (przez sita 325 mesh) i wypalano je w cyklu 60-minutowym o temperaturze szczytowej 850°C. Materiał półprzewodnikowy można było nanieść dopiero po ostatecznym uformowaniu ramion metalicznych. Wytwarzanie ścieżek grubowarstwowych miało miejsce przy wykorzystaniu procesów standardowych dla tej techniki, opisanych w podrozdziale 4.1. Zastosowano kompozyty na bazie Ag (ESL 9912-A) oraz PdAg (DP 6146). Chociaż między sobą różnią się one współczynnikiem Seebecka i rezystywnością nie ma to większego wpływu na właściwości całego termostosu. Stosowane materiały półprzewodnikowe cechowały się bowiem kilkadziesiąt razy większym współczynnikiem Seebecka a równocześnie rezystywnością o 2÷3 rzędy większą niż pasty Ag i PdAg.

Na ramiona cienkowarstwowe przetestowano pięć kompozycji na bazie germanu z domieszkami Au, Sb, Te, W, V i Hf, oznaczonych jako AG (Ge: Au), TSG (Ge:Sb:Te), WSG (Ge:Sb:W), VAG (Ge: Au:V) oraz HAG (Ge: Au:Hf). W tab. 4.8 zebrano informacje o składzie poszczególnych warstw półprzewodnikowych (określone metodą dyfrakcji rentgenowskiej) i ich grubości oraz o zastosowanej paście grubowarstwowej. Kompozycje półprzewodnikowe nanoszono metodą rozpylania magnetronowego przez maski metalowe.

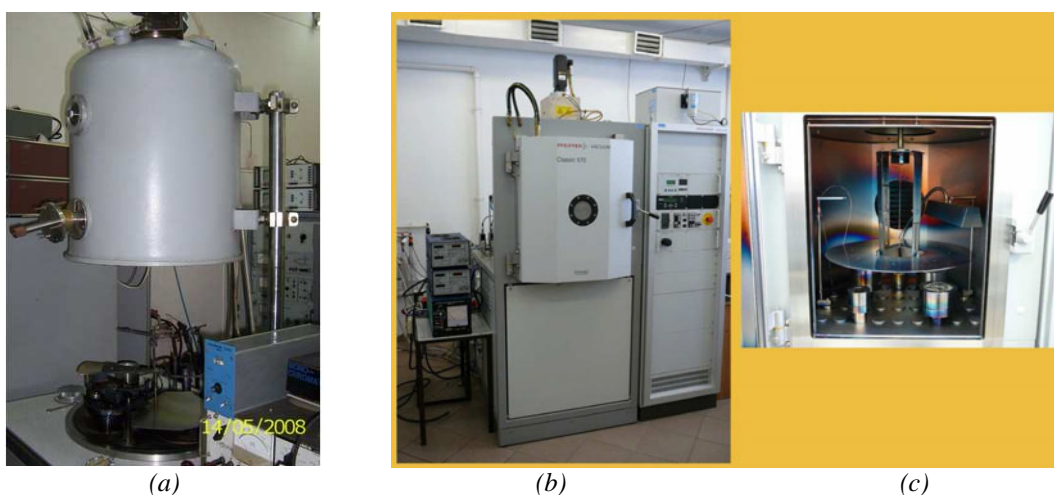
Tab. 4.8. Termopary hybrydowe – skład

Materiał grubowarstwowy	Materiał cienkowarstwowy			
	Oznaczenie	Skład fazowy	Wykorzystany system próżniowy	Grubość [μm]
PdAg DP 6146	AG	Ge: 90 % at. Au: 10 % at.	NA-501P	3÷4
PdAg DP 6146	TSG	Ge: 85.5 % at. Sb: 2.5 % at. Ta: 12 % at.	NA-501P	3÷4
PdAg DP 6146	WSG	Ge: 93 % at. Sb: 2.5 % at. W: 4.5 % at.	NA-501P	3÷4
Ag ESL 9912-A	VAG	Ge: 89.7 % at. Au: 7.8 % at. V: 2.5 % at.	PLS 570 HV	1÷1,5
Ag ESL 9912-A	HAG	Ge: 88.6 % at. Au: 8.2 % at. Hf: 3.2 % at.	PLS 570 HV	1÷1,5

Wykorzystywano dwa stanowiska technologiczne. Ramiona z AG, TSG oraz WSG wykonywano w napyłarce NA-501P (rys. 4.38a), wyposażonej w wyrzutnię magnetronową WMK-100 [217] (WEMiF Wrocław) z zasilaczem impulsowym *Dora Power System* [218-220]. Używano targetu germanowego o czystości 99,99%, na którym umieszczano kawałki materiałów domieszkowych o odpowiednio dobranej wielkości. Gazem roboczym był argon, którego wlot znajdował się w pobliżu podłoża (nagrzewanych do temperatury około 300°C). Ciśnienie Ar regulowano zaworem iglicowym w zakresie 0,06÷0,08 Pa. Amplituda pulsacyjnego napięcia unipolarnego wynosiła 1300÷1400 V, a moc wyładowania jarzeniowego 300÷400 W. Odległość podłoża od powierzchni targetu była równa 90 mm. Proces nanoszenia tych warstw trwał od 40 do 60 min. Ramiona grubowarstwowe termopar wykonano z pasty PdAg. Stosowano jedynie okrągłe podłoża alundowe oraz LTCC.

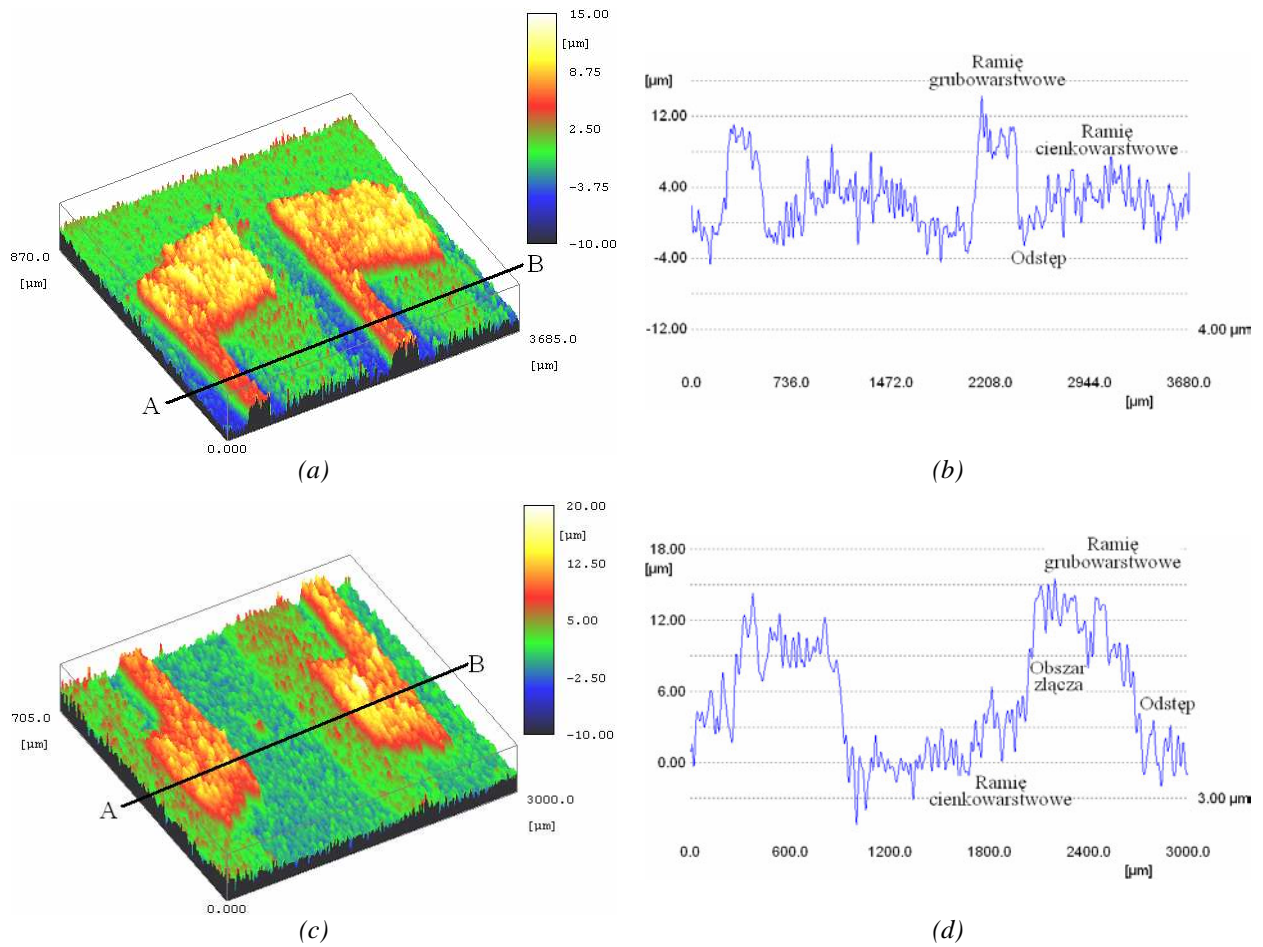
Ramiona z VAG oraz HAG wykonano w nowoczesnym stanowisku do nanoszenia próżniowego typu PLS 570 HV firmy Pfeiffer (rys. 4.38b,c) [221]. W grupie urządzeń tego typu stanowisko to należy do najbardziej zaawansowanych, spełniających współczesne wymagania tzw. próżni bezolejowej. Również tutaj stosowano wyrzutnię magnetronową

WMK-100, zasilacz *Dora Power System* oraz ten sam target Ge. Dzięki systemowi pompowemu opartemu na pompie turbomolekularnej uzyskiwano w tym stanowisku bezolejową próżnię końcową, co pozwalało na wytwarzanie czystszych warstw. Ciśnienie gazu roboczego regulowano sterując szybkością jego przepływu za pomocą układu MKS 179A. Przy przepływach w zakresie $6\div 9\text{ cm}^3/\text{min}$ wynosiło ono $0,04\div 0,065\text{ Pa}$. Procesy trwały od 40 do 60 min, przy amplitudach pulsacyjnego napięcia unipolarnego $1100\div 1200\text{ V}$ i mocy wyładowania $400\div 500\text{ W}$. Odległość podłoża od powierzchni targetu była równa 100 mm. Ramiona grubowarstwowe dla tych termopar wykonano z pasty Ag. Wykorzystywano jedynie podłoża z ceramiki LTCC – okrągłe oraz prostokątne.

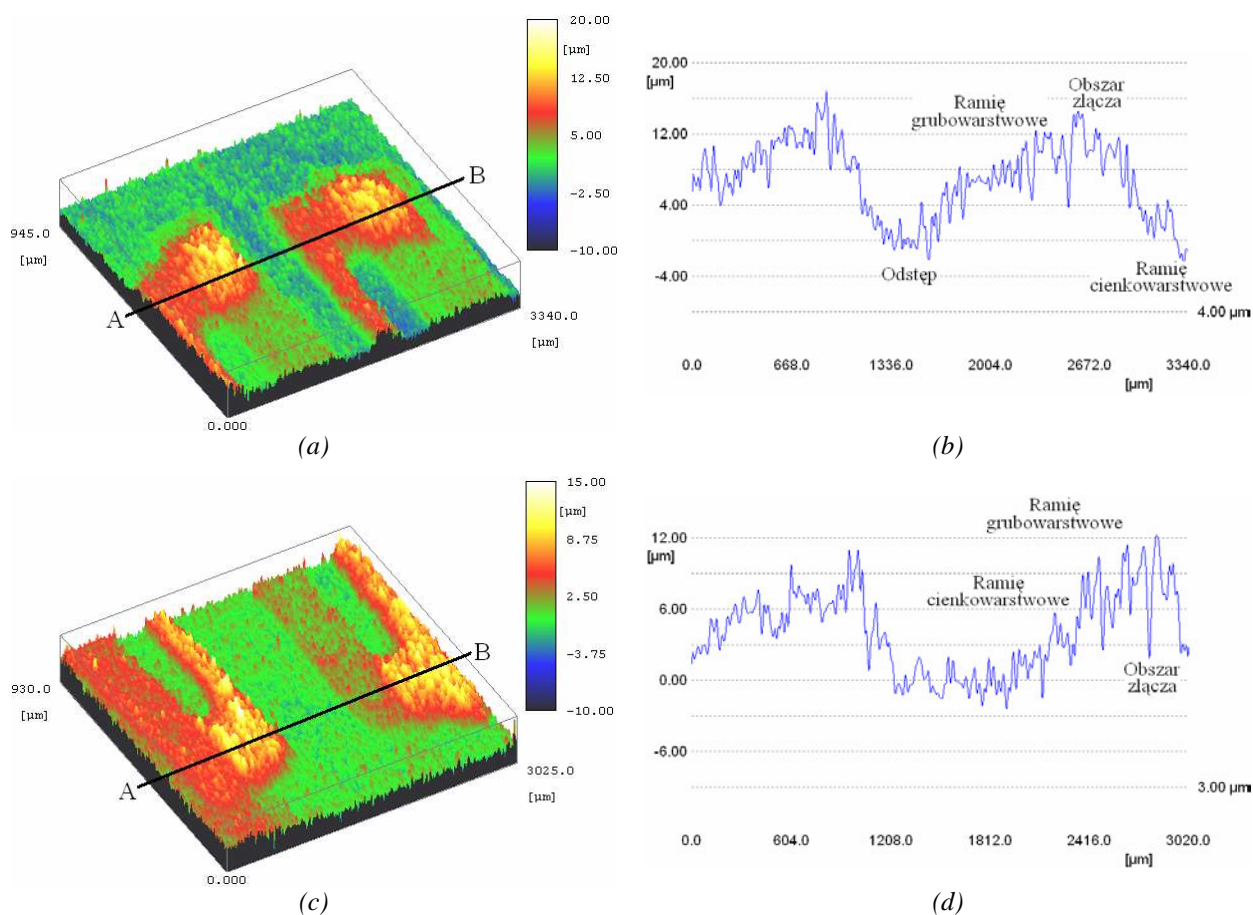


Rys. 4.38. Systemy nanoszenia warstw cienkich wykorzystywane w toku pracy: a) NA-501P; b) PLS 570 HV; c) wnętrze komory próżniowej systemu PLS 570 HV

Na rysunkach 4.39 oraz 4.40 pokazano rozkłady grubości i profile przekrojów poprzecznych w wybranych obszarach struktur PdAg/AG oraz PdAg/TSG (pomiar przeprowadzono na Uniwersytecie Technicznym w Dreźnie przy pomocy profilometru *OME μ Scan AF2000* firmy *Nanofocus*). Obszary *a* dotyczą złącz znajdujących się w pobliżu brzegu podłoża („zimne” końce termopar), obszary *b* – złącz znajdujących się przy środku struktury („gorące” końce). Grubość warstw półprzewodnikowych wynosiła $3\div 4\text{ }\mu\text{m}$. Takie wartości uzyskano dla wszystkich struktur wykonanych w urządzeniu NA-501P. Grubość tych warstw ściśle zależała od czasu rozpylania. Ścieżki grubowarstwowe na bazie PdAg miały grubość $10\div 12\text{ }\mu\text{m}$. Ramiona na bazie pasty ESL 9912-A (Ag) charakteryzowały się nieznacznie większą grubością niż ścieżki PdAg, dochodzącą do $15\text{ }\mu\text{m}$. Natomiast ramiona półprzewodnikowe (VAG oraz HAG) osiągały grubość $1\div 1,5\text{ }\mu\text{m}$ w zależności od czasu trwania procesu.



Rys. 4.39. Rozkłady grubości i profile przekroju termostosu hybrydowego PdAg/AG: a) skan powierzchniowy zimnych końców termopar; b) profil przekroju wykonany wzdłuż linii A-B z rysunku (a); c) skan powierzchniowy gorących końców termopar; d) profil przekroju wykonany wzdłuż linii A-B z rysunku (c)

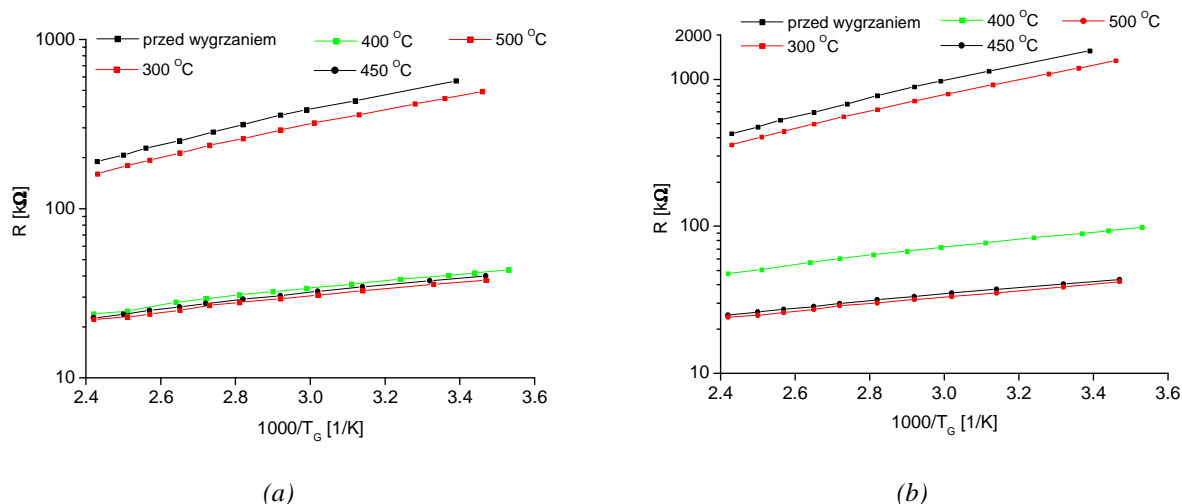


Rys. 4.40. Rozkłady grubości i profile przekroju termostosu hybrydowego PdAg/TSG: a) skan powierzchniowy zimnych końców termopar; b) profil przekroju wykonany wzdłuż linii A-B z rysunku (a); c) skan powierzchniowy gorących końców termopar; d) profil przekroju wykonany wzdłuż linii A-B z rysunku (c)

4.4.2. Pomiary właściwości elektrycznych i termoelektrycznych

Właściwości elektryczne i termoelektryczne kompozycji półprzewodnikowych bezpośrednio po naniesieniu nie są jeszcze optymalne, gdyż ich struktura wewnętrzna jest nieuporządkowana. Objawia się to mniejszym współczynnikiem Seebecka oraz większą rezystywnością elektryczną. Ustabilizowanie i poprawę tych parametrów uzyskuje się w procesie wygrzewania (aktywacji) materiału. W tym celu struktury wygrzewa się w podwyższonej temperaturze, aby wywołać ich rekrytalizację oraz procesy relaksacji i wzrostu ziaren. Na przykładzie termostosów PdAg/AG (rys. 4.41) zaprezentowano wpływ temperatury aktywacji półprzewodników na ich rezystancję. Struktury wygrzewano w piecu tunelowym. Zastosowano profil 60-minutowy o temperaturze szczytowej jak na wykresach. Po przekroczeniu 400°C notuje się znaczne zmniejszenie rezystancji. Dalszy wzrost temperatury ma na nią już niewielki wpływ, jednak systematycznie następuje zmniejszanie

rezystancji wewnętrznej termopar. Powyżej $700\div 750^{\circ}\text{C}$ rozpoczynają się procesy degradacyjne półprzewodnika, wywołujące wzrost rezystancji.

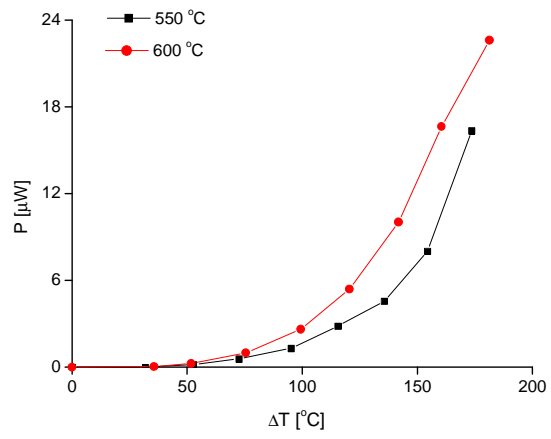
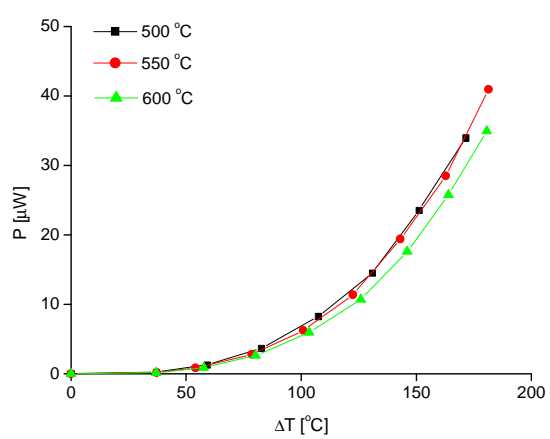
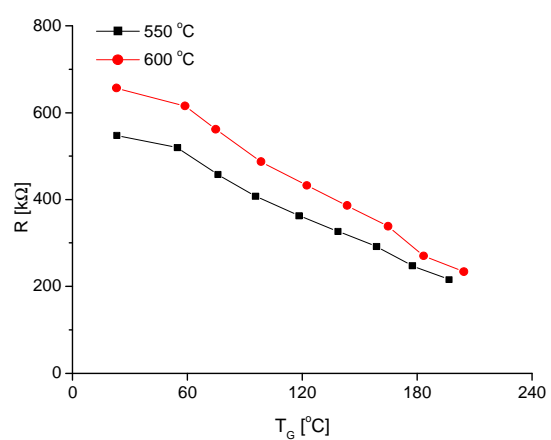
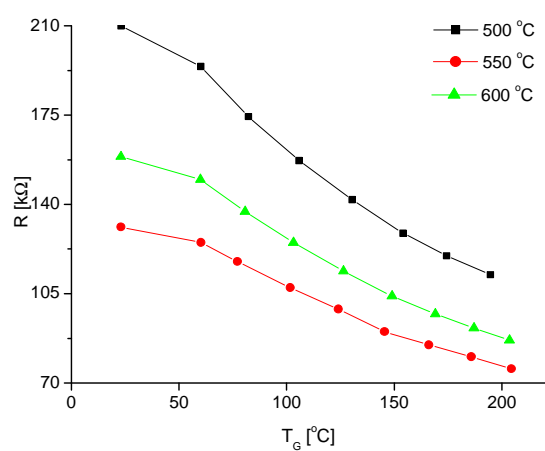
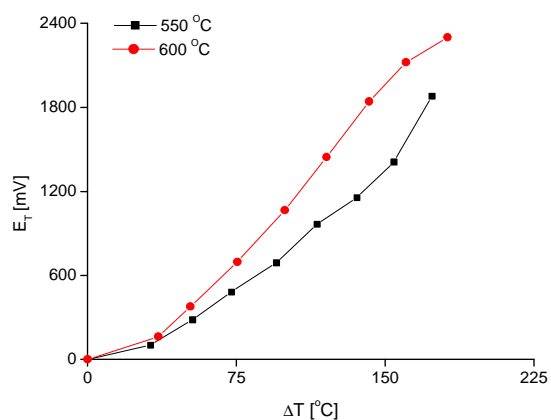
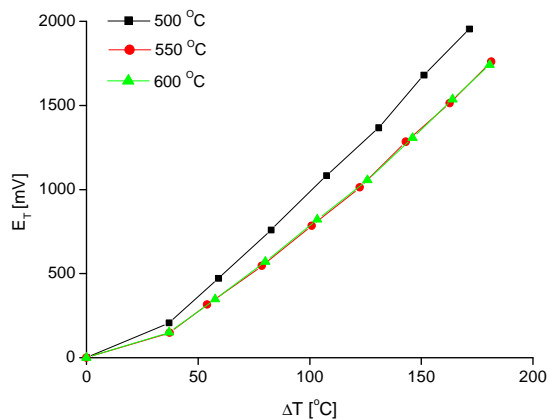


Rys. 4.41. Wpływ temperatury aktywacji półprzewodników na rezystancję wewnętrzną termostosów PdAg/AG na podłożach: a) LTCC; b) alundowym

Na rys. 4.42 porównano parametry struktur PdAg/TSG aktywowanych w temperaturach $500, 550$ lub 600°C . Jeśli idzie o generowaną moc wyjściową to różnice między nimi są niewielkie (np. mniejszy współczynnik Seebecka struktur na podłożach LTCC po wygrzewaniu w 500°C i 600°C jest kompensowany mniejszą rezystancją wewnętrzną). Temperaturę 600°C przyjęto jako warunki optymalne do aktywacji struktur półprzewodnikowych i stosowano w dalszych badaniach termostosów hybrydowych.

Zbadano również wpływ czasu trwania procesu aktywacji w temperaturze 600°C . Wyniki dla dwóch przykładowych materiałów przedstawiono na rys. 4.43. Współczynniki Seebecka, α oraz rezystywności elektryczne, ρ wyznaczono dla każdego czasu aktywacji. Następnie, zgodnie z wzorem (4.8), wyznaczono termoelektryczną wydajność mocową W .

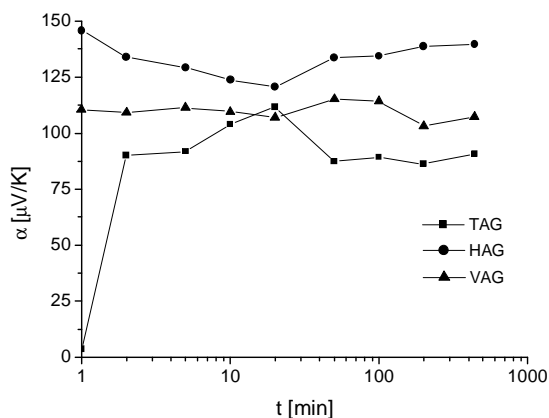
$$W = \frac{\alpha^2}{\rho} \left[\frac{W}{K^2 \cdot m} \right] \quad (4.8)$$



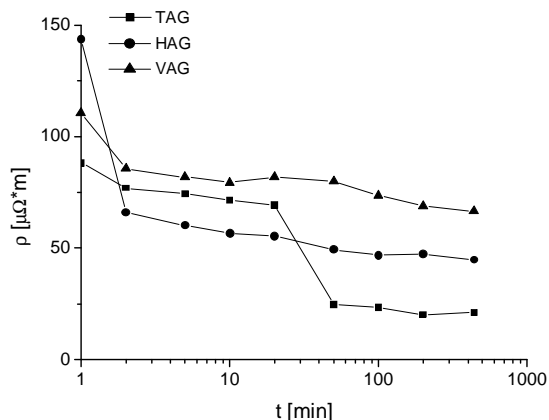
(a)

(b)

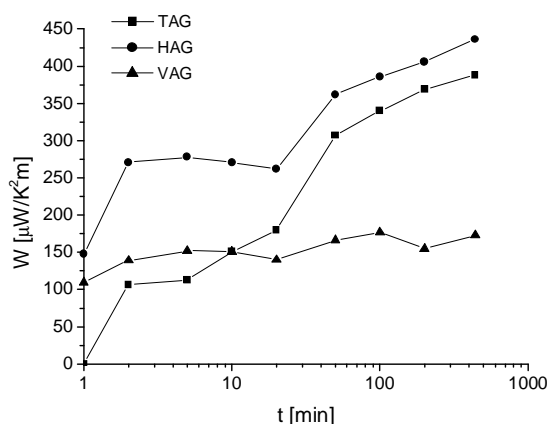
Rys. 4.42. Wpływ temperatury aktywacji termostosów PdAg/TSG (42 termopary) na podłożach: a) LTCC; b) alundowym na ich siłę termoelektryczną, rezystancje wewnętrzzną i generowaną moc



(a)



(b)



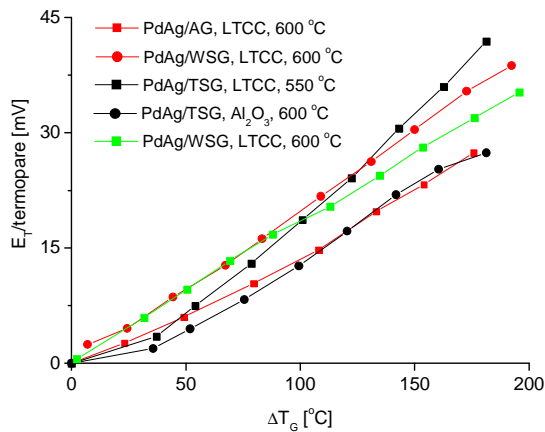
(c)

Rys. 4.43. Wpływ czasu trwania procesu aktywacji (w temperaturze 600°C) na parametry materiałowe: a) współczynnik Seebecka; b) rezystywność; c) wydajność mocową

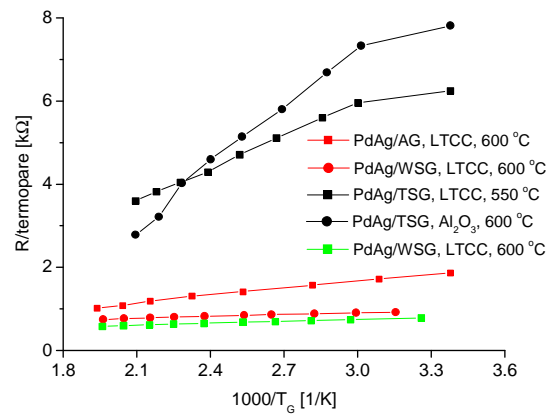
Można zauważyć, że znaczne zmniejszenie rezystywności ma miejsce już po kilku minutach od rozpoczęcia procesu wygrzewania. Dalsze wydłużanie czasu aktywacji prowadzi do jej powolnego lecz systematycznego zmniejszania. W przypadku współczynnika Seebecka wydłużanie czasu aktywacji nie wpływa istotnie na zmianę jego wartości. Na tej podstawie można wnioskować, że już kilkunastominutowy proces aktywacji ma znaczący, pozytywny wpływ na wydajność mocową analizowanej struktury. Zdecydowanie mocniej wpływa on na rezystywność materiałów niż na ich współczynniki Seebecka.

Charakterystyki parametrów elektrycznych i termoelektrycznych termostosów hybrydowych PdAg/AG, PdAg/TSG oraz PdAg/WSG przedstawiono na rys. 4.44 [218,219]. Były to termostosy na podłożach okrągłych z ceramiki LTCC oraz Al_2O_3 . Wyniki podano w przeliczeniu na pojedynczą termoparę. Najlepszymi parametrami charakteryzowały się struktury na bazie WSG. Wykazywały zdecydowanie najmniejszą rezystancję oraz duży współczynnik Seebecka. Ten ostatni był jeszcze o około 10% wyższy w przypadku TSG.

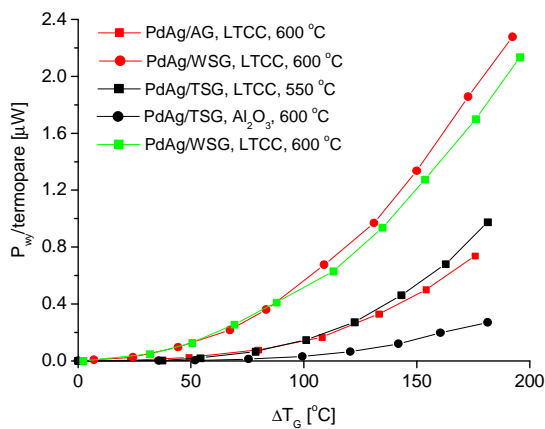
Jednak generowana moc wyjściowa jest największa dla struktur z dodatkiem wolframu. Najmniej efektywna okazała się kompozycja PdAg/AG, wykazująca współczynnik Seebecka niższy o 25% oraz ponad dwukrotnie większą rezystywność. Podobnie jak w przypadku wcześniej opisywanych struktur grubowarstwowych lepsze parametry uzyskano dla termostosów na podłożach LTCC.



(a)



(b)



(c)

Rys. 4.44. Charakterystyki parametrów elektrycznych i termoelektrycznych wybranych termostosów hybrydowych (w przeliczeniu na pojedyncze złącze): a) siła termoelektryczna; b) rezystancja wewnętrzna; c) moc wyjściowa

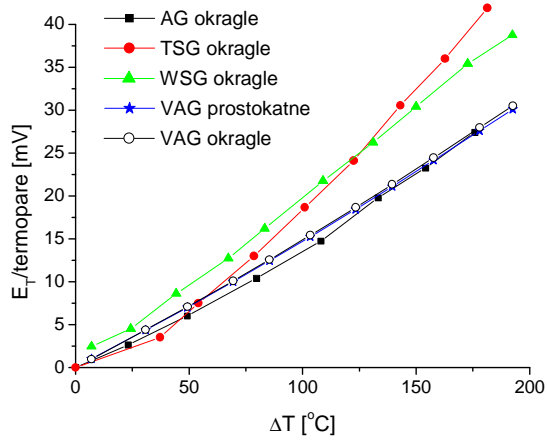
Spośród wszystkich wykonanych i przebadanych struktur wybrano reprezentatywne dla każdej grupy i następnie porównano ich parametry wyjściowe. Wyniki dla całych termostosów przedstawiono w tab. 4.9. Wszystkie struktury wykonano na podłożach LTCC. W przypadku termoelementów Ag/VAG i Ag/HAG podano parametry zarówno dla struktur okrągłych jak i prostokątnych (dla pozostałych jedynie dla struktur okrągłych) w celu zaprezentowania różnic między nimi. Ponieważ badane termostosy różniły się kształtem oraz

liczbą termopar, na rys. 4.45 porównano ich parametry w przeliczeniu na pojedynczą termoparę.

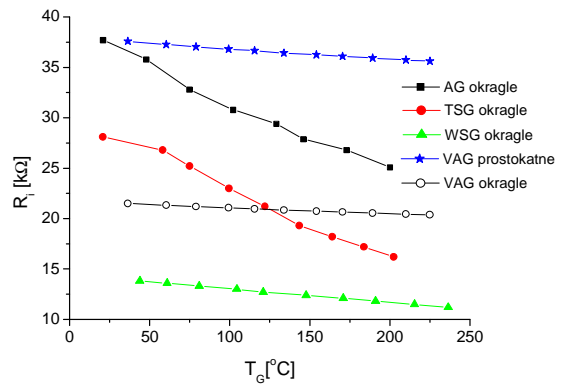
Tab. 4.9. Parametry elektryczne i termoelektryczne wszystkich badanych struktur hybrydowych wyznaczone dla temperatury 180°C (α , ρ , W) lub różnicy temperatury $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ (E_T , P_{wy})

Termostos	PdAg/AG	PdAg/TSG	PdAg/WSG	Ag/VAG	Ag/HAG
Kształt	okrągły	okrągły	okrągły	okrągły / prostokątny	okrągły / prostokątny
Liczba termopar	42	42	42	35 / 22	35 / 22
α [$\mu\text{V/K}$] w-wa cienka	155	220	200	150	140
ρ [$\mu\Omega\cdot\text{m}$] w-wa cienka	195	130	90	70	50
W [$\mu\text{W/K}^2\cdot\text{m}$] w-wa cienka	120	370	440	320	390
E_T [V] termostos $\Delta T=100^\circ\text{C}$	0,65	0,9	0,85	0,5 / 0,35	0,5 / 0,3
E_T [mV] termopara $\Delta T=100^\circ\text{C}$	15	22	20	15	14
P_{wy} [μW] termostos $\Delta T=100^\circ\text{C}$	5,3	5,7	23,5	12,5 / 2,6	10,2 / 1,4
P_{wy} [nW] termopara $\Delta T=100^\circ\text{C}$	130	140	560	370 / 120	290 / 65

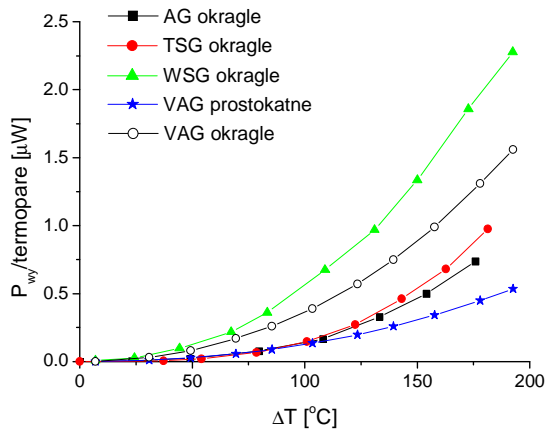
Wszystkie badane termopary hybrydowe charakteryzują się wysokim poziomem siły termoelektrycznej E_T . Współczynnik Seebecka dla termopar zawierających kompozycję TSG oraz WSG przekracza 200 $\mu\text{V/K}$. Jest to wynik o rząd lepszy niż w przypadku badanych przez autora termostosów grubowarstwowych i jest on związany z wartością α dla stosowanych kompozycji na bazie germanu. Najlepsze parametry otrzymano dla struktury Ag/WSG. Napięcie wyjściowe wytwarzane przez pojedynczą termoparę wynosiło 20 mV przy różnicy temperatury 100°C między „zimnym” a „gorącym” końcem. Generowana moc wyjściowa osiągała poziom 0,55 μW . Jak można łatwo obliczyć termostos złożony z 50 termopar wystarczyłoby do wytworzenia napięcia 1 V. Jednak rezystancja wewnętrzna takiego termostosu wynosiłaby około 40 k Ω . Zatem dostarczałby jedynie około 30 μW mocy elektrycznej. Na rys. 4.46 zilustrowano różnice między temperaturowymi zależnościami E_T oraz P_{wy} dla termopar Ag/WSG oraz Ag/Ni.



(a)

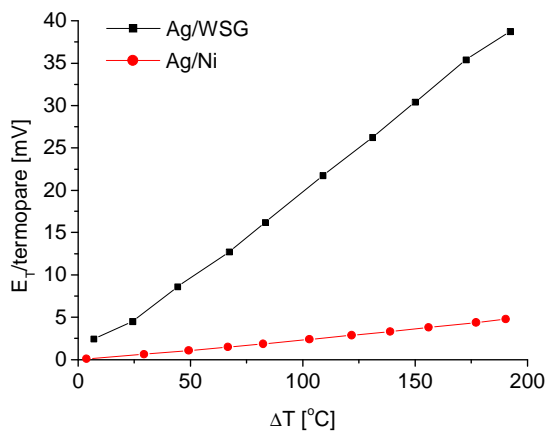


(b)

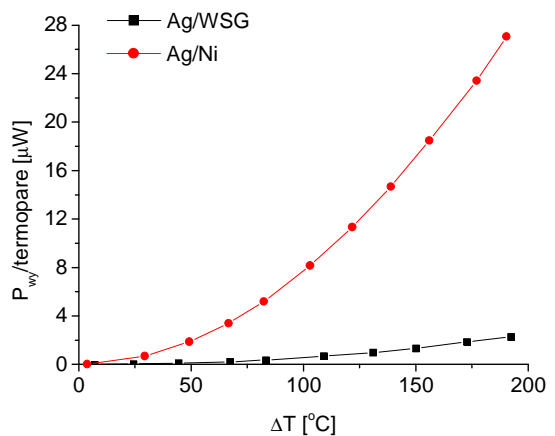


(c)

Rys. 4.45. Parametry wyjściowe termostosów hybrydowych na podłożach LTCC o kształcie okrągłym oraz prostokątnym



(a)



(b)

Rys. 4.46. Porównanie parametrów najlepszej struktury hybrydowej (Ag/WSG) oraz najlepszej grubowarstwowej (Ag/Ni, podłoże LTCC): a) siła termoelektryczna; b) moc wyjściowa

Aby termostos grubowarstwowy Ag/Ni wytworzył napięcie wyjściowe rzędu 1 V, przy różnicy temperatury 100°C, musiałby zawierać 500 termopar. Zatem jego objętość byłaby odpowiednio większa niż termostosu hybrydowego. Natomiast dzięki znacznie mniejszej rezystancji wewnętrznej (około 400 Ω , czyli o 2 rzędy mniej niż w przypadku rozważanego generatora hybrydowego) generowałby 2,5 mW energii elektrycznej. Jest to zatem o dwa rzędy więcej niż dla termostosu Ag/WSG.

Aby moc wytwarzana przez generator termoelektryczny była maksymalna, układ powinien pracować przy dopasowaniu obciążenia [47], czyli rezystancja obciążenia powinna być bliska rezystancji wewnętrznej termostosu (zob. zależność (2.21)). Oznacza to, że termostosy hybrydowe mogą znaleźć zastosowanie przy zasilaniu układów o dużych rezystancjach wewnętrznych (rzędu kilkudziesięciu k Ω), nie pobierających dużej mocy. Natomiast generatory grubowarstwowe na bazie Ag/Ni – w układach o małych rezystancjach (do około 1 k Ω). W praktyce znacznie większe zastosowanie mogą znaleźć generatory grubowarstwowe, ponieważ są znacznie wydajniejsze mocowo.

Niewątpliwą zaletą termostosów hybrydowych jest bardzo duży współczynnik Seebecka. Z tego powodu ich podstawowym zastosowaniem wydają się być moduły czujnikowe, w których rezystancja wewnętrzna struktury jest mało istotna.

4.4.3. Zastosowanie praktyczne termostosów hybrydowych – czujnik mocy lasera

Przy wykorzystaniu termostosów hybrydowych zbudowano czujnik mocy lasera, mający zastosowanie przy kalibracji systemu laserowego Aurel NAVS-30, będącego na wyposażeniu Zakładu Mikrosystemów i Fotoniki Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej.

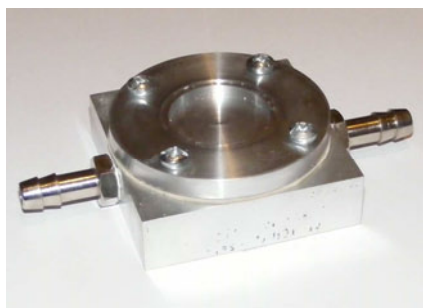
Wykorzystano termostosy na podłożach okrągłych (ϕ 27,8 mm) z ceramiki LTCC. Podłoża alundowe lepiej przewodzą ciepło i są grubsze. Powoduje to zmniejszenie czułości czujnika a także zwiększenie jego stałej czasowej. Nie bez znaczenia pozostaje kolor podłoża – ciemnoniebieska ceramika LTCC znacznie lepiej pochłania padające promieniowanie niż białe Al₂O₃.

Wybrano termostosy na bazie materiałów Ag/VAG, ponieważ charakteryzowały się wystarczająco dobrym współczynnikiem Seebecka (ponad 5 mV/K dla całej, trzydziestopięciopięciodziowej struktury). Ponadto wszystkie „gorące” końce termopar leżą

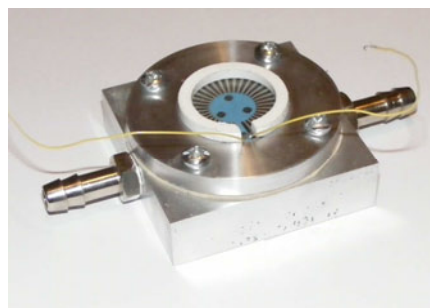
w jednakowej odległości od środka podłoża (w przypadku np. PdAg/TSG część ramion jest krótsza – por. rys. 4.37a oraz b).

Zasada działania czujnika jest bardzo prosta. Powinien on zostać umieszczony w komorze roboczej lasera, aby wiązka promieniowania podgrzewała jego środek. System Aurel NAVS-30 zawiera kamerę dającą powiększony obraz obrabianej struktury, co znacznie ułatwia odpowiednie ustawienie czujnika. Jeśli w tym samym czasie zewnętrzny brzeg podłoża (a co za tym idzie „zimne” końce termopar) będzie stabilizowany temperaturowo, to wzdłuż termopar pojawi się gradient temperatury powodujący wygenerowanie przez układ odpowiedzi napięciowej proporcjonalnej do mocy padającej wiązki laserowej. Umożliwia to przeprowadzenie kalibracji systemu laserowego pod kątem uzyskania maksymalnej mocy roboczej.

„Zimne” końce termopar są w omawianym module chłodzone przy pomocy odpowiednio dopasowanego radiatora (rys. 4.47a). Jego powierzchnia jest na tyle duża, że umożliwia bardzo dobrą stabilizację temperatury. W razie potrzeby efektywność chłodzenia można znacząco zwiększyć dołączając system chłodzenia cieczowego. Termostos jest umieszczony i dociskany do radiatora w celu zapewnienia dobrego kontaktu cieplnego (można dodatkowo użyć pasty termoprzewodzącej) – rys. 4.47b.



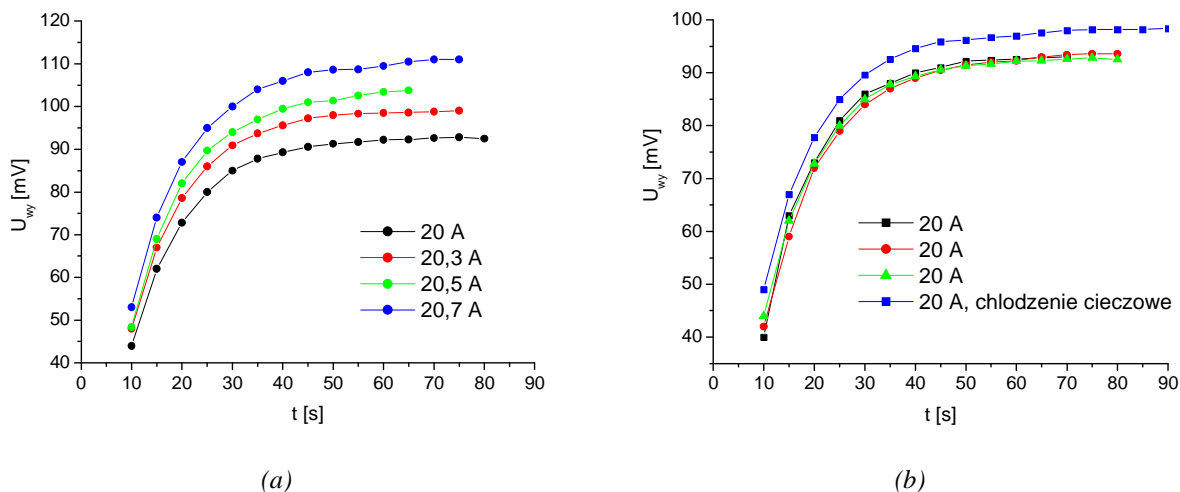
(a)



(b)

Rys. 4.47. a) Radiator hybrydowego czujnika mocy lasera; b) kompletny czujnik – termostos hybrydowy zamocowany na radiatorze

Po umieszczeniu czujnika w komorze roboczej systemu laserowego i odpowiednim ustawieniu względem wiązki laserowej można przystąpić do pomiarów. System Aurel NAVS-30 umożliwia regulację mocy lasera przez regulację natężenia prądu zasilającego I w zakresie $0 \div 22$ A z rozdzielczością 0,1 A. Na rys. 4.48a przedstawiono odpowiedzi czujnika na pobudzenie lasera prądem o różnym natężeniu I .



Rys. 4.48. Odpowiedź czujnika mocy lasera na pobudzenie: a) promieniowaniem o różnej mocy; b) promieniowaniem o takiej samej mocy – przy niewielkich zmianach miejsca padania wiązki

Poziom generowanego napięcia stabilizuje się po około 60 sekundach, przy czym już po 30 sekundach osiąga 90% wartości maksymalnej. Wzrost wartości prądu zasilającego o minimalną wartość 0,1 A powoduje wzrost ΔT wzdłuż termopar o około $0,5^{\circ}\text{C}$. Odpowiada to zmianie odpowiedzi termostosu o około 2,5 mV. Mimo, że jest to niewielki sygnał elektryczny, wykonany czujnik termoelektryczny zapewnia otrzymywanie powtarzalnych wyników i precyzyjne śledzenie zmian mocy lasera. Na rys. 4.48b przedstawiono odpowiedzi otrzymane dla kilkukrotnych pomiarów wiązki laserowej o takiej samej mocy. Dodatkowo kolorem niebieskim wykreślono odpowiedź przy takim samym pobudzeniu lecz w sytuacji, gdy temperatura radiatora była dodatkowo stabilizowana przepływającą przez niego cieczą. Jak widać pozwala to obniżyć temperaturę „zimnych” końców, a w rezultacie zwiększyć rozdzielczość czujnika.

Odpowiedzi na takie same pobudzenia nie różnią się między sobą. Należy tu zaznaczyć, że nieznaczne przemieszczenie czujnika między pomiarami nie wpływa na poziom sygnału wyjściowego. Inaczej mówiąc, czujnik nie jest wrażliwy na drobne niedokładności ustawienia wiązki lasera względem środka termostosu. Jest to ważne, ponieważ trudno oczekiwać, że podczas kolejnych kalibracji czujnik uda się ustawić idealnie tak samo. Wspomniana mała wrażliwość wynika z właściwości elementów termoelektrycznych oraz z kolistej topologii termostosu Ag/VAG. Jeśli wiązka nie będzie padała dokładnie na środek termostosu, wówczas termopary po tej stronie wygenerują większe napięcie wyjściowe. W tym samym czasie odpowiedź napięciowa termopar po przeciwnej stronie środka termostosu – zmniejszy się. Różnica temperatury między „gorącymi” a „zimnymi” końcami podczas omawianych pomiarów nie przekracza 50°C . Charakterystyka termopar jest w takim przypadku prawie

idealnie liniowa. W związku z tym wzrost napięcia generowanego przez część termopar jest precyzyjnie kompensowany przez spadek napięcia na pozostałych. W rezultacie sumaryczna odpowiedź czujnika pozostaje bez zmian.

Czujnik mocy lasera zbudowany w oparciu o własne termostosy hybrydowe bardzo dobrze spisuje się w testach systemu Aurel NAVS-30. Charakteryzuje się dobrą rozdzielczością i dużą powtarzalnością pomiarów. Możliwa jest jego optymalizacja, mająca na celu zmniejszenie stałej czasowej pomiaru. Można to wykonać zmniejszając promień, na jakim rozlokowane są „gorące” końce termopar. Również dodanie warstwy absorbera powinno skrócić czas reakcji modułu i dodatkowo zwiększyć jego rozdzielczość. Jak pokazały testy, chłodzenie cieczowe radiatora nie jest konieczne, ponieważ ma on wystarczająco dużą powierzchnię, by samodzielnie zapewnić wystarczającą stabilizację temperaturową. Jednak chłodzenie takie pozwala zwiększyć rozdzielczość czujnika.

5. Optymalizacja geometryczna termostosów

Optymalizacja termostosów powinna się składać z dwóch etapów. Pierwszy to optymalizacja technologiczno-materiałowa, polegająca na doborze odpowiednich materiałów na ramiona termopar i parametrów procesu technologicznego oraz ich ewentualna modyfikacja pod kątem poprawy parametrów termoelektrycznych. Związane z tym etapem wyniki przedstawiono w rozdziale 4. Drugi etap to optymalizacja geometryczna. W przypadku kompozytów grubowarstwowych nie ingerowano w ich skład, lecz określano właściwości termoelektryczne materiałów komercyjnych i wyselekcjonowano te, które charakteryzowały się względnie dużym współczynnikiem Seebecka i małą rezystywnością elektryczną. Parametry termoelektryczne materiałów półprzewodnikowych opartych na germanie modyfikowano przez wprowadzanie domieszki metalicznej. Wykazano, że parametry te zależą od temperatury i czasu wygrzewania struktur.

5.1. Obliczenia teoretyczne

Moc elektryczna generowana przez pojedynczą termoparę zależy od współczynników Seebecka materiałów składowych ($\alpha_A - \alpha_B$), różnicy temperatury między gorącym i zimnym końcem (ΔT) oraz rezystancji wewnętrznej termopary (R). Należy przy tym pamiętać, że α oraz R są funkcją temperatury (choć dla zakresu temperatury, w jakim rozpatrywane termopary będą pracować, zmiany α i R są niewielkie – rzędu kilku-kilkunastu procent wartości początkowej):

$$P_{wy}(\Delta T) = \frac{E_T^2(\Delta T)}{R(T)} = \frac{[\alpha_A(T) - \alpha_B(T)]^2 \cdot (\Delta T)^2}{R(T)} \quad [W] \quad (5.1)$$

Optymalizacja geometryczna wymaga powiązania wielkości występujących we wzorze (5.1) z parametrami materiałowymi termopar. Różnicę $\alpha_A(T) - \alpha_B(T)$ można zastąpić współczynnikiem Seebecka całej termopary $\alpha(T) = \alpha_A(T) - \alpha_B(T)$. W przypadku termostosu złożonego z n termopar o identycznych temperaturach zimnych i gorących końców zarówno siła termoelektryczna E_T jak i rezystancja wewnętrzna zwiększają się n -krotnie, stąd:

$$P_{wy}(\Delta T) = \frac{[n \cdot E_T(\Delta T)]^2}{n \cdot R(T)} = n \cdot \frac{[\alpha(T)]^2 \cdot (\Delta T)^2}{R(T)} \quad (5.2)$$

Rezystancja termopar zależy od rezystywności materiałów składowych ρ oraz od wymiarów ramion (l – długość, w – szerokość, h – grubość). Wpływ na całkowitą rezystancję ma również rezystancja kontaktowa występująca na złączeniu ramion termopary R_k :

$$R(T) = \rho_A(T) \frac{l_A}{w_A \cdot h_A} + \rho_B(T) \frac{l_B}{w_B \cdot h_B} + R_k(T) \quad [\Omega] \quad (5.3)$$

gdzie indeksy A oraz B oznaczają kolejne ramiona.

Liczba termopar n , które można zmieścić na podłożu o szerokości w_p , zależy od ich szerokości (w_a, w_b) oraz od odstępów między nimi (w_{ods1}, w_{ods2}). Dodatkowo n powinna być liczbą całkowitą, można zatem zapisać:

$$n = \left\{ \frac{w_p}{w_A + w_{ods1} + w_B + w_{ods2}} \right\} \quad (5.4)$$

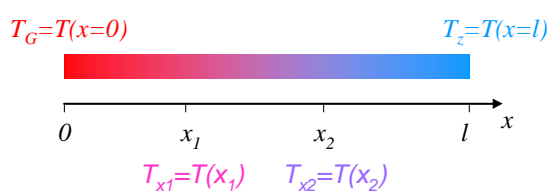
gdzie „{ }” oznacza część całkowitą z wyliczonej wartości.

Po podstawieniu równań (5.3) i (5.4) do (5.2) otrzymujemy [222]:

$$P_{wy}(\Delta T) = \left\{ \frac{w_p}{w_A + w_{ods1} + w_B + w_{ods2}} \right\} \cdot \frac{[\alpha(T)]^2 \cdot (\Delta T)^2}{\rho_A(T) \cdot \frac{l_A}{w_A \cdot h_A} + \rho_B(T) \cdot \frac{l_B}{w_B \cdot h_B} + R_k(T)} \quad (5.5)$$

Kolejną zmienną w równaniu (5.5), także powiązaną z parametrami materiałowymi termopar, jest ΔT . Jednak w tym przypadku nie jest to zagadnienie proste i wymaga dogłębnej analizy oraz dość skomplikowanych obliczeń.

Jeżeli do „gorącego” końca termopary doprowadzimy moc cieplną Q to osiągniemy on temperaturę T_G . Temperatura termopary jest zależna od odległości od „gorącego” końca. Przedstawiono to schematycznie na rys. 5.1, gdzie $x \in \langle 0, l \rangle$ oznacza odległość od „gorącego” końca.



Rys. 5.1. Zależność temperatury materiału od odległości od „gorącego” końca

Temperaturę dla dowolnego punktu elementu można wyznaczyć rozwiązując jednowymiarowe równanie Fouriera dla przewodnictwa cieplnego w warunkach ustalonych [176,193,223-226]:

$$\lambda(T) \cdot w \cdot h \frac{\delta^2 T(x)}{\delta x^2} + \nu [T(x) - T_\infty] + \sigma \cdot \varepsilon \cdot [T(x)^4 - T_\infty^4] = Q \quad (5.6)$$

gdzie: $T(x)$ - temperatura punktu oddalonego o x od „gorącego” końca, T_∞ - temperatura otoczenia, λ - przewodność cieplna materiału, ν - współczynnik konwekcji, σ - stała Stefana-Boltzmanna, ε - emisyjność materiału, $w \cdot h$ - przekrój poprzeczny, Q - moc cieplna ogrzewającą „gorące” złącza (determinującą T_G).

Należy przy tym zaznaczyć, że ν zależy zarówno od temperatury jak i od wymiarów geometrycznych materiału, co powinno zostać uwzględnione w obliczeniach. Pierwszy człon równania (5.6) odnosi się do przepływu ciepła przez ramię termopary od końca „gorącego” do „zimnego”. Człony drugi i trzeci opisują odprowadzanie ciepła do otoczenia odpowiednio na drodze konwekcji oraz radiacji.

W przypadku termopar interesujący jest nie tyle dokładny rozkład temperatury wzdłuż jej ramion, co różnica $\Delta T = T_G - T_Z$. Należy zatem rozważyć przypadek gdy $x = l$. Podstawiając $T_Z = T(l)$ otrzymujemy następującą zależność (w celu zwiększenia przejrzystości przedstawiono równanie tylko dla jednego ramienia termopary):

$$\lambda(T) \cdot w \cdot h \frac{\delta^2 T_Z}{\delta x^2} + \nu (T_Z - T_\infty) + \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_Z^4 - T_\infty^4) = Q \quad (5.7)$$

Ponieważ temperatura pracy rozważanych w rozprawie termopar będzie stosunkowo niewielka, odprowadzanie ciepła na drodze radiacji można uznać za pomijalnie małe [227]. W pozostałych dwóch członach równania (5.7) należy uwzględnić, że opisywany układ składa się z pewnej liczby termopar (większej bądź równej 1), z których każda zbudowana jest z dwóch różnych materiałów. Dodatkowo umieszczone są one na podłożu ceramicznym, stanowiącym trzeci materiał wchodzący w skład układu. Po uwzględnieniu wymienionych czynników i podstawieniu wzoru (5.7) do (5.5) otrzymujemy równanie opisujące zależność mocy wyjściowej termostosu od parametrów materiałowych i geometrycznych materiału oraz podłoża. Podstawiając dane wejściowe (jak na przykład rozmiary i materiał podłoża, moc cieplną dostarczaną do gorących końców, temperaturę otoczenia, współczynnik konwekcji, parametry termoelektryczne materiałów wykorzystanych do konstrukcji termopar) oraz różniczkując równanie można wyznaczyć wymiary ramion termopar oraz ich liczbę, optymalne do generowanej przez układ maksymalnej mocy wyjściowej.

Kwestią dyskusyjną pozostaje jednak sensowność tak precyzyjnych i czasochłonnych obliczeń. Należy pamiętać, że rozważany układ jest generatorem energii elektrycznej, który powinien spełniać wyznaczone mu zadania w jak najszerszym zakresie warunków atmosferycznych. Optymalne wymiary termopar wyznaczone w sposób opisany powyżej będą

się odnosiły tylko do ściśle określonych warunków – określonej temperatury otoczenia i określonego współczynnika konwekcji (a więc wilgotności powietrza czy też szybkości jego przepływu). Nawet minimalna zmiana tych parametrów może powodować, że układ utraci swoje walory uzyskane w procesie optymalizacji.

Dlatego zdecydowano się na pominięcie w procesie optymalizacji części związanej z wyznaczaniem różnicy temperatury uznając, że założenie uniwersalności konstruowanych generatorów uniemożliwia tak precyzyjną optymalizację względem zmiennych warunków zewnętrznych.

Rozpatrzmy zatem przypadek termostosu, którego „gorące” końce ogrzewane są źródłem ciepła o stałej temperaturze T_G i nieskończonej wydajności. Analogicznie „zimne” końce są termicznie stabilizowane przez odbiornik ciepła o temperaturze T_Z i nieskończonej wydajności. Wówczas różnica temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” końcami będzie niezależna od rozmiarów ramion i będzie wynosić $\Delta T = T_G - T_Z$.

Dodatkowym założeniem będzie praca układu przy obniżonym ciśnieniu otaczających gazów (czyli pomijalny wpływ konwekcji) i w zakresie temperatury bliskim temperatury pokojowej (czyli pomijalny wpływ radiacji).

Aby znaleźć optymalne wymiary ramion termostosów, z równania (5.5) należy wyznaczyć pochodną mocy wyjściowej po tych wymiarach i przyrównać ją do zera:

$$\frac{dP_{wy}}{d(l_A, l_B, h_A, h_B, w_A, w_B, w_{ods1}, w_{ods2})} = 0 \quad (5.8)$$

W ten sposób zostaną znalezione ekstrema funkcji $P_{wy} = f(l_A, l_B, h_A, h_B, w_A, w_B, w_{ods1}, w_{ods2})$.

Z zależności (5.5) jasno wynika, że moc wyjściowa będzie rosła w miarę zmniejszania l_A , l_B , w_{ods1} i w_{ods2} , osiągając maksimum, gdy będą one dążyć do zera (ponieważ wszystkie te wartości znajdują się w mianowniku równania). Analogicznie P_{wy} będzie rosła wraz ze zwiększaniem h_A i h_B , które znajdują się w liczniku. Dlatego korzystne jest maksymalne pogrubianie termopar. Zmniejszanie l oraz zwiększanie h obniża rezystancję wewnętrzną termostosu, natomiast zmniejszanie w_{ods} umożliwia zwiększenie liczby termopar n na podłożu.

Zatem w zależności (5.8) zmiennymi pozostają jedynie w_A oraz w_B . Można zatem zapisać:

$$\frac{dP_{wy}}{d(w_A, w_B)} = 0 \quad (5.9)$$

gdzie $w_A + w_B \in (0, w_p)$.

Wpływ szerokości ramion na P_{wy} nie jest już sprawą oczywistą, ponieważ ich zwiększanie powoduje spadek rezystancji wewnętrznej R , ale jednocześnie zmniejsza liczbę n termopar na podłożu (a więc zmniejsza E_T ze wzoru $P_{wy} = E_T^2/R$).

Po wykonaniu obliczeń okazuje się, że pochodna $dP_{wy}/d(w_A, w_B)$ nie posiada miejsc zerowych i w całym zakresie jest większa od zera. Oznacza to, że funkcja $P_{wy}(w_A, w_B)$ jest monotoniczną, rosnącą dla $w_A + w_B \in (0, w_p)$. Zatem moc elektryczna generowana przez termostos jest tym większa, im szersze są ramiona termopar. Jeżeli zatem dysponujemy podłożem o szerokości np. 20 mm to największą moc otrzymamy wykonując tylko jedną termoparę o sumarycznej szerokości ramion nieznacznie mniejszej od 20 mm (pomniejszonej jedynie o odstęp między nimi). Oznacza to, że wzrost siły termoelektrycznej, wynikający ze zwiększenia liczby termopar, nie kompensuje wzrostu rezystancji, mimo, że E_T we wzorze na moc występuje w kwadracie. Taką tendencję można było zauważyć na podstawie wyników z rozdziału 4, gdzie większe moce wyjściowe generowały termostoty metaliczne grubowarstwowe, mimo znacznie mniejszego współczynnika Seebecka w porównaniu z termostotami hybrydowymi.

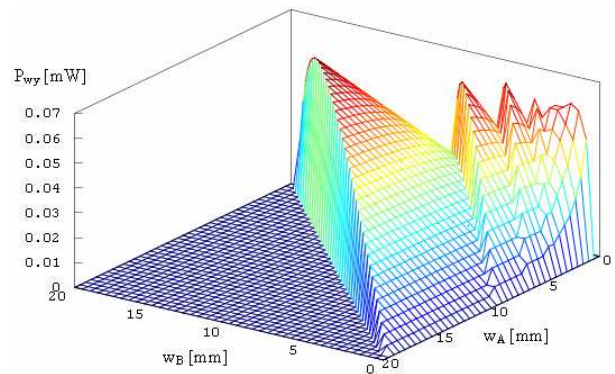
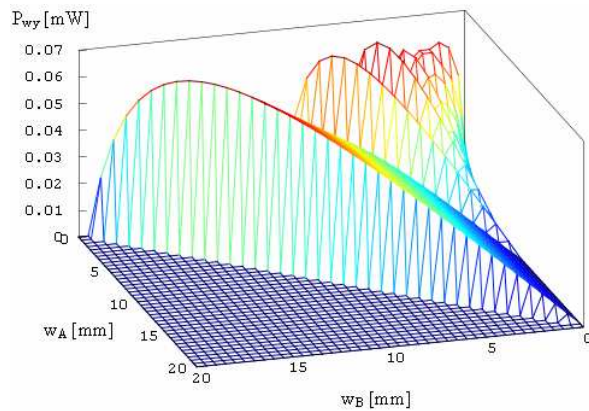
Zwiększając liczbę termopar na podłożu zwiększa się liczbę odstępów, jakie występują między kolejnymi ramionami. Właśnie te obszary termoelektrycznie nieaktywne powodują wzrost rezystancji wewnętrznej (zwiększanie liczby odstępów wymusza zmniejszenie szerokości ramion).

Jest sprawą oczywistą, że w praktyce nie można spełnić wszystkich warunków zapewniających zwiększanie P_{wy} – termopary muszą mieć niezerową długość l (aby umożliwić utrzymanie wzdłuż nich użytecznej różnicy temperatury powinna ona wynosić co najmniej kilka÷kilkanaście milimetrów – będzie o tym jeszcze mowa w podrozdziale 5.3). Ponieważ rozważane termopary są wykonane w technologii grubowarstwowej należy pamiętać, że typowa grubość warstw w tym przypadku to 10÷20 μm (zatem h nie może być większe). Również z powodów technologicznych niemożliwe do realizacji jest, aby $w_{ods} \rightarrow 0$ (klasyczny proces sitodruku umożliwia stosowanie odstępów nie mniejszych niż 30÷40 μm i takie wartości należy przyjąć za najlepsze dla maksymalizacji mocy wyjściowej termostotu).

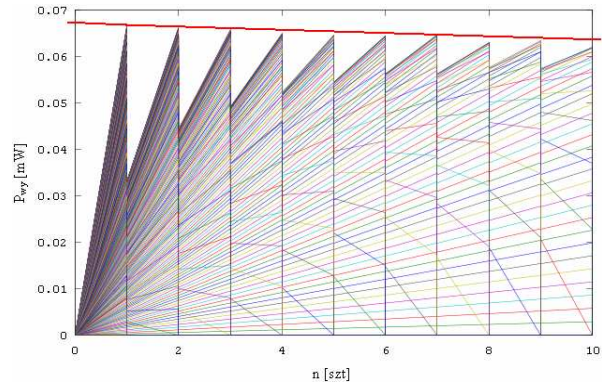
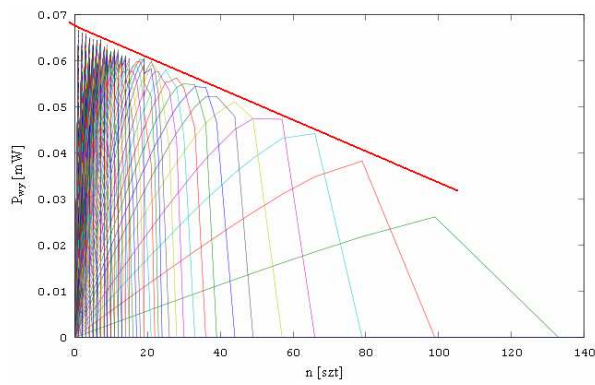
Kiedy rezystywności materiałów zastosowanych na ramiona termopar różnią się od siebie najniższej rezystancji nie uzyska się w sytuacji gdy $w_A = w_B$. Korzystając z prostego skryptu (Dodatek A) przy pomocy programu *Octave* wykreślono charakterystyki $P_{wy} = f(w_A, w_B)$ przedstawione na rys. 5.2. Do obliczeń wykorzystano wartości podane w tab. 5.1.

Tab. 5.1. Parametry wykorzystane do wykreślenia funkcji $P_{wy} = f(w_A, w_B)$ z rys. 5.2

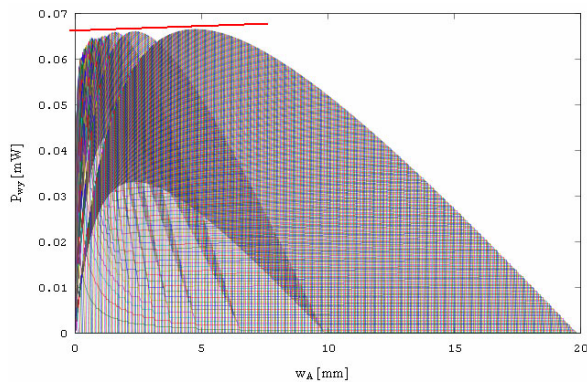
materiał A	Ag	ΔT [°C]	100
materiał B	Ni	$h_A=h_B$ [μm]	15
ρ_A [Ω·μm]	0,5	$l_A=l_B$ [mm]	25
ρ_B [Ω·μm]	0,05	szerokość podłoża [mm]	20
R_k [Ω]	0	szerokość odstępów [μm]	50
α termopary [μV/K]	22		



(a)



(b)*



(c)*

Rys. 5.2. Zależność $P_{wy} = f(w_A, w_B)$ wyznaczona dla danych z tab. 5.1 przedstawiona w formie: a) wykresu 3-D widzianego z dwóch różnych kątów; b) wykresu 2-D przedstawiającego wpływ ilości termopar n na P_{wy} – z prawej strony powiększenie zakresu $1 \div 10$ termopar; c) wykresu 2-D przedstawiającego optymalne szerokości ramienia srebrowego

*) Kolorem czerwonym oznaczono linie trendu.

Wszystkie wykresy przedstawiają te same wyniki zaprezentowane w różnej formie. Na rys. 5.2a przedstawiono wpływ szerokości ramion w_A oraz w_B na moc wyjściową w formie wykresu 3-D. To samo, ale jako wykres 2-D, pokazano na rys. 5.2c. Różnokolorowe linie oznaczają różne szerokości ramienia w_B (niklowego). Natomiast z osi x można odczytać szerokość ramienia w_A (srebrowego). Funkcja przedstawiona na obydwu tych wykresach posiada kilka punktów szczytowych. Jednak największą wartość $P_{wy} = 66,5 \mu\text{W}$ osiąga, gdy $w_A = 4,8 \text{ mm}$, a $w_B = 15,1 \text{ mm}$. W tab. 5.2 zamieszczono parametry kolejnych punktów szczytowych, poczynając od lewej strony wykresu z rys. 5.2a (lub od prawej strony wykresu z rys. 5.2c). Różnica między mocami wyjściowymi termostosów zawierającymi różną liczbę termopar jest niewielka. Jednak wyraźnie widać stałą tendencję spadkową (oznaczoną liniami trendu na rys. 5.2). Im więcej termopar tym mniejsze P_{wy} . Na rys. 5.2b wykreślono zależność mocy wyjściowej od ilości n termopar w termostosie. Ponieważ zgodnie z wzorem (5.4) n zależy m.in. od w_A i w_B , to również jest to sposób przedstawienia funkcji $P_{wy} = f(w_A, w_B)$.

Tab. 5.2. Parametry kolejnych punktów szczytowych z rys. 5.2

Nr	w_A [mm]	w_B [mm]	n [szt]	P_{wy} [μW]
1	4,80	15,10	1	66,5
2	2,30	7,60	2	66,3
3	1,55	5,00	3	65,8
4	1,15	3,70	4	65,0
5	0,95	2,90	5	64,5

Zatem aby moc wyjściowa była jak największa szerokość ramienia termopary o większej rezystywności elektrycznej powinna być większa niż drugiego, przy czym na podłożu powinna się mieścić tylko jedna termopara, by minimalizować w_{ods} . Podobne wnioski płyną z analiz przeprowadzonych dla innych danych początkowych niż te z tab. 5.1.

Z zaprezentowanej analizy wynika, że największą moc wyjściową termostosu osiąga się maksymalnie zwiększając szerokość ramion termopar. Oczywiście sytuacja taka wystąpi, jeżeli różnica temperatury między zimnymi a gorącymi końcami termostosu nie będzie zależeć od wymiarów ramion termopar (czyli gdy zrealizowane będą założenia o nieskończonej wydajności grzejnika i odbiornika ciepła oraz o braku konwekcji i radiacji). W warunkach rzeczywistych nie jest to założenie prawdziwe. Jednak należy tu uwzględnić specyfikę wykorzystywanych materiałów. Termostosy grubowarstwowe to kompozycje na bazie metali, charakteryzujące się wysokimi współczynnikami przewodności cieplnej (na przykład srebro ma nie tylko bardzo dobre przewodnictwo elektryczne ale też cieplne). Zatem przekrój ramion musiałby być bardzo mocno zminimalizowany, a długość znacznie

zwiększona, aby zapewnić użyteczny gradient temperatury wzdłuż struktury w sytuacji, gdy o ΔT decydowałoby głównie przewodnictwo cieplne. Należy również pamiętać, że stosowane w technice grubowarstwowej podłoża charakteryzują się większym λ niż podłoża stosowane np. w technologii cienkowarstwowej czy półprzewodnikowej. Podłoże musi również mieć znaczną grubość, aby zapewnić strukturze odpowiednią wytrzymałość mechaniczną. To wszystko powoduje, że wytworzenie dużego gradientu temperatury wzdłuż termostosu grubowarstwowego jest trudne do osiągnięcia, gdy czynnikiem decydującym o ΔT jest λ . Dlatego termoelektryczne generatory grubowarstwowe powinny być stosowane w miejscach umożliwiających silne konwekcyjne odprowadzanie ciepła z obszaru zimnych złącz, najlepiej w warunkach jak największej konwekcji wymuszonej – np. wiatr. Rozpatrywane w niniejszej rozprawie termopary przewidziane są do pracy w niskich temperaturach (do około 150°C). Zatem człon równania (5.7) związany z odprowadzaniem ciepła na drodze promieniowania jest pomijalnie mały. Jeżeli w warunkach rzeczywistych zostanie zapewnione ogrzewanie gorących końców do stałej temperatury T_G , to rozważania optymalizacyjne przeprowadzone w tym rozdziale będą poprawne, gdy w równaniu (5.7):

$$\lambda(T) \cdot w \cdot h \frac{\delta^2 T_z}{\delta^2} \ll v(T_z - T_\infty) \quad (5.10)$$

czyli gdy różnica temperatury ΔT między zimnymi a gorącymi złączami będzie słabo zależała od przewodnictwa cieplnego a mocno od konwekcji. Ponieważ w kontekście dużej wartości λ stosowanych materiałów występowanie silnej konwekcji staje się konieczne, to komplikowanie przedstawionych w tym rozdziale rozważań przez dokładną analizę zależności ΔT od rozmiarów ramion wydaje się nieuzasadnione.

Jak wynika z zaprezentowanych obliczeń, optymalizacja termopar grubowarstwowch pod kątem poziomu generowanej mocy nie umożliwi zbudowania generatora o dobrych parametrach wyjściowych. Będzie się on charakteryzował bardzo dobrym poziomem P_{wy} , ale będzie zawierał tylko jedną termoparę. Zatem układ taki pomimo wysokiego poziomu mocy wyjściowej pozostanie układem niepraktycznym, wytwarzającym napięcie rzędu pojedynczych milivoltów przy $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. Optymalizację układów praktycznych należy w związku z tym przeprowadzać stosując inne kryterium. Ponieważ zwiększenie współczynnika Seebecka przewodzących kompozytów grubowarstwowch jest bardzo trudne, optymalizację geometryczną należy przeprowadzić maksymalizując liczbę termopar w układzie. Algorytm postępowania jest w takiej sytuacji stosunkowo prosty – szerokość ramion powinna być jak najbardziej miniaturyzowana, aby maksymalnie zwiększyć gęstość upakowania termopar. W rezultacie osiągnie się znaczący wzrost E_T kosztem nieznacznego

zmniejszenia P_{wy} . Przy takim podejściu można oczywiście uwzględnić wnioski z wcześniejszych obliczeń związanych z mocą wyjściową – odstęp między ramionami powinny być jak najmniejsze. Należy również dobrać odpowiedni stosunek szerokości ramion z obu materiałów (na przykład korzystając z omawianego wcześniej skryptu i programu *Octave* lub *MatLab*). Prace związane ze zwiększeniem gęstości upakowania termopar zaprezentowano w rozdziale 6.

W rozdziale 5.3 przedstawiono symulacje numeryczne przeprowadzone w programie *ANSYS*, związane z wpływem przewodności oraz konwekcji na ΔT . Mają one na celu dodatkową weryfikację postawionej tu tezy.

5.2. Optymalizacja geometryczna termostosów

Jak pokazuje analiza przedstawiona w podrozdziale 5.1 zwiększanie generowanego napięcia wyjściowego wymaga zwiększania liczby termopar w termostosie. Przy określonej powierzchni (lub objętości) termostosu gęstość upakowania termopar powinna być znacznie większa niż struktur grubowarstwowych zaprezentowanych w rozdziale 4. Wszystkie dotychczas omawiane termostosy były układami planarnymi, czyli ich długość i szerokość były dużo większe od grubości. Struktury takie można w uproszczeniu traktować jako dwuwymiarowe. Aby zwiększyć upakowanie zaproponowano dwa alternatywne rozwiązania konstrukcyjno-topologiczne – termostosy typu *kanapka* oraz typu *via*. W obu rozwiązaniach realizowane są struktury trójwymiarowe (przestrzenne). Oznacza to, że wszystkie trzy wymiary (długość, grubość i szerokość) są ze sobą porównywalne. W literaturze są znane rozwiązania podobne do struktur typu *kanapka* [86] oraz typu *via* [61,170]. Jednak jak dotąd wykonywane były jedynie technikami cienkowarstwowymi lub półprzewodnikowymi. Poniżej przedstawiono rezultaty prac prowadzących do opracowania sposobu wytwarzania trójwymiarowych termostosów grubowarstwowych na bazie techniki LTCC, co jest niezbędne do zwiększenia stopnia upakowania termopar. Są to pierwsze prace prowadzone w tym kierunku i otwierające w przyszłości nowe możliwości wykonania funkcjonalnych grubowarstwowych mikrogeneratorów termoelektrycznych.

Poniżej opisano koncepcję termostosów typu *kanapka* oraz typu *via*. Natomiast proces wykonywania termostosów przestrzennych i ich parametry dokładniej omówiono w rozdziale 6.

Termostos typu *kanapka*

Rys. 5.3 przedstawia koncepcję grubowarstwowego termostosu *kanapkowego* [228,229].



Rys. 5.3. Koncepcja termostosu w topologii *kanapkowej*.

Podobnie jak w przypadku struktur planarnych, na podłożu z folii LTCC drukowane są ramiona termopar – najlepiej z past na bazie Ag oraz Ni. Następnie w każdym podłożu (przemiennie – na początku pierwszej termopary lub na końcu ostatniej) wykonuje się otwory przelotowe. Pojedyncze podłoża są składane w wielowarstwę, natomiast otwory wypełnia się pastą przewodzącą (o niskiej rezystywności). W ten sposób powstaje matryca połączonych termostosów zawierająca $n \cdot m$ termopar, gdzie n – liczba pojedynczych podłoży z termoparami, m – liczba termopar na każdym z nich.

W procesie wytwarzania termostosów planarnych podłoża z ceramiki LTCC składały się co najmniej z dwóch zalaminowanych folii ceramicznych. Technologia, którą opracowano do realizacji struktur wielowarstwowych, umożliwia drukowanie ramion termopar na niewypalanej ceramice i wspólne wypalanie całej, uprzednio zalaminowanej struktury. W ten sposób można wytwarzać termostosy na pojedynczych foliach LTCC. Wielowarstwa otrzymana po ich złożeniu charakteryzuje się dobrą wytrzymałością mechaniczną.

Efektom druku termopar na pojedynczych foliach ceramicznych jest też znaczące zmniejszenie przewodzenia ciepła przez termostos *kanapkowy*. Jego grubość (determinowana w głównej mierze przez grubości podłoży składowych) zmniejsza się niemal dwukrotnie. W rezultacie zmniejsza się przepływ ciepła od końców „gorących” do „zimnych”.

Termostos typu *kanapka* – warstwy fotodefiniowalne

Przyjmuje się, że minimalna szerokość ścieżek wykonywanych za pomocą standardowego procesu sitodruku wynosi 150 μm . Z tego powodu miniaturyzacja układów grubowarstwowych napotyka na pewne trudności. Ich rozwiązaniem może być stosowanie

techniki warstw fotodefiniowalnych, która jest z powodzeniem wykorzystywana przez różne grupy badawcze [197-201]. Niektórzy producenci past komercyjnych oferują kompozycje fotodefiniowalne na bazie materiałów przewodzących (np. na bazie Ag-FODEL, firmy *DuPont*). Po naniesieniu zgrubnego wzoru w standardowym procesie drukowania pasta jest naświetlana przez odpowiednią maskę. Część naświetlona zostaje wówczas utwardzona i trwale przylega do podłoża. Pozostałą część można ze struktury usunąć. Dzięki temu otrzymuje się precyzyjne odwzorowanie ścieżek, co umożliwia wytwarzanie znacznie mniejszych struktur (o minimalnej szerokości 30 μm). Technikę warstw fotodefiniowalnych można wykorzystać do wytwarzania termostosów *kanapkowych*. Powinno to w znaczący sposób wpłynąć na wzrost generowanego napięcia wyjściowego.

Termostos typu *via*

Koncepcję termostosu typu *via* przedstawiono na rys. 5.4 [228,230]. W grubym podłożu (kilka milimetrów) należy wykonać serię otworów przelotowych. Spośród podłoży stosowanych w technologii grubowarstwowej najlepsza wydaje się być niewypalona folia ceramiczna LTCC. Można w niej wykonać otwory stosunkowo łatwo i szybko. Nie stwarza też większych problemów wykonanie podłoża o niemal dowolnej grubości – należy złożyć odpowiednią liczbę folii. Nie bez znaczenia pozostaje wspomniana już kilkakrotnie przewodność cieplna – mała w porównaniu z innymi standardowymi podłożami grubowarstwowymi.



Rys. 5.4. Koncepcja termostosu w topologii *via*

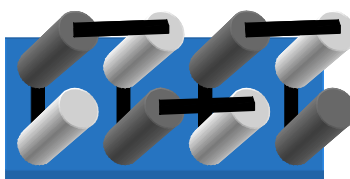
Otwory przelotowe należy wypełnić dwiema różnymi pastami (zalecane to Ag oraz Ni). Jak pokazano na rys. 5.4 sąsiadujące otwory powinny być wypełniane odmiennymi kompozytami. Można tu wykorzystać na przykład metodę ciśnieniowego wstrzykiwania past. Wykonane w taki sposób ramiona termopar należy połączyć ze sobą – na przykład przez nadrukowanie ścieżek (mostków) przewodzących, łączących odpowiednie ramiona. Należy zaznaczyć, że mostki przewodzące nie wpływają na wartość sumarycznego współczynnika

Seebecka, o ile oba ich końce mają tę samą temperaturę. Dla struktury z rys. 5.4 warunek ten jest spełniony.

Grubość podłoża ma kluczowy wpływ na parametry wyjściowe takiego termostosu – im większa, tym większa będzie różnica temperatury między „zimnym” a „gorącym” końcem. Podobnie jak w przypadku innych termostosów istotne są odstępki między ramionami termopar – wraz z ich wzrostem zwiększa się nieaktywny termoelektrycznie obszar struktury. Zmniejsza się tym samym liczba termopar mieszcząca się na podłożu o danej powierzchni.

Termostos typu *słupkowego*

Jeżeli ze struktury z rys. 5.4 usunąć ceramikę LTCC oddzielającą sąsiadujące ramiona termopar (rys. 5.5), to znacznie powinno się zmniejszyć przewodzenie ciepła od złącz „gorących” do „zimnych”. Dokonanie takiej modyfikacji powinno poprawić parametry wyjściowe termostosu. Wprawdzie jak dotychczas autor nie zrealizował tej koncepcji, ale przewiduje do niej wrócić w przyszłości.



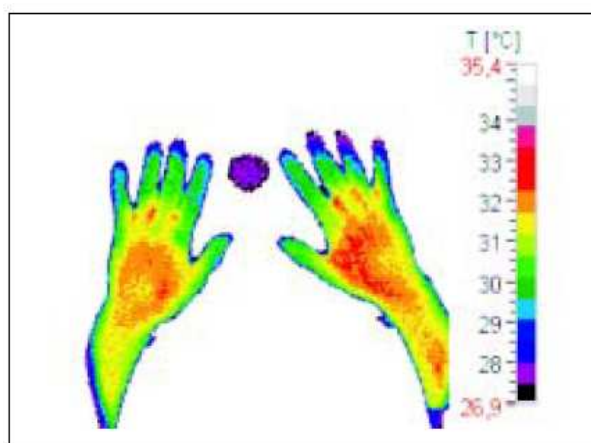
Rys. 5.5. Koncepcja termostosu w topologii słupkowej – możliwego rozwinięcia topologii via (na rysunku zaznaczono jedynie dolne podłoże. Nie zaznaczono podłoża górnego, na którym powinny być nadrukowane widoczne mostki przewodzące)

5.3. Symulacje numeryczne

W podrozdziale 5.1 przedstawiono analizę i obliczenia dotyczące optymalizacji geometrycznej termostosów. Pominięto w nich wpływ parametrów materiałowych i rozmiarów termopar na różnicę temperatury między końcami, gdyż uznano, że rozważane termostosy powinny pracować w warunkach silnej konwekcji wymuszonej, aby wpływ konwekcji na ΔT był dużo większy niż wpływ przewodności cieplnej materiałów.

Poniżej przedstawiono wyniki symulacji numerycznych przeprowadzonych w programie ANSYS [232]. Badano rozkład temperatury w rozważanych termostosach przy pracy

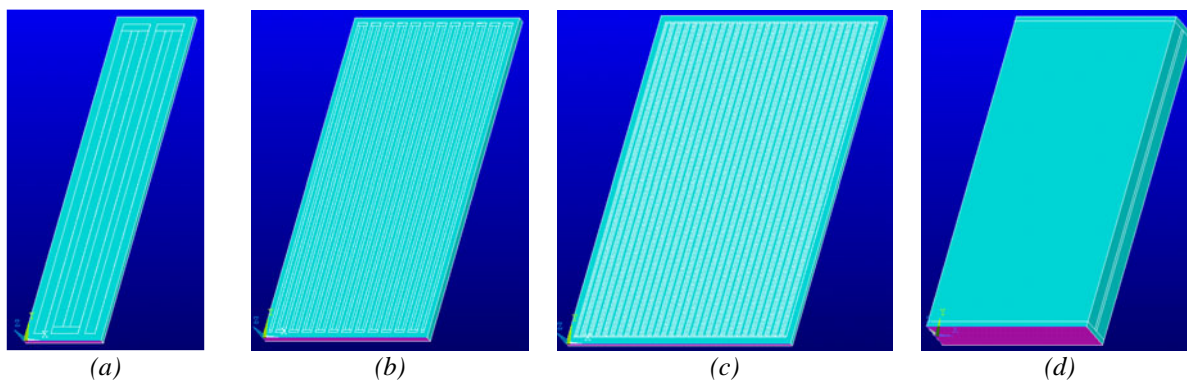
w warunkach rzeczywistych. Pojęcie „warunki rzeczywiste” oznacza, że do stabilizowania temperatury „zimnych” i „gorących” złącz termoelektrycznych nie wykorzystywano precyzyjnego grzejnika i radiatora. Zarówno grzanie „gorących” złącz jak i chłodzenie „zimnych” powinno się odbywać przy wykorzystaniu „naturalnej” różnicy temperatury występującej w środowisku, w którym układ pracuje. Na potrzeby tego rozdziału założono, że generatory termoelektryczne będą ogrzewane ciepłem ludzkiej ręki. Na rys. 5.6. przedstawiono obraz termowizyjny dłoni [233]. Na tej podstawie założono, że temperatura „grzejnika” to 32°C.



Rys. 5.6. Obraz termowizyjny ludzkich dłoni [233]

Symulowane chłodzenie „zimnych” złącz odbywało się na drodze konwekcji przy temperaturze otoczenia bliskiej temperaturze pokojowej (17°C). Symulowano zatem sytuację, gdy generator jest ustawiany na rękę (w zamkniętym pomieszczeniu lub na wolnym powietrzu) a różnica temperatury między dolną a górną powierzchnią struktury to 15°C. Dla takich warunków sprawdzano, jaka będzie różnica temperatury między „zimnymi” a „gorącymi” złączami termoelektrycznymi dla różnego typu termostosów.

W symulacjach wykorzystano elementy sześciennie ośmiowęzłowe typu *Thermal Solid 70* oraz termiczną analizę stanu stacjonarnego (*steady-state*). Na rys. 5.7 przedstawiono symulowane struktury. Obszar oznaczony kolorem czerwonym ogrzewano do temperatury 32°C, na wszystkich pozostałych powierzchniach, mających bezpośrednią styczność z otoczeniem, symulowano konwekcyjne odprowadzanie ciepła (temperatura otoczenia – 17°C). W efekcie otrzymano rozkład temperatury wzdłuż badanych elementów.



Rys. 5.7. Rodzaje symulowanych termostosów

Tab. 5.3. Parametry geometryczne termostosów z rys. 5.7

Podłoże z rys. 5.7		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Podłoże	materiał	LTCC	LTCC lub Al ₂ O ₃	LTCC	LTCC
	grubość	280 μm	280 μm lub 635 μm	280 μm,	1,69 mm lub 3,25 mm
	długość	23 mm	32 mm	26 mm	32 mm
	szerokość	5,5 mm	16 mm	17,5 mm	16 mm
Ramiona termopar	liczba termopar	2	12	29	120 lub 252
	grubość	15 μm	15 μm	15 μm	15 μm
	długość	22 mm	31 mm	25 mm	31 mm

Wykonanie obliczeń termicznych w programie ANSYS wymaga podania pewnych danych wejściowych. Ponieważ symulacje przeprowadzono dla temperatur niższych od 50°C wpływ promieniowania cieplnego jest pomijalny. Należy natomiast dysponować wartościami współczynników przewodności cieplnej λ wykorzystywanych materiałów oraz wartościami współczynników transmisji ciepła γ . Przewodność cieplna kompozytów grubowarstwowych, podobnie jak inne ich parametry, zależy od wielu czynników i jest trudna do jednoznacznego określenia. Dlatego zdecydowano się wykorzystać dane dla materiałów litych. W tab. 5.4 zgrupowano wartości λ wszystkich stosowanych materiałów (ponieważ symulacje prowadzono w niewielkim zakresie temperatury przyjęto, że λ oraz γ od niej nie zależą).

Tab. 5.4 Współczynniki przewodności cieplnej wszystkich stosowanych materiałów

Materiał	λ [W/K·m]	Materiał	λ [W/K·m]
LTCC	3	Cr	94
Al₂O₃	22	Ni	91
Ag	430	Bi₂Te₃	2
PdAg	150		

Wymianę ciepła z otoczeniem na drodze konwekcji wyznacza się na podstawie prawa Newtona [231]:

$$Q = \gamma \cdot A \cdot (T - T_{\infty}) \quad (5.11)$$

gdzie Q – ciepło przekazywane z termostosu do strumienia przepływającego laminarnie gazu, A – powierzchnia termostosu, T – temp. termostosu, T_{∞} – temp. otoczenia. Na potrzeby analizy w programie ANSYS należy wprowadzić wartości T_{∞} oraz γ . Współczynnik transmisji ciepła zależy od rozmiarów termostosu oraz od właściwości otaczającego go gazu. W przypadku konwekcji swobodnej w powietrzu γ przyjmuje wartości 2÷25 W/K·m², natomiast w przypadku konwekcji wymuszonej – 20÷200 W/K·m². W dodatku B pokazano sposób wyznaczenia γ , natomiast w tab. 5.5 jego wartości dla termostosów z rys. 5.7.

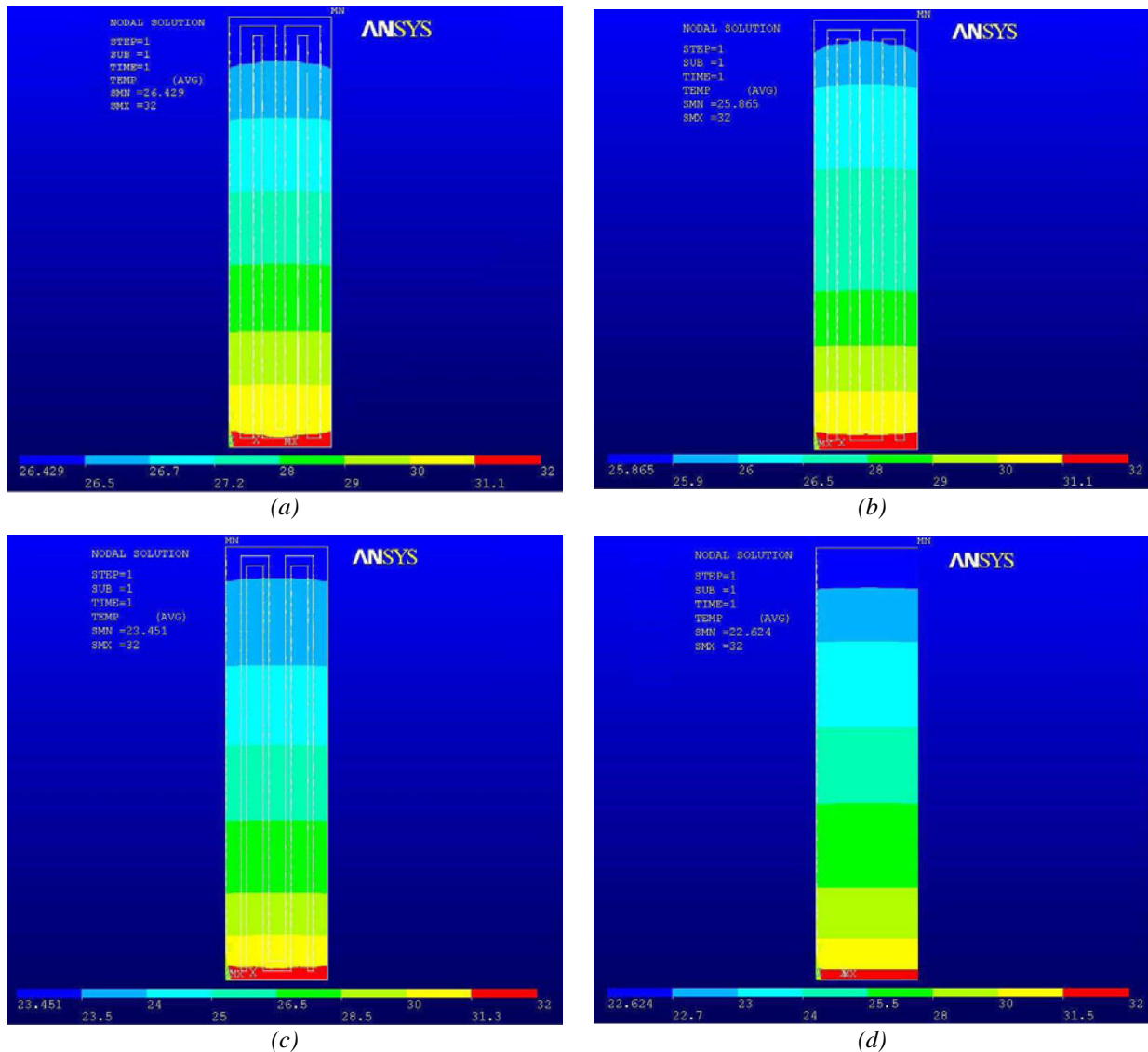
Tab. 5.5. Wartości współczynnika transmisji ciepła dla termostosów z rys. 5.7

Podłoże z rys. 5.7		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
γ [W/K·m ²]	konwekcja swobodna	2			
	konwekcja wymuszona	94	50,6	55,4	50,6 lub 55,4

W obliczeniach dotyczących γ przyjęto, że szybkość ruchu powietrza powodującego konwekcję wymuszoną wynosi 5 m/s, co odpowiada szybkości umiarkowanego wiatru. Natomiast konwekcja swobodna odpowiada warunkom laboratoryjnym.

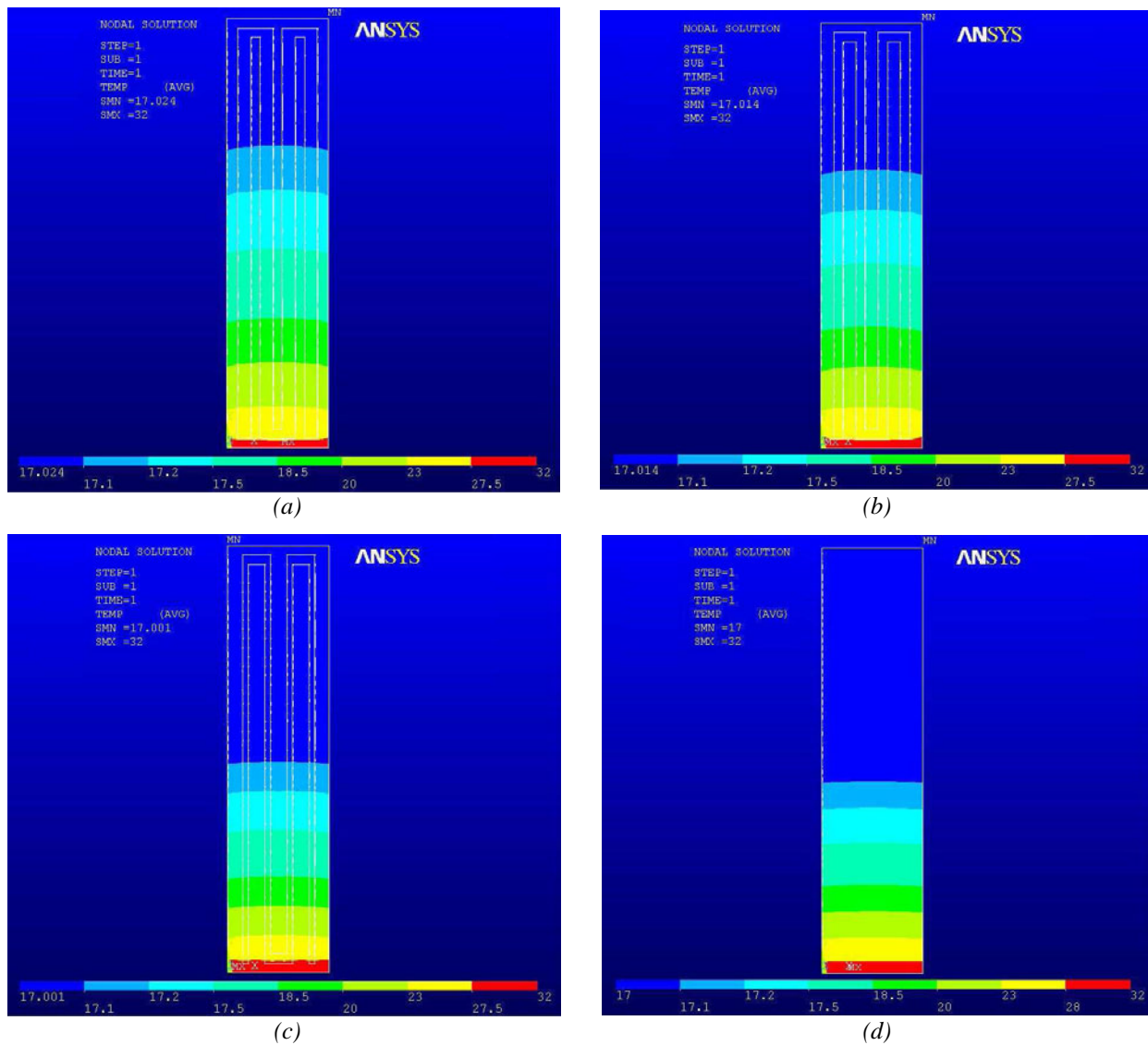
Na rys. 5.8 ÷ 5.14 przedstawiono wyniki symulacji dla różnych wariantów termostosów.

Na rys. 5.8 i 5.9 przedstawiono wyniki symulacji termostosów zawierających dwa złącza. Określano wpływ szerokości termopar na różnicę temperatury między ich końcami. Wymiary geometryczne struktur odpowiadają kolumnie „*a*” tabeli 5.3. Rozważano ramiona wykonane z past na bazie Ag oraz Ni o szerokości identycznej jak termopar planarnych opisywanych w rozdziale 4 to jest 700 μm (*a*), 500 μm (*b*) lub 300 μm (*c*). Dodatkowo na rys. 5.8*d* przedstawiono rozkład temperatury na podłożu bez termopar. Rys. 5.8 przedstawia symulacje w warunkach konwekcji swobodnej. Natomiast rys. 5.9 – w warunkach konwekcji wymuszonej. Jak widać, ΔT (różnica temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” złączami) różni się od ΔT_p (różnicy temperatury między ogrzewaną powierzchnią a „zimną”, przeciwległą powierzchnią). Różnice są wyraźnie większe w przypadku konwekcji wymuszonej, ponieważ obszar między ogrzewaną powierzchnią i „gorącymi” złączami charakteryzuje się słabą przewodnością cieplną (ceramika LTCC); dodatkowo jest on chłodzony przepływającym powietrzem. Odnosi się to do wszystkich symulacji prezentowanych w tym rozdziale i sugeruje, że dolny margines podłoża powinien być jak najmniejszy, aby „gorące” złącza znajdowały się jak najbliżej źródła ciepła.



Rys. 5.8. Wpływ szerokości ramion termopar na różnicę temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” końcami w warunkach konwekcji swobodnej ($\gamma = 2 \text{ W/K}\cdot\text{m}^2$)

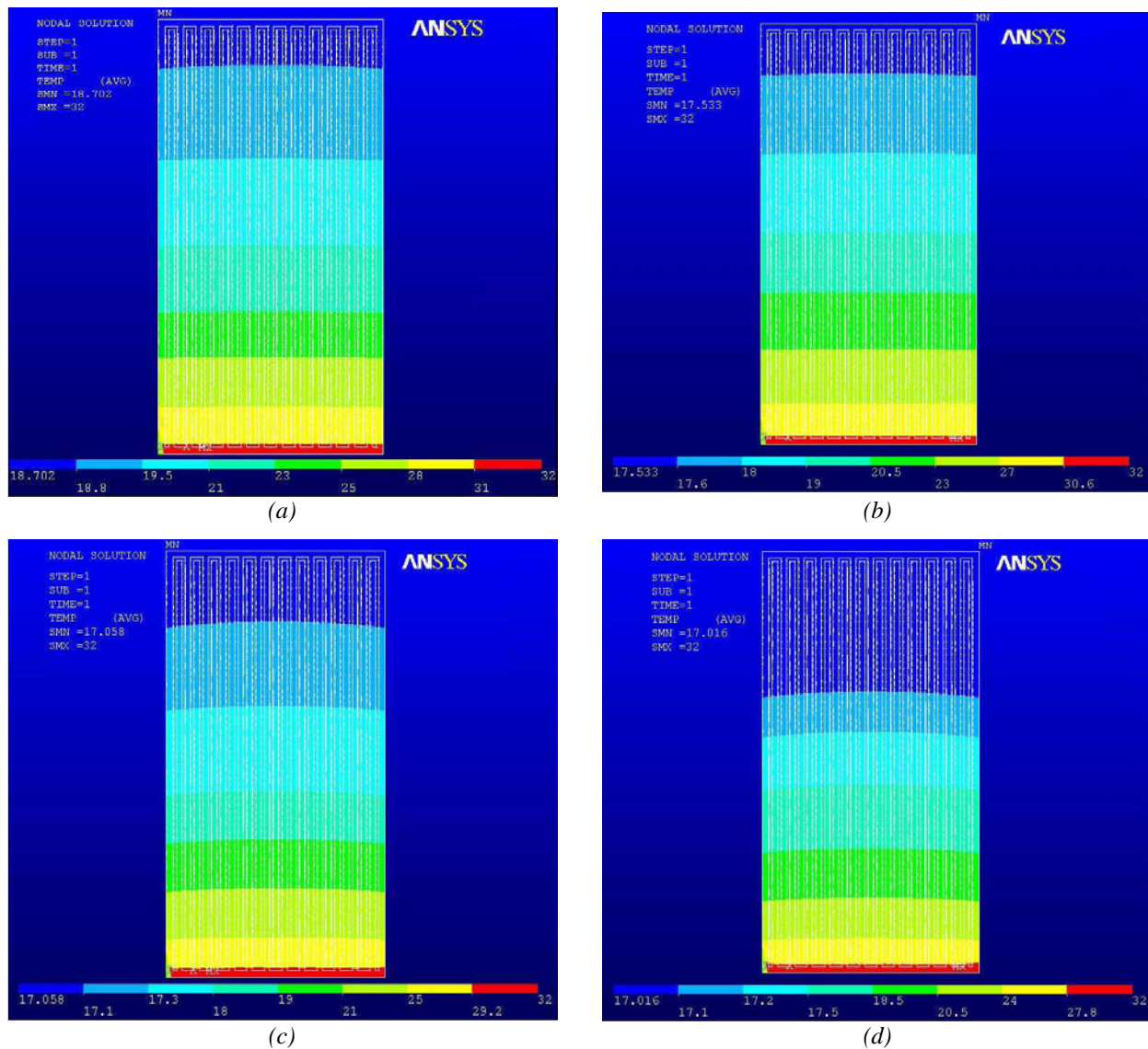
Jak pokazuje rys. 5.8 ΔT przy konwekcji swobodnej silnie zależy od szerokości ramion. Przy konwekcji wymuszonej różnice są pomijalnie małe (rys. 5.9). Jedynie w przypadku podłoża bez termopar ΔT jest nieznacznie większe niż w innych strukturach (przez ΔT w przypadku struktury bez termopar należy rozumieć różnicę temperatury między miejscami, gdzie powinny się znajdować „zimne” oraz „gorące” końce). Co więcej, prawie cały spadek temperatury przypada na odcinek leżący w odległości mniejszej niż 10 mm od ogrzewanej powierzchni. Wyniki te potwierdzają słuszność założeń przyjętych w rozdziale 5.1, że w warunkach silnej konwekcji wymuszonej szerokość ramion termopar ma niewielki wpływ na ΔT , pod warunkiem, że ich długość wynosi co najmniej kilka-kilkanaście milimetrów.



Rys. 5.9. Wpływ szerokości ramion termopar na różnicę temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” końcami w warunkach konwekcji wymuszonej ($\gamma = 94 \text{ W/K m}^2$)

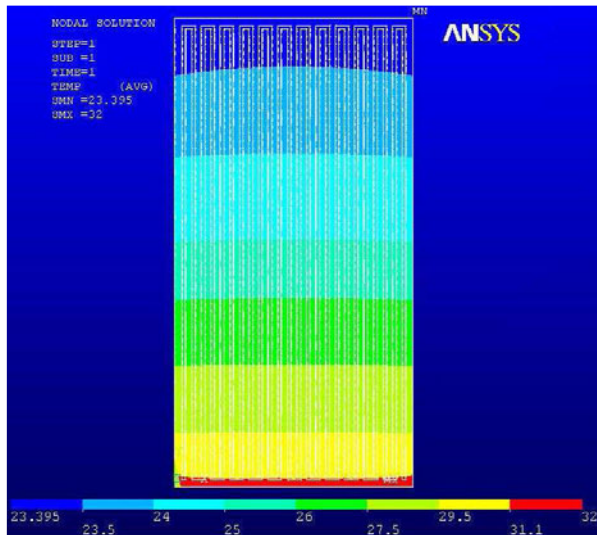
Na rys. 5.10 przedstawiono wyniki symulacji dla termostosów zawierających 12 złącz wykonanych na podłożach z różnych materiałów i o różnej grubości. Porównano wpływ tych parametrów na ΔT . Wymiary geometryczne struktur odpowiadają kolumnie „b” tabeli 5.3. Na ramiona o szerokości $250 \mu\text{m}$ zastosowano pasty na bazie Ag oraz Ni. Rys. 5.10a, b odnoszą się do podłoży Al_2O_3 (odpowiednio o grubości 635 oraz $280 \mu\text{m}$), rys. 5.10c oraz d – do podłoży LTCC (te same grubości). Symulacje prowadzono w warunkach konwekcji wymuszonej (wg tab. 5.5). Jak się okazuje termostosy na ceramice LTCC charakteryzują się mniejszym ΔT niż te na Al_2O_3 , chociaż stosunkowo duża różnica ich przewodności cieplnych sugeruje sytuację odwrotną. W całości za ten efekt odpowiada odległość między ogrzewaną powierzchnią a gorącymi złączami. Spadek temperatury na tym odcinku jest zdecydowanie większy w przypadku LTCC. Tym samym „gorące” złącza termopar na LTCC mają niższą

temperaturę. Dobitnie potwierdza to postawiony wyżej wniosek o konieczności minimalizacji „dolnego marginesu” podłoża. Nie oznacza natomiast, że lepsze są tu podłoża Al_2O_3 (temperatura zimnych złączy Al_2O_3 jest wyższa niż na LTCC, zatem przewodność cieplna materiału podłoża wywiera pewien wpływ na ΔT).

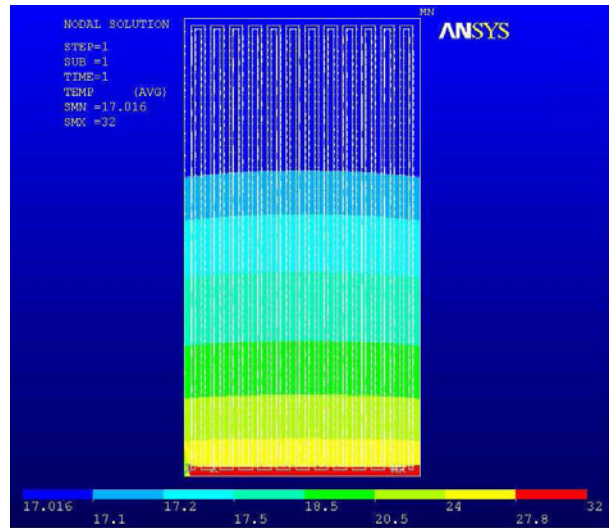


Rys. 5.10. Wpływ materiału i grubości stosowanego podłoża na różnicę temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” końcami w warunkach konwekcji wymuszonej ($\gamma = 50,3 \text{ W/K m}^2$)

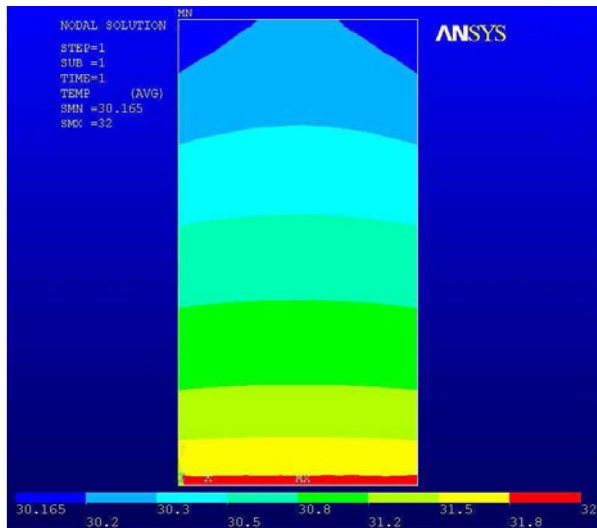
Na rys. 5.11 przedstawiono wyniki symulacji termostosów typu *kanapkowego* składających się z listków zawierających 12 termopar Ag/Ni o szerokości ramion $250 \mu\text{m}$. Pozostałe wymiary geometryczne struktury odpowiadają kolumnie *b* tabeli 5.3. Z kolei na rys. 5.12 przedstawiono analogiczne wyniki dla struktur wykonanych w technice FODEL. Listki LTCC zawierały po 29 termopar o szerokości ramion Ag $100 \mu\text{m}$ oraz ramion Ni $250 \mu\text{m}$. Pozostałe wymiary geometryczne struktury zamieszczono w kolumnie *c* tabeli 5.3.



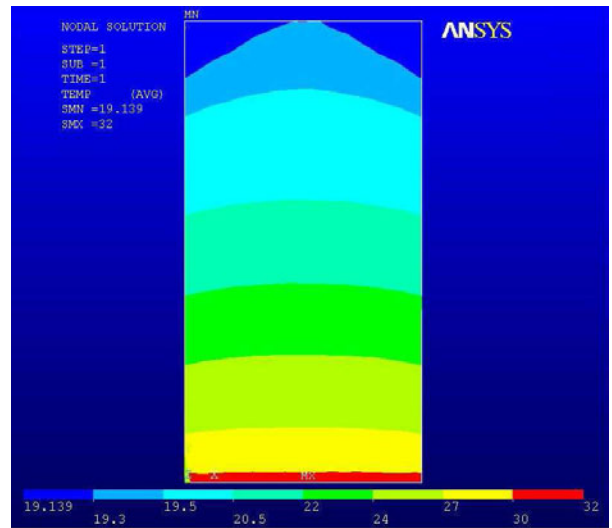
(a)



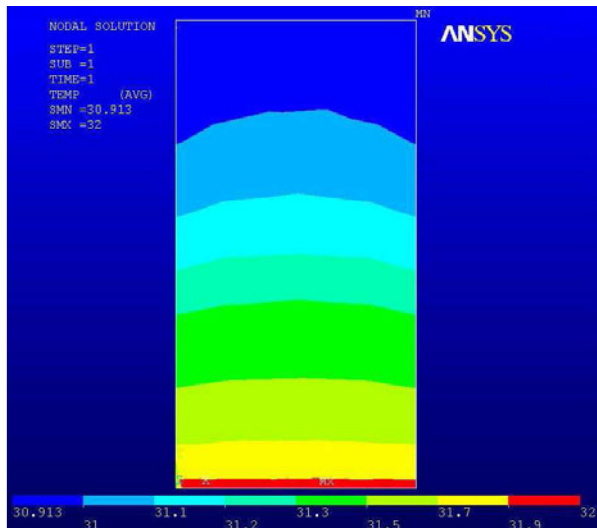
(b)



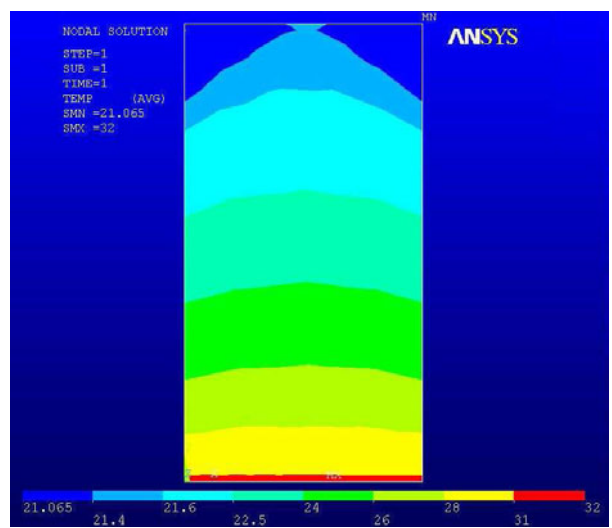
(c)



(d)

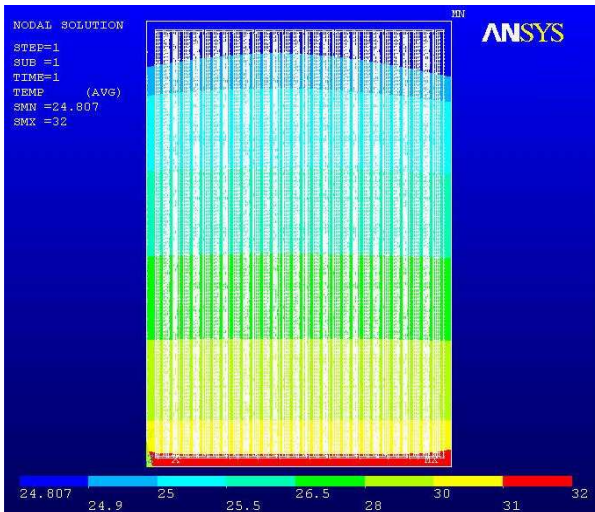


(e)

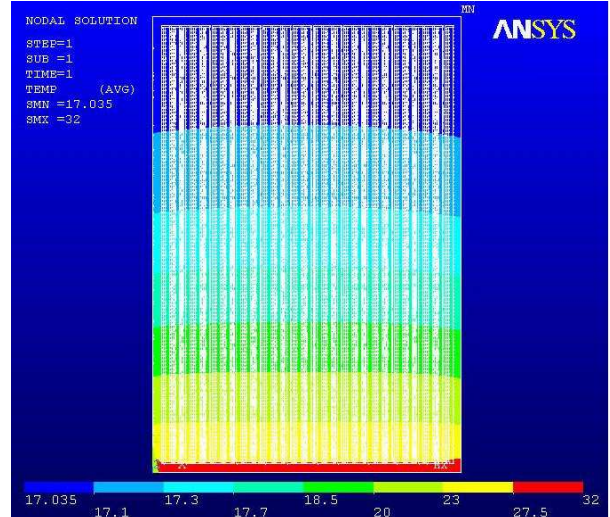


(f)

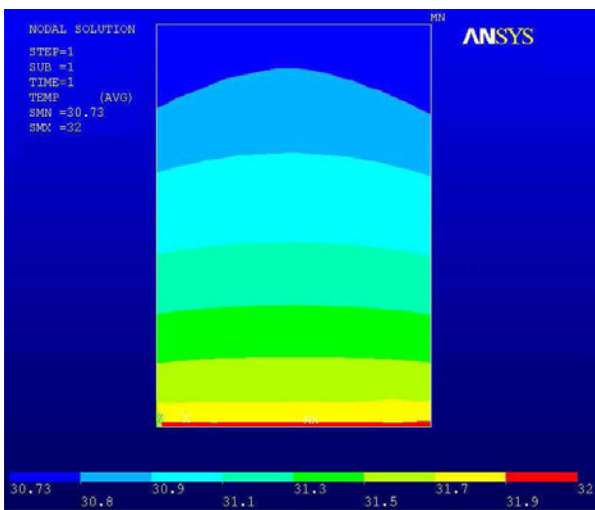
Rys. 5.11. Wpływ grubości struktur na różnicę temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” końcami termosostów typu kanapkowego (o szerokości ramion $250\ \mu\text{m}$) w warunkach konwekcji swobodnej (lewa kolumna, $\gamma = 2\ \text{W/K}\cdot\text{m}^2$) oraz wymuszonej (prawa kolumna, $\gamma = 50,6\ \text{W/K}\cdot\text{m}^2$)



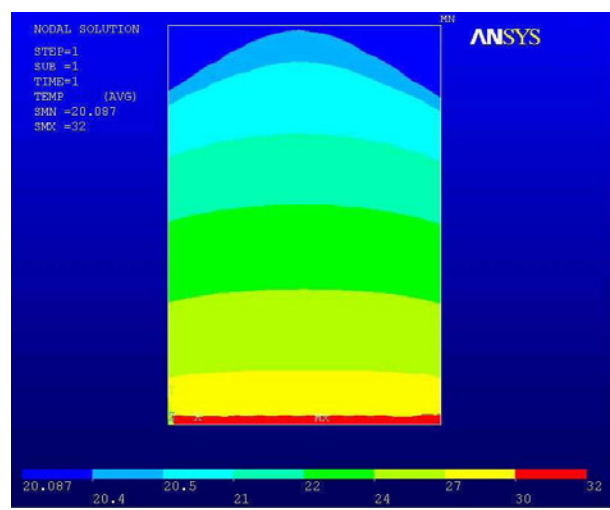
(a)



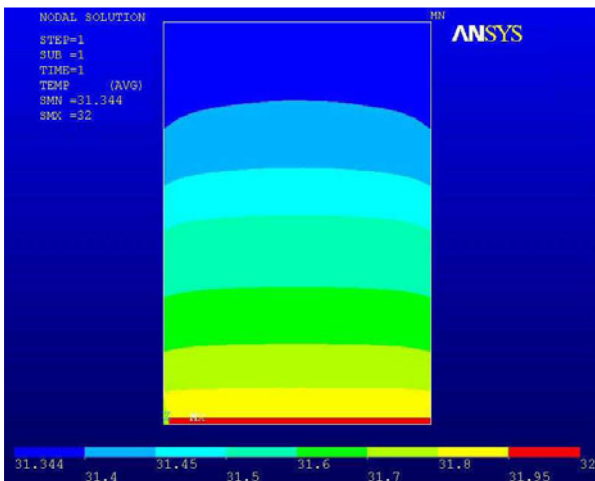
(b)



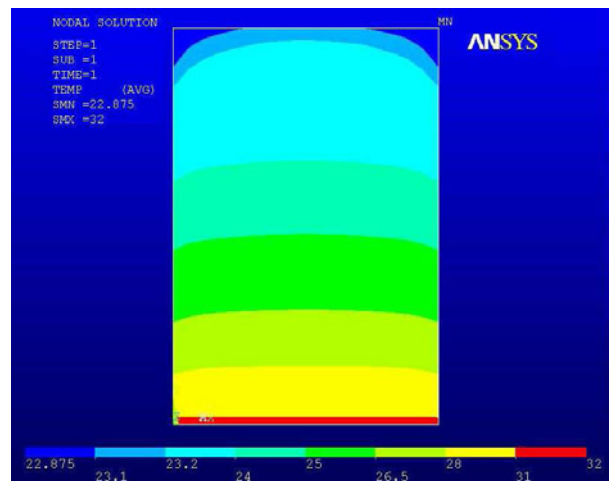
(c)



(d)



(e)



(f)

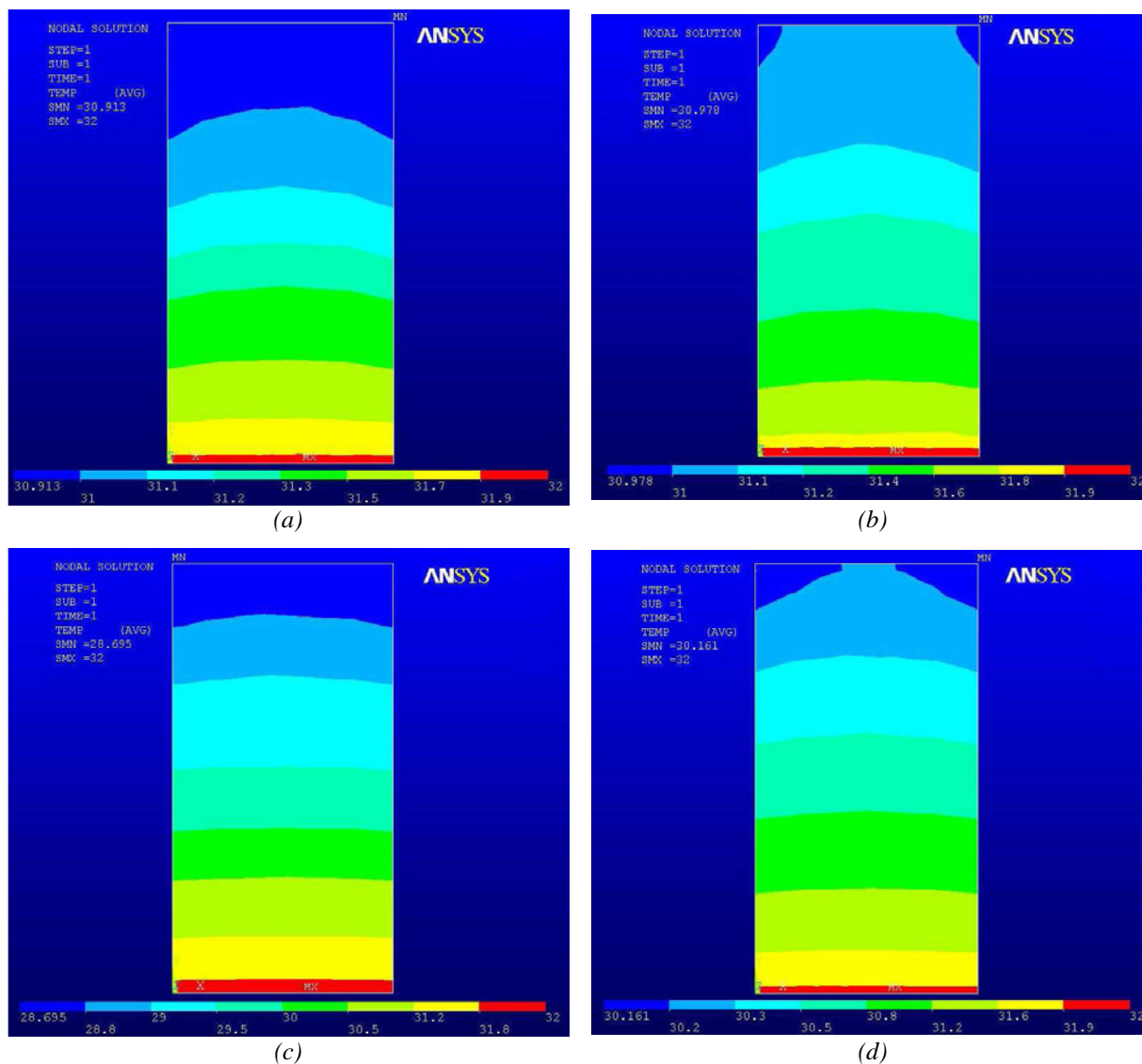
Rys. 5.12. Wpływ grubości struktur na różnicę temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” końcami termostosów typu kanapkowego – FODEL (o szerokości ramion 100 μm oraz 250 μm) w warunkach konwekcji swobodnej (lewa kolumna, $\gamma = 2 \text{ W/K}\cdot\text{m}^2$) oraz wymuszonej (prawa kolumna, $\gamma = 55,4 \text{ W/K}\cdot\text{m}^2$)

Rys. 5.12a, c, e pokazują wyniki dla konwekcji swobodnej, rys. 5.12b, d, f – dla konwekcji wymuszonej (wg tabeli 5.5). Rys. 5.12a, b odnoszą się do pojedynczych listków, rys. 5.12c,d – do termostosów *kanapkowych* zawierających dziesięć warstw, natomiast rys. 5.12e, f – do termostosów utworzonych przez dwadzieścia jeden warstw. Symulacje te pozwoliły określić wpływ grubości struktur na różnicę temperatury ΔT .

W przypadku konwekcji swobodnej, dla obydwu typów struktur różnica temperatury złączy (ΔT) bardzo istotnie zależy od liczby listków w termostosie. Między pojedynczym listkiem a *kanapką* złożoną z dwudziestu jeden warstw jest to różnica niemal jednego rzędu. Przy tym ΔT dla najgrubszych struktur jest na tyle mała, że uniemożliwia jej praktyczne zastosowanie (mniej niż 1°C).

Przy konwekcji wymuszonej różnice są znacznie mniejsze – poniżej 10% w przypadku struktur o ramionach szerokości 250 μm oraz poniżej 20% dla struktur typu FODEL. ΔT dla najgrubszych termostosów to 10°C (standardowe termopary) oraz 8,2°C (termopary fotodefiniowalne). Jest to różnica dziesięciokrotnie większa niż przy konwekcji swobodnej, a zmniejszenie „marginesu dolnego” podłoży mogłoby go jeszcze poprawić (maksymalnie o 1°C).

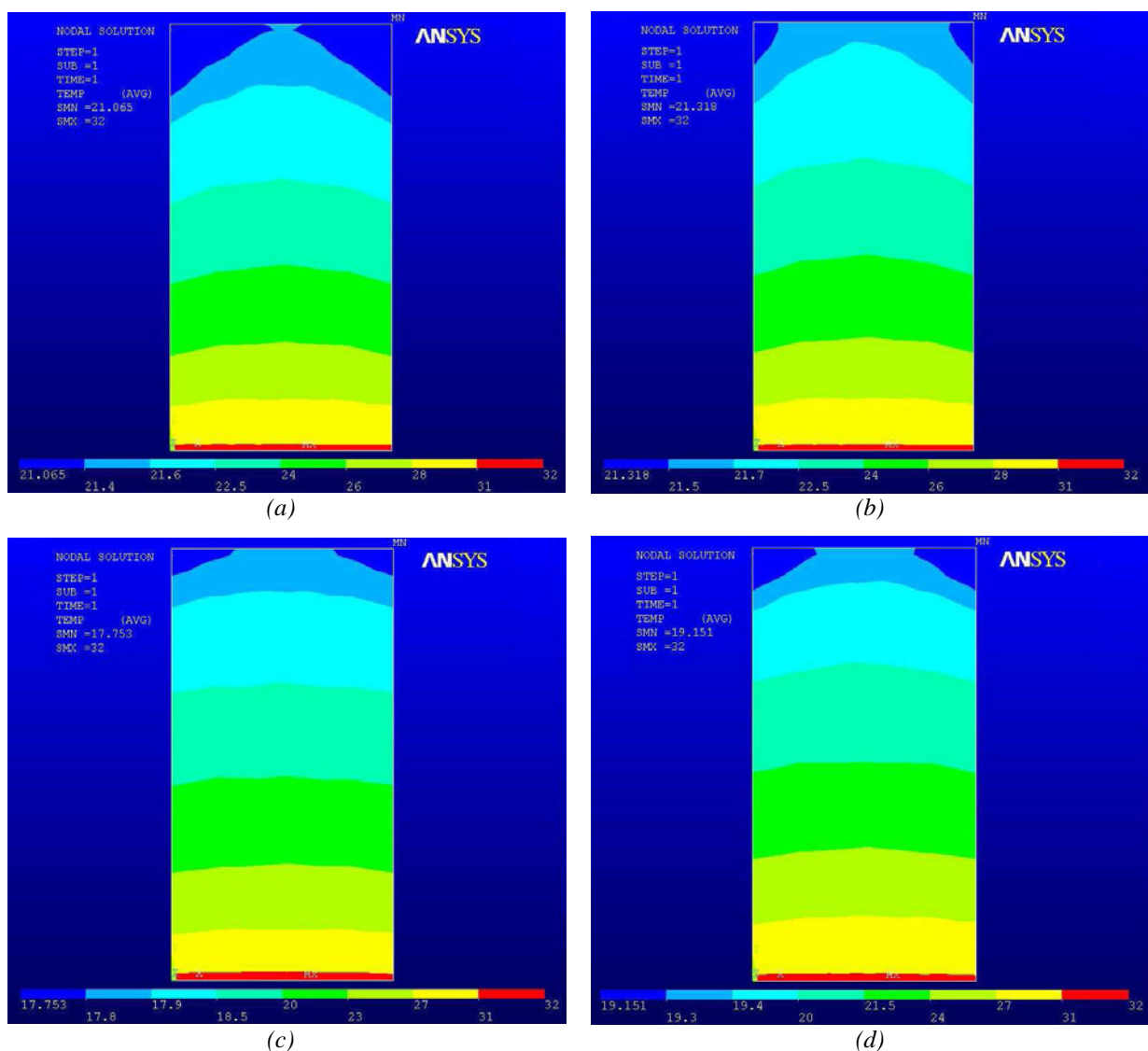
Symulowano również wpływ materiału ramion termopar na różnicę temperatury na powierzchni termostosu. Na rys. 5.13 i 5.14 przedstawiono wyniki dla termostosów 21-warstwowych typu *kanapkowego* odpowiednio w warunkach konwekcji swobodnej oraz wymuszonej (wg tab. 5.5). Były to termostosy o wymiarach podanych w kolumnie b tab. 5.3 o szerokości ramion 250 μm . Symulowano termopary Ag/Ni, PdAg/Ag (b), Ni/Cr oraz Bi₂Te₃. Termopary Ag/Ni oraz PdAg/Ag to kompozycje opisywane w rozdziałach doświadczalnych niniejszej rozprawy. Z kolei Ni/Cr jest kompozycją, która może wykazywać się jeszcze lepszymi parametrami. Bi₂Te₃, uznawany za jeden z najlepszych obecnie materiałów termoelektrycznych, wybrano, by porównać jego wpływ na ΔT z wpływem wywieranym przez stosowane w toku prac inne materiały przewodzące.



Rys. 5.13. Wpływ materiałów stosowanych na ramiona termopar termostosu typu kanapkowego (o szerokości ramion $250\ \mu\text{m}$) w warunkach konwekcji swobodnej ($\gamma = 2\ \text{W/K}\cdot\text{m}^2$); termopary: a) Ag/Ni; b) PdAg/Ag; c) Ni/Cr; d) Bi_2Te_3 p/n

W przypadku konwekcji swobodnej ponownie odnotowano dużą różnicę ΔT dla różnych struktur. Struktura zawierająca ramiona półprzewodnikowe pozwala uzyskać na tym samym podłożu trzykrotnie większy gradient temperatury niż struktury na bazie przewodzących warstw grubych. Dysproporcja ta znacznie się zmniejsza, gdy otaczające powietrze porusza się z prędkością 5 m/s. Wówczas różnica maleje do około $30\div 35\%$ ($13,3^\circ\text{C}$ w stosunku do 10°C). Jest to w dalszym ciągu różnica znacząca, jednak nie tak duża, jak sugeruje zależność (2.16), definiująca współczynnik dobroci termoelektrycznej termopary. Zgodnie z tą zależnością niższy o dwa rzędy współczynnik λ termopary Bi_2Te_3 (w porównaniu z termoparą Ag/Ni) powinien się proporcjonalnie przekładać na generowaną moc wyjściową. Tymczasem wyniki symulacji sugerują, że wpływ ten jest znacznie mniejszy. Może to oznaczać, że

w przypadku generatorów termoelektrycznych pracujących w otoczeniu, w którym występują zjawiska termiczne inne niż tylko przewodnictwo ciepłe (czyli konwekcja i promieniowanie ciepłe) zależność ta nie jest dobrym wyróżnikiem materiałów. Zgodnie z nią różnica w Z_{AB} między półprzewodnikami a materiałami przewodzącymi sięga dwóch rzędów (zob. rozdział 3), przy czym w zdecydowanej części składa się na to duża różnica w λ . Jeśli zatem rozpatrywać sytuację podobną do opisaną w tym rozdziale, gdzie λ traci na znaczeniu na skutek silnej konwekcji, to okazuje się, że stosowane materiały przewodzące w dużo mniejszym stopniu niż wynikałoby to z literatury ustępują najlepszym materiałom półprzewodnikowym.



Rys. 5.14. Wpływ materiałów stosowanych na ramiona termopar termostosu typu kanapkowego (o szerokości ramion $250 \mu m$) w warunkach konwekcji wymuszonej ($\gamma = 50,6 \text{ W/K m}^2$); termopary: a) Ag/Ni ; b) $PdAg/Ag$; c) Ni/Cr ; d) Bi_2Te_3 p/n

Symulacje przeprowadzone w tej części rozprawy sugerują także, że dla termopar pracujących w warunkach silnej konwekcji wymuszonej wymiary geometryczne ramion mają stosunkowo niewielki wpływ na różnicę temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” złączami, o ile długość termopar jest wystarczająco duża (co najmniej kilka÷kilkanaście milimetrów). Potwierdza to tezę postawioną w pierwszej części tego rozdziału oraz oznacza poprawność przyjętych tam założeń obliczeniowych.

Symulacje wykazały, że jakkolwiek przewodność cieplna stosowanych materiałów ma wpływ na ΔT , to wpływ ten nie jest tak duży jak wynikałoby z powszechnie znanej w termoelektryczności zależności (2.16). Podobnie jest w przypadku grubości termostosów (struktury typu *kanapkowego*). Warunkiem uzyskania odpowiedniej różnicy temperatury jest odpowiednio szybki przepływ powietrza chłodzącego strukturę (w symulacjach założono szybkość nieco ponad przeciętną dla warunków atmosferycznych panujących w Polsce – Dodatek B).

Widoczne są pewne różnice ΔT w zależności od materiału stosowanego na ramiona termopar. W przypadku przewodzących past grubowarstwowych różnice te są stosunkowo niewielkie, lecz jeśli porównać je ze strukturami na bazie półprzewodników – sięgają nawet 35%. W przypadku konwekcji wymuszonej różnice te znacznie się zmniejszają. Oznacza to, że jeśli projektowany układ termoelektryczny jest przewidywany do pracy w warunkach konwekcji wymuszonej to zależności (2.15), (2.16) i (2.17) (definiujące Z , Z_{AB} i ZT), powszechnie stosowane do porównywania materiałów termoelektrycznych, wydają się być nieadekwatnymi. W przypadku takich generatorów termoelektrycznych lepszym rozwiązaniem jest stosowanie współczynnika W (4.8).

W celu zwiększenia różnicy temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” złączami termopar wskazane jest maksymalne zmniejszanie „marginesu dolnego” podłoża, czyli odległości między ogrzewaną powierzchnią a „gorącymi” złączami.

6. Termostosy przestrzenne – wytwarzanie i parametry użytkowe

W niniejszym rozdziale zaprezentowano proces wytwarzania oraz parametry użytkowe termostosów przestrzennych typu *via* oraz *kanapka*, których istotę przedstawiono w podrozdziale 5.2. Jako materiał podłoża wybrano ceramikę LTCC, zaś na ramiona termopar zastosowano kombinację past Ag oraz Ni lub PdAg. Technologię wykonywania termostosów przestrzennych przygotowano tak, aby na danej powierzchni upakować jak największą liczbę termopar, gdyż tym sposobem zwiększa się generowane napięcie wyjściowe.

6.1. Termostosy typu *via*

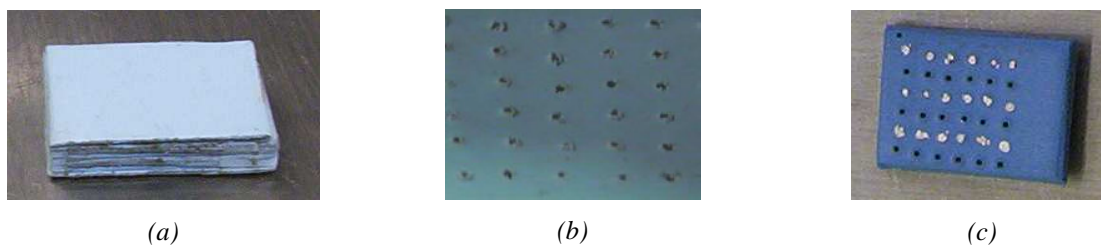
Wypełnianie otworów wykonanych w samym podłożu lub w warstwie naniesionej na nim materiałami termoelektrycznymi jest techniką często spotykaną w termostosach cienkowarstwowych i półprzewodnikowych [61,170,172]. Według wiedzy autora w technice grubowarstwowej opracowano jak dotąd tylko jeden sposób wykonywania podobnych termostosów [51], jednak długość termopar wynosiła tam zaledwie kilkadziesiąt μm .

Prace opisane poniżej pozwoliły opracować nowy, nie wykorzystywany wcześniej sposób wykonywania grubowarstwowych termopar trójwymiarowych o długości nawet kilkunastu milimetrów [230]. Do wykonania podłoży użyto folii ceramicznej DP 951 o grubości 254 μm (przed wypaleniem). Wycięto z niej serię listków o wymiarach 14×18 mm², które złożono razem i zalaminowano (standardowy proces obróbki LTCC). W termostosach typu *via* odległość między „zimnymi” i „gorącymi” złączami jest determinowana przez grubość podłoża. Wykonano serię podłoży o grubości od 1 do 5,3 mm (od 4 do 21 warstw folii LTCC) – rys. 6.1.

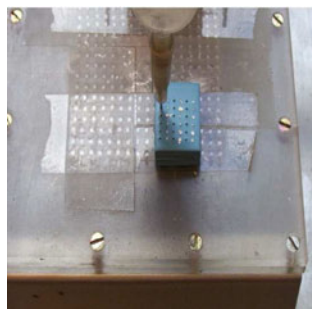


Rys. 6.1. Wykonane podłoża o grubości 1 do 5,3 mm

W następnym kroku, przy użyciu programowalnej, precyzyjnej wiertarki wysokoobrotowej HP 71B w każdym podłożu wykonano 36 otworów przelotowych (*via*). Ich średnica wynosiła 500 μm , zaś odstęp między otworami – 2 mm. Ponieważ w procesie tym wokół otworów tworzyły się nierówności (rys. 6.2*b*) powierzchnię podłoża wyrównano ściskając je w prasie mechanicznej pod ciśnieniem około 300 N/cm². Następnie otwory wypełniono odpowiednimi pastami w celu wytworzenia ramion termopar. Pasty pod ciśnieniem wstrzykiwano do otworów z dozownika zakończonego płasko ściętą igłą. Igłę z pastą Ag umieszczano nad otworem i dociskano do podłoża. Powietrze pod ciśnieniem 6 atm wciskało pastę do otworów dokładnie je wypełniając. Na rys. 6.2*c* zamieszczono zdjęcie podłoża z częścią otworów wypełnionych pastą Ag-ESL, z kolei na rys. 6.3 pokazano samą procedurę napełniania.



Rys. 6.2. Podłoże LTCC o grubości 5,3 mm: a) po laminacji, bez otworów; b) po procesie wiercenia otworów – widoczne deformacje wokół nich; c) po wypaleniu – część otworów wypełniona pastą Ag-ESL

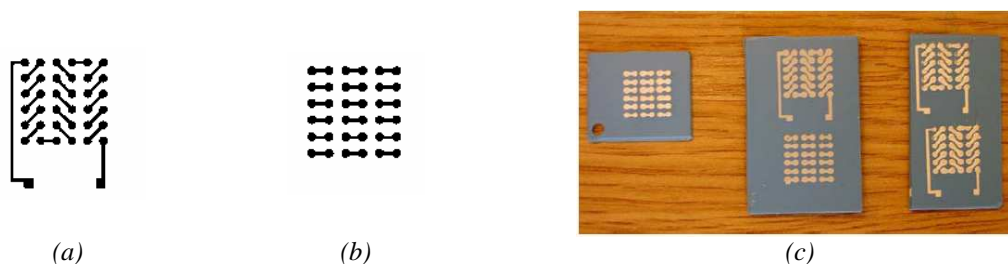


Rys. 6.3. Procedura wypełniania otworów pastą (widoczny dozownik z igłą)

Następnie strukturę suszono przez 20 min w temperaturze 160°C. W tym czasie z pasty odparowywały rozcieńczalniki i tym samym zmniejszała się jej objętość. Po wyjęciu z suszarki otwory uzupełniano pastą Ag-ESL (w sposób analogiczny jak poprzednio) celem usunięcia luk powstałych w wyniku skurczu pasty. Po ponownym wysuszeniu strukturę wypalano w profilu typowym dla folii DP 951. Podczas tego procesu wymiary podłoża LTCC oraz średnica otworów zmniejszały się o około 12%.

Pozostałe otwory wypełniano pastą Ni, wg tego samego algorytmu, i całość ponownie wypalano (w temperaturze właściwej dla pasty na bazie Ni, czyli w 700°C).

Ostatnim krokiem było nadrukowanie na górnej i dolnej powierzchni LTCC odpowiednich zwor łączących ramiona termopar ze sobą. Wykorzystano do tego pastę Ag-ESL ze względu na jej małą rezystywność. Na rys. 6.4 przedstawiono maski do druku połączeń (a) oraz zdjęcia gotowych struktur (b).

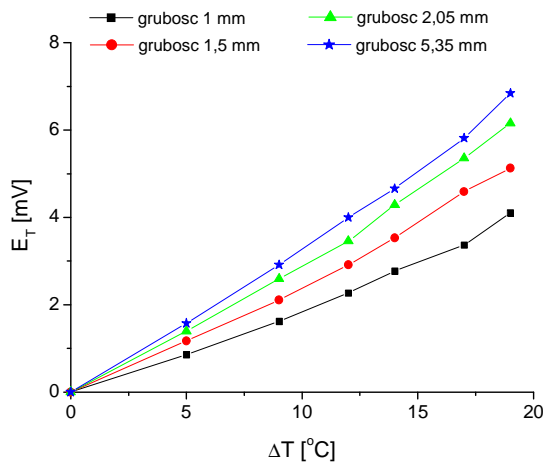


Rys. 6.4. a,b) Maski do nadruku połączeń; b) zdjęcia gotowych struktur

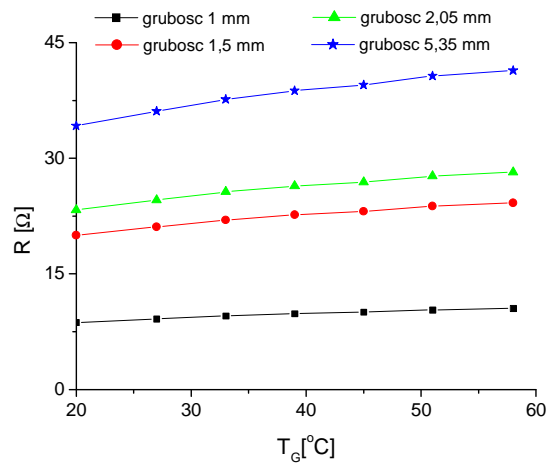
Pomiary parametrów elektrycznych i termoelektrycznych termostosów typu *via* wykonano w zautomatyzowanym stanowisku pomiarowym. „Gorące” końce ogrzewano do temperatury 50°C, zaś „zimne” były chłodzone radiatorem. Między górną powierzchnią termostosu a miedzianym blokiem grzejnym umieszczono cienki pasek materiału izolacyjnego, aby miedź nie zwierała termopar. Analogicznie postąpiono na styku powierzchni dolnej i radiatora. W tab. 6.1 przedstawiono wybrane parametry wyjściowe termostosów, a na rys. 6.5 ich charakterystyki wyjściowe w funkcji temperatury.

Tab. 6.1. Wybrane parametry wyjściowe termostosów typu *via*

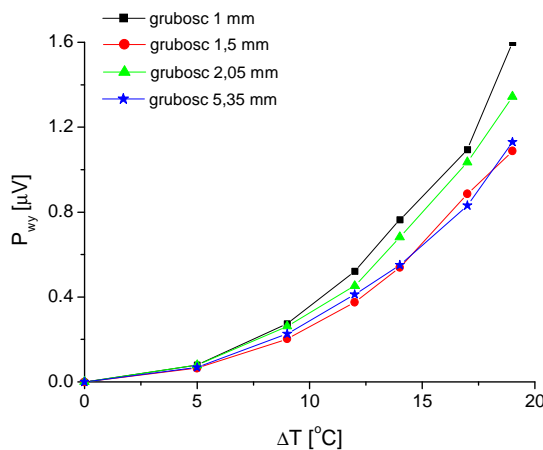
Lp.	Grubość podłoża		Liczba warstw LTCC	R [Ω]	α [$\mu\text{V}/\text{K}$]	E_T [mV] dla $\Delta T = 19^\circ\text{C}$	P_{wy} [μW] dla $\Delta T = 19^\circ\text{C}$
	przed wypaleniem	po wypaleniu					
1	1,00	0,85	4	8,7	12,2	4,1	1,6
2	1,50	1,30	6	20,0	15,1	5,1	1,1
3	2,05	1,75	8	21,7	17,8	6,2	1,3
4	5,35	4,45	21	34,4	20,3	6,8	1,1



(a)



(b)



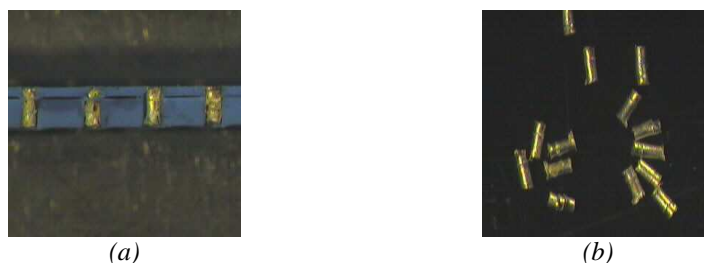
(c)

Rys. 6.5. Porównanie charakterystyk termostosów typu *via* o różnej grubości: a) $E_T = f(\Delta T)$; b) $R = f(T_G)$; c) $P_{wy} = f(\Delta T)$

Współczynnik Seebecka termostosu nr 4 jest porównywalny ze współczynnikami wyznaczonymi dla innych termostosów Ag-ESL/Ni. Z drugiej strony wraz ze zmniejszaniem się grubości struktury α systematycznie się zmniejsza. Zapewne powodem nie jest zmiana właściwości past a raczej problemy z utrzymaniem gradientu temperatury wzdłuż struktury. Mierzona wartość ΔT odnosi się do różnicy temperatur grzejnika i radiatora. Mimo odprowadzania ciepła z „zimnego” końca termostosu przez radiator różnica temperatury między „gorącymi” i „zimnymi” złączami termopar nie utrzymuje się na poziomie wystarczającym do wygenerowania użytecznego poziomu E_T . ΔT jest na tyle mała, że pojawiają się błędy przy jej pomiarze. Wynika z tego, że tak cienkie struktury nie nadają się do stosowania w praktyce. Należy raczej skupić się na grubych podłożach kilku- lub nawet kilkunastomilimetrowych, które będą umożliwiały utrzymanie odpowiedniego ΔT .

Głównym ograniczeniem dalszej miniaturyzacji termostosów typu *via* wykonywanych wg podanej procedury jest destrukcja niewypalonego podłoża w czasie wiercenia otworów w sytuacji, gdy odstęp między nimi są mniejsze niż 2 mm. Przy zastosowaniu laserowego wycinania otworów w LTCC możliwe jest wyeliminowanie tego problemu. Przeprowadzone testy wykazały, że cięcie LTCC po zalaminowaniu (czyli grubej struktury) wymaga zastosowania wiązki laserowej o dużej mocy. Alternatywnie można wycinać otwory w pojedynczych foliach, precyzyjnie je składać i laminować. Należy przy tym pamiętać, że przy mniejszych otworach trudniejsze będzie precyzyjne złożenie warstw. Przeprowadzone testy wykazały, że w przyszłości będzie można wykonać strukturę wielowarstwową o średnicy otworów 250 μm i takich samych odstępach między nimi. Pozwoli to na dwudziestopięciokrotnie zwiększenie gęstości upakowania termopar w termostosie typu *via*.

Należy pamiętać, aby podczas wypełniania otworów stosować podwyższoną temperaturę suszenia pasty i uzupełniać pastę w otworach. W przeciwnym razie w trakcie wypalania skurcz pasty Ag-ESL jest na tyle znaczący, że jej adhezja do ceramiki LTCC staje się bardzo słaba. W takiej sytuacji metaliczne „słupki” Ag-ESL wypadają z otworów (rys. 6.6). Można temu zapobiec zastępując tę pastę inną kompozycją, specjalnie przeznaczoną do wypełniania otworów (taką kompozycją jest np. pasta DP 6141, charakteryzująca się małym skurczem przy wypalaniu [234]).



Rys. 6.6. Metaliczne „słupki” Ag-ESL: a) w otworach LTCC; b) „luzem”

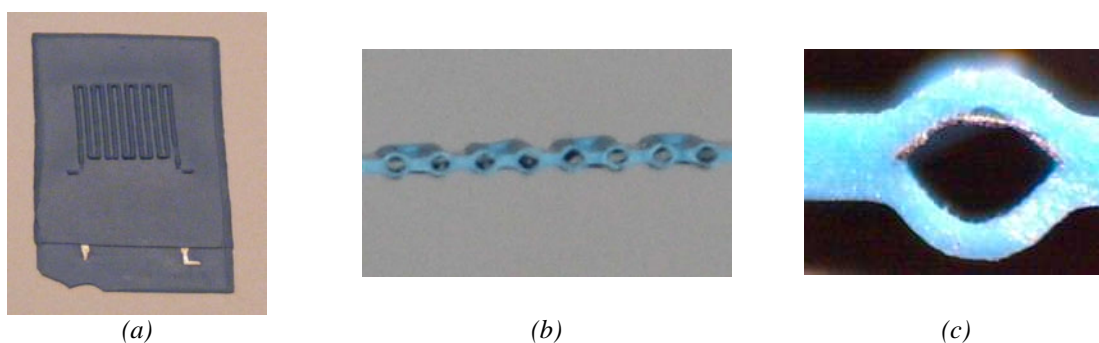
6.2. Termostosy typu *kanapkowego*

We wcześniejszych badaniach autor uzyskał największy współczynnik Seebecka w grubowarstwowym termostosach planarnych dla kombinacji past na bazie Ag i Ni.

W przypadku termostosów *kanapkowych* pastę na bazie Ni zastąpiono pastą na bazie PdAg. Było to wynikiem niekompatybilności stosowanej pasty niklowej i folii DP 951.

W procesie wypalania warstw grubych z pasty najpierw odparowują rozcieńczalniki, po czym wypalane są nośniki organiczne. Jeśli nadrukowany wzór jest zagrzebany między kolejnymi warstwami LTCC pojawiają się niekiedy problemy z odparowywaniem i wypalaniem wspomnianych związków. Może to prowadzić do delaminacji i w rezultacie do rozwarstwienia ceramiki LTCC. Wstępne prace pokazały, że efekt ten jest bardzo silny w przypadku pasty na bazie Ni. Na rys. 6.7 przedstawiono przykłady rozwarstwień, które pojawiły się przy łączeniu pasty Ni z techniką LTCC. Oprócz deformacji podłoża prowadziły one do utraty ciągłości ścieżek, co całkowicie uniemożliwia wykonanie sprawnych termopar.

Ponadto, zgodnie z zaleceniami producenta maksymalna temperatura wypalania pasty ESL 2554 (Ni) to 700°C. Tymczasem w technice LTCC, wykorzystywanej przy wytwarzaniu termostosów *kanapkowych*, konieczne jest współwypalanie materiałów w 850°C. W takiej temperaturze ziarna niklu wchodzą w interakcję z otaczającym powietrzem, co skutkuje pojawieniem się nieprzewodzącego NiO w strukturze ścieżki i znacznym pogorszeniem parametrów termopary.



Rys. 6.7. Przykłady delaminacji ścieżek Ni zagrzebanych między warstwami LTCC (każda grubości 140 μm): a,b) meander zagrzebany – widok od góry i w przekroju; c) powiększenie jednego ze zdelaminowanych obszarów – wyraźnie widoczna ścieżka Ni grubości 20 μm oraz spowodowane przez nią rozwarstwienie o wysokości około 300 μm

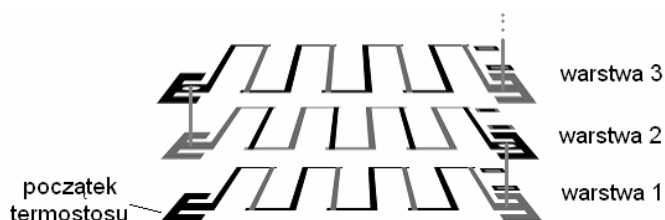
Pojedyncze termostosy wykonywano metodą standardowego sitodruku na podłożach 41×25 mm² (36×22 mm² po wypaleniu) z pojedynczej niewypalanej folii DP 951 o grubości 165 μm (145 μm po wypaleniu). Pastę przeciskano przez sita stalowe 325 *mesh*, na których umieszczano odpowiednie wzory ramion termopar (rys. 6.8).



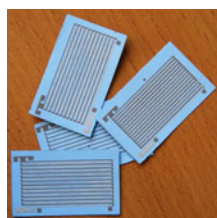
Rys. 6.8. Maski wykorzystane do nadruku ramion A oraz B

Długość wszystkich ramion wynosiła 35 mm, szerokość – 300 μm . Na każdym podłożu znajdowało się 12 termopar. Kontakty zaprojektowane w dolnej części masek służą do wyprowadzenia generowanego sygnału na zewnątrz oraz do łączenia ze sobą kolejnych warstw struktury. Do wykonania ramion zastosowano pasty PdAg-ESL oraz Ag-ESL. Natomiast do łączenia kolejnych warstw – pastę DP 6141 (zob. termostosy typu *via*).

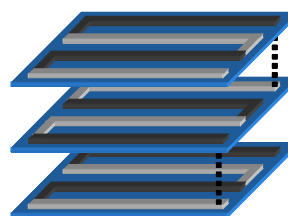
Każdą z masek z rys. 6.8 wykorzystywano do drukowania obu past. Jak pokazano na rys. 6.9 ostatnie ramię termostosu na danej warstwie musi być wykonane z innej pasty niż pierwsze ramię na kolejnej warstwie. W przeciwnym razie siły termoelektryczne wytwarzane przez sąsiadujące termostosy różniłyby się znakiem i w rezultacie nawzajem się znosiły. Jeżeli zatem na warstwach 1, 3, 5,... Ag nadrukowano przez maskę A, a PdAg przez maskę B, to na warstwach 2, 4, 6,... powinno się je nadrukować odwrotnie.



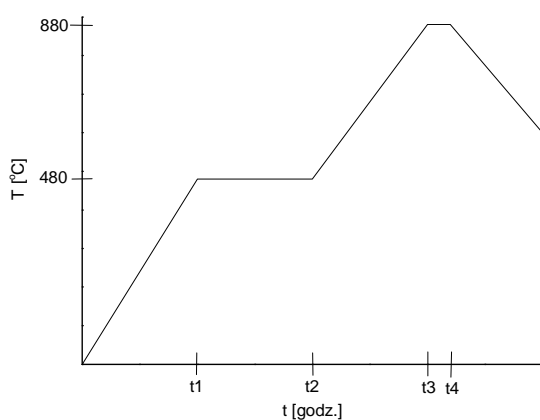
Rys. 6.9. Sposób łączenia kolejnych warstw termostosu kanapkowego



(a)



(b)



(c)



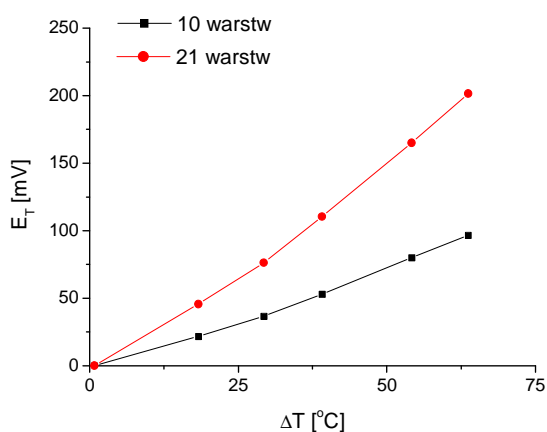
(d)

Rys. 6.10. Kolejne etapy wykonywania termostosu kanapkowego: a) pojedyncze termostosy PdAg/Ag i Ag/PdAd na folii ceramicznej; b) składanie termostosów w wielowarstwę i laminacja; c) profil wypalania termostosu – typowy dla LTCC ($t_1 = t_2 = t_3 = 1$ godz., $t_4 = 15$ min.); d) wypalony termostos kanapkowy

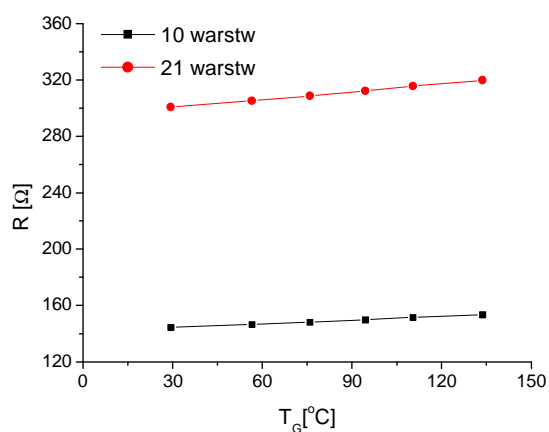
Po wykonaniu odpowiedniej liczby termostosów PdAg/Ag oraz Ag/PdAg (rys. 6.10a) pojedyncze podłoża składano w stos (rys. 6.10b). Połączenia między nimi realizowano przez otwory przelotowe wykonane w obszarze pól kontaktowych. Całą strukturę laminowano w temperaturze 70°C pod ciśnieniem 200 atm, po czym wypalano wg profilu pokazanego na rys. 6.10c. Na rys. 6.10d pokazano zdjęcie gotowego termostosu *kanapkowego*.

Wykonano 2 struktury. Jedna składała się z 10 termostosów planarnych (łączna grubość – 1,5 mm), druga z 21 takich termostosów (3,1 mm grubości). Zawierały one odpowiednio 120 oraz 252 termopary [229].

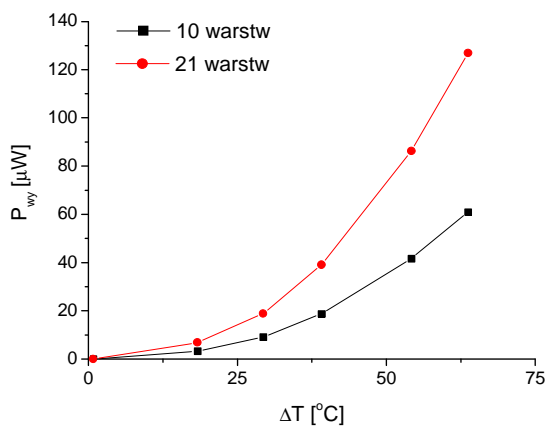
Właściwości elektryczne i termoelektryczne struktur *kanapkowych* mierzono w automatycznym stanowisku pomiarowym. Celem zwiększenia precyzji pomiaru temperatur „gorącego” i „zimnego” końca, na powierzchni termostosów zamontowano dodatkowe termorezystory Pt100. Na rys. 6.11 przedstawiono zmierzone zależności $E_T = f(\Delta T)$ oraz $R = f(T_G)$ i obliczone na ich podstawie charakterystyki $P_{wy} = f(\Delta T)$ dla dziesięcio- i dwudziestowarstwowych termostosów *kanapkowych*.



(a)



(b)



(c)

Rys. 6.11. Charakterystyki a) $E_T = f(\Delta T)$; b) $R = f(T_G)$; c) $P_{wy} = f(\Delta T)$ dziesięcio- i dwudziestowarstwowych termostosów *kanapkowych*

W tab. 6.2 przedstawiono wymiary i parametry wyjściowe termostosów przy różnicy temperatury między „zimnymi” i gorącymi” złączami równej 55°C oraz porównano je z parametrami termostosu planarnego z rozdziału 4.

Po opracowaniu sposobu wykonywania termostosów kanapkowych podjęto się ich modyfikacji, celem zwiększenia napięciowego sygnału wyjściowego. Skupiono się na dwóch aspektach – opracowaniu sposobów integracji pasty na bazie niklu z techniką LTCC oraz zwiększeniu stopnia upakowania termopar na pojedynczym podłożu.

Jak wspomniano, główne problemy, które się tu pojawiają, to różne temperatury wypalania pasty Ni i folii DP 951 oraz delaminacja ceramiki LTCC w obszarze zadrukowanym wewnątrz warstwą Ni.

Tab. 6.2. Parametry termostosów kanapkowych na bazie past PdAg/Ag oraz termostosu planarnego PdAg/Ag

	Termostosy kanapkowe		Termostos planarny
Liczba warstw	10	21	4
Wymiary planarne	36×22 mm ²		25×30 mm ²
Grubość termostosu kanapkowego	1,5 mm	3,1 mm	0,3 mm
Objętość	1,19 cm ³	2,45 cm ³	0,22 cm ³
Liczba termopar	120	252	4
α	10,1 μ V/K		9,6 μ V/K
E_T dla $\Delta T = 55^\circ\text{C}$	67 mV	140 mV	2,2 mV
R dla $T_G = 110^\circ\text{C}, T_Z = 55^\circ\text{C}$	151 Ω	316 Ω	2,8 Ω
P_{wy} dla $\Delta T = 55^\circ\text{C}$	29 μ W	62 μ W	1,7 μ W
$P_{wy}/objętość$ dla $\Delta T = 55^\circ\text{C}$	24,5 μ W/cm ³	25,5 μ W/cm ³	7,5 μ W/cm ³

Pogorszenie parametrów elektrycznych wypalanej warstwy niklu wynika z tworzenia się związków NiO, gdy temperatura wypalania przekroczy 750÷800°C. Tymczasem do pełnego wypalania ceramiki LTCC DP 951 konieczne jest przetrzymanie w 850°C. Problem można rozwiązać nie dopuszczając tlenu do warstwy niklu, gdy T przekracza 700°C – np. wypalając struktury w atmosferze azotu (technika nierealizowalna na wykorzystywanej w pracach aparaturze laboratoryjnej). W toku prac pozytywnie przetestowano inną metodę ograniczenia dostępu O₂. W temperaturze 200÷500°C w folii LTCC następuje wypalanie składnika

organicznego [202]. Powyżej tej temperatury LTCC składa się ze słabo połączonych fragmentów ceramiki. Jest wtedy bardzo kruche i łatwo przepuszcza powietrze. Powyżej tej temperatury rozpoczyna się proces spiekania ceramiki – LTCC ulega skurczowi, dzięki czemu nieszczelności wewnątrz struktury zostają zamknięte i przenikanie powietrza przez warstwę staje się pomijalnie małe. Tę właściwość wykorzystano do integracji Ni z LTCC. Jeżeli ścieżki niklowe zostaną zagrzebane między warstwami LTCC, to nie ulegają zauważalnemu utlenianiu nawet w temperaturze rzędu 850÷875°C.

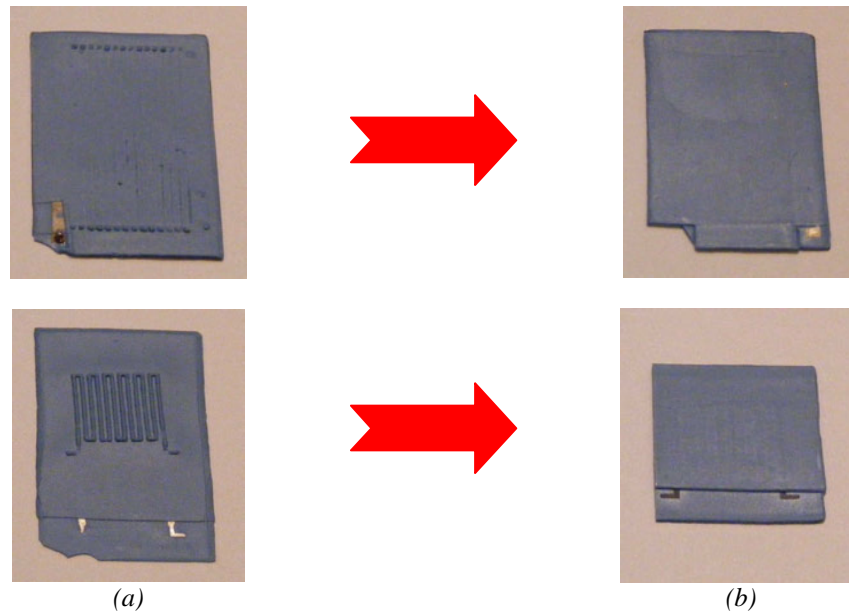
Delaminacja LTCC wywołana odparowywaniem nośników organicznych w procesie wypalania powoduje rozrywanie ramion termopar i w efekcie brak ciągłości połączeń elektrycznych wewnątrz termostosu. Podczas wypalania typowej warstwy rezystywnej/przewodzącej zachodzą m.in. następujące procesy [202]:

- wypalanie składnika organicznego (<450°C);
- spiekanie szkła (400÷500°C);
- zagęszczanie szkła (>500°C);
- wydzielanie się gazu – tworzenie porów (550÷750°C).

Zakres temperatury, w którym z warstwy zagrzebanej wydzielają się jeszcze gazy (550÷750°C) oraz zakres, w którym następuje spiekanie i uszczelnianie się ceramiki LTCC (600÷850°C) pokrywają się. Jeżeli uszczelnienie nastąpi zanim zakończy się proces silnego wydzielania gazów, zaczną się one gromadzić między warstwami LTCC, które poniżej 800÷850°C bardzo łatwo ulegają deformacji pod wpływem sił zewnętrznych. Efekt ten jest znacznie silniejszy dla pasty na bazie niklu niż w przypadku innych stosowanych past oraz silniejszy na obszarze złącz termoelektrycznych, gdzie warstwa jest znacznie grubsza niż na pozostałym obszarze ramion (nachodzenie na siebie ramion z materiałów *A* i *B*). W rezultacie na powierzchni LTCC obserwuje się tworzenie „bąbli” nad obszarami złącz a nawet „kanałów” nad samymi ramionami (rys. 6.12a), co może prowadzić do elektrycznych przerw w termoparach.

Autor zauważył jednak, że stopień deformacji LTCC znacząco się zmniejsza wraz z wydłużaniem czasu wypalania. Szczególne znaczenie ma wydłużanie odcinka czasu oznaczonego jako t_3 na rysunku 6.10c, w którym następuje wzrost temperatury od 480 do 880°C. Im czas narostu jest dłuższy tym więcej gazów zdąży wydzielić się z warstwy zagrzebanej zanim LTCC ulegnie uszczelnieniu. Przy czasie rzędu $t_3 = 5$ godz. zniekształcenia powierzchni stały się minimalne, nawet w strukturach wielowarstwowych. W rezultacie znacznie zmniejszyła się liczba struktur wadliwych (rozwartych elektrycznie)

oraz możliwe stało się wykonywanie termostosów w oparciu o pastę Ni. Na rys. 6.12 porównano przykładowe struktury wypalane przy $t_1 = t_2 = t_3 = 1$ godz. (a) oraz przy $t_1 = 1$ godz., $t_2 = 2$ godz., $t_3 = 5$ godz. (b).



Rys. 6.12. Deformacja powierzchni ceramiki LTCC przez gazy wydzielające się z warstwy zagrzebanej na przykładzie termostosu Ag/Ni (u góry) oraz meandra Ni (na dole): a) standardowy cykl wypalania; b) wydłużony cykl wypalania

Warstwy fotodefiniowalne

Aby zwiększyć gęstość upakowania termopar w termostosach autor podjął próbę ich wytworzenia przy wykorzystaniu past fotodefiniowalnych. Kilka firm, m.in. *DuPont*, posiada w swej ofercie przewodzące kompozycje fotoczułe. Technologia past światłoczułych znana jest w świecie od kilkunastu lat [197,235], również w Polsce prowadzone są prace nad jej wykorzystywaniem [198-200]. Jednak dotychczas na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki nie była ona stosowana.

Dlatego autor (wspólnie z M. Wojtaszczykiem) zaprojektował, skonstruował i przetestował stanowisko laboratoryjne do wykonywania warstw światłoczułych. Dokładny opis tego stanowiska zamieszczono w pracy dyplomowej, której autor był opiekunem [236]. Sposób wykonywania warstw opracowano dobierając eksperymentalnie parametry procesu naświetlania i wywoływania. W badaniach wykorzystano pastę DP 6453 *FODEL* na bazie srebra (w dalszej części rozprawy oznaczanej jako Ag-FODEL) firmy *DuPont*, której najważniejsze parametry zestawiono w tab. 6.3 [237]. Wg producenta umożliwia ona

realizację struktur o minimalnej szerokości ścieżek równej $50\ \mu\text{m}$ i takim samym minimalnym odstępem między nimi.

Tab. 6.3. Najważniejsze właściwości pasty Ag-FODEL

Minimalna szerokość linii	50 μm
Minimalny odstęp	50 μm
Grubość po wysuszeniu	16÷24 μm
Grubość po wypaleniu	8÷12 μm
Skurcz wymiarów planarnych podczas wypalania	~10%
Rezystywność	< 3 m Ω/\square
Zalecane podłoże	niewypalona ceramika LTCC DP 951

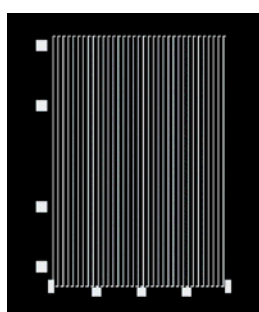
Minimalna szerokość ścieżek uzyskana w pracach wstępnych wynosiła około $20\ \mu\text{m}$. Były to jednak wyniki mało powtarzalne. Natomiast w sposób w pełni powtarzalny opanowano wytwarzanie ścieżek o minimalnej szerokości $60\ \mu\text{m}$.

Wykonane ścieżki były w pełni kompatybilne z podłożami z ceramiki alundowej oraz wypaloną i niewypaloną ceramiką LTCC. Zaobserwowano ponadto, że rzeczywisty skurcz szerokości ścieżek podczas procesu wypalania jest większy niż podaje producent i wynosi około 20÷25%.

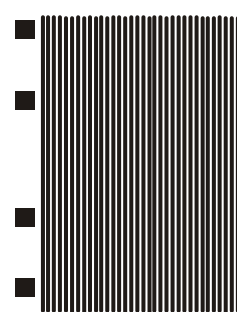
Powyższe wyniki pozwoliły zaprojektować termostosy Ag/Ni o wymiarach zamieszczonych w tab. 6.4 (rys. 6.13 pokazuje maski do ich wykonania).

Tab. 6.4. Wymiary termopar i termostosu Ag-FODEL/Ni

Szerokość ramion z pasty Ag-FODEL	po wysuszeniu	120 μm
	po wypaleniu	90 μm
Szerokość ramion z pasty Ni		250 μm
Długość ramion		25 mm
Liczba termopar w termostosie		29
Podłoże	materiał	wypalona LTCC
	grubość	280 μm
	wymiary planarne	20×27 mm ²



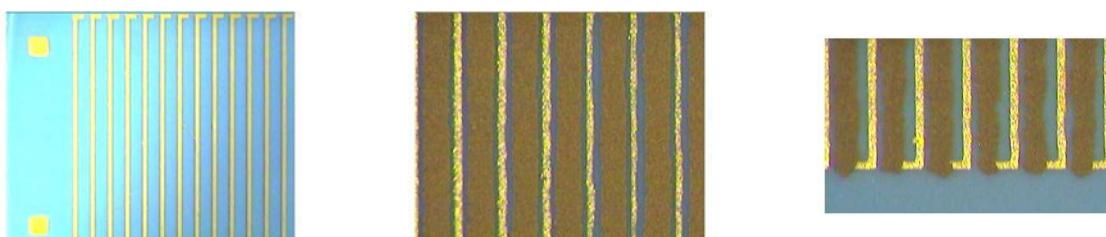
(a)



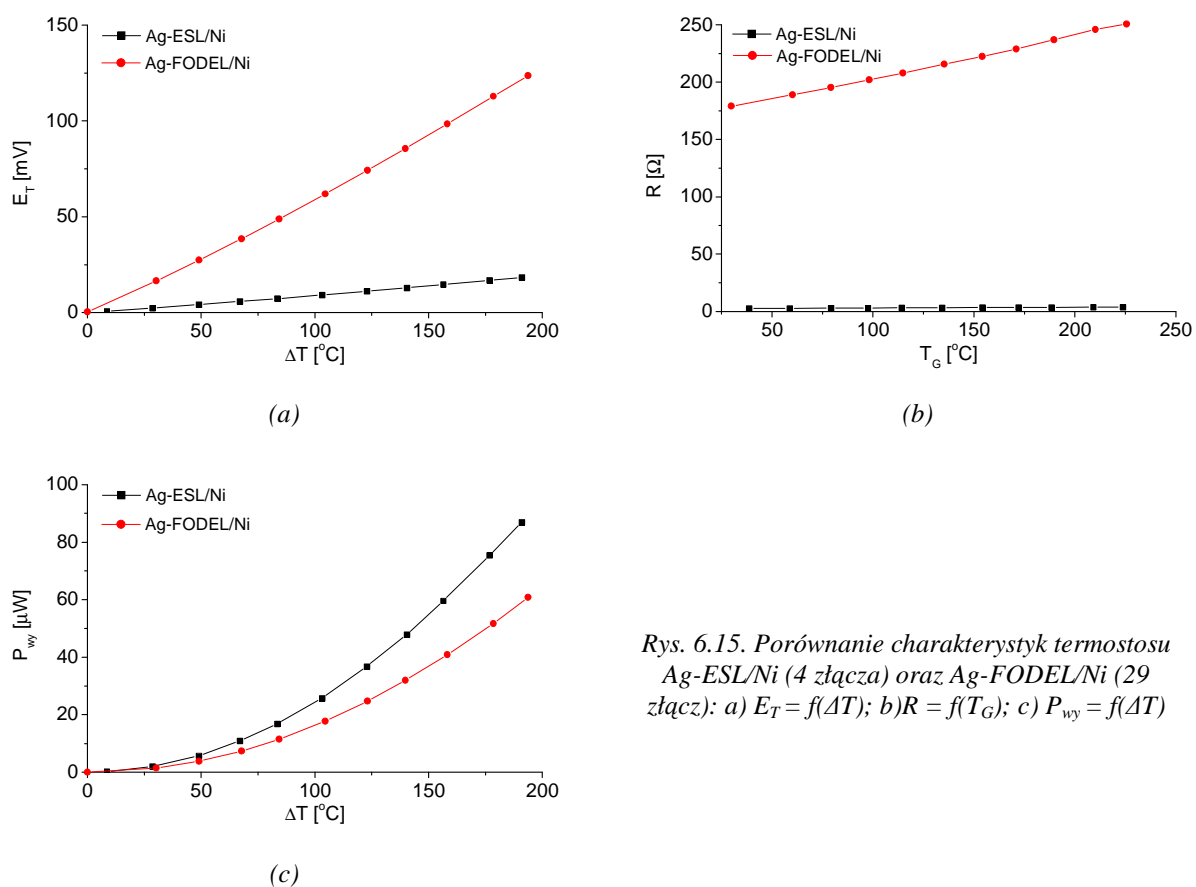
(b)

Rys. 6.13. Maski do: a) nasświetlania pasty fotodefiniowalnej promieniami UV; b) druku ramion Ni

Po przygotowaniu i wypaleniu podłoża LTCC (2 warstwy folii ceramicznej) wykonywano na nich ramiona z pasty Ag-FODEL. Pastę drukowano na całej powierzchni podłoża, suszono (15 min, 100°C) i naświetlano promieniowaniem UV (czas – 50 sekund, długości fali – 360 μm). Kolejnym krokiem było wywołanie wzoru w 1% roztworze Na₂CO₃. Strukturę umieszczano na wirówce i spryskiwano małymi kroplami roztworu. Uzyskane w ten sposób ramiona termopar na bazie Ag wypalano w temperaturze szczytowej 850°C, po czym metodą standardowego sitodruku wykonywano ramiona na bazie Ni (wypalanie – 700°C).



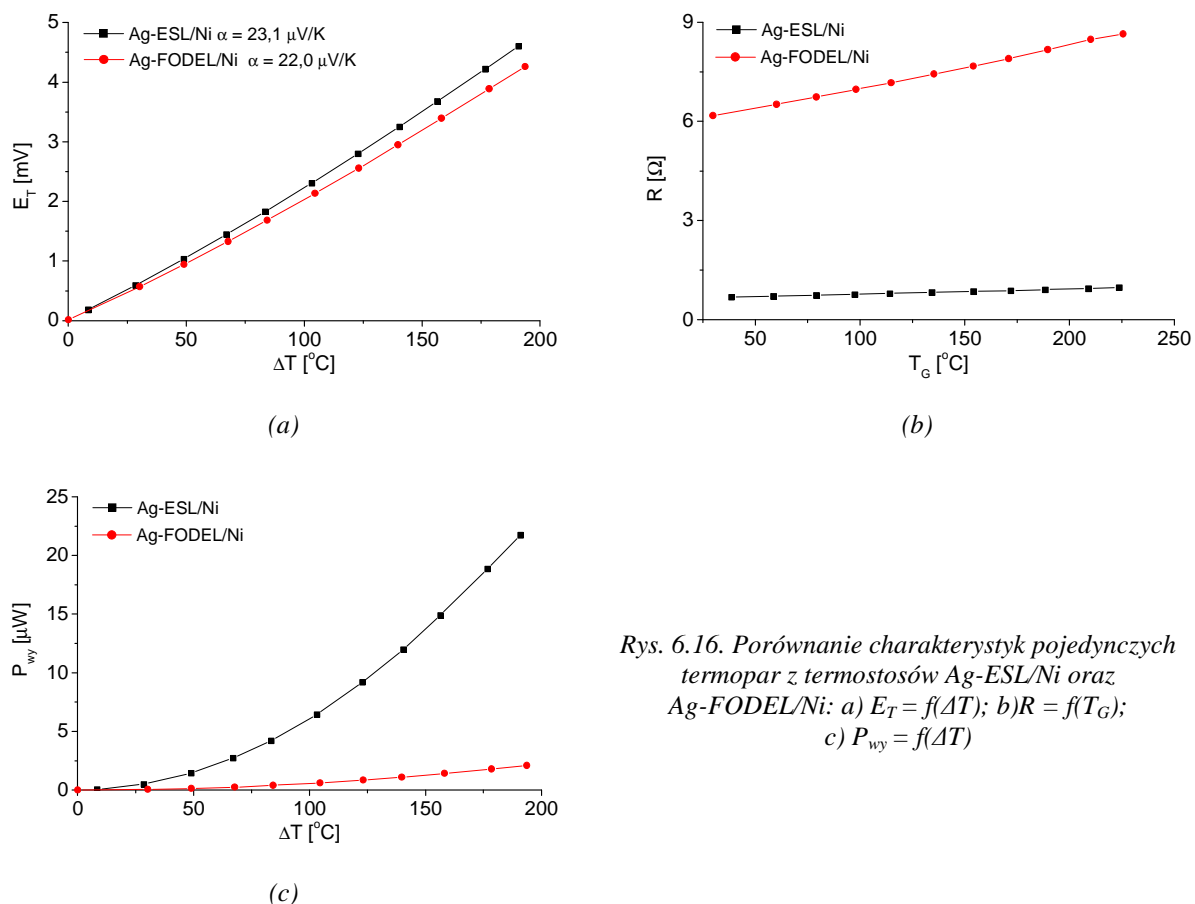
Rys. 6.14. Zdjęcia przykładowych warstw: po lewej warstwa Ag-FODEL, pozostałe – termopary Ag-FODEL/Ni



Rys. 6.15. Porównanie charakterystyk termostosu Ag-ESL/Ni (4 złącza) oraz Ag-FODEL/Ni (29 złącza): a) $E_T = f(\Delta T)$; b) $R = f(T_e)$; c) $P_{wy} = f(\Delta T)$

Proces wykonywania ramion fotodefiniowalnych przebiegał według procedury przedstawionej na rys. 4.2. Na rys. 6.14 zaprezentowano różne fragmenty takiego termostosu,

a na rys. 6.15 i 6.16 porównano charakterystyki użytkowe termostosu planarnego Ag-ESL/Ni (prezentowanego w rozdziale 4 – podłoże LTCC, 4 termopary, szerokość ścieżek 700 μm , standardowy sitodruk) i termostosu Ag-FODEL/Ni oraz charakterystyki pojedynczych termopar obu wspomnianych termostosów.



Rys. 6.16. Porównanie charakterystyk pojedynczych termopar z termostosów Ag-ESL/Ni oraz Ag-FODEL/Ni: a) $E_T = f(\Delta T)$; b) $R = f(T_G)$; c) $P_{wy} = f(\Delta T)$

Współczynnik Seebecka układu Ag-FODEL/Ni jest nieznacznie większy niż współczynnik układu Ag-ESL/Ni i wynosi 21,5 $\mu\text{V/K}$. Różnica wynika najprawdopodobniej z nieco odmiennego składu wykorzystanych tu past srebrowych. W przypadku mocy elektrycznej generowanej przez pojedyncze złącze widać wyraźną przewagę termostosu Ag-ESL/Ni. Wynika to ze znacznie większej szerokości ścieżek niż w przypadku drugiej struktury (około 3 razy większej w przypadku ramion Ni i około 7,5 razy większej dla Ag) i co za tym idzie ze znacznie mniejszej rezystancji wewnętrznej termopary. Moc pozostaje większa dla układu Ag-ESL/Ni również w przypadku całego termostosu mimo, że zawiera on siedmiokrotnie mniej złączy termoelektrycznych niż Ag-FODEL/Ni. Jest to efekt spodziewany w kontekście rozważań przedstawionych w rozdziale 5. Wyraźna przewaga gęściej upakowanego termostosu jest widoczna, gdy spojrzeć się na napięcia wyjściowe

generowane przez obie struktury. Ponad 120 mV dostarczane przez zminiaturyzowany termostos powinno pozwolić na wytworzenie napięcia użytecznego do zasilania niektórych urządzeń elektronicznych po złożeniu w strukturę *kanapkową* już 10 takich termostosów.

Podsumowując tę część rozprawy należy stwierdzić, że autor zaprezentował nowatorskie dla techniki grubowarstwowej sposoby miniaturyzacji termostosów – struktury typu *kanapkowego* oraz typu *via*. Opracowano kompletne procedury wykonywania takich struktur, przedstawiono rezultaty badań właściwości elektrycznych i zaproponowano kierunki dalszych prac (autor planuje kontynuowanie tych badań w przyszłości).

Na obecnym etapie prac termostoty typu *kanapkowego* wydają się być lepszym rozwiązaniem od termostosów typu *via*. Sposób ich miniaturyzacji jest prostszy i umożliwia przy tym tworzenie węższych ramion (co prowadzi do wzrostu gęstości upakowania). Dodatkowo w termostosach *kanapkowych* można łatwiej zmieniać długość termopar. W przypadku termostosów *via* większa długość termopar, niezbędna do uzyskania odpowiedniego gradientu temperatury, jest jak na razie równoznaczna ze wzrostem trudności w realizacji takich struktur.

Wyniki badań omówionych w rozdziale 6 są potwierdzeniem analiz teoretycznych i symulacji numerycznych przedstawionych w rozdziale 5. Przy ustalonym gradiencie temperatury zwiększanie gęstości upakowania termopar nie prowadzi do zwiększania poziomu generowanej mocy wyjściowej. O mocy wyjściowej P_{wy} w głównej mierze decyduje szerokość ramion – im większa, tym P_{wy} większe. Natomiast gęstość upakowania pozostaje kluczowym zagadnieniem w kontekście praktycznych zastosowań mikrogeneratorów gdzie konieczne jest wytworzenie napięcia wyjściowego na poziomie co najmniej 1 V. Aby uzyskać taką wartość liczba termopar powinna być duża, nawet kosztem ograniczenia mocy wyjściowej układu.

7. Podsumowanie

W rozprawie przedstawiono badania właściwości termoelektrycznych przewodzących i niskorezystywnych kompozytów grubowarstwowych oraz zastosowanie takich kompozytów do wytwarzania warstwowych generatorów termoelektrycznych. Dokonano przeglądu właściwości elektrycznych i termoelektrycznych wybranych past grubowarstwowych, zarówno komercyjnych, jak też wytwarzanych na zamówienie. Scharakteryzowano pasty przewodzące na bazie takich materiałów jak Ag, PdAg i Ni, oraz pasty niskorezystywne na bazie RuO₂. Parametry past grubowarstwowych na bazie tego samego metalu/tlenku, ale pochodzące od różnych producentów, mogą się między sobą znacząco różnić. Wynika to ze specyfiki kompozytów grubowarstwowych, które przy tej samej metalurgii mogą się różnić m.in. stosunkiem zawartości fazy funkcjonalnej do szkliwa i modyfikatorów czy też kształtem i wielkością ziaren fazy funkcjonalnej i szkliwa. W sumie na potrzeby pracy scharakteryzowano podstawowe właściwości elektryczne i właściwości termoelektryczne 17 różnych kompozytów grubowarstwowych.

Na właściwości warstw grubych bardzo duży wpływ mają parametry procesu wypalania. Dlatego określenie przydatności poszczególnych past wymagało powiązania podstawowych właściwości elektrycznych i termoelektrycznych warstw z parametrami ich obróbki wysokotemperaturowej. Z past niskorezystywnych wykonano rezystory, natomiast z past przewodzących – meandry. Następnie rezystory/meandry każdego rodzaju wypalano w kilku różnych profilach temperaturowych. W rezultacie otrzymano 44 kombinacje kompozytów grubowarstwowych i warunków wypalania. Wykorzystano je do określenia rezystancji powierzchniowej warstw i ich *gorącego temperaturowego współczynnika rezystancji (GTWR)*. Rezystancja na kwadrat warstw niskorezystywnych w większości przypadków nie przekraczała 100 Ω/\square i silnie zależała od temperatury wypalania. Rezystancja na kwadrat warstw przewodzących wynosiła od kilku do kilkuset $m\Omega/\square$ (w zależności od rodzaju pasty i temperatury wypalania). Jednocześnie *GTWR* tych past był dużo większy niż w przypadku kompozycji niskorezystywnych.

Z różnych kombinacji przebadanych past wykonano serię termostosów grubowarstwowych, różniących się między sobą kształtem podłoża (prostokątne lub okrągłe), rodzajem podłoża (ceramika alundowa lub LTCC), kolejnością drukowania warstw a także temperaturą i sposobem ich wypalania (współwypalanie warstw, wypalanie osobno) – w sumie 45 różnych rodzajów termostosów (każdy w kilku egzemplarzach, by zweryfikować

powtarzalność otrzymywanych wyników). Struktury te wykorzystano do określenia parametrów termoelektrycznych badanych kombinacji kompozytów grubowarstwowych i ich zależności od temperatury wypalania.

Udowodniono, że kolejność drukowania warstw (termostos PdAg/Ag lub Ag/PdAg) i sposób wypalania nie wpływają na współczynnik Seebecka ani na rezystancję termostosu (a dokładnie na rezystancję złącza termoelektrycznego). Współczynnik Seebecka nie zależy też od stosowanego profilu wypalania. Dla wszystkich badanych termopar jego wartość wynosi od kilku do kilkunastu $\mu\text{V/K}$ i zależy od użytej kombinacji past. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi [21,22,25,60,88,90]. Z drugiej strony rezystancje warstw, i tym samym rezystancja wewnętrzna termopary (termostosu), zależą od szczytowej temperatury wypalania. Zatem profil wypalania wpływa na moc elektryczną generowaną przez termopary (termostosity) grubowarstwowe.

Rodzaj zastosowanego podłoża wydaje się wywierać wpływ zarówno na współczynnik Seebecka jak i na rezystancję termopar. Większość warstw charakteryzuje się lepszymi parametrami po wypaleniu na ceramice LTCC. Jednak nie jest to regułą – np. termostos PdAg-DP/Ni generował nieznacznie większą moc elektryczną, gdy wykonano go na ceramice alundowej.

W badaniach pominięto przewodnictwo cieplne materiału termopar, gdyż w technice grubowarstwowej duży wpływ na różnicę temperatury wzdłuż elementu ma zastosowane podłoże.

Wyniki badań dowodzą, że do konstrukcji generatorów zdecydowanie lepiej nadają się pasty przewodzące. Dzięki małej rezystancji wewnętrznej termostos z nich zbudowany wytwarza znacznie większą moc wyjściową niż termostos na bazie past niskorezystywnych. Najlepszymi parametrami charakteryzują się termopary na bazie kombinacji past Ag-ESL/Ni. Zarówno generowana przez nie siła termoelektryczna jak i moc elektryczna znacznie przewyższają E_T i P_{wy} generowane pozostałe struktury ($E_T = 2,3 \text{ mV}$, $P_{wy} = 7,6 \mu\text{W}$, gdy ΔT między „gorącymi” i „zimnymi” złączami pojedynczej termopary wynosi 100°C).

Wg wiedzy autora w rozprawie po raz pierwszy zbadano stabilność długoczasową termopar (termostosów) grubowarstwowych. Elementy te przetrzymano przez kilkaset godzin kolejno w 150 , 200 i 250°C . Warunki te odpowiadają długoletniej pracy generatorów termoelektrycznych w warunkach rzeczywistych. Stwierdzono, że badane materiały przewodzące nadają się do budowy stabilnych elementów generujących energię elektryczną. Znacznie gorszą stabilność wykazały struktury na bazie RuO_2 . Rezystancja wewnętrzna wszystkich badanych struktur ulegała jedynie niewielkim zmianom – około 3%. Silniejsze

były zmiany współczynnika Seebecka – w kilku przypadkach zmniejszał się on nawet o 30%. Tym samym zmiany generowanej mocy wynikały przede wszystkim ze zmian siły termoelektrycznej. Źródła tych efektów należy się dopatrywać w złączu ramion termopar, które pod wpływem podwyższonej temperatury pogarsza początkowo swoje właściwości termoelektryczne, by po pewnym czasie się ustabilizować na niższym poziomie. Powyższy efekt wskazuje, że przed praktycznym stosowaniem grubowarstwowych generatorów termoelektrycznych powinny one być poddane kondycjonowaniu termicznemu.

Ponieważ warstwy na bazie RuO_2 wykazują się zarówno gorszymi parametrami termoelektrycznymi jak i gorszą stabilnością długoczasową, badaniom mikrostrukturalnym poddano jedynie warstwy na bazie materiałów przewodzących. Z past Ag-ESL, PdAg-ESL, PdAg-DP oraz Ni wykonano odpowiednie struktury testowe, które badano metodami skaningowej mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfrakcja rentgenowska pozwoliła określić skład badanych kompozycji. M.in. pokazano, że warstwa PdAg-DP zawiera 24÷25% palladu, zaś warstwa PdAg-ESL – około 20÷21% tego pierwiastka. Większa zawartość palladu w PdAg-DP jest przyczyną większej rezystywności tej pasty. Natomiast prawdopodobnie nie wpływa na współczynnik Seebecka. W rezultacie termostoty na bazie pasty firmy *DuPont* wykazują gorsze parametry użytkowe niż termostoty na bazie kompozycji PdAg-ESL.

Obserwacje na elektronowym mikroskopie skaningowym wykazały wyraźną granicę między poszczególnymi warstwami w obszarze złącza. Warstwy pozostają zwarte i nie pojawiają się w nich mikropęknięcia. Nie zauważono też wyraźnych zmian powstałych podczas cyklu narażeń termicznych – jedynie nieznacznie zwiększyły się rozmiary ziaren (z 6÷7 μm na 7÷8 μm). Może to być przyczyną zmian w parametrach elektrycznych i termoelektrycznych badanych past, o których wspomniano wyżej.

Termostoty grubowarstwowe na bazie materiałów przewodzących charakteryzują się zadowalającym poziomem generowanej mocy elektrycznej. Jednak napięcie wyjściowe (siła termoelektryczna) jest zbyt niskie. Sposobem zwiększenia E_T mikrogeneratorów termoelektrycznych jest np. zastąpienie jednego z ramion ramieniem półprzewodnikowym. Dzięki takiemu rozwiązaniu zrealizowano termostoty o napięciu wyjściowym znacząco większym niż w przypadku termostotów grubowarstwowych i równocześnie o dużo mniejszej rezystancji wewnętrznej niż miałyby to miejsce w przypadku termostotów cienkowarstwowych z oboma ramionami półprzewodnikowymi. Dodatkowo taka struktura cienko-/grubowarstwowa (hybrydowa) zachowuje część zalet techniki grubowarstwowej – niższy koszt materiałów oraz wykonania, nieskomplikowaną technologię, dobrą lutowność

i łatwą integrację z innymi podzespołami oraz dużą niezawodność. Ramiona cienkowarstwowe wykonano metodą rozpylania magnetronowego z germanu domieszkowanego różnymi kombinacjami pierwiastków Au, Sb, Te, W, V i Hf.

Termostoty hybrydowe charakteryzowały się wysokim poziomem siły termoelektrycznej E_T (nawet ponad $200 \mu\text{V/K}$), co jest wynikiem o rząd lepszym niż w przypadku badanych termostotów grubowarstwowych. Najlepsze parametry otrzymano dla struktury Ag/WSG (Ge:Sb:W). Napięcie wyjściowe wytwarzane przez pojedynczą termoparę wynosiło 20 mV przy różnicy temperatury 100°C między „zimnym” a „gorącym” końcem. Generowana moc wyjściowa osiągała poziom $0,55 \mu\text{W}$. Jak można łatwo obliczyć przy wspomnianym gradiencie temperatury do wytworzenia napięcia 1 V wystarcza termostos złożony z 50 termopar. Jednak rezystancja wewnętrzna takiego termostotu wynosi około $40 \text{ k}\Omega$. Zatem generuje on jedynie około $25 \mu\text{W}$ mocy elektrycznej. Termostos grubowarstwowy Ag/Ni wytworzy siłę termoelektryczną 1 V w takich samych warunkach jeżeli będzie zawierał 500 termopar. Zatem jego objętość będzie znacznie większa niż termostotu hybrydowego. Natomiast dzięki znacznie mniejszej rezystancji wewnętrznej (około 400Ω , czyli o 2 rzędy mniej niż w przypadku rozważanego generatora hybrydowego) mógłby on generować $2,5 \text{ mW}$ energii elektrycznej, czyli o dwa rzędy więcej niż dla termostotu Ag/WSG. Oznacza to, że wydajność mocowa termostotów grubowarstwowych na bazie materiałów przewodzących jest znacznie lepsza niż termostotów hybrydowych. Problemem pozostaje zbyt niskie napięcie wyjściowe.

Niewątpliwą zaletą termostotów hybrydowych jest bardzo duży współczynnik Seebecka. Z tego powodu ich podstawowym zastosowaniem wydają się być moduły czujnikowe, w których rezystancja wewnętrzna struktury jest mniej istotna. Jako przykład ich zastosowania w ramach rozprawy zaprojektowano, wykonano i przebadano termoelektryczny czujnik mocy lasera. Charakteryzuje się on dobrą rozdzielczością i dużą powtarzalnością pomiarów.

Innym sposobem zwiększenia napięcia wyjściowego jest zwiększenie liczby termopar w termostocie. Jeżeli gabaryty struktury mają być zachowane wymaga to wzrostu gęstości upakowania termopar w strukturze. W tym celu opracowano dwa sposoby wykonywania grubowarstwowych termostotów trójwymiarowych – typu *via* oraz *kanapkowego*. Zgodnie z wiedzą autora są to pierwsze takie generatory termoelektryczne wykonane w technologii grubowarstwowej/LTCC. W przypadku termostotu typu *via* na powierzchni $2,5 \text{ cm}^2$ wykonano 18 termopar. Grubość struktur (długość termopar) wynosiła od $0,8$ do $4,5 \text{ mm}$. Termostoty o mniejszej grubości nie zapewniały na tyle dużego gradientu temperatury, aby

termostos wytwarzał wystarczające napięcie wyjściowe. Wzdłuż najgrubszej struktury (ramiona Ag/Ni) udało się natomiast wytworzyć ΔT rzędu kilkunastu °C. Otrzymano wówczas $E_T = 6,8$ mV oraz $P_{wy} = 1,1$ μ W.

Znacznie lepsze wyniki autor otrzymał dla termostosów typu *kanapkowego*. Na bazie past Ag-ESL oraz PdAg-ESL wykonano i przebadano struktury składające się z 10 oraz 21 termostosów planarnych o rozmiarach 36×22 mm² i grubości 1,5 oraz 3,1 mm. Grubsza struktura zawierała 252 termopary i przy $\Delta T = 55^\circ\text{C}$ generowała $E_T = 140$ mV oraz $P_{wy} = 62$ μ W.

W porównaniu z mikrogeneratorami termoelektrycznymi opisywanymi w literaturze (por. rozdział 3) termostosi *kanapkowe* wypadają bardzo korzystnie. Wprawdzie generatory na bazie materiałów półprzewodnikowych wytwarzają większe napięcie wyjściowe (nawet przy mniejszym ΔT), jednak ich rezystancja wewnętrzna powoduje, że generowana moc jest bardzo mała i nie przekracza kilku μ W przy różnicy temperatur rzędu pojedynczych stopni [45,63,87,164]. Należy tu podkreślić, że jest to w zasadzie maksymalna moc, jaką są w stanie generować, ponieważ ich rozmiary nie pozwalają na utrzymanie większej różnicy temperatury. Natomiast w rozdziale 6 wykazano, że opracowane generatory *kanapkowe* umożliwiają wytworzenie nawet kilkudziesięciu stopni różnicy.

W rozprawie przedstawiono również obliczenia teoretyczne oraz symulacje numeryczne dotyczące optymalizacji wymiarów termopar w termostosach. Wynika z nich, że aby otrzymać wzdłuż rozpatrywanych w rozprawie generatorów trójwymiarowych odpowiedni gradient temperatury powinny one pracować w warunkach konwekcji wymuszonej (przy ruchu powietrza w otoczeniu rzędu kilku m/s). Duża część ciepła z końca „gorącego” do „zimnego” jest transportowana przez objętość podłoża. Zatem przewodność cieplna materiałów użytych na ramiona termopar staje się mniej istotna.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że moc wyjściowa generowana przez termostos będzie tym większa, im szersze będą ramiona termopar. Prowadzi to do sytuacji, w której P_{wy} jest maksymalne gdy termostos składa się tylko z jednej termopary o sumarycznej szerokości ramion zbliżonej do szerokości podłoża. Niestety, w takiej sytuacji nie można oczekiwać, iż napięcie wyjściowe generatora będzie wystarczające do zasilania układów elektronicznych (zwłaszcza w przypadku termopar na bazie materiałów przewodzących, charakteryzujących się małym współczynnikiem Seebecka). Dlatego przy realizacji generatora termoelektrycznego lepszym rozwiązaniem jest zwiększanie gęstości upakowania termopar celem maksymalnego zwiększenia generowanej w nim siły termoelektrycznej przy określonej różnicy temperatury – nawet kosztem zmniejszenia się P_{wy} .

Przedstawione powyżej fakty zdaniem autora jednoznacznie wskazują, że teza pracy „łatwe w produkcji, tanie i niezawodne kompozytowe termopary grubowarstwowe mogą służyć do konstrukcji miniaturowych źródeł zasilania dla układów i mikrosystemów elektronicznych o niskim poborze mocy i stanowić alternatywę dla najczęściej obecnie stosowanych termopar półprzewodnikowych” została udowodniona, zaś cel pracy, jakim było badanie właściwości termoelektrycznych współczesnych kompozytów grubowarstwowych oraz ocena ich przydatności w konstrukcji generatorów energii elektrycznej oraz czujników wielkości nieelektrycznych – został osiągnięty.

Autor zdaje sobie sprawę, że wyniki zaprezentowane w rozprawie nie wyczerpują tematyki właściwości termoelektrycznych kompozytów grubowarstwowych i możliwości wytwarzania w oparciu o nie grubowarstwowych generatorów termoelektrycznych. Zasugerował na przykład w rozprawie możliwość dalszej miniaturyzacji termostosów typu *via* oraz *kanapkowego* i planuje wykorzystać je w najbliższej przyszłości do budowy użytkowych generatorów termoelektrycznych. Będzie także poszukiwał podłoży typu „bariera cieplna”, kompatybilnych z badanymi kompozytami, gdyż dzięki takim podłożom powinno być możliwe uzyskanie żądanego gradientu temperatury przy mniejszych odległościach „zimnych” i „gorących” końców termopar (w efekcie powinno to prowadzić do zmniejszenia rezystancji wewnętrznej termostosów, tj. do wzrostu mocy generowanej w takim generatorze).

8. Literatura

- [1] M. Kishi, *Fabrication of micro thermoelectric module and application to wristwatch as an energy source*, Proc. Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 1999, s. 218
- [2] M. Hempstead et al., *An Ultra Low Power System Architecture for Sensor Network Applications*, Proc. 32nd Int. Symp. on Computer Architecture, 2005, s. 208-219
- [3] ATmega88 – nota katalogowa firmy Atmel:
http://www.atmel.com/dyn/resources/prod_documents/doc7530.pdf
- [4] ATtiny13 – nota katalogowa firmy Atmel:
http://www.atmel.com/dyn/resources/prod_documents/doc8126.pdf
- [5] źródła internetowe:
KGHM Ecoren: http://www.ecoren.pl/pl/energicznie_chron_srodowisko.xml
Young Reporters:
http://www.youngreporters.org/article-imprim.php3?id_article=212
Instytut Nauk o Środowisku Uniwersytetu Jagiellońskiego –
<http://www.multilingual-matters.net/irgee/012/0106/irgee0120106.pdf>
- [6] **P. Markowski**, A. Dziedzic, *Autonomiczne źródła zasilania mikrosystemów*, Elektronika, nr 8-9/2004, s. 318-323
- [7] P. Glynne-Jones, N.M. White, *Self-powered systems: a review of energy sources*, Sensor Review, 21 (2001), s. 91-97
- [8] S. Roundy, P.K. Wright, J. Rabaey; *A study of a low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes*, Computer Communications, 26 (2003), s. 1131-1144
- [9] F. Lu, H.P. Lee, S.P. Lim, *Modeling and analysis of micro piezoelectric power generators for micro-electromechanical systems applications*, Smart Mat. Struct., 13 (2004), s. 57-63
- [10] T. Sakakibara et al., *Multi-source power supply system using micro-photovoltaic devices combined with microwave antenna*, Sensors and Actuators A, 95 (2002), s. 208-211
- [11] P.R. Ortega, S. Bermejo, L.M. Castaner, *Multichip module photovoltaic miniarrays*, IEEE Transactions on Advanced Packaging, 24 (2001), s. 169-174
- [12] C.R. Neagu, H.V. Jansen, A. Smith, J.G.E. Gardeniers, M.C. Elwenspoek, *Characterization of a planar microcoil for implantable microsystems*, Sensors and Actuators A, 62 (1997), s. 599-611
- [13] M. El-hami, P. Glynne-Jones, N.M. White, M. Hill, S. Beeby, E. James, A.D. Brown, J.N. Ross; *Design and fabrication of a new vibration-based electromechanical power generator*, Sensors and Actuators A, 92 (2001), s. 335-342

- [14] N. Ching, H. Wong, W.J. Li, P. Leong, Z. Wen, *A laser-micromachined multi-modal resonating power transducer for wireless sensing systems*, *Sensors and Actuators A*, 97-98 (2002), s. 685-690
- [15] J.S. Wainright, R.F. Savinell, C.C. Liu, M. Litt, *Microfabricated fuel cells*, *Electrochimica Acta*, 48 (2003), s. 2869-2877
- [16] M. Müller, C. Müller, F. Gromball, M. Wolfle, W. Menz, *Micro-structured flow fields for small fuel cells*, *Microsystem Technology*, 9 (2003), s. 159-162
- [17] J.C. Bass, *Preliminary development of a milliwatt generator for space*, *Proc. Int. Conf. on Thermoelectrics*, Nagoya, 1998, s. 433-436
- [18] S.B. Riffat, X. Ma, *Thermoelectrics: a review of present and potential applications*, *Applied Thermal Engineering*, 23 (2003), s. 913-935
- [19] A.R. Robertson, *Thick film thermocouples - a new approach to temperature measurement*, *Proc. 26th Electronic Components Conf.*, San Francisco, 1976, s. 163-167
- [20] T. Kwikkers, *Two thick film thermal sensors*, *Microel. Int.*, 5 (1988), s. 39-42
- [21] N.M. White, J.D. Turner, *Thick-film sensors: past, present and future*, *Measurement Science and Technology*, 8 (1997), s. 1-20
- [22] W. Smetana, *Thick film heat flux sensors*, *Thick Film Sensors*, ed. by M. Prudenziati, Elsevier Science 1994, s. 151-165
- [23] L. Golonka, B. Licznarski, K. Nitsch, H. Teterycz, *Thick-film humidity sensors*, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997), s. 92-98
- [24] W. Kalita, A. Pietrikova, *Zintegrowane czujniki temperatury w mikroukładach hybrydowych*, *Mat. Konf. COE*, Jurata, 1998, s. 533-536
- [25] G. Abdurakhmanov, N.G. Abdurakhmanova, *High-temperature anomalies in resistivity and thermoelectric power of thick-film resistors and their conduction mechanism*, *Phys. Stat. Sol. A*, 202 (2005), s. 1799-1803
- [26] S. Hebert, Y. Klein, A. Maignan, J. Hejtmanek, B. Dabrowski, *Thermopower of ruthenium metallic oxides: Large influence of the spin degeneracy term*, *Proc. 25th Int. Conf. on Thermoelectrics 2006*, s. 318-321
- [27] A. Dziedzic, K. Młynarczyk, E. Prociów, *Thermal insulation sensor with thick/thin film thermopile*, *Proc. 26th Int. Spring Seminar on Electronics Technology, ISSE 2003*, Stara Lesna (Slovakia), 2003, s. 57-62
- [28] G. Beensh-Marchwicka, W. Mielcarek, E. Prociów, *Mat. Konf. Postępy w Elektrotechnologii, Wpływ warunków wytwarzania na strukturę i własności termoelektryczne warstw Ge-Au*, *Szklarska Poręba*, 1998, s. 141-144
- [29] G. Beensh-Marchwicka, E. Prociów, W. Mielcarek, *Structure of Ge-based films exhibiting thermoelectric effect*, *Cryst. Res. Technol.* 36 (2001), s. 1035-1043
- [30] *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe, London, CRC Press 1996
- [31] S. Filin, *Termoelektryczne urządzenia chłodnicze*, IPPU MASTA, Gdańsk 2002
- [32] *Thermoelectrics Handbook – Macro to Nano*, ed. by D.M. Rowe, Taylor and Francis, 2006
- [33] I.W. Sawieliew, *Wykłady z fizyki*, tom 3, PWN, Warszawa 1998
- [34] J. Kostro, *Pomiary wielkości nieelektrycznych*, WSP, Warszawa 1984

- [35] G. Nolas, J. Sharp, H Goldsmid, *Thermoelectrics – basic principles and new materials developments*, Springer, 2001
- [36] D. Pollock, *Physics of Engineering Materials*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1990
- [37] A. Jacquot, G. Chen, H. Scherrer, A. Dauscher, B. Lenoir, *Modeling of on-membrane thermoelectric power supplies*, Sensors and Actuators A, 116 (2004), s. 501-508
- [38] M. Zhitinskaya, S. Némov, M. Nikulina, *Properties of the electron and phonon subsystem of tin-doped bismuth telluride-based solid solutions*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [39] M. Stordeur, G. Willers, *Thermoelectric films – potential for new miniaturized devices*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, wrzesień 2004
- [40] V. Semenyuk, *Miniature thermoelectric modules with increased cooling power*, Proc. 25th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2006, s. 332-336
- [41] B.C. Sales, *Critical overview of recent approaches to improve thermoelectric materials*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 4 (2007), s. 291-296
- [42] D. Bérardan et al., *Improved thermoelectric properties in the double filled skutterudites $(\text{Ce-Yb})_y(\text{Fe-Co-Ni})_4\text{Sb}_{12}$* , Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [43] G. Min, D.M. Rowe, *A novel principle allowing rapid and accurate measurement of a dimensionless thermoelectric figure of merit*, Meas. Sci. Technol., 12 (2001), s. 1261-1262
- [44] D.J. Bergman, L.G. Fel, *Enhancement of thermoelectric power factor in composite thermoelectrics*, Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1999, s. 76-79
- [45] M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, G. Wachutka, *Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining*, Sensors and Actuators A, 97-98 (2002), s. 535-542
- [46] W. Glatz, S. Muntwyler, C. Hierold, *Optimization and fabrication of thick flexible polymer based micro thermoelectric generator*, Sensors and Actuators A, 132 (2006), s. 337-345
- [47] J. Osowski, J. Szabatin, *Podstawy teorii obwodów*, tom I, WNT, Warszawa, 1998
- [48] S. Kodato, I. Sugiura, *Integrated thermopile power sensor using $\mu\text{-Si}$ thin films*, Electrical Engineering in Japan, 100 (1990), s. 35-43
- [49] C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos, J.N. Avaritsiotis, *A new planar device based on Seebeck effect for gas sensing applications*, Sensors and Actuators B, 34 (1996), s. 524-527
- [50] G. Beensh-Marchwicka, T. Berlicki, E. Prociów, S. Osadnik, *Thermal infrared sensors using magnetron sputtered materials*, Proc. 5th NEXUSPAN Workshop on Thermal Aspects in Microsystem Techn., Budapest, 1998, s. 66-69
- [51] L.W. Langley, A. Barnes, G. Matijasevic, P. Gandhi, *High-sensitivity, surface-attached heat flux sensors*, Microelectronics Journal, 30 (1999), s. 1163-1168
- [52] W. Shin, M. Matsumiya, F. Qiu, N. Izu, N. Murayama, *Thermoelectric gas sensor for detection of high hydrogen concentration*, Sensors and Actuators B, 97 (2004), s. 344-347
- [53] K. Boron, Z. Magoński, A. Kos, *Matrix of thermoelectric modules on common alumina substrate*, Proc. 31st Int. Conf. IMAPS-Poland, Rzeszów-Krasiczyn, 2007, s. 545-550

- [54] M. Stordeur, I. Stark, *Low power thermoelectric generator - self-sufficient energy supply for micro systems*, Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1997, s. 575-577
- [55] I.-H. Kim, *(Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-based thin film thermoelectric generators*, Mat. Lett. 43 (2000), s. 221-224
- [56] V. Leonov, T. Torfs, P. Fiorini, C. Van Hoof, *Thermoelectric converters of human warmth for self-powered wireless sensor nodes*, Sensors Journal, 7 (2007), s. 650-657
- [57] G. Min, D.M. Rowe, F. Völklein, *Integrated thin film thermoelectric cooler*, Electronics Lett., 34 (1998), s. 222-223
- [58] A. Czarnecki, *Thermoelectric cooling system for laboratory centrifuge*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [59] J. Von Windheim, *Embedded thermoelectric cooling*, Global SMT & Packaging, 2007, s. 28-31
- [60] T. Ohta, T. Kajikawa, Y. Kumashiro, *Characteristics of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-based thick-film thermoelectric elements for power generation*, Electrical Engineering in Japan, 100 (1990), s. 14-23
- [61] J.-P. Fleurial et al., *Thick-film thermoelectric microdevices*, Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1999, s. 294-300
- [62] I.-H. Kim, L. Dong-Hi, *Thin film thermoelectric generator cell of Bi-Sb-Te-Se system*, Proc. Int. Conf. on Thermoelectrics, Pasadena, 1996, s. 425-429
- [63] M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T.F. Sturm, M. Franosch, G. Wachutka, *Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply*, Sensors and Actuators A, 114 (2004), s. 362-370
- [64] S.-J. Chen, C.-H. Shen, *A new high-filling-factor CMOS-compatible thermopile*, IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement, 56 (2007), s. 1231-1238
- [65] G. A. Slack, *New materials and performance limits for thermoelectric cooling*, in CRC Handbook of Thermoelectrics, Edited by D.M. Rowe, London, CRC Press 1996, s. 407-440
- [66] **P. Markowski**, A. Dziejczak, E. Prociów, T. Berlicki, *Design and fabrication of thin-and/or thick-film thermoelectric microgenerators*, Proc. 31st Int. Conf. IMAPS-Poland, Rzeszów – Krasieczyn, 2007, s. 101-110
- [67] H.J. Goldsmid, G.S. Nolas, *A review of the new thermoelectric materials*, Proc. 20th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2001, s. 1-6
- [68] H. Ogura, H. Numajiri, H. Narushima, M. Izuchi, M. Arai, *Emf changes of Pt/Pd thermocouples in the range from 420°C to 1080°C*, Proc. SICE Annual Conf., Fukui, 2003, s. 1171-1174
- [69] E. Castano, E. Revuelto, M.C. Martin, A. Garcia-Alonso, F.J. Gracia, *Metallic thin-film thermocouple for thermoelectric microgenerators*, Sensors and Actuators A, 60 (1997), s. 65-67
- [70] A. Shakouri, S. Li, *Thermoelectric power factor for electrically conductive polymers*, Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics, Baltimore, 1999, s. 402-406
- [71] G. Beensh-Marchwicka, E. Prociów, S. Osadnik, *Materials for thin film thermal converters*, Proc. 27th Int. Conf. IMAPS-Poland, Gliwice, 2003, s. 43-49

- [72] D. Wijngaards, G. De Graaf, R. Wolffenbuttel, *Single-chip micro-thermostat applying both active heating and active cooling*, Sensors and Actuators A, 110 (2004), s. 187-195
- [73] W. Glatz, S. Muntwyler, C. Hierold, *Flexible polymer based microthermogenerator*, Proc. 19th Eurosensors, Barcelona, 2005
- [74] N. Sato, M. Takeda, *Fabrication and evaluation of a flexible thermoelectric device using metal thin films*, Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2005, s. 160-163
- [75] A. Graf, M. Arndt, M. Sauer, G. Gerlach, *Review of micromachined thermopiles for infrared detection*, Meas. Sci. Technol., 18 (2007), s. 59-75
- [76] N. Kockmann, T. Huesgen, P. Woias, *Microstructured in-plane thermoelectric generators with optimized heat path*, Proc. Int. Conf. on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Lyon, 2007, s.133-136
- [77] E. Muller, C. Drasar, J. Schilz, W.A. Kaysser, *Functionally graded materials for sensor and energy applications*, Materials Science and Engineering A, 362 (2003), s. 17-39
- [78] M. Ausloos et al., *Unusual thermoelectric behavior of packed crystalline granular metals*, J. Appl. Phys., 96 (2004), s. 7338-7345
- [79] J. Sonntag, *Disordered electronic systems. III. Thermoelectric power in alloys with phase separation*, Physical Review B, 73, 045126 (2006), s. 1-11
- [80] S. Duby, B.J. Ramsey, D.J. Harrison, *Printed thick-film thermocouple sensors*, Electronics Lett., 41 (2005), s. 312-313
- [81] J.G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E.S. Reddy, E. Guilmeau, C. Goupil, *Thermoelectric ceramics for generators*, J. Eur. Ceramic Soc., 28 (2008), s. 41-48
- [82] J.W. Sharp, *Some properties of GeTe-based thermoelectric alloys*, Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics, 2003, s. 267-270
- [83] R. Funahashi, *Fabrication and application of oxide thermoelectric system*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 4 (2007), s. 297-307
- [84] A. Dziejczak, *Grubowarstwowe rezystywne mikrokompozyty polimerowo-węglowe*, Of. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2001
- [85] J. Wüsten, K. Potje-Kamloth, *Organic thermogenerators for energy autarkic systems on flexible substrates*, J. Phys. D: Appl. Phys., 41 (2008), 1-8
- [86] Q. Chen, J.P. Longtin, S. Tankiewicz, S. Sampath, R.J. Gambino, *Ultrafast laser micromachining and patterning of thermal spray multilayers for thermopile fabrication*, J. of Micromech. and Microeng., 14 (2004), s. 506-513
- [87] J. Weber, T. Doll, K. Potje-Kamloth, P. Detemple, F. Haase, F. Völklein, *Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics*, Sensors and Actuators A, 132 (2006), s. 325-330
- [88] W. Smetana, J. Nicolics, *Application of integrated thick-film thermocouples for a laser power detector*, Sensors and Actuators A, 37-38 (1993), s. 565-570
- [89] A. Pietrikova, *Possibilities of thick-film technology for construction of thermocouples*, Proc. 17th Conf. of ISHM-Poland, Rzeszów, 1993, s. 143-147
- [90] A. Dziejczak, T. Źdanowicz, *Thick-film insolation sensor*, Proc. 17th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf., Munchen, 2001, s. 537-539

- [91] M.I. Fedorov, V. K. Zaitsev, *Thermoelectrics of transition metal silicides*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 31
- [92] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, I.S. Eremin, E.A. Gurieva, *Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg_2B^{IV} compounds*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 29
- [93] G. Slack, M. Hussain, *The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators*, J. Appl. Phys., 70 (1991), s. 2694-2718
- [94] H. Inai, Y. Okamoto, J. Morimoto, *Thermoelectric properties of sintered SiC/Si/Ag thermoelectric semiconductor*, Proc. 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nagoya, 1997, s. 578-581
- [95] G. Beensh-Marchwicka, S. Osadnik, E. Prociów, *New thin film materials for thermal sensors applications*, Proc. 12th IMAPS-Europe Conference, Prague, 2000, s. 200-205
- [96] E. Prociów, G. Beensh-Marchwicka, S. Osadnik, *The evaluation of magnetron sputtered Si-B films for use in thermal sensors construction*, Proc. 23rd ISSE Conference, Balatonfured, 2000, s. 333-335
- [97] S.M. Lee, Y. Okamoto, T. Kawahara, J. Morimoto, *The study for the mechanism on the noble thermoelectric properties of the amorphous Si-Ge-Au thin films*, Proc. 21st Int. Conf. on Thermoelectrics, 2002, s. 126-129
- [98] S.C. Allison, R.L. Smith, D.W. Howard, C. Gonzalez, S.D. Collins, *A bulk micromachined silicon thermopile with high sensitivity*, Sensors and Actuators A, 104 (2003), s. 32-39
- [99] T. Mori, *Thermoelectric properties of novel B_{12} icosahedra-containing compounds*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [100] Z. Wang, V. Leonov, P. Fiorini, C. Van Hoof, *Micromachined thermopiles for energy scavenging on human body*, Int. Conf. on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Lyon, 2007, s. 911-94
- [101] J.P. Issi, *Thermoelectric properties of the group V semimetals*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 30
- [102] D. Wijngaards, S. Kong, M. Bartek, R. Wolffenbuttel, *Design and fabrication of on-chip integrated poly SiGe and polySi Peltier devices*, Sensors and Actuators, 85 (2000), s.316-323
- [103] H. Scherrer, S. Scherrer, *Thermoelectrics properties of bismuth antimony telluride solid solutions*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 27
- [104] A.V. Wagner, R.J. Foreman, R.J. Summers, *Fabrication and testing of thermoelectric thin film devices*, Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1996, s. 269-273
- [105] C. Lauinger, T. Hunger, J. Barzola-Quiquia, P. Haussler, H.-G. Boyen, *Thermoelectricity of disordered films near the metal-non-metal transition*, J. of Non-Crystalline Solids, 250-252 (1999), s. 791-794
- [106] C. Drasar, M. Steintart, P. Lostak, J. Horak, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, *Thermoelectric properties of $Sb_{2-x}Ag_xTe_3$ single crystals*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004

- [107] T. Kyratsi et al., *Thermoelectric properties of β - $K_2Bi_{8-x}Sb_xSe_{13}$ solid solutions. A promising series for high temperature applications*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [108] J. Navrátil, T. Plecháček, M. Vlček, L. Beneš, *Some thermoelectric properties of $CoGe_{1.5}Te_{1.5}$* , Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [109] P. Svanda, C. Drasar, P. Lostak, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, *Thermal conductivity of $Sb_{2-x}In_xTe_3$ single crystals*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [110] T. Svechnikova, L. Shelimova, P. Konstantinov, E. Avilov, M. Kretova, V. Zemskov, *Growth by Czochralski technique and thermoelectric properties of the $(Bi_2Te_3)_{1-x-y}(Sb_2Te_3)_x(Sb_2Se_3)_y$ solid solutions*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [111] D.A. Wasnievski, L. Silva, M. Kaviani, *Fabrication and measured performance of a first-generation microthermoelectric cooler*, J. Microelectromechanical Systems, 14 (2005), s. 1110-1117
- [112] H. Böttner et al., *New thermoelectric components using microsystem technologies*, J. Microelectromechanical Systems, 13 (2004), s. 414-420
- [113] G. Min, D.M. Rowe, *Thermoelectric figure-of-merit barrier at minimum lattice thermal conductivity*, Appl. Phys. Lett. 77 (2000), s. 860-862
- [114] A. Jacquot, W.L. Liu, G. Chen, J.-P. Fleurial, A. Dauscher, B. Lenoir, *Fabrication and modeling of an in-plane thermoelectric microgenerator*, Proc. 21st Int. Conf. on Thermoelectrics, 2002, s. 561-564
- [115] K. Miyazaki, T. Ida, H. Tsukamoto, *Micro-fabrication of Bi_2Te_3 by using micro-jet*, Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics, 2003, s. 641-643
- [116] L.M. Goncalves et al., *On chip thermoelectric microcoolers*, Proc. MicroMechanics Europe Workshop, Southampton, 2006, s. 53-56
- [117] C. Uher, *Skutterudite-based thermoelectrics*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 34
- [118] P. Rogl, *Formation and crystal chemistry of clathrates*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 32
- [119] G. S. Nolas, *Structure, thermal conductivity, and thermoelectric properties of clathrate compounds*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 33
- [120] J. Dong, *Theoretical study of the lattice thermal conductivity in Ge framework semiconductors*, Phys. Rev. Lett., 86 (2001), s. 2361-2364
- [121] Y. Mudryk et al., *Crystal chemistry and thermoelectric properties of clathrates with rare-earth substitution*, Physica B, 328 (2003), s. 44-48
- [122] V. Da Ros, Y. Klein, M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, C. Bellouard, J. Hejtmanek, *Transport properties of $Ca_xCo_4Sb_{12-y}Te_y$ skutterudite compounds*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [123] K. Gofryk, A. Leithe-Jasper, T. Plackowski, D. Kaczorowski, Y. Grin, *Magnetic and transport properties of rare-earth-based Heusler phases $REPdZ$ and $REPd_2Z$ ($Z=Sb, Bi$)*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004

- [124] T. Stopa, J. Tobola, S. Kaprzyk, *Effect of Fermi surface shape on transport properties in $Fe_{1-x}Ni_xTiSb$ half-Heusler alloys*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [125] K. Wojciechowski, J. Tobola, J. Leszczynski, S. Kaprzyk, A. Malecki, *Study of transport properties and electronic structure of the $Co_{1-x}Rh_xSb_3$ skutterudite*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [126] L. Miao et al., *Epitaxial growth of $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ clathrate film on Si substrate by RF helicon magnetron sputtering with evaluation on thermoelectric properties*, Applied Surface Science, 254 (2007), s. 167-172
- [127] B. Yang, *Thermoelectric technology assessment*, Report no. ARTI-10120-01 of Air-Conditioning And Refrigeration Technology Institute
- [128] S.H. Yang, *Nanostructures in high-performance $(GeTe)_x(AgSbTe_2)_{100-x}$ thermoelectric materials*, Nanotechnology, 19 (2008)
- [129] A.I. Casian, *Thermoelectric properties of electrically conducting organic materials*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 36
- [130] M. Ohtaki, R. Funahashi, *Oxide thermoelectrics*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 35
- [131] A. F. Ioffe, Patent ZSRR, np.126158, Byulleten' Izobretanii (Invention Review) 4 (1960) 22 (w jęz. ros.)
- [132] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, Kaliazin A. E., D. M. Rowe, *High performance functionally graded and segmented Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric power generation*, J. Mat. Scie., 37 (2002), s. 2893-2897
- [133] M. Riffel J. Schilz, *Influence of production parameters on the thermoelectric properties of Mg_2Si* , Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1998, s 283-286
- [134] E. Müller et al., *Interdependence of coupled functional properties in thermoelectric $FeSi_2$ based FGM*, Proc. 6th Symp. on Functionally Graded Materials, 2000
- [135] J. Schilz et al., *Bismuth-telluride/iron-disilicide segmented thermoelectric elements: patterning, preparation and properties*, 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, Dresden, 1997
- [136] D.M. Rowe, *Thermoelectrics, an environmentally-friendly source of electrical power*, Renew. Ener., 16 (1999), s. 1251-1256
- [137] Y. Yoshida, F. Utsunomiya, M. Kishi, N. Hama, T. Douseki, *A battery-less wireless system using ambient heat with a low voltage CMOS/SOI DC-DC converter*, Proc. IMAPS-US, Boston, 2003, s. 538-543
- [138] V. Leonov, P. Fiorini, S. Sedky, T. Torfs, C. Van Hoof, *Thermoelectric MEMS generators as a power supply for a body area network*, Proc. 13th Int. Conf. On Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems – Transducers, Leuven, 2005, s. 291-294
- [139] D.T. Crane, L.E. Bell, *Progress towards maximizing the performance of a thermoelectric power generator*, Proc. 25th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2006, s. 11-16
- [140] G. Solbrekken, K. Yazawa, A. Bar-Cohen, *Thermal management of portable electronic equipment using thermoelectric energy conversion*, Proc. Inter Society Conference on Thermal Phenomena, 2004, s. 276-283
- [141] A. Owsicki, *The guidelines for design of thermoelectric refrigerators to storage of food*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004

- [142] D.G. Walker, K.D. Frampton, R.D. Harvey, *Distributed control of thermoelectric coolers*, Proc. 9th Inter Society Conference on Thermal Phenomena, 2004, s. 361-366
- [143] R. Yang, G. Chen, G. Snyder, J. Fleurial, *Multistage thermoelectric microcoolers*, J. Appl. Phys., 95 (2004), s. 8226-8232
- [144] K. Yazawa, G.L. Solbrekken, A. Bar-Cohen, *Thermoelectric-powered convective cooling of microprocessors*, IEEE Transactions on Advanced Packaging, 28 (2005), s. 231-239
- [145] R. Fetting, *A view to recent developments in thermoelectric sensors*, Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1996, s. 315-320
- [146] S. Van Herwaarden, *Sensor applications of thermoelectric thin films*, Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1997, s. 47-55
- [147] P. Bratek, K. Boroń, A. Kos, *Thermal monitoring of electronic devices by Peltier modules*, Proc. 30th Int. Conf. IMAPS-Poland, Kraków, 2006, s. 279-282
- [148] K. Murakami, K. Sasaki, T. Shindo, Y. Itoh, *Development of waste heat recovery system from transformer with Bi-Te thermoelectric modules*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [149] R.G. Harrison, J.R. Knight, *Thermopile radiometer signal conditioning for surface atmospheric radiation measurements*, Rev. Sci. Instrum., 77 (2006), s. 116105-1-3
- [150] K. Boroń, P. Bratek, A. Kos, *Graphical touch screen of thermal signs for the blind people – clinic tests*, Microelectronics Int., 24 (2007), s. 23-27
- [151] F. Rettig, R. Moos, *Direct thermoelectric gas sensors: Design aspects and first gas sensors*, Sensors and Actuators B, 123 (2007), s. 413-419
- [152] W. Smetana, U.R. Reicher, *Designing the performance of a thick-film laser power detector by means of a heat-transfer analysis using finite-element method*, Sensors and Actuators A, 58 (1997), s. 213-218
- [153] A. Dziedzic, G. Gryzło, E. Prociów, T. Źdanowicz, *Thick film thermal insulation detector*; Mat. Konf. VII Konf. Technologia Elektronowa, ELTE 2000, s. 1206-1209
- [154] T.M. Berlicki, E. Murawski, M. Muszyński, S. Osadnik, E.L. Prociów, *Thermoelement humidity sensor*, Sensors and Actuators A, 64 (1999), s. 213-217
- [155] T.M. Berlicki; *Heat dissipation in thin-film vacuum sensor*, J. Vac. Sci. Technology A, 19 (2001), s. 325-328
- [156] K. Miyazaki, T. Takamiya, H. Tsukamoto, *Fabrication of micro-thin film thermocouples*, Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics, 2003, s. 673-676
- [157] M. Imran, A. Bhattacharyya, *Thermal response of an on-chip assembly of RTD heaters, sputtered sample and microthermocouples*, Sensors and Actuators A, 121 (2005), s. 306-320
- [158] E. Prociów, A. Dziedzic, T.M. Berlicki, *The thermoelectrical behaviour of tantalum-antimony-germanium thin films*, Proc. 29th Int. Spring Seminar on Electronic Technology ISSE, St. Marienthal, 2006, s. 479-482
- [159] T.M. Berlicki, *Warstwowe czujniki termoelektryczne*, Of. Wyd. Pol. Wrocławskiej, 2007

- [160] H. Fujiki, *New thin-film multijunction thermal converter design for improved high-frequency performance*, IEEE Sensors J., 7 (2007), s. 1243-1247
- [161] H. Böttner, J. Nurnus, M. Braun, J. Wollenstein, F. Volkert, A. Schubert, *MicroPelt®: state of the art, road map and applications*, Proc. 2nd, Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [162] B.S. Makki, M. Moradi, A. Moafi, S. Mohajerzadeh, B.H. Tshoar, D. Shahrjerdi, *Fabrication of poly-Ge-based thermopiles on plastic*, IEEE Sensors J., 4 (2004), s. 743-748
- [163] D. Chu, D. Bilir, R. Fabian, W. Pease, K. Goodson, *Thin film nano thermocouple sensors for applications in laser and electron beam irradiation*, Proc. 12th Int. Conf. on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, 2003, s. 1112-1115
- [164] K. Itoigawa, H. Ueno, M. Shiozaki, T. Toriyama, S. Sugiyama, *Fabrication of flexible thermopile generator*, J. Micromech. Microeng., 15 (2005), s. 233-238
- [165] J. Nurnus, H. Bötmer, C. Kunzel, U. Vetter, A. Lambrecht, *Thin film based thermoelectric energy conversion systems*, Proc. 21st Int. Conf. on Thermoelectrics Conference, 2002, s. 523-527
- [166] H. Böttner, J. Nurnus, *Miniaturized Thermoelectric Converters*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 46
- [167] G. Zeng, J.E. Bowers, Y. Zhang, A. Shakouri, *SiGe/Si superlattice generators*, Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2005, s. 164-167
- [168] K. Hachami, D. Moussaid, M. Rahmoun, A. El Hassani, *Design and realization a new thermoelectric sensor, application*, Active and Passive Elec. Comp., 23 (2000), s. 145-155
- [169] W. Qu, M. Plotner, W.J. Fischer, *Microfabrication of thermoelectric generators on flexible foil substrates as a power source for autonomous microsystems*, J. Micromech. Microeng., 11 (2001), s. 146-152
- [170] H. Yousef, K. Hjort, M. Lindeberg, *Vertical thermopiles embedded in a polyimide-based flexible printed circuit board*, J. Microelectromechanical Systems, 16 (2007), s. 1341-1348
- [171] J. Nurnus, *Thermoelectric thin film coolers and generators: novel components for the use in smart systems*, in Smart System Integration, ed. by T. Gessner, VDE Verlag GmbH, 2007, s. 573-575
- [172] J.-F. Li, S. Tanaka, T. Umeki, S. Sugimoto, M. Esashi, R. Watanabe, *Microfabrication of thermoelectric materials by silicon molding process*, Sensors and Actuators A, 108 (2003), s. 97-102
- [173] F. Völklein, A. Megier, *Thermoelectric micromechanical systems*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 47
- [174] N. Sato et al., *Novel MEMS power generator with integrated thermoelectric and vibrational devices*, Proc. 13th Int. Conf. on Transducers, 2005, s. 295-298
- [175] F. Völklein, E. Kessler, *Thermoelectric microsensors for heat flux measurement*, Proc. 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1998, s. 214-217
- [176] F. Völklein, G. Min, D.M. Rowe, *Modelling of a microelectromechanical thermoelectric cooler*, Sensors and Actuators A, 75 (1999), s. 95-101
- [177] *Metal based thin films for electronics*, ed. by K. Wetzling & C.M. Schneider, Wiley-VCH Verlag, 2006

- [178] H. Glosch, M. Ashauer, U. Pfeiffer, W. Lang, *A thermoelectric converter for energy supply*, Sensors and Actuators, 74 (1999), s. 246-250
- [179] F. Völklein, M. Blumers, L. Schmitt, *Thermoelectric microsensors and microactuators (MEMS) fabricated by thin film technology and micromachining*, Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1999, s. 285-293
- [180] R. Hiratsuka, D.C. Van Duyn, T. Otaredian, P. De Vries, *A novel accelerometer based on a silicon thermopile*, Proc. 1st Int. Conf. on Transducers, 1991, s. 420-423
- [181] T. Toriyama, M. Yajima, S. Sugiyama, *Thermoelectric micro power generator utilizing self-standing polysilicon-metal thermopile*, Proc. 14th Int. Conf. on Micro Electro Mech. Systems, Interlaken, 2001, s. 562-565
- [182] W. Fan, C. K. Wong, Y. M. Tan, K. M. Chu, B. Freeman, H. J. Jiang, *Design and fabrication of micro thermoelectric cooler on LTCC substrate*, Proc. 6th Electr. Pack. Techn. Conf., Singapore, 2004, s. 76-80
- [183] R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata, N. Ando, E. Guilmeau, *Fabrication of thermoelectric oxide modules*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [184] J.H. Cheng, C.-K. Liu, Y.-L. Chao, R.-M. Tain, *Cooling performance of silicon-based thermoelectric device on high power LED*, Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2005, s. 53-56
- [185] M. Kishi et al., *Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source*, Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics (1999), s. 301-307
- [186] A. R. Abramson et al., *Fabrication and characterization of a nanowire/polymer-based nanocomposite for a prototype thermoelectric device*, J. Microelectromechanical Systems, 13 (2004), s. 505-513
- [187] D. Platzek, G. Karpinski, C. Stiewe, D. Muchilo, E. Muller, *Anisotropy of the Seebeck coefficient detected by the Seebeck scanning microprobe*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [188] A.T. Burkow, *Measurements of resistivity and thermopower: principles and practical realization*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 22
- [189] Z. Zhou, C. Uher, *Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature*, Review of Scientific Instruments, 76 (2005), 023901
- [190] T.M. Tritt, *Electrical and thermal transport measurement techniques for evaluation of the figure-of-merit of bulk thermoelectric materials*, in Thermoelectrics Handbook, ed. by D. M. Rowe, 2006, rozdz. 23
- [191] O. Boffoué, A. Jacquot, A. Dauscher, B. Lenoir, *Experimental setup for the measurement of the electrical resistivity and thermopower of thin films and bulk materials*, Review of Scientific Instruments, 76 (2005), 053907
- [192] T. Ono, C.-C. Fan, M. Esashi, *Micro instrumentation for characterizing thermoelectric properties of nanomaterials*, J. Micromech. Microeng. 15 (2005) s. 1-5
- [193] A. Abrutin, I. Drabkin, V. Osvenski, *Corrections used when measuring materials thermoelectric properties by Harman method*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004

- [194] B.C. Woo, D.Y. Lee, H.W. Lee, I.J. Kim, *Characteristic of maximum power with temperature difference for thermoelectric generator*, Proc. 20th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2001, s. 431-434
- [195] P. Mayer, R.J. Ram, *Thin-film thermoelectric generator element characterization*, Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2005, s. 265-268
- [196] A. Dziedzic, L.J. Golonka, B. Licznerski, B. Morten, M. Prudenziati, *Technika grubowarstwowa i jej zastosowania*, Wyd. Monada, 1998
- [197] G. Umarji, S. Ketkar, G. Phatak, V. Giramkar, U. Mulik, D. Amalnerkar, *An aqueous developable photoimageable silver conductor composition for high density electronic packaging*, Microelectronics Reliability, 45 (2005), s. 1903-1909
- [198] A. Dziedzic, L. Rebenklau, L. Golonka, K. Wolter, *Fodel microresistors – processing and basic electrical properties*, Microelectronics Reliability, 43 (2003), s. 377-383
- [199] B. Dziurdzia, Z. Magoński, S. Nowak, M. Cież, W. Gregorczyk, W. Niemyjski, *Photoimageable thick-film microwave structures up to 18 GHz*, Electron Technology – Internet Journal, 36 (2004), s. 1-10
- [200] M. Jakubowska et al., *New silver photoimageable conductor*, Proc. 31st IMAPS-Poland, Rzeszów-Krasiczyn, 2007, s. 355-358
- [201] A. Pietriková, S. Slosarčík, M. Bujaloboková, P. Cabúk, I. Vehec, *Chosen electrical and reliability properties of thick film photoimageable components*, Proc. 28th Int. Spring Seminar on Electronics Technology, Wiener Neustadt, 2005, s.396-398
- [202] L.J. Golonka, *Zastosowanie ceramiki LTCC*, Of. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2001
- [203] Y. Zhou, I. Matsubara, R. Funahashi, S. Sodeoka, *Thermoelectric properties of $Ln_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ pyrochlores ($Ln = Nd$ and Yb)*, Materials Letters, 51(2001), s. 347-350
- [204] **P. Markowski**, *Thermoelectric generators as power sources for autonomous microsystems*, Mat. VIII konf. COE 2004, Wrocław, 2004, s. 612-613
- [205] **P. Markowski**, A. Dziedzic, E. Prociów, *Thick/thin film thermocouples as power source for autonomous microsystems - preliminary results*, Proc. 28th Int. Conf. IMAPS-Poland, Wrocław, 2004, s. 334-337
- [206] **P. Markowski**, A. Dziedzic, *Experimental characterization of thermoelectric properties of thick film composites*, IMAPS Journal of Microelectronics and Electronic Packaging 3 (2006), s. 95-99 (także **P. Markowski**, A. Wójtowicz, A. Dziedzic, *The thermoelectric properties of thick film composites – preliminary results*, Proc. 29th Int. Conf. IMAPS-Poland, Koszalin-Darłówko, 2005, s. 389-392)
- [207] **P. Markowski**, W. Pinczakowski, L. Straszewski, A. Dziedzic, *Thick-film thermoelectric microgenerators based on nickel-, silver- and PdAg-based compositions*, Proc. 30th Int. Conf. ISSE, Cluj-Napoca, 2007, s. 223-228
- [208] Nota katalogowa firmy DuPont:
http://www2.dupont.com/MCM/en_US/PDF/datasheets/3615.pdf
- [209] S. Vionnet, T. Maeder, P. Ryser, *Firing, quenching and annealing studies on thick-film resistors*, J. Eur. Ceramic Soc., 24 (2004), s. 1889-1892

- [210] A. Dziedzic, L. Golonka, *Microstructural, electrical and stability properties of inexpensive thick-film heaters and thermoresistors on alumina and LTCC substrates*, Proc. 4th Eur. Microelectronics and Packaging Symp., Terme Catez, 2006, s. 309-313
- [211] M. Hrovat, Z. Samardzija, J. Holc, D. Belavič, *Microstructural, XRD and electrical characterization of some thick film resistors*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 11 (2000), s.199-208
- [212] S. Rane, V. Puri, D. Amalnerkar, *A study on sintering and microstructure development of fritless silver thick film conductors*, J. Mat. Sci.: Materials in Electronics, 11 (2000), s. 667-674
- [213] M. Prudenziati, B. Morten, M.F. Brigatti, *Evolution of the microstructure and performance of Pd/Ag-based thick conductors*, Active and Passive Elec. Comp., 112 (1985), s. 41-57
- [214] źródło internetowe, The International Centre for Diffraction Data: <http://www.icdd.com>
- [215] T.M. Berlicki, E. Prociów, G. Beensh-Marchwicka, S. Osadnik, *Electrical properties of Ge-Au films prepared by magnetron sputtering*, Vacuum, 65 (2002), s. 73-79
- [216] G. Beensh-Marchwicka, W. Mielcarek, E. Prociów, *Evaluation of pulse magnetron sputtered Ge films doped with antimony for sensors application*, Sensors and Actuators B, 76 (2001), s. 361-365
- [217] W. Posadowski, *Niekonwencjonalne układy magnetronowe do próżniowego nanoszenia cienkich warstw*, Of. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2001
- [218] **P. Markowski**, A. Dziedzic, E. Prociów, *Thick/thin film thermocouples as power source for autonomous microsystems – preliminary results*, Micr. Int., 22 (2005), s. 3-7
- [219] **P. Markowski**, A. Dziedzic, E. Prociów, *Thermoelectric microgenerators made in mixed thick/thin film technology*, Elektronika, 12 (2006), s. 7-8 (także Proc. 30th Int. Conf. IMAPS-Poland, Kraków, 2006, s. 197-200)
- [220] W. Posadowski, A. Wiatrowski, J. Dora, Z.J. Radzimski, *Magnetron sputtering process control by medium-frequency power supply parameter*, Thin Solid Films, 516 (2008), s. 4478-4482
- [221] **P. Markowski**, A. Dziedzic, E. Prociów, *Mixed thick-/thin-film thermoelectric microgenerators*, Proc. 2nd Int. Conf. of ESTC, Londyn, 2008, s. 601-606
- [222] **P. Markowski**, A. Dziedzic, *Modelowanie i analiza grubowarstwowych mikrogeneratorów termoelektrycznych*, Elektronika, 3 (2007), s. 23-25 (także Mat. IX konf. COE, Kraków-Zakopane, 2006, s. 47-50)
- [223] A.G. Kozlov, *Optimization of thin-film thermoelectric radiation sensor with comb thermoelectric transducer*, Sensors and Actuators, 75 (1999), s. 139-150
- [224] V. Antonyuk, A. Mal'shukov, Z. Ma, K. Chao, *Thermoelectric figure of merit for parallel transport in superlattices*, Appl. Phys. Lett., 79 (2001), s. 3791-3793
- [225] I. Drabkin, L. Yershova, G. Gromov, *The effect of the substrate two-dimensional temperature distribution on the TEC performance*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [226] L. Bulat, Y. Yang, *Performance of miniature thermoelectric energy converters: size and nonlinear phenomena*, Proc. 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004

- [227] T. Fałat, *Transport ciepła w polimerowych materiałach kompozytowych stosowanych w montażu aparatury elektronicznej*, praca doktorska, Wyd. Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2007
- [228] **P. Markowski**, A. Dziedzic, *Planar and three-dimensional thick-film thermoelectric microgenerators*, *Microelectronics Reliability*, 48 (2008), s. 890-896
- [229] **P. Markowski**, L. Straszewski, A. Dziedzic, *Sandwich-type three-dimensional thick-film thermoelectric microgenerators*, *Proc. 30th Int. Conf. ISSE*, Budapeszt, 2008, s. 110-113
- [230] **P. Markowski**, A. Dziedzic, *Three dimensional thick-film thermoelectric microgenerators*, *Proc. 31st Int. Conf. IMAPS-Poland*, Rzeszów – Krasiczyn, 2007, s. 409-412
- [231] A. Skoczylas, *Przenoszenie ciepła*, Skrypt Politechniki Wrocławskiej, Of. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław, 1978
- [232] E. Antonova, D. Looman, *Finite Elements for Thermoelectric Device Analysis in ANSYS*, *Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 2005, s. 215-218
- [233] A. Marcinkowska-Gapinska, P. Kowal, *Ocena wartości hemoreologicznych w grupie ludzi zdrowych w zależności od wyniku badania termograficznego*, *Neuroskop*, 8 (2006), s. 142-144
- [234] Nota katalogowa firmy *DuPont*:
http://www2.dupont.com/MCM/en_US/PDF/datasheets/6141.pdf
- [235] S. Muckett, J. Minalgene, *Hibridas' photoimageable thick film process and materials for microwave and sensor component applications*, *Proc. 2nd IEMT/IMC Symp.*, Tokio, 1998, s.154-160
- [236] M. Wojtaszczyk, *Stanowisko do wytwarzania miniaturowych fotodefiniowalnych warstw grubych*, praca dyplomowa magisterska, Wyd. Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Pol. Wrocławskiej, Wrocław 2007
- [237] Nota katalogowa firmy *DuPont*:
http://www2.dupont.com/MCM/en_US/PDF/datasheets/6453.pdf

Dodatek A

Skrypt programu *Octave* wykreślający charakterystyki $P_{wy} = f(w_A, w_B)$ przedstawione na rys. 5.2.

Skrypt rozwiązuje równanie (5.5). Wyznaczana jest moc wyjściowa termostosu w zależności od szerokości ramion termopar i co za tym idzie – w zależności od liczby termopar na podłożu. Jako dane wejściowe przyjęto te z tab. 5.1. Tabela A.1 zawiera objaśnienia oznaczeń zastosowanych w skrypcie.

```
wNi=[0:0.05:20];
wAg=[0:0.05:20];
[WNi,WAg]=meshgrid(wNi,wAg);
alfa=22e-6;
dT=100;
roNi=500e-9;
roAg=50e-9;
h=15e-6;
l=25e-3;
wpodl=20;
odst=0.05;
Rk=0;
D=wpodl./(WNi+WAg+2.*odst);
A=(ceil(D)-1);
E=A.*alfa.*alfa.*dT.*dT;
B=roNi.*l./(WNi.*h);
C=roAg.*l./(WAg.*h);
F=Rk;
P=E./(B+C+F)
mesh(wNi,wAg,P)
```

Tab. A.1. Spis oznaczeń stosowanych w skrypcie programu *Octave*

Oznaczenia stosowane w skrypcie	Oznaczenia stosowane w tab. 5.1 oraz w zależności (5.5)	Opis słowny oznaczeń
wNi	w_A	szerokość ramienia z pasty na bazie Ni
wAg	w_B	szerokość ramienia z pasty na bazie Ag
alfa	α	współczynnik Seebecka termopary
dT	ΔT	różnica temperatury wzdłuż termopary
roNi	ρ_A	rezystywność ramienia z pasty na bazie Ni
roAg	ρ_B	rezystywność ramienia z pasty na bazie Ag
h	$h_A = h_B$	grubość ramion termopar
l	$l_A = l_B$	długość ramion termopar
wpodl	w_p	szerokość podłoża
odst	$w_{odst1} = w_{odst2}$	odstęp technologiczny między ramionami termopar
Rk	R_k	rezystancja kontaktowa
P	P_{wy}	szukana generowana moc wyjściowa
A,B,C,D,E,F	zmiennne pomocnicze	

Szerokości ramion termopar zmieniano w zakresie 0÷20 mm z krokiem 50 μm . W rezultacie otrzymano 1600 wyników, które przedstawiono na rys. 5.2.

Dodatek B

Sposób wyznaczania współczynnika transmisji ciepła γ

$$\gamma = \frac{\lambda_m}{L} \cdot N_u \quad (B.1)$$

gdzie γ – współczynnik transmisji ciepła, λ_m – współczynnik przewodności cieplnej materiału, N_u – liczba Nusselta dla konwekcji gaz/ciało stałe.

$$N_u = 0,664 \cdot (\text{Pr})^{1/3} \cdot (\text{Re})^{1/2} \quad (B.2)$$

gdzie Pr – liczba Prandtla dla gazu, Re – liczba Reynoldsa dla styku gaz/ciało stałe.

$$\text{Pr} = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda_g} \quad (B.3)$$

gdzie C_p – ciepło właściwe gazu, μ – lepkość gazu, λ_g – współczynnik przewodności cieplnej gazu.

$$\text{Re} = \frac{r \cdot v \cdot L}{\mu} \quad (B.4)$$

gdzie r – gęstość gazu, v – prędkość przepływu gazu, L – wymiar charakterystyczny materiału.

Aby wyznaczyć liczbę Reynoldsa należy znać gęstość przepływającego gazu oraz jego prędkość. W przedstawionych w pracy symulacjach założono, że przepływającym gazem jest powietrze. Dla warunków konwekcji wymuszonej przyjęto, że v wynosi 5 m/s (co odpowiada prędkości umiarkowanego wiatru). Wymiar charakterystyczny L jest to bok struktury, wzdłuż którego przepływa gaz. Na potrzeby symulacji jako L przyjmowano najdłuższy bok struktury.

Aby wyznaczyć liczbę Prandtla należy znać ciepło właściwe, lepkość oraz współczynnik przewodności cieplnej przepływającego gazu.

Po wyznaczeniu liczb Reynoldsa oraz Prandtla można wyznaczyć liczbę Nusselta (B.2) a następnie współczynnik transmisji ciepła γ , wymagany jako dana wejściowa do symulacji w programie ANSYS.