

Złącza elektryczne w modułach termoelektrycznych

Rafał Zybala, Katarzyna Pietrzak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: zybala.rafal@gmail.com

Streszczenie: W artykule podjęto próbę przybliżenia zagadnień dotyczących złączy kontaktowych pomiędzy półprzewodnikowymi materiałami termoelektrycznymi, a elektrodami metalicznymi. Materiały termoelektryczne można wykorzystywać do konstrukcji modułów termoelektrycznych, które z kolei zastosowane w generatorach termoelektrycznych TEG mogą przetwarzać energię cieplną bezpośrednio na energię elektryczną. Sprawność urządzeń wykorzystujących zjawiska termoelektryczne zależy zasadniczo od fizykochemicznych właściwości materiałów termoelektrycznych. Jednak jak wynika z prowadzonych od wielu lat badań, niewiele mniej istotny wpływ na sprawność modułów ma jakość wykonanych złączy elektrycznych. W trakcie projektowania urządzeń bazujących na materiałach termoelektrycznych, ważne jest także zwrócenie uwagi na dobór odpowiednich barier ochronnych hamujących procesy dyfuzji na granicy złączy oraz metod badawczych, w celu określenia jakości złączy metal/półprzewodnik. Poszczególne części artykułu przedstawiają opisy kryterium oceny jakości, metod wytwarzania oraz ochrony złączy. Osobna część artykułu w całości dotyczy zjawisk zachodzących na granicy złączy pracujących w wysokich temperaturach oraz ich rozwiązań opracowywanych w różnych ośrodkach badawczych. W artykule poza przybliżeniem zagadnień dotyczących zasad działania oraz idei konstrukcji modułu termoelektrycznego, zwrócono także uwagę na takie kluczowe aspekty, które związane są bezpośrednio z łączeniem, charakterystyką, oraz ochroną materiałów termoelektrycznych.

Słowa kluczowe: materiał termoelektryczny, moduł termoelektryczny, złącze elektryczne, lutowanie, zgrzewanie oporowe, bariery dyfuzyjne

Electrical junctions in thermoelectric modules

Abstract: This paper attempts to give an overview of junctions between thermoelectric semiconductor materials and metal electrodes. Thermoelectric materials TM can be used for the construction of thermoelectric modules, which are in turn applied in thermoelectric generators TEG for conversion of thermal energy directly into electric energy. The efficiency of devices based on thermoelectric effects depends essentially on the physicochemical properties of thermoelectric materials. After many years of research, it can be concluded that the impact of the quality of electrical junctions on the efficiency of modules is only slightly less profound. For devices based on thermoelectric materials, it is also important to pay attention to the choice of both appropriate protective barriers inhibiting diffusion processes on the junction border and test methods in order to enable the determination of the quality of the metal/TM junctions. Different parts of the paper are devoted to the assessment criteria of the quality of the junctions as well as their manufacture and protection. A separate part of the article is focused on phenomena taking place at the junctions working at high temperatures and solutions to relevant problems proposed by different research centers. Apart from providing a description of the principles of operation of the thermoelectric modules and the idea behind their design, the paper draws attention to such key aspects as the connection and characterization process as well as the protection of thermoelectric materials against degradation.

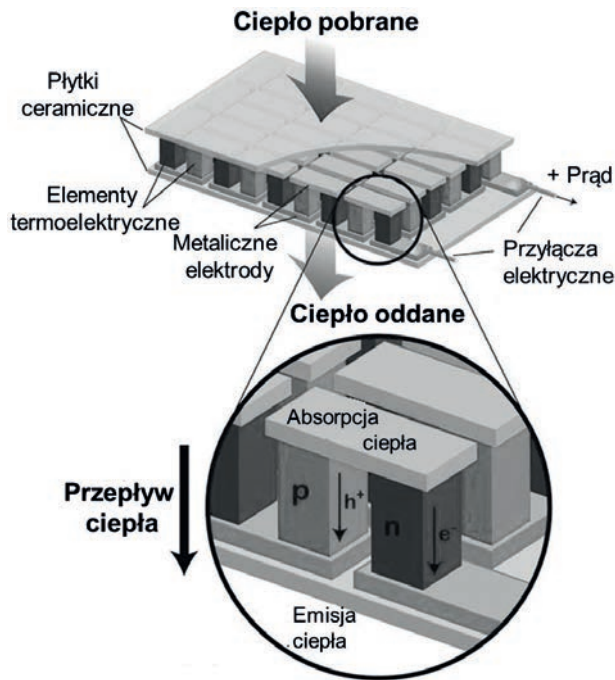
Key words: thermoelectric material, thermoelectric module, junction, soldering, electric resistance welding, diffusion barrier

1. Wstęp

Dokonując analizy rynku energetycznego na świecie, można zauważyć, że zapotrzebowanie na energię wciąż wzrasta. Biorąc pod uwagę ogromne zużycie energii, już dziś należy pamiętać, że większa część produkowanej energii jest tracona, głównie w postaci rozpraszanej w atmosferze ciepła [1]. Odzyskanie przynajmniej części ciepła odpadowego poprzez przekształcenie go np. w użyteczną energię elektryczną byłoby niezwykle korzystne dla społeczeństwa. Jedną z możliwości zagospodarowania niewykorzystanej energii cieplnej (np. powstającej podczas procesów technologicznych) jest jej zamiana na energię elektryczną przy wykorzystaniu modułów termoelektrycznych. Schemat ideowy budowy standardowego modułu termoelektrycznego przeznaczonego do generowania energii elektrycznej przedstawiono

na Rys. 1. Moduł zbudowany jest z dwóch półprzewodnikowych elementów typu p i n połączonych szeregowo za pomocą metalicznych elektrod. Cały szereg połączonych elementów zamknięty jest pomiędzy ceramicznymi płytkami stanowiącymi izolację elektryczną oraz podstawy konstrukcyjne (Rys. 1) [2].

Moduły termoelektryczne znajdują zastosowanie w generatorach termoelektrycznych TEG. Działanie generatorów termoelektrycznych polega na odebraniu energii cieplnej ze źródła poprzez odpowiednio skonstruowany wymiennik i przeprowadzeniu strumienia ciepła przez strukturę elementów półprzewodnikowych, które zamieniają część energii cieplnej bezpośrednio na energię elektryczną. Generatory termoelektryczne wykazują się wieloma pożądanymi z punktu widzenia współczesnych technologii cechami: małą wagą, prostotą konstrukcji, cichą pracą, wyjątkową trwałością i niezawodnością, a także stosunkowo niskimi kosztami wytwarzania. Tego



Rys. 1. Przykładowy schemat budowy jednosegmentowego modułu termoelektrycznego (na podstawie [2]).

Fig. 1. Exemplary schematic diagram of a single segment thermoelectric module (based on [2]).

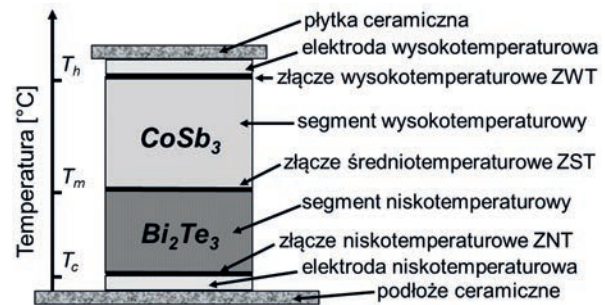
typu urządzenia stosowane są dziś do zasilania np. sond kosmicznych, stacji meteorologicznych czy też w specjalistycznym sprzęcie wojskowym [3].

Istnieją jednak pewne ograniczenia związane z możliwością powszechnego zastosowania generatorów termoelektrycznych. Stosowane obecnie materiały służące do komercyjnego wytwarzania modułów termoelektrycznych oparte są na domieszkowanym tellurku bizmutu (Bi_2Te_3) oraz tellurku antymonu (Sb_2Te_3) i pozwalają na uzyskanie niewielkiej sprawności rzędu 4 %, głównie z powodu ograniczeń związanych z niskimi temperaturami trwałości tych materiałów (do 200 °C) [4 - 5]. Podniesienie sprawności generatorów TEG jest jednak możliwe dzięki zastosowaniu nowych rozwiązań konstrukcyjnych (np. modułów dwusegmentowych) przy jednoczesnym użyciu materiałów termoelektrycznych o wyższym zakresie temperatur pracy.

Na sprawność urządzeń termoelektrycznych zasadniczo wpływają dwa czynniki: właściwości elektryczne i cieplne materiałów (które wyrażane są zwykle poprzez współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT) oraz cykl Carnota. Według Joffego [6 - 7] maksymalna sprawność generatora termoelektrycznego opisywana jest wzorem (1):

$$\eta_{\max} = \eta_c \frac{\sqrt{ZT+1} - 1}{\sqrt{ZT+1} + \frac{T_h}{T_c}}, \quad (1)$$

gdzie: T – temperatura; T_h – temperatura gorącej strony modułu; T_c – temperatura zimnej strony modułu; $\eta_c = \Delta T/T_h$ to sprawność wynikająca z cyklu Carnota. Sprawność mak-



Rys. 2. Podstawowy schemat segmentowego elementu termoelektrycznego.

Fig. 2. Basic scheme of a segmented thermoelectric unicouple.

symalna η_{\max} wyznaczana jest dla różnicy temperatur ΔT (gdzie $\Delta T = T_h - T_c$), optymalnego natężenia prądu w obwodzie I_{opt} oraz zadanych parametrów geometrycznych.

Współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT uwzględniający parametry takie jak: α – współczynnik Seebecka, λ – przewodnictwo cieplne oraz σ – przewodnictwo elektryczne materiałów termoelektrycznych, opisywany jest zależnością:

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

Ponieważ powyższe parametry materiałowe zależą od temperatury to także współczynnik efektywności termoelektrycznej jest funkcją temperatury. Materiały termoelektryczne charakteryzują się różnymi zakresami temperatur, przy których ZT przyjmuje wystarczająco wysokie, z punktu widzenia aplikacyjnego, wartości.

Na Rys. 2 przedstawiono schemat przykładowego pojedynczego segmentowego elementu termoelektrycznego. W porównaniu do modułu jednosegmentowego (Rys. 1), moduł dwusegmentowy składa się z dwóch materiałów termoelektrycznych o jednym typie przewodnictwa (Rys. 2) umieszczonych pomiędzy złączami elektrycznymi oraz płytkami ceramicznymi. Zarówno na granicy złącza materiał termoelektryczny – elektroda wysokotemperaturowa, jak i na granicy złącza obu materiałów termoelektrycznych powinny być zastosowane bariery dyfuzyjne chroniące materiały termoelektryczne przed degradacją spowodowaną heterodyfuzją atomów składników występujących po obu stronach złącza.

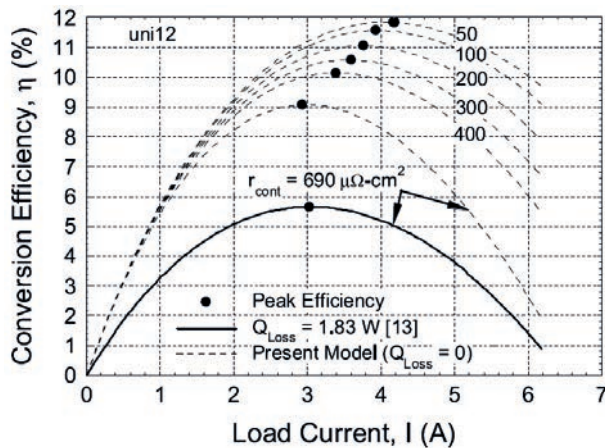
Prezentowany artykuł ma na celu przybliżenie charakterystyk, technik otrzymywania oraz roli złącz pomiędzy elektrodami metalicznymi a materiałami termoelektrycznymi w opracowywanych modułach termoelektrycznych.

2. Kryteria oceny jakości złącz

Aby uzyskać wysoką sprawność konwersji energii oprócz wysokiego współczynnika ZT materiałów termoelektrycznych, każdy z wymienionych poniżej podpunktów musi zostać spełniony w celu efektywnej i długotrwałej pracy modułu termoelektrycznego.

W konstrukcji modułu termoelektrycznego niezwykle ważne jest, aby wykonane połączenia charakteryzowały się:

- niską rezystancją elektryczną (opór elektryczny każdego ze złącz powoduje wydzielenie się ciepła Joule'a i tym samym straty sprawności);
- niską rezystancją cieplną (opór cieplny stawiany przez złącza także obniża sprawność konwersji energii, ponieważ im większy opór cieplny tym niższa wartość ΔT);
- wysoką stabilnością termodynamiczną w całym zakresie temperatur pracy (dyfuzja wzajemna składników w złączu może prowadzić do degradacji materiałów termoelektrycznych).



Rys. 3. Sprawności w funkcji obciążenia prądu elektrycznego dla próbki uni12 [8]. Linia ciągła – dane pomiarowe, linia przerywana – wyniki obliczeń teoretycznych.

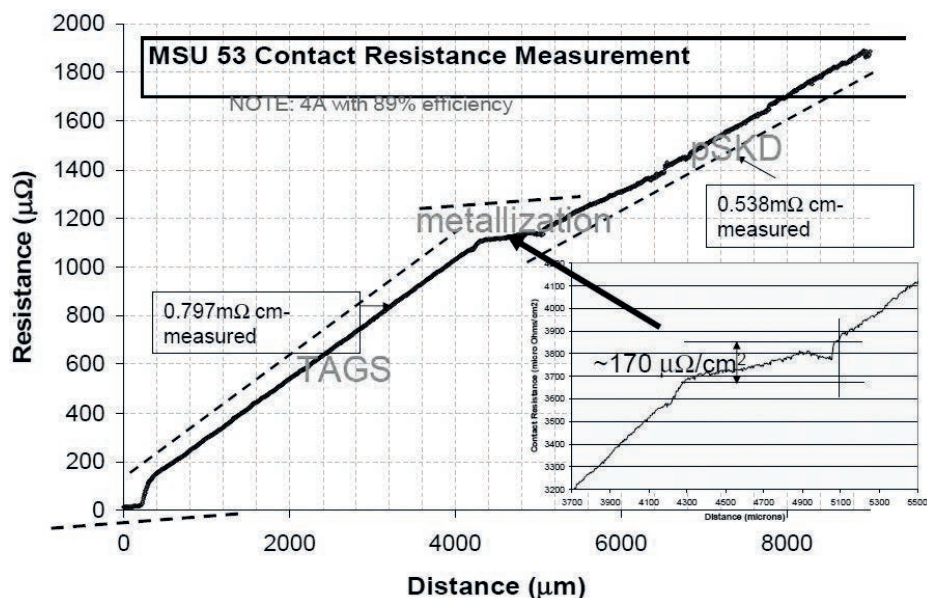
Fig. 3. Efficiency as a function of electric current load for sample uni12 [8]. Solid line - measured data, dashed line - the results of theoretical calculations.

- odpowiednio dobrymi właściwościami mechanicznymi (podczas pracy w module powstają naprężenia termiczne i mechaniczne).

Z ostatniego z wymienionych warunków wynika, że materiały kontaktowe powinny między innymi posiadać współczynniki rozszerzalności cieplnej zbliżone do współczynników rozszerzalności łączonych materiałów termoelektrycznych. Ponieważ prace związane z modułami bazującymi na telurku bizmutu są prowadzone już od kilkudziesięciu lat, zarówno techniki łączenia jak i ochrony tych materiałów są dobrze opracowane i opisane w literaturze [5 - 7].

Z poważnym problemem badacze spotkali się chcąc podwyższyć temperaturę gorącej strony modułu T_h . W swojej pracy El-Genk i Saber [8] skonstruowali segmentowy moduł termoelektryczny z zakresem temperatury pracy pomiędzy $T_h = 700\text{ °C}$ a $T_c = 27\text{ °C}$. Jednak mimo zastosowania materiałów o wysokim ZT , sprawność modułu wyniosła zaledwie $\sim 5,5\%$ dla próbki uni12 (Rys. 3). Niska wartość sprawności spowodowana jest w tym przypadku wysoką całkowitą rezystancją właściwą wykonanych złącz $\rho_{tot} = 690\text{ μΩcm}^2$. Autorzy przeprowadzili teoretyczne obliczenia sprawności dla kolejnych niższych wartości rezystancji całkowitej złącz (Rys. 3). Wyznaczyli też, że maksymalna sprawność modułu segmentowego mogła by osiągnąć wartość $\eta_{max} = 11,8\%$ (wartość ta jest ponad dwukrotnie większa od zmierzonej sprawności) przy założeniu, że całkowita rezystancja właściwa złącz ρ_{tot} ma wartość 50 μΩcm^2 (a nie jak wynika z pomiarów 690 μΩcm^2).

W raporcie zaprezentowanym przez Schocka *et al.* [9] rezystancja otrzymanego przez niego złącza pomiędzy materiałami termoelektrycznymi wynosi $\rho_z \approx 170\text{ μΩcm}^2$ (Rys. 4). Autorzy tej pracy sugerują, że wysoka rezystancja



Rys. 4. Zależność rezystancji od odległości dla nogi typu p (próbka MSU53)[9].

Fig. 4. Electrical resistance along the p-type unicouple (sample MSU53) [9].

wynika ze stosunkowo dużej grubości otrzymanego złącza (0,8 mm stanowi ~ 9% całej długości nogi termoelektrycznej), ale jej redukcja może skutecznie obniżyć tę wartość.

Badania zaprezentowane przez Genka i Sabera [8] oraz Schocka *et al.* [9] wskazują jasno, że rezystancja złącz stanowi parametr wpływający w istotnym stopniu na sprawność modułów termoelektrycznych. Wraz ze wzrostem rezystancji złącz następuje obniżenie sprawności. Dlatego ważną rolę w technologii przygotowania modułów termoelektrycznych stanowią dobrze wykonane złącza o niskiej rezystancji.

3. Złącza omowe

Jeżeli złącze metalu z półprzewodnikiem (złącze $m - s$) nie wykazuje własności prostujących, czyli nie posiada warstwy zaporowej, nazywane jest złączem omowym. Złącza omowe charakteryzują się tym, że nie zakłócają w jakikolwiek znaczący sposób koncentracji nośników na granicy kontaktu. W praktyce otrzymanie złącza omowego jest bardzo trudne i wymaga zastosowania specjalnych technik łączenia materiałów. Jedynie w przypadku przewodników silnie domieszkowanych (jak np. materiały termoelektryczne) możliwe jest otrzymanie złącz omowych [10].

Właściwości złącza $m - s$ zależą od różnicy pracy wyjścia elektronów oraz stanów powierzchniowych półprzewodnika. Jeżeli złącze $m - s$ wykazuje liniową charakterystykę prądowo – napięciową mamy wtedy do czynienia z kontaktem omowym. Jednak złącza metal - półprzewodnik mogą także posiadać niesymetryczną, nieliniową charakterystykę prądowo – napięciową, wtedy mamy do czynienia z diodą Schotky'ego [10].

Teoretyczna zależność natężenia prądu od napięcia, dla złącza o charakterze omowym, ma charakter liniowy. Oznacza to, że badane złącza (metal - półprzewodnik) spełniają prawo Ohma w całym zakresie prądowym.

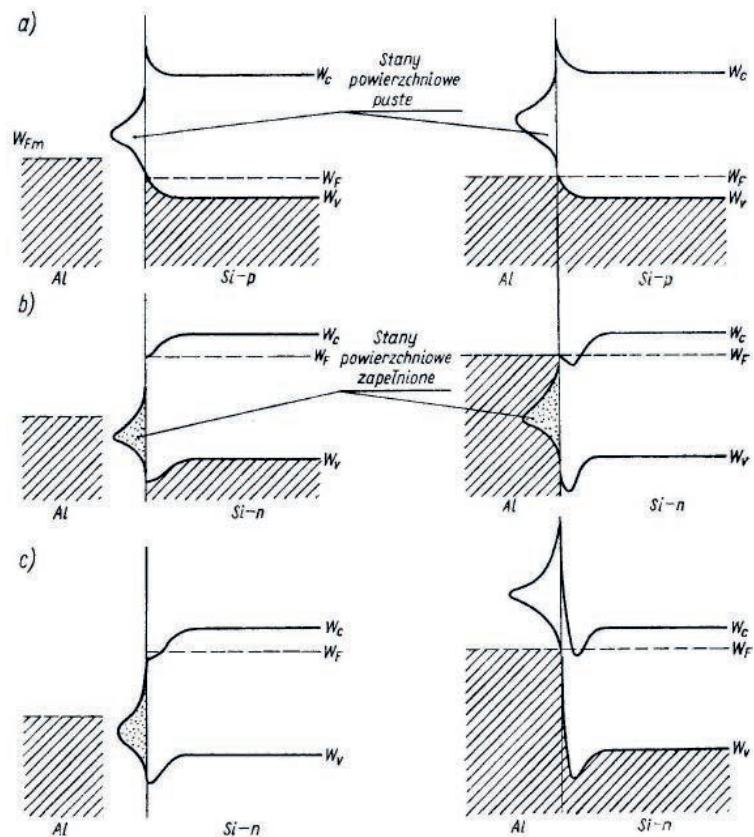
Kontakty omowe charakteryzowane są zwykle przez wartości rezystancji właściwej złącza ρ_z (gdzie jednostką stanowi Ωcm^2 , co wynika ze wzoru 3). Dla pola przekroju S i oporu elektrycznego złącza R_z , rezystancję właściwą złącza wyznacza się z zależności:

$$\rho_z = R_z \cdot S. \quad (3)$$

W praktyce jednym ze sposobów uzyskania złącza omowego jest silne domieszkowanie półprzewodnika przy powierzchni oraz naporowanie i wtopienie cienkiej warstwy metalu, np. aluminium. Działanie takie ma

na celu uzyskanie bardzo dużej szybkości rekombinacji nośników mniejszościowych i wyeliminowanie bariery dla nośników większościowych. Zastosowanie takiego rozwiązania pozwala również na wyeliminowanie wpływu stanów powierzchniowych (ich całkowite wypełnienie lub uwolnienie) [10]. Poszczególne schematy energetycznych modeli pasmowych (Rys. 5) ilustrują powstawanie kontaktu omowego aluminium z krzemem typu p (Rys. 5a) i typu n (Rys. 5b, c).

W literaturze najwięcej prac poświęconych otrzymywaniu kontaktów omowych dotyczy układów scalonych oraz warstw metalicznych bądź półprzewodnikowych (np. Al, Ti, W, Mo, Si, TiN, SiO_2 , GaAs) na różnych podłożach [10 - 13]. Jednak bez względu na rodzaj połączeń stosowanych w elektronice wszędzie można spodziewać się podobnych problemów. Najczęstszymi przyczynami trudności przy wytwarzaniu złącz omowych są defekty na styku materiałów. Dla przykładu mogą być to uszkodzenia mechaniczne (np. mikropęknięcia), zanieczysz-



Rys. 5. Energetyczne modele pasmowe, ilustrujące powstawanie kontaktu omowego aluminium z krzemem typu p i typu n [10]; a) kontakt aluminium z krzemem typu p , b) kontakt aluminium z krzemem typu n , gdy Al wykazuje mniejszą rozpuszczalność niż domieszka donorowa, c) kontakt aluminium z krzemem typu n , gdy Al wykazuje większą rozpuszczalność niż domieszka donorowa.

Fig. 5. Energy band models, illustrating the formation of an aluminum to p -type and n -type silicic ohmic contact [10], a) aluminum- p -type silicon contact, b) aluminium- n -type silicon contact, when Al has lower solubility than the donor dopant, c) aluminium- n -type silicon contact, when aluminium has higher solubility than the donor dopant.

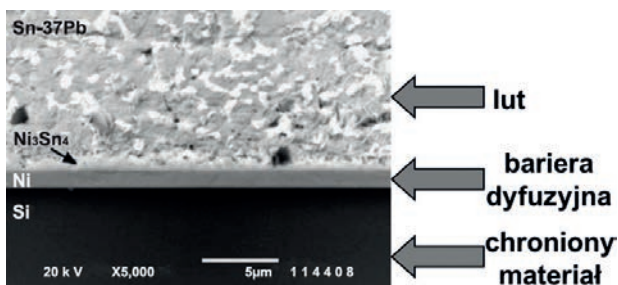
czenia tlenkowe łączonych powierzchni oraz mikropory spowodowane błędami w technologii [10 - 13]. Pomiar rezystancji złącz wykonywany jest najczęściej przy użyciu metody czterosondowej [14 - 15].

4. Bariery dyfuzyjne

Barierę dyfuzyjną stanowi zwykle cienka warstwa z materiału, który zapobiega niekorzystnemu oddziaływaniu chemicznemu (dyfuzji reakcyjnej) dwóch różnych materiałów. Dyfuzja zachodzi wtedy, gdy występuje różnica potencjałów chemicznych. Procesy dyfuzyjne zachodzą zarówno w stanie ciekłym, gazowym jak i stałym. Zasadniczo procesy dyfuzyjne są podstawą zachodzenia reakcji chemicznych jednak w przypadku złącz zastosowanie bariery dyfuzyjnej ma zapobiec degradacji łączonych materiałów na skutek dyfuzji. Bariery dyfuzyjne stanowią zwykle cienka warstwa (najczęściej metaliczna) o grubości od kilku – do kilkunastu mikrometrów. Dla przykładu He et al. [16] zastosował warstwę niklu jako barierę dyfuzyjną chroniącą podłoże krzemowe przed szkodliwym wpływem stopu Sn-37Pb (Rys. 6). Tego typu bariery są wykorzystywane w wielu zastosowaniach komercyjnych, szczególnie w mikroelektronice [17]. Dla większości par łączonych materiałów konieczne jest opracowanie specyficznej bariery. Ponieważ wraz z ciągłym rozwojem przemysłu elektronicznego takich par nowych materiałów wciąż przybywa, dlatego nieustannie trwają prace badawcze w tej dziedzinie [18].

W swojej pracy Nicolet [19] szczegółowo opisuje mechanizmy oddziaływania materiałów na granicy połączenia z udziałem bariery dyfuzyjnej. Sugeruje on także, że bariery dyfuzji można podzielić ogólnie na trzy rodzaje: bariery ofiarne (*sacrificial barrier*), które reagują częściowo z łączonymi materiałami podczas wygrzewania, bariery wypełniające (*stuffed barrier*), które mają skutecznie spowolnić procesy dyfuzji, oraz trzeci typ - amorficzne bariery dyfuzyjne, które mają całkowicie zablokować proces dyfuzji.

Dobra bariera dyfuzyjna powinna posiadać tak dobre właściwości fizyczne i chemiczne, aby jak najlepiej przylegała do chronionej powierzchni. Równocześnie powinna być stabilna termodynamicznie, zarówno w kontakcie z podłożem, jak i z lutem. W przypadku reakcji



Rys. 6. Przykład bariery dyfuzyjnej z Ni na podłożu Si [16].

Fig. 6. An exemplary Ni diffusion barrier on Si [16].

materiału chronionego z pierwiastkami znajdującymi się w jego otoczeniu może dojść do negatywnych zmian we właściwościach zabezpieczanego materiału.

Do wytworzenia barier dyfuzyjnych stosuje się różne materiały [20 - 21]. Najczęściej są to zwykłe metale takie jak np.: glin, chrom, nikiel, wolfram, molibden bądź tytan. Jako bariery często stosuje się także stopy metali lub związki, jak np.: azotek tytanu, azotek glinu, węgiel tytanu, azotki wanadu, krzemki miedzi bądź krzemki tytanu.

Reasumując przedstawione powyżej aspekty - dobra bariera dyfuzyjna, w odniesieniu do złącz metal-termoelektryk, powinna:

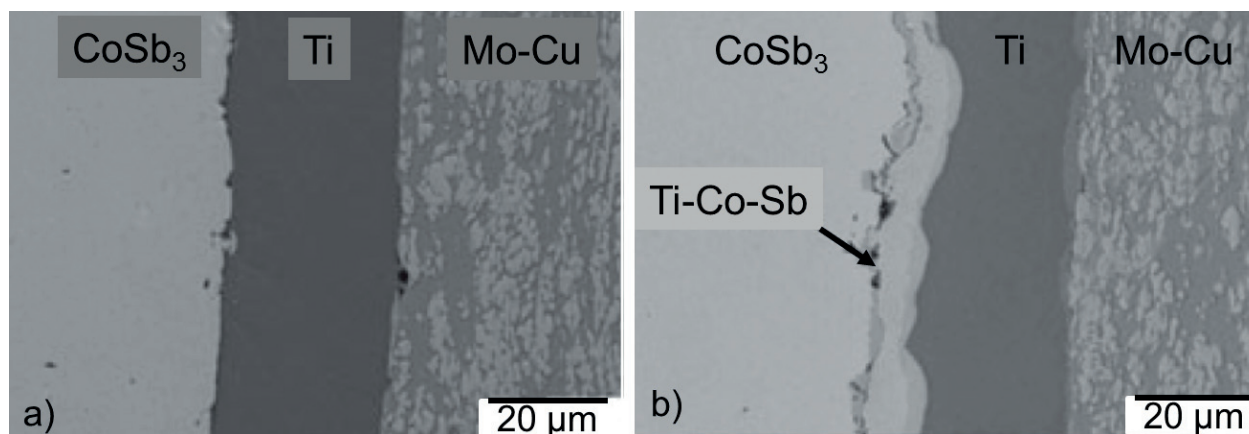
- wykazywać stabilność termodynamiczną (chemiczną) w stosunku do łączonych materiałów;
- charakteryzować się jak najlepszą adhezją do łączonych materiałów;
- posiadać możliwie niską rezystancję elektryczną;
- wykazywać niską oporność cieplną;
- charakteryzować się równomierną grubością i jednolitą strukturą;
- być odporną na naprężenia mechaniczne;
- być odporną na naprężenia termiczne.

Trudno znaleźć materiał, który spełniałby jednocześnie wszystkie wymienione warunki. Dlatego najczęściej wybiera się rozwiązania kompromisowe. Aby właściwie dobrać barierę dyfuzyjną należy zwrócić uwagę na reaktywność materiału bariery z otaczającymi materiałami chronionymi, wybrać korzystny proces technologiczny, dobrać odpowiednią grubość oraz zadbać o dobrą adhezję bariery do podłoża.

5. Złącza wysokotemperaturowe półprzewodnik/elektroda

W przypadku wytwarzania złącz pomiędzy niskotemperaturowymi materiałami Bi_2Te_3 oraz Sb_2Te_3 , a metalicznymi elektrodami (najczęściej Cu), znane są zarówno sprawdzone techniki łączenia, jak i sposoby ochrony materiałów termoelektrycznych. Jednak jak zaznacza Lin et al. [22] wciąż trwają prace nad poprawą jakości tego typu złącz (np. przez wyeliminowanie stopów ołowiwych), jak i nad zastosowaniem nowych barier dyfuzyjnych (np. z niklu chemicznego, a nie elektrolitycznego). W przeciwieństwie do niskotemperaturowych modułów termoelektrycznych opartych na tellurku bizmutu ($T_h \leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$), w modułach wysokotemperaturowych ($T_h \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$) największy problem stanowią złącza: materiał termoelektryczny/elektroda metaliczna wysokotemperaturowa.

Przykładowe grupy materiałów, które mogą znaleźć zastosowanie w wysokotemperaturowych modułach termoelektrycznych to: krzemki (np. Mg_2Si), skuterudyty (np. CoSb_3), tellurki ołowiu bądź antymonu (np. PbTe)



Rys. 7. Złącze $\text{CoSb}_3/\text{Ti}/\text{Mo-Cu}$ [30]; a) bezpośrednio po wytworzeniu techniką SPS, b) po 20 dniach wygrzewania w temperaturze $T = 550\text{ °C}$. Na rysunku b) widoczny obszar przereagowania CoSb_3 z barierą dyfuzyjną z Ti.

Fig. 7. $\text{CoSb}_3/\text{Ti}/\text{Mo-Cu}$ junction [30] a) directly after its manufacture by the SPS technique, b) after 20 days of annealing at temperature $T = 550\text{ °C}$. Figure b) shows the reacting area of CoSb_3 with the Ti diffusion barrier.

oraz materiały z grupy TAGS (*tellurium-antimony-germanium-silver*). W prezentowanym artykule szczegółowo opisane zostały zagadnienia i problemy z jakimi spotykają się autorzy prac dotyczących złącza materiał termoelektryczny/elektroda metaliczna, gdzie za reprezentatywną grupę materiałów wybrano skutterudyt CoSb_3 .

Jako jedni z pierwszych, wytworzeniem oraz charakterystyką złącz elektrycznych pomiędzy materiałami z grupy skutterudytów a elektrodą metaliczną zajęli się badacze Caillat et al. z Jet Propulsion Laboratory w USA (JPL). W swoich początkowych pracach Caillat et al. [23 - 25] zaproponowali wysokotemperaturowe połączenie CoSb_3 z elektrodą niobową przy użyciu lutowia o składzie $\text{Cu}_{28}\text{Ag}_{72}$. Pomimo bardzo niskiej rezystancji wykonanego połączenia ($\rho_z = 20\ \mu\Omega\text{cm}^2$), późniejsze badania udowodniły, że takie złącze nie jest trwałe w czasie testów eksploatacyjnych. W kolejnej pracy Caillat et al. [26] wykonali wysokotemperaturowe bezpośrednie połączenie CoSb_3 z elektrodą tytanową uzyskane metodą prasowania na gorąco. Połączenie to wykazywało jeszcze niższą rezystancję właściwą ($\rho_z = 5\ \mu\Omega\text{cm}^2$) jednak jak wskazują inne badania i to złącze okazało się nietrwałe. Podczas badań nad trwałością modułów termoelektrycznych wykonanych na bazie skutterudytów Saber et al. [27] wykorzystali miedź na elektrody zarówno nisko- jak i wysokotemperaturowe. Należy zauważyć, że na początku testów element wykonany z CoSb_3 nie był trwale połączony z Cu, lecz tylko mechanicznie dociśnięty. Dopiero po 96 godzinach testów rezystancja właściwa złącza ustabilizowała się na stałym poziomie (np. $\rho_z \approx 93\ \mu\Omega\text{cm}^2$ dla złącza wysokotemperaturowego Cu/CoSb_3 typu *p* w próbce MAY-04). W trakcie badań autorzy zaobserwowali duże zmiany rezystancji elektrody miedzianej, a także rozległy obszar produktów reakcji pomiędzy Cu a CoSb_3 . Wariant złącz z użyciem skutterudytów zaproponowany przez Fleuriala et al. [28] opierał się na elektrodach z Ti i Pd. Jednak w trakcie eksperymentu opór modułu termoelektrycznego cały czas wzrastał, a autorzy wskazują, że przyczyną mogła być zachodząca reakcja chemiczna na granicy złącz

wysokotemperaturowych, bądź mikrospeknięcia pojawiające się w wyniku złego dopasowania współczynnika rozszerzalności cieplnej łączonych materiałów.

W swoich pracach Fan et al. [29] przedstawiają złącze wysokotemperaturowe $\text{CoSb}_3/\text{Ti}/\text{Mo}$ wykonane przy pomocy techniki SPS (*spark plasma sintering*). Jako barierę dyfuzyjną wykorzystali oni proszek tytanu wprasowany w blachę molibdenową. Jak zauważyli sami autorzy, na granicy CoSb_3/Ti pojawiają się związki międzymetaliczne (np. TiSb) świadczące o zachodzeniu reakcji materiału termoelektrycznego z barierą tytanową. Na podstawie pomiarów stwierdzili także że współczynnik rozszerzalności cieplnej molibdenu ($\alpha'_{\text{Mo}} = 6,62 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$) jest zbliżony do współczynnika rozszerzalności cieplnej trójtantmonku kobaltu $\alpha'(\text{CoSb}_3 = 6,4 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, co pozwala na wytworzenie trwałego połączenia $\text{CoSb}_3/\text{Ti}/\text{Mo}$. Jednak kolejne prace zespołu badaczy wykazują, że naprężenia termiczne powstające w wyniku rzeczywistego i znaczącego niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej pomiędzy CoSb_3 a Mo mogą powodować pęknięcia w wytwarzanych złączach.

Podobne rozwiązanie zaprezentował w swoich pracach Zhao et al. [30 - 32]. Różnica we współczynnikach rozszerzalności cieplnej pomiędzy Mo i CoSb_3 została zniwelowana poprzez zastosowanie kompozytu Mo-Cu o współczynniku rozszerzalności dopasowanym do CoSb_3 . Również w tych pracach metaliczna warstwa tytanu, sprasowana z proszku, stanowiła barierę dyfuzyjną (Rys. 7). Jak zaznaczają sami autorzy, używanie proszku tytanu do wytworzenia bariery jest skomplikowane, a grubość utworzonej warstwy metalicznej Ti jest trudna do kontroliowania w procesie spiekania metodą SPS [32].

W swojej pracy dotyczącej modułów termoelektrycznych opartych na materiałach z grupy skutterudytów, Guo et al. [33] do wytworzenia bariery dyfuzyjnej użyli stopu złożonego z żelaza, niklu i kobaltu. Te same pierwiastki wykorzystano do wytworzenia stopu przeznaczonego na elektrodę kontaktową. Wykonane złącza zostały poddane testom trwałości termicznej (wygrzewanie w próżni,

$T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 770\text{ godz.}$). Na podstawie analizy mikro-fotografii złącz (bez analizy składu chemicznego) oraz charakterystyki prądowo-napięciowej całego modułu po teście wygrzewania Guo stwierdził, że wykonane połączenie elektroda/element termoelektryczny posiada dobre właściwości elektryczne i jest trwałe termodynamicznie. Niestety, zaprezentowane w publikacji wyniki są wątpliwe i wskazują na zupełnie inny stan rzeczy. Powstała na granicy $100\text{ }\mu\text{m}$ warstwa reakcyjna świadczy o reakcji składników użytych skutterudytów z elektrodą. Aby realnie ocenić jakość wykonanych kontaktów niezbędna jest analiza właściwości chemicznych i elektrycznych wzdłuż złącza, która nie została zaprezentowana wśród wyników.

Wpływ rezystancji elektrycznej oraz cieplnej złącz na moc i sprawność urządzeń termoelektrycznych nie jest łatwy do oceny. W swoich pracach Gao i Rowe [34 - 35] prezentują opracowany model teoretyczny jednosegmentowego modułu termoelektrycznego, w którym wzięli pod uwagę także opór elektryczny i cieplny złącz. Autorzy wykazują jednoznacznie silną korelację pomiędzy jakością złącz a sprawnością modułów termoelektrycznych. Zarówno opór cieplny jak i opór elektryczny powodują straty przepływu odpowiednio strumienia ciepła jak i ładunku elektrycznego, mające istotny wpływ na obniżenie sprawności modułów.

Buist i Roman [36] opracowali bardzo ważną technikę charakterystyki rezystancji złącz oraz jednorodności rezystancji elektrycznej materiałów termoelektrycznych. Udoskonalona metoda charakterystyki rezystancji złącz oraz jednorodności rezystancji elektrycznej materiałów termoelektrycznych pozwala także na ocenę rozkładu współczynnika Seebecka. Rozwiązanie takie zaproponowano w pracach [15, 37].

Pomimo często podejmowanych prac w tej dziedzinie, jak dotąd nie opracowano wystarczająco trwałego złącza element CoSb_3 /elektroda spełniającego wszystkie wymienione w powyższych rozdziałach warunki, co również stwierdzają w swoich pracach cytowani autorzy.

6. Metody wytwarzania złącz

Istnieje wiele technik łączenia metali i materiałów stosowanych w elektronice. Najpopularniejsze z nich to lutowanie, spawanie, zgrzewanie i klejenie. W literaturze przedmiotu opisane są także bardziej nietypowe techniki łączenia materiałów, jak: sprasowywanie, spiekanie, łączenie w wyniku tarcia (tzw. zgrzewanie tarciove), zgrzewanie wybuchem oraz walcowanie na zimno bądź gorąco [38 - 39]. Analizując trendy dotyczące łączenia materiałów termoelektrycznych na szczególną uwagę zasługują dwie techniki: zgrzewania oporowego oraz lutowania oporowego. W procesach zgrzewania do miejsca, w którym ma nastąpić połączenie, doprowadza się ciepło (np. wskutek przepływu prądu elektrycznego). W odróżnieniu od spawania materiał nie ulega w tym przypadku nadtopieniu, a jedynie osiąga stan plastyczny. W czasie

podgrzewania łączone elementy dociska się do siebie, dzięki czemu pojawiają się odkształcenia plastyczne zapewniające trwałość połączenia.

Najczęstszą techniką stosowaną do trwałego łączenia elementów elektronicznych jest lutowanie, które wykonuje się z pomocą spoiwa (lutowia). Zastosowane do łączenia lutowie musi posiadać temperaturę topnienia niższą niż temperatura topnienia elementów przeznaczonych do połączenia. Proces lutowania należy prowadzić w taki sposób, aby temperatura procesu była wyższa od temperatury topnienia lutowia, ale nie tak wysoka jak temperatura topnienia łączonych elementów. Tym sposobem lutowie ulega stopieniu, a łączone elementy pozostają cały czas w stanie stałym i tylko ich powierzchnia reaguje z lutowiem. Podczas procesu ważne jest, aby zarazem lutowie jak i elementy łączone osiągnęły temperaturę lutowania (czyli wyższą od temperatury topnienia lutowia), w przeciwnym wypadku powstać mogą wadliwe złącza zwane zimnymi lutami (złącza o wysokiej rezystancji i niskiej wytrzymałości mechanicznej).

Proces lutowania można przyrównać do procesu spawania, jednak zasadnicza różnica polega na tym, że w przypadku spawania temperatura procesu jest na tyle wysoka, aby stopić zarówno materiał elektrody jak i brzegi elementów spawanych. W czasie lutowania powierzchnia łączonych metali nie zostaje stopiona, a wytworzone złącze powstaje na skutek występowania zjawiska adhezji i powierzchniowej dyfuzji. W wyniku zjawiska zwilżania powierzchni elementów łączonych lutowie wnika w szczelinę pomiędzy elementami lutowanymi oraz w mikropory materiałów łączonych.

W celu wytworzenia dobrego złącza potrzeba aby powstały metaliczne wiązania pomiędzy lutowanymi elementami a lutowiem. Żeby do tego doprowadzić, stopione lutowie musi zwilżyć powierzchnie elementów lutowanych. Dlatego też niezwykle ważnym etapem w prowadzonym procesie jest przygotowanie powierzchni lutowanych. Wymagane jest, aby powierzchnie były oczyszczone warstewki tlenków i wszelkich zabrudzeń oraz bardzo często aktywowane za pomocą topnika nakładanego razem z lutowiem, lub też zaraz przed nałożeniem lutowia.

W zależności od temperatury topnienia lutowi można podzielić procesy łączenia na:

- lutowanie miękkie (poniżej $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, np. stopy na bazie cyny i ołowiu);
- lutowanie twarde (powyżej $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, np. stopy na bazie srebra i miedzi);
- lutowanie wysokotemperaturowe (powyżej $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, np. stopy na bazie miedzi i cynku).

Do standardowego lutowania ręcznego wystarczy lutownica lub palnik, ale zaawansowane i kontrolowane procesy lutowania przeprowadzane są raczej w specjalnych piecach z atmosferą ochronną, bądź próżnią.

Najczęściej stosowanymi w elektronice stopami

lutowniczymi są stopy na bazie cyny i ołowiu. Od momentu wprowadzenia w Unii Europejskiej dyrektywy RoHS dotyczącej ograniczenia używania substancji niebezpiecznych w sprzęcie elektronicznym (w tym ołowiu w stopach lutowniczych), wymagane jest, aby w nowych rozwiązaniach technologicznych zastąpić standardowe stopy lutownicze stopami bezołowiowymi. Zastosowanie technologii bezołowiowej skutkuje jednak często szeregiem problemów i stanowi nowe wyzwanie dla badaczy z dziedziny inżynierii materiałowej. Pod uwagę należy brać np. większe problemy ze zwilżaniem powierzchni ze względu na duże napięcie powierzchniowe lutów bezołowiowych (powstawać mogą tzw. kulki kapilarne), ale także możliwość pojawienia się tzw. wąsów cynowych (*tin whiskers*), które mogą powodować uszkodzenia łączonych materiałów.

Bardzo ważną rolę w procesie łączenia materiałów za pomocą stopów lutowniczych spełniają topniki, które zapewniają wymaganą zwilżalność lutownia i prawidłowość wykonania lutowanego połączenia. Pod wpływem kontaktu z powietrzem, większość metali i związków metali utlenia się, a szybkość utleniania wzrasta ze wzrostem temperatury. Występowanie tlenków na powierzchni łączonych materiałów negatywnie wpływa na końcowe parametry złącz, szczególnie w przypadku materiałów stosowanych w elektronice. Dlatego stosowanie topników ułatwia łączenie poprzez zabezpieczenie powierzchni łączonych elementów przed utlenianiem oraz redukcję tlenków występujących na powierzchni metali bądź ich związków.

7. Podsumowanie

Efektywność modułów termoelektrycznych zależy zasadniczo od właściwości termoelektrycznych materiałów funkcjonalnych, ale także od czynników konstrukcyjnych, do których należy zaliczyć przede wszystkim jakość kontaktów pomiędzy materiałami termoelektrycznymi a elektrodami. W odniesieniu do złącz wymagane jest aby materiały kontaktowe użyte do ich wytworzenia oraz bariery dyfuzyjne charakteryzowały się zarówno wysokim przewodnictwem elektrycznym, jak i cieplnym. Dodatkowym wymogiem stawianym materiałom kontaktowym jest zapewnienie dobrych właściwości mechanicznych złącz. Z tego powodu materiały kontaktowe powinny między innymi posiadać współczynniki rozszerzalności cieplnej zbliżone do współczynników rozszerzalności łączonych materiałów termoelektrycznych.

Mimo, iż wiele ośrodków badawczych skupia swoją uwagę na konstrukcji modułów termoelektrycznych pracujących w podwyższonych warunkach temperaturowych ($T_h > 400$ °C) jedynym dotychczasowym odbiorcą tego produktu jest przemysł kosmiczny. Jednym z głównych czynników powodującym największe problemy z rozpoznaniem wysokowydajnych modułów termoelektrycznych jest problem trwałości i jakości stosowanych

złącz. Dlatego temat łączenia materiałów termoelektrycznych oraz wykorzystania modułów TE w generatorach energii jest wciąż rozwijany, głównie z myślą o rynku energetyki odnawialnej (w szczególności dotyczącego przemysłu motoryzacyjnego) oraz w niekonwencjonalnych zastosowaniach (np. do zasilania sond kosmicznych czy sprzętu wojskowego).

Opis powyższych zagadnień stanowi wstęp do prac związanych z projektowaniem, konstrukcją, łączeniem oraz produkcją prototypowych wysokowydajnych modułów termoelektrycznych, planowanych do realizacji w ITME.

Literatura

- [1] Lawrence Livermore National Laboratory: *Annual Energy Review* 2013, DOE/EIA-0035(2013-05), U.S. Energy Information Administration's, 05.2013
- [2] Snyder G. J., Toberer E. S.: Complex thermoelectric materials, *Nature Mater.*, 2008, 7, 105 – 114
- [3] Rowe D. M.: Review thermoelectric waste heat recovery as a renewable energy source, *IJESPP*, 1, 1, November 2006, 13 – 23
- [4] Rowe D.M.: *Thermoelectrics handbook - macro to Nano*, CRC Taylor & Francis, 2005
- [5] Rowe D.M. : *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC Press, Ch.37, 1995
- [6] Joffe A.F.: *Termoelementy półprzewodnikowe*, PWN, Warszawa, 1957
- [7] Joffe A.F.: *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*, infosearch, London, 1957
- [8] El-Genk M. S., Saber H. H.: High efficiency segmented thermoelectric unicouple for operation between 973 and 300 K, *Energ. Convers. Manage.*, 2003, 44, 1069 – 1088
- [9] Schock H., Case E., D'Angelo J., Hartsig A., Hogan T., Kanatzidis M., Novak J., Peng F., Ren F., Shih T., Sakamoto J., Sheridan T., Timm E.: Thermoelectric conversion of waste Heat to electricity in an IC engine powered vehicle, Diesel Engine -Efficiency and Emissions Research Conference, Session 6, 2007.
- [10] Marciniak W.: *Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone*, WNT Warszawa, 1987
- [11] Campbell D. R.: *Semiconductor contact technology*, in handbook of semiconductor interconnection technology, Schwartz G. C, Srikrishnan K.V., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006
- [12] Zeghbrouck B.: *Principles of semiconductor devices*, <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/book/title.htm> z dnia: 14.08.2013
- [13] Serheiev M., *Fizyczne podstawy mikroelektroniki*, Wykłady, 2010, <http://sergeev.fiz.univ.szczecin.pl/Dydaktyka/Wyklady/FPM-2010/spis.html>, z dnia 14.08.2013

- [14] Meier A. A. Levinzon D. I.: Application of the four-probe method for measuring the resistivity of nonuniform semiconductor materials, *Izmeritel'naya Tekhnika*, 5, 1965, 29 - 31
- [15] Zybala R., Mania R., Wojciechowski K.: Złącza CoSb₃/Cu z barierami dyfuzyjnymi otrzymanymi techniką rozpylania magnetronowego, *Materiały Ceramiczne*, 2010, 62, 1, 65 – 69
- [16] He M., Kumar A., Yeo P.T., Qi G.J., Chen Z.: Interfacial reaction between Sn-rich solders and Ni-based metallization, *Thin Solid Films*, 2004, 462 – 463, 387– 394
- [17] Kohn A. and Eizenberg M.: Diffusion barriers for ultra-large-scale integrated copper metallization in: *Advanced Nanoscale ULSI Interconnects: Fundamentals and Applications*, edited by Shacham-Diamand Y., Springer Science+Business Media, LLC, 2009
- [18] Kim H. K., Lee C., Kim J., Ren F., Pearton S. J.: Graphene as a diffusion barrier for Al and Ni/Au contacts on silicon, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2012, B 30, 1 - 4
- [19] Nicolet M. - A.: Diffusion barriers in thin films, *Thin Solid Films*, 1978, 52, 415 – 443
- [20] Kattelus H.P., Nicolet M-A.: Diffusion barriers in semiconductor contact metallization, in diffusion phenomena in thin films and microelectronic materials, (Eds. D. Gupta, P. S. Ho), Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1988
- [21] Nicolet M - A., Bartur M.: Diffusion barriers in layered contact structures, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1981, 19 (3), 786 - 793
- [22] Lin T.Y., Liao C.N., Wu A.T.: Evaluation of diffusion barrier between lead - free solder systems and thermoelectric materials, *JEM* 41, 1, 2012, 156 - 162
- [23] Caillat T., Borshchevsky A., Fleurial J. - P.: Development of high efficiency thermoelectric generators using advanced materials. Proceedings of the 15th Symposium on Space Nuclear Power and propulsion, AIP proceedings 420, 1998, 1647-1651
- [24] Caillat T., Fleurial J - P., Snyder G., Zoltan A., Zoltan D., Borshchevsky A.: A new high efficiency segmented thermoelectric uncouple, 34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1999, 2567 - 2571
- [25] Caillat T., Fleurial J. - P., Snyder G. J., Zoltan A., Zoltan D., and Borshchevsky A.: Progress in the development of high efficiency segmented thermoelectric generators, Proceedings of the 16th Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion, AIP Proceedings 458, 1999, 1403 - 1408
- [26] Caillat T., Borshchevsky A., Snyder J., Fleurial J. P.: Development of high efficiency segmented thermoelectric uncouples, 20th International Conference on Thermoelectrics, 2001, 282 – 285
- [27] Saber H., El-Genk M., Caillat T.: Performance test results of a skutterudite - based uncouple with a metallic coating. AIP Conference Proceedings 2005, 746, 584 - 592
- [28] Fleurial J. - P.; Johnson K.; Mondt J.; Sakamoto J.; Snyder J.; Chen-Kuo Huang; Blair R.; Stapfer G.; Caillat T.; Frye P.; Determan W.; Heshmatpour B.; Brooks M.; Karen T., Development of Segmented Thermoelectric Multicouple Converter Technology. Proc. IEEE Aerospace Conference, 2006, 1 - 10
- [29] Fan J.F., Chen L.D., Bai S.Q., Shi X.: Joining of Mo to CoSb₃ by spark plasma sintering by inserting a Ti interlayer, *Mater. Lett.* 58, 2004, 3876 - 3878
- [30] Zhao D., Geng H., Chen L.: Microstructure contact studies for skutterudite thermoelectric devices. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2011, 1 – 9
- [31] Zhao D.G., Li X.Y., Jiang W., Chen L.D.: High temperature reliability evaluation of CoSb₃/electrode thermoelectric joints, *Intermetallics*, 2009, 17, 136 – 141
- [32] Zhao D.G., Li X.Y., Jiang W., Chen L.D.: Interfacial evolution behaviour and reliability evaluation of CoSb₃/Ti/Mo–Cu thermoelectric joints during accelerated thermal aging, *J. Alloy. Compd.*, 2009, 477, 425 – 431
- [33] Guo J. Q., Geng H. Y., Ochi T., Suzuki S., Kikuchi M., Yamaguchi Y., Ito, S.: Development of skutterudite thermoelectric materials and modules, *JEM*, 41, 6, 2012, 1036 - 1042
- [34] Gao M., Rowe D. M.: Improved model for calculating the coefficient of performance of a Peltier module, *Energ. Convers. Manage.*, 2000, 41, 163 – 168
- [35] Gao M., Rowe D. M.: Optimisation of thermoelectric module geometry for waste heat electric power generation, *J. Power Sources*, 1992, 38, 253 – 258
- [36] Buist R. J., Roman S. J.: Development of a burst voltage measurement system for high - resolution contact resistance tests of thermoelectric heterojunctions, Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999
- [37] Wojciechowski K., Zybala R., Mania R.: High temperature CoSb₃ - Cu junctions, *Microelectronics Reliability*, 2011, 51, 1198 – 1202
- [38] Schwartz M.: Innovations in materials manufacturing, fabrication, and environmental safety. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011
- [39] Chiniewicz W.: Technologie łączenia materiałów – lutowanie. *STAL Metale & Nowe Technologie - wrzesień-październik 2009*, 44