

Schlussbericht

der Forschungsstelle

FS 1 Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V., Duisburg

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **364 ZN**

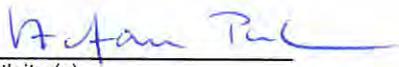
"Wandlung von Abwärme in elektrische Energie - Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium unter Berücksichtigung ökologischer Aspekte"

(Bewilligungszeitraum: 01.08.2010 – 31.07.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Duisburg, 26.11.13
Ort, Datum

Dr. rer. nat. Stefan Peil 
Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

der Forschungsstelle

FS 2 Fachgebiet Nanostrukturtechnik, Universität Duisburg-Essen (NST), Duisburg

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **364 ZN**

"Wandlung von Abwärme in elektrische Energie - Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium unter Berücksichtigung ökologischer Aspekte"

(Bewilligungszeitraum: 01.08.2010 – 31.07.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umweltechnik

Duisburg, 19.11.2013

Ort, Datum


Prof. Dr. Roland Schmechel

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

der Forschungsstelle

FS 3 Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt (SLV), Duisburg

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **364 ZN**

"Wandlung von Abwärme in elektrische Energie - Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium unter Berücksichtigung ökologischer Aspekte"

(Bewilligungszeitraum: 01.08.2010 – 31.07.2013)

der AiF-Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Duisburg, 21.11.2013
Ort, Datum

GSI - Gesellschaft für
Schweißtechnik International mbH
Niederlassung SLV Duisburg
Postfach 101262 47012 Duisburg
Bismarckstraße 85 47057 Duisburg

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Prof. Dr. Reinhard Winkler

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	1
1 Einleitung und Zielstellung	2
2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags	5
3 Grundlagen Thermoelektrischer Generator	8
3.1 Seebeck-Effekt	8
3.2 Gütezahl ZT	12
3.3 Wirkungsgrad.....	13
3.4 Anwendungen	15
A Arbeiten an der Forschungsstelle 1 (IUTA)	19
A1 Einleitung und Zielstellung	19
A2 Bewertung der erzielten Ergebnisse	19
A3 Nanopartikelsynthese	21
A3.1 Partikelherstellung in der Gasphase	21
A3.2 Technikumsanlage.....	23
A3.3 Synthese von Siliziumnanopartikeln	25
A3.4 Energieverbrauch des Prozesses	25
A4 Partikelcharakterisierung	25
A5 Impedanzspektroskopie	xx
A5.1 Kommerzielle TEG.....	31
A5.2 Nanostrukturierte Materialien.....	31
A6 Thermisch-elektrische Charakterisierung von TEG	34
A6.1 Aufbau der Messapparatur	34
A6.2 Wärmeübergangswiderstände und Wärmeverluste	36
A6.3 Durchführung der Messungen	39
A6.4 Auswertung der Messungen	40
A6.4.1 Kommerzielle TEG	44
A6.4.2 Entwickelte TEG	46

A7	Untersuchung der Langzeitstabilität von TEG	51
A8	Zusammenfassung und Ausblick	53
A9	Literaturangaben	54
B	Arbeiten an der Forschungsstelle 2 (NST)	56
B1	Einleitung und Zielstellung	56
B2	Bewertung der erzielten Ergebnisse	56
B3	Optimierung der Sinterparameter sowie der thermischen Nachbehandlung	58
B3.1	Beschreibung des Arbeitspakets	58
B3.2	Experimentelle Methoden im Detail	58
B3.3	Ergebnisse des Arbeitspakets	59
B3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse des Arbeitspakets	62
B4	Metallisierung und Kontaktcharakterisierung	63
B4.1	Beschreibung des Arbeitspakets	63
B4.2	Auswahl eines geeigneten Metallisierungsverfahrens	64
B4.3	Metallisierung mittels chemischer und galvanischer Metallabscheidung	65
B4.4	Kontaktcharakterisierung	67
B5	Thermoelektrische Charakterisierung der Testdemonstratoren	70
B5.1	Beschreibung des Arbeitspakets	70
B5.2	Harman-Messmethode im Detail.....	70
B5.3	Ergebnisse der Harman-Messung	71
B5.4	Charakterisierung der Module am DLR mit Hilfe eines Modultestgeräts.....	72
B6	Zusammenfassung und Ausblick	73
B6.1	Arbeitspakete in Kurzdarstellung	73
B6.2	Erzielte Ergebnisse und Ausblick.....	73
B6.3	Weiterer Entwicklungsbedarf	76
B7	Literaturangaben	77
C	Arbeiten an der Forschungsstelle 3 (SLV)	79
C1	Einleitung und Zielstellung	79
C2	Bewertung der erzielten Ergebnisse	79
C3	Fügetechnik	80
C3.1	Hochfrequenz-Löten (HF)	82
C3.1.1	Versuche	82
C3.1.2	Festigkeitsuntersuchung.....	89
C3.2	Silbersintern	92

C3.2.1	Versuche	92
C3.2.2	Festigkeitsuntersuchung.....	96
C4	Packaging	99
C5	Zusammenfassung und Ausblick	101
C5.1	Fügetechnik	101
C5.2	Packaging / Abdichtung	102
C6	Literaturangaben	102
D	Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bewertung der erzielten Ergebnisse	103
E	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	105
F	Förderhinweis	110
G	Anhang	110
G1	Posterpräsentation InnoMateria - Interdisziplinäre Kongressmesse für innovative Werkstoffe Messe Köln (22.5.2013)	111
G2	InnoMateria Award 2012 (22.5.2012)	112
G3	AiF Presseinformation (23.5.2012)	113
G4	Pressemitteilung Springer for Professionals (24.5.2012)	115
G5	EnEff:Industrie Aktuell (6.6.2012)	116
G6	Posterpräsentation Innovationstag Mittelstand des BMWi / Berlin (14.6.2012)	118
G7	Veröffentlichung Victor Kessler et al.: “Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Silicon from a Scaled-Up Synthesis Plant“ Adv. Eng. Mater. 15 (2013) 379-385	119
G8	CENIDE Best Paper Award 2013 (8.11.2013)	123

Kurzzusammenfassung

In dem Vorhaben wurde ein thermoelektrischer Generator entwickelt, hergestellt, charakterisiert und getestet. Der Generator besteht aus ungiftigen Werkstoffen, wobei die 100 thermoelektrischen Elemente aus Quadern aufgebaut sind, die aus gesinterten n- und p-dotierten Silizium-Nanopartikeln bestehen, welche durch eine geeignete Füge-technik zu dem fertigen Generator aufgebaut wurden.

Die Entwicklung wurde durch Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, der Bauelemente und der fertigen Generatoren mit optischen und elektronenmikroskopischen bildgebenden Verfahren optimiert und validiert. Die elektrische und thermisch-elektrische Charakterisierung der Elemente und der fertigen Generatoren erfolgte über die Harman-Messmethode, Impedanzspektroskopie und eine in dem Vorhaben aufgebaute geeignete Messapparatur für TEG.

Die arbeitsteilig von den drei Forschungsstellen IUTA, NST und SLV durchgeführte Entwicklung umfasste den im Folgenden dargestellten gesamten Herstellungsprozess, ausgehend von der Synthese von dotierten Silizium-Nanopartikeln im Technikums-Maßstab, dem Spark-Plasma-Sintern der Partikel, der Formgebung zu Quadern, deren Metallisierung, und der Fügung der Quader zwischen vorstrukturierten Al_2O_3 -Platten durch Silbersintern.

Als Ausgangsmaterialien wurden unterschiedlich hoch dotierte Siliziumpartikel in einem Heißwandreaktor (HWR) und in einem Mikrowellen-Plasma-Reaktor (PLR) unter verschiedenen Betriebsbedingungen im Technikumsmaßstab produziert. Aufgrund von Langzeitversuchen konnte eine hohe Stabilität der Prozesse und somit die vorindustrielle Nutzung der Gasphasensynthese für thermoelektrische nanostrukturierte Materialien nachgewiesen werden.

In dem nachfolgenden Spark-Plasma-Sinterverfahren konnte durch systematische Variation der Sinterparameter die thermoelektrische Güte des nanokristallinen Siliziums optimiert werden. Es zeigte sich jedoch auch, dass die Proben in der Regel erhebliche Inhomogenitäten enthielten und die Reproduzierbarkeit noch nicht zufriedenstellend ist.

Die Herstellung der thermoelektrischen Einzelelemente aus den versinterten Proben erfolgte durch Schleifen von Hand auf die benötigte Höhe, anschließendem Polieren und der Formgebung mit einer halbautomatischen Säge.

Zur erforderlichen Metallisierung der Einzelelemente für die elektrische Kontaktierung wurde auf die Flächen nach Vorbehandlung eine Nickelschicht als Haftvermittler und Antidiffusionsbarriereschicht chemisch abgeschieden. Durch thermische Behandlung bildete sich an der Nickel-Silizium-Grenzfläche anschließend eine Nickelsilizid-Schicht. Danach erfolgte die Abscheidung einer Silberschicht auf das Nickel.

Unter den experimentell untersuchten Fügeprozessen erwies sich das Fügen durch Silbersintern als am besten geeignet. Der große Vorteil des Silbersinterns liegt in der niedrigen Füge-temperatur von 300°C bei gleichzeitiger theoretischer Temperaturstabilität der Fügeverbindung bis zur Schmelztemperatur (962°C) des Silbers. Durch Silbersintern konnten mehrere funktionsfähige TEG hergestellt werden.

Das Packaging bzw. das hermetisch dichte Verschließen der TEG konnte mit hochtemperaturbeständigen, keramischen Vergussmassen auf der Basis von Al_2O_3 erfolgreich abgeschlossen werden.

Die Aufnahme der Kenndaten (U-I-Kennlinie, Innenwiderstand, Leerlaufspannung, maximale Leistung) der entwickelten TEG, als auch der Kenndaten von kommerziellen TEG, erfolgte systematisch in Abhängigkeit von der angelegten Temperaturdifferenz. Die maximalen heißseitigen Temperaturen betragen 250°C . Es zeigte sich, dass bei den Eigenentwicklungen die in dem Antrag zu dem Vorhaben angestrebten Leistungsdaten (5 W) zwar nicht vollständig erreicht werden konnten, allerdings konnte durch Messungen am DLR gezeigt werden, dass der entwickelte, aus 100 Elementen aufgebaute TEG bis zu einer Temperatur von mind. 600°C bei einer Temperaturdifferenz von 300°C ohne Ausfallerscheinungen einsetzbar ist. Dabei wurde eine Leistung von 1 W erzielt. Da entsprechend temperaturstabile Module auf dem Markt bisher nicht verfügbar sind, wird die erreichte Stabilität als sehr großer Erfolg des Projekts angesehen.

Bei den Langzeituntersuchungen zum Einfluss von Wärme und Feuchte auf die TEG konnte im Rahmen der Messgenauigkeiten kein signifikanter Einfluss von Temperaturen bis 80°C und Luftfeuchten bis $80\%_{\text{relativ}}$ auf die thermoelektrischen Kenndaten nachgewiesen werden.

Die Projektpartner haben den InnoMateria Award 2012 der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V. (DGM) gewonnen, was den herausragenden Charakter des Vorhabens und der erzielten Ergebnisse untermauert.

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

1 Einleitung und Zielstellung

Die Umwandlung von Abwärme in elektrische Energie mit Hilfe von thermoelektrischen Generatoren (TEG) kann einen wichtigen Beitrag zur rationellen Energienutzung leisten. Potenzielle Anwendungsgebiete liegen beispielsweise in der Abwärmennutzung von Kraftwerken, der Nutzung von Abwärme von Elektro- und Verbrennungsmotoren im Automobilbereich und zur Energieversorgung von Sensoren in drahtlosen Netzwerken.

Heute käuflich erhältliche TEG verwenden meist umweltschädliche und begrenzt verfügbare Rohstoffe (blei-/ tellurhaltige Verbindungen), sind in der Regel auf eine Heiseitentemperatur von 180°C bis maximal 200°C beschränkt und werden häufig unter hohen Umweltbelastungen in Schwellen- oder Drittländern gefertigt. Geeignete Module für höhere Temperaturen sind derzeit kommerziell nicht verfügbar.

Es besteht daher der Bedarf, unter Umweltaspekten unbedenkliche und bei höheren Temperaturen einsetzbare TEG mit ökologisch und ökonomisch zu vereinbarenden Technologien herzustellen.

Die Anforderungen an die Materialentwicklung sind klar: Die TEG müssen einen hohen intrinsischen Wirkungsgrad aufweisen, aus einem auch für die Massenproduktion geeigneten, kostengünstigen, verfügbaren, möglichst auch toxikologisch unkritischen Rohmaterial herstellbar sein und eine hohe Langzeitstabilität besitzen. Die Heiseitentemperatur sollte mindestens 300°C betragen können, da sonst die Moduleffizienz als zu gering angesehen wird und eine Einsetzbarkeit in Anwendungen mit hohen Abwrmetemperaturen ausgeschlossen ist.

Für die Fertigung muss die Fügetechnik materialspezifisch entwickelt werden: Die Kontakte müssen elektrisch optimal leiten, thermisch die Temperatur des Heiseitenkontakts tolerieren und mechanisch das Bauteil zusammen halten, obwohl an diesem ein Temperaturgradient anliegt, der in der Regel zu zusätzlicher Verspannung führt.

Ein hoher intrinsischer Wirkungsgrad lässt sich durch Nanostrukturierung des thermoelektrischen Materials erreichen. Hintergrund ist die Forderung, dass das Material sowohl eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen sollte, um den Innenwiderstand des Generators zu reduzieren, als auch eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit, so dass die Abwärme nicht ungenutzt durch Wärmeleitung verloren geht. Gleichzeitig muss der Seebeck-Koeffizient möglichst groß sein. Diese gegenläufigen Forderungen erfordern ein Materialdesign auf der Nanometerskala, wie es durch die Methoden der Nanotechnologie erreicht werden kann. In der Regel sind elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit nicht getrennt voneinander optimierbar. Um das Verhältnis dieser beiden Transportkoeffizienten zu verbessern, bedient man sich einer Nanostrukturierung der eingesetzten Halbleitermaterialien. Die Strukturierung des Thermoelektrikums auf der Nanometerskala geschieht beim klassischen Top-Down Design mittels Lithographie und Epitaxieprozessen. Hierdurch konnte die Materialeffizienz thermoelektrischer Halbleiter um ein Vielfaches gesteigert werden und somit das Prinzip für die Materialoptimierung demonstriert werden. Durch gezieltes Design des Materials auf der Nanometerskala wird die Mobilität der Phononen (d.h. die Wärmeleitfähigkeit) eingeschränkt, während die der Elektronen (d.h. die elektrische Leitfähigkeit) weitgehend unberührt bleibt. Durch

zweidimensionale und eindimensionale Strukturierung auf der Nanometerskala gelingt es daher, die über viele Jahrzehnte nur wenig verbesserte Gütezahl ZT thermoelektrischer Materialien deutlich zu verbessern, so dass Wirkungsgrade von etwa 10% in den Bereich des Machbaren kommen. Besonders hohe Gütewerte lassen sich mit Materialien realisieren, die durch aufwändige Halbleiter-Technologien wie Molekularstrahlepitaxie (MBE) und MOVPE hergestellt werden. Jedoch eignen sich diese Methoden nur bedingt für die Massenproduktion kostengünstiger Thermogeneratoren.

Aufgrund der oben dargestellten physikalischen Effekte kann alternativ folgender Bottom-up Ansatz verfolgt werden: Zugrunde gelegt werden nanometergroße Partikel eines thermoelektrischen Halbleiters. Gelingt eine Verdichtung der Nanopartikel zu kompaktierten Festkörper-Proben unter Beibehaltung der Nanostruktur, dann zeigen die so hergestellten nanokristallinen Materialien eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit, wie sie für die Anwendung benötigt wird. Auf der anderen Seite kann – bei geschickter Prozessführung – die elektrische Leitfähigkeit erhalten bleiben, so dass insgesamt der Materialwirkungsgrad steigt. In der Literatur wurde die Effizienzsteigerung für verschiedene thermoelektrische Verbindungen wie Wismuth-Antimon-Telluride oder auch SiGe gezeigt. In beiden Fällen wurden jedoch wiederum Rohstoffe mit begrenzten Ressourcen eingesetzt.

In den bisher eingesetzten klassischen Verfahren wird das nanokristalline Pulver durch Mahlprozesse aus dem kristallinen Festkörper hergestellt. Diese Syntheseroute ist einerseits kostenintensiv, andererseits sind Parameter wie mittlere Korngröße und Zusammensetzung schwer einstellbar. Zudem kommen als weiteres Problem die durch Mahlprozesse eingeschleppten Verunreinigungen hinzu.

An dieser Stelle setzte das vorliegende Projekt an. An der Universität Duisburg-Essen besteht langjährige Erfahrung in der Synthese von Silizium-Nanopartikeln aus der Gasphase. Aufbauend auf dieser Erfahrung wurde am IUTA in den Jahren 2007/2008 eine Syntheseanlage im Technikumsmaßstab errichtet, die u.a. nanokristallines Silizium in technisch relevanten Mengen (Produktionsraten im Maßstab von bis zu einem Kilogramm pro Stunde) in „solar-grade“ Qualität herstellen kann. Hiermit stand für das Vorhaben ein eleganter und kostengünstiger Weg für die Herstellung nanokristalliner thermoelektrischer Materialien auf Basis von Silizium zur Verfügung.

Ausgehend von der Synthese von p(Bor)- und n(Phosphor)- dotierten Silizium-Nanopartikeln aus der Gasphase im Technikumsmaßstab sollte aus diesen Materialien mittels Stromsinterung dotiertes makroskopisches Material hergestellt und durch Formgebungsverfahren zu Quadern verarbeitet werden. Für die Herstellung des thermoelektrischen Generators waren folgende weitere Prozessschritte geplant: Durch eine wechselnde Abfolge p- und n-dotierter Quader wird eine schachbrettartige zweidimensionale Anordnung aufgebaut, so dass eine elektrische Serienschaltung bei gleichzeitiger thermischer Parallelschaltung realisiert werden kann. Mittels zu identifizierender elektrischer Verbindungstechnologien werden diese Quader seriell verschaltet und zwischen zwei Keramikplatten zu einem Generator eingefasst. Ein hermetischer Schutz gegen Umwelteinflüsse kann anschließend durch den Einsatz von Klebe- und Gussmassen erreicht werden.

Silizium-basierte Thermoelektrika sind besonders bei höheren Temperaturen im Wirkungsgrad konkurrenzfähig, die Nanostrukturierung durch den Aufbau aus nanokristallinen Partikeln sollte die Effizienz prinzipiell noch weiter verbessern. Das erforderliche Material ist unbegrenzt verfügbar, kostengünstig und aus Umweltaspekten unbedenklich, sowohl in der Herstellung als auch in der Entsorgung

der Module. Die direkte Weiterverarbeitung der Nanopartikel zu kompaktem Festkörpermateriale findet unter Schutzgasatmosphäre statt, so dass bei der Verarbeitung der Nanopartikel keine Exposition der beteiligten Personen auftritt. Die Prozessierung des kompaktierten Materials ist der klassischen Halbleitertechnik entlehnt. Einige Prozessschritte zur Weiterverarbeitung bis hin zu thermoelektrisch nutzbaren quaderförmigen Festkörpermateriale sind teilweise bereits erprobt.

Entwicklungsziel in dem Vorhaben waren Thermogeneratoren, die aus bis zu 100 thermoelektrischen Bauelementen zu einem ca. 40 mm x 40 mm x 5 mm (LxBxH) Modul aufgebaut und heißseitig bis mind. 300°C einsetzbar sind. Angestrebt wurden folgende Leistungsdaten für eine Temperaturdifferenz von 200 K: Leerlaufspannung 9 V, Innenwiderstand 3,125 Ω, elektrische Leistung 8 W und elektrischer Wirkungsgrad 5 %.

Durch in-situ und ex-situ Messtechniken sollten die Ausgangsmateriale, die Bauelemente und der fertige thermoelektrische Generator während des gesamten Entwicklungs- und Herstellungsprozesses charakterisiert werden, um eine permanente Weiterentwicklung und Qualitätskontrolle sicherzustellen.

Das Anwendungspotenzial dieser Generatoren liegt in der Energietechnik, Umwelttechnik und Fügetechnik, speziell in der Kraftwerkstechnik, in der Automobil(zuliefer)industrie, der Chemie/Verfahrenstechnik (Wärmetauscher etc.) und der Elektronikindustrie (Sensornetzwerke etc.). Das Projekt besitzt hohe Relevanz für Anwendungen in allen Bereichen der Energierückgewinnung und des „Energy Harvesting“. Der am Projektende zur Verfügung stehende Demonstrator sollte als Basis für industrielle Produktentwicklungen dienen.

2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrags

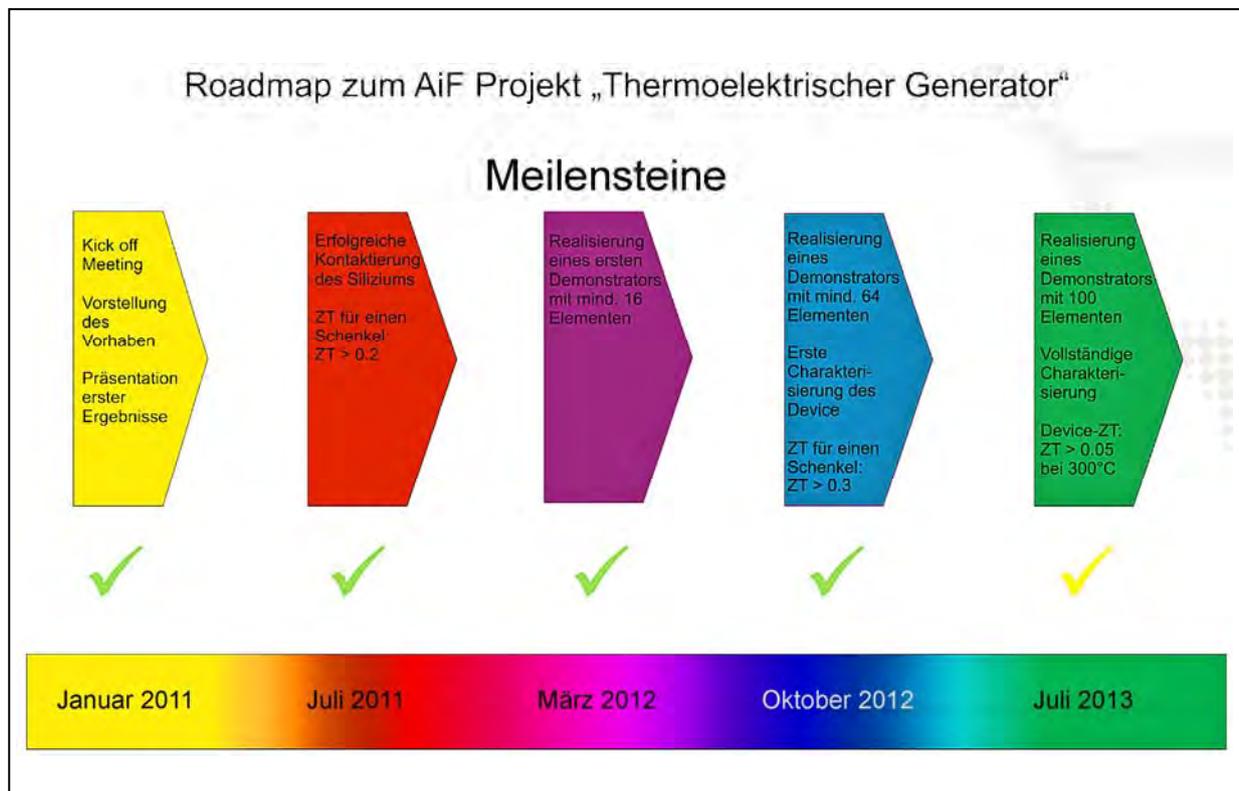
Zielsetzung	Ergebnis	Erfüllungsgrad
Synthese von p- und n-dotierten Silizium-Nanopartikeln im Technikumsmaßstab.	Die dotierten Siliziumpartikel wurden in einem Heißwandreaktor (HWR) und einem Mikrowellen-Plasma-Reaktor (PLR) im Technikumsmaßstab hergestellt. Dabei wurde insbesondere der Agglomerationsgrad, die Partikelgröße und der Dotierstoffanteil variiert, so dass unterschiedliche Ausgangsmaterialien für die Weiterverarbeitung zur Verfügung standen.	
Herstellung von nanostrukturierten p- und n-dotierten Silizium-Quadern mittels Sparkplasma-Sinterung und anschließender Formgebung.	Die dotierten Siliziumpartikel wurden in einer kommerziellen Stromsinteranlage verdichtet und anschließend durch spanende Verfahren (Sägen, Schleifen) mit hinreichender Genauigkeit zu thermoelektrischen Elementen (Schenkeln) weiterverarbeitet.	
Deposition einer geeigneten Metallschicht auf den Ober- und Unterseiten der Quader für die anschließende Kontaktierung.	Eine Metallschicht aus Silber erwies sich als am besten geeignet. Als Haftvermittler zwischen Silber und Silizium wurde Ni/NiSi eingesetzt. Für die Metallabscheidung wurde eine Kombination aus einem galvanischen und chemischen Abscheideverfahren entwickelt.	
Identifikation der geeigneten Schweiß- oder Löttechnik zur Verbindung der metallisierten Quader mit den vorstrukturierten Al ₂ O ₃ -/AlN-Platten.	Es wurden verschiedenste Fügeprozesse untersucht. Am geeignetsten erwies sich der Fügeprozess durch Silbersintern. Der große Vorteil des Silbersinterns lag in der niedrigen Füge­temperatur von T=300°C bei gleichzeitiger theoretischer Temperaturstabilität der Fügeverbindung bis zur Schmelztemperatur des Silbers.	
Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus insgesamt bis zu 100 p- und n-dotierten Quadern mit folgenden angestrebten Leistungsdaten:	Es wurden thermoelektrische Generatoren mit 16, 64 und 100 thermoelektrischen Elementen aufgebaut. Der Funktionsfähigkeit des 100er Generators konnte bei T _{heiß} = 600°C und T _{kalt} = 300°C mit folgenden Leistungsdaten demonstriert werden:	

<p>Leerlaufspannung ($\Delta T = 200 \text{ K}$) 9 V Innenwiderstand 3,125 Ω Elektrische Leistung ($\Delta T = 200 \text{ K}$) 8 W Wirkungsgrad ($\Delta T = 200 \text{ K}$) 5 %</p>	<p>Leerlaufspannung ($\Delta T = 300 \text{ K}$) 3,5 V Innenwiderstand 3,2 Ω Elektrische Leistung ($\Delta T = 300 \text{ K}$) 1 W Wirkungsgrad ($\Delta T = 300 \text{ K}$) 0,25 %</p> <p>Die angestrebten Leistungsdaten wurden zwar nur ansatzweise erreicht, allerdings konnte eine Hochtemperaturstabilität nachgewiesen werden, die von den Antragstellern als in dem Vorhaben nicht erreichbar angesehen wurde.</p>	
<p>Identifikation geeigneter Packagingmethoden zur temperaturbeständigen, hermetischen Einhausung des thermoelektrisch aktiven Materials.</p>	<p>Das Packaging bzw. das hermetisch dichte Verschließen der TEG's konnte mit hochtemperaturbeständigen, keramischen Vergussmassen auf der Basis von Al_2O_3 erfolgreich abgeschlossen werden.</p>	
<p>Aufbau einer Messapparatur zur Charakterisierung thermoelektrischer Generatoren.</p>	<p>Auf Basis eines von der Panco GmbH entwickelten Grundaufbaus wurde eine Messapparatur aufgebaut und erfolgreich betrieben. Schwachstellen konnten z.T. behoben werden, es besteht allerdings noch Weiterentwicklungsbedarf an der Apparatur.</p>	
<p>Bestimmung der thermoelektrischen und elektrischen (AC- und DC-Messungen) Kenndaten kommerziell erhältlicher thermoelektrischer Generatoren.</p>	<p>Es wurden die Kenndaten verschiedener kommerzieller thermoelektrischer Generatoren systematisch in Abhängigkeit von der angelegten Temperaturdifferenz bestimmt. Die Wechselstrommessungen belegen unterschiedliche Widerstandsbeiträge zum Gesamtwiderstand.</p>	
<p>Charakterisierung der entwickelten Generatoren: Bestimmung der thermoelektrischen Kenndaten in Abhängigkeit von Temperatur und Temperaturdifferenz.</p>	<p>Es wurden die Kenndaten der entwickelten 16er-, 64er- und 100er thermoelektrischer Generatoren systematisch bestimmt (U-I-Kennlinie, Innenwiderstand, Leerlaufspannung, maximale Leistung). Die maximalen heißseitigen Temperaturen betragen 250°C, die maximalen Temperaturdifferenzen betragen 170 K.</p> <p>Die Ermittlung von ZT-Werten und Wirkungsgraden mit der Messapparatur erwies sich auf Grund unzureichender Genauigkeit als nicht sinnvoll.</p>	
<p>Identifikation der Widerstandsbeiträge zum Gesamtwiderstand des thermoelektrischen Generators mittels Impedanzspektroskopie.</p>	<p>Wechselspannungsmessungen belegten das ohmsche Verhalten der einzelnen Bauteile aufgrund der erfolgreichen hohen Dotierung des Siliziums von $R < 1 \Omega$.</p>	
<p>Ermittlung des Langzeiteinflusses von</p>	<p>Im Rahmen der Messgenauigkeiten</p>	

<p>Temperatur und Luftfeuchte auf die thermoelektrischen Kenndaten und die Widerstandsbeiträge (in-situ-Messungen) verpackter und unverpackter Generatoren.</p>	<p>konnte kein signifikanter Einfluss von Temperaturen bis 80°C und Luftfeuchten bis 80%_{relativ} auf die thermoelektrischen Kenndaten nachgewiesen werden.</p>	
<p>Auf Basis der gewonnenen Forschungsergebnisse sollen wirtschaftliche Abschätzungen durchgeführt werden, um die prinzipielle Eignung der hier entwickelten TEG-Art für eine spätere Großserienfertigung zu zeigen.</p>	<p>Die Kosten für die einzelnen Prozessschritte wurden abgeschätzt. Die Kosten für eine Fertigung des Generators in Großserie können auf Grund des experimentellen Charakters der erfolgten Entwicklung nicht abgeschätzt werden. Beratungen durch den projektbegleitenden Ausschuss ergaben diesbezüglich keine zusätzlichen Informationen.</p>	

Zu Beginn des Vorhabens wurde von den Projektpartnern ein Zeitplan in Form einer „Roadmap“ erstellt, um das Vorhaben zeitlich zu strukturieren und das Erreichen des Projektziels im Fokus zu halten.

Nachfolgende Abbildung zeigt die Roadmap und verdeutlicht, dass das Vorhaben entsprechend dieser Planung mit Erfolg durchgeführt wurde.



3 Grundlagen Thermoelektrischer Generator

Im Folgenden sollen eine kurze Einführung in die Grundlagen des Thermoelektrischen Generators gegeben, sowie praktische Anwendungen solcher Generatoren vorgestellt werden.

Thermoelektrik bezeichnet die direkte Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie und umgekehrt.

Die drei thermoelektrischen Effekte, der Seebeck-Effekt, der Peltier-Effekt und der Thomson-Effekt, jeweils benannt nach ihrem Entdecker, bilden die Grundlagen der Thermoelektrik.

3.1 Seebeck-Effekt

Grundprinzip des thermoelektrischen Generators ist der Seebeck-Effekt:

Thomas Johann Seebeck entdeckte 1821, dass in einem Stromkreis aus zwei unterschiedlichen Metallen eine elektrische Spannung entsteht, wenn zwischen den Enden der Metalle jeweils ein Temperaturunterschied herrscht. Nach dem Verbinden der Enden der Metalle floss ein elektrischer Strom, dessen Magnetfeld er mit einer Kompassnadel nachwies (Abbildung 1) [1].

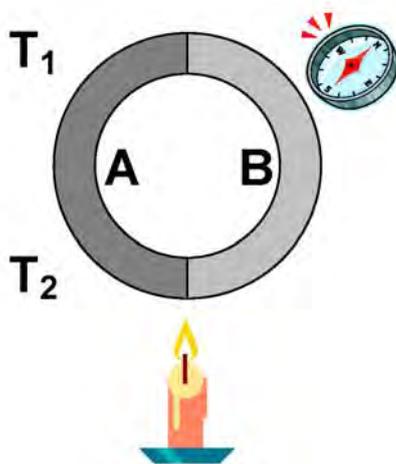


Abbildung 1

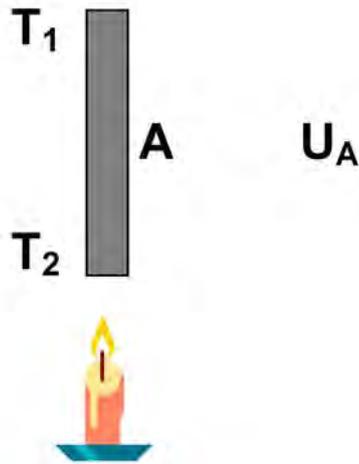
In einem geschlossenen Kreis aus zwei unterschiedlichen elektrischen Leitern fließt ein Strom, wenn die Kontaktstellen der beiden Leiter auf unterschiedliche Temperaturen gebracht werden. Der Stromfluss ist als Magnetfeld nachweisbar.

Ursache für diesen Stromfluss ist der nach ihm benannte Seebeck-Effekt: Damit wird das Auftreten einer Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen unterschiedlicher Temperatur eines Leiters bezeichnet (Abbildung 2).

Die Potentialdifferenz ist annähernd proportional zur Temperaturdifferenz und abhängig vom Leitermaterial. Der Proportionalitätsfaktor ist der materialspezifische Seebeck-Koeffizient α .

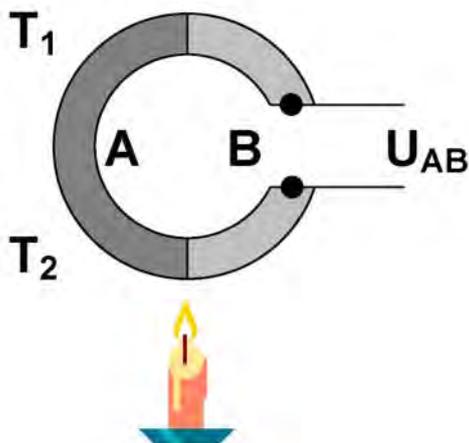
$$U \sim \alpha \cdot \Delta T$$

Obwohl der Seebeck-Koeffizient ein spezifischer Wert ist, ermittelt man im einfachen Experiment in der Regel die Differenz zweier Seebeck-Koeffizienten unterschiedlicher Materialien.

**Abbildung 2**

Die Potentialdifferenz U_A zwischen den beiden Enden eines elektrischen Leiters ist näherungsweise proportional zu der Temperaturdifferenz.

Der Grund dafür ist, dass die Messung der Potentialdifferenz an einem einzigen Leiter auf direkte Weise nicht möglich ist, weil die Enden des Leiters zum Messen auf gleicher Temperatur sein müssen. Andernfalls würde man die zusätzlich in der Messleitung entstehende Potentialdifferenz mitbestimmen.

**Abbildung 3**

Messanordnung zur Demonstration des Seebeck-Effekts. Die gemessene Spannung U_{AB} ist proportional zur Differenz der Seebeck-Koeffizienten der Leitermaterialien A und B:

$$U_{AB} \sim (\alpha_A - \alpha_B) \cdot (T_2 - T_1)$$

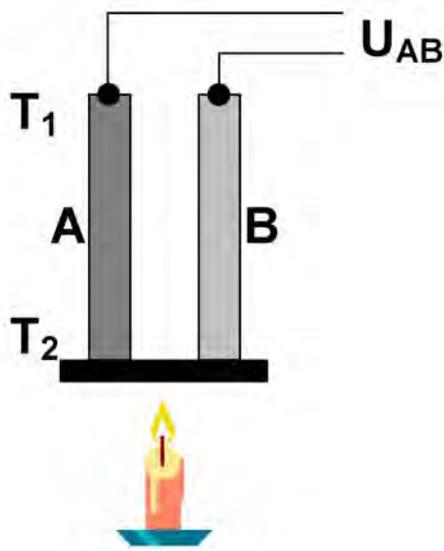
Verwendet man ein Leitermaterial B (siehe Abbildung 3) als Referenz, dem man einen normierten Seebeck-Koeffizienten mit dem Wert „0“ zuordnet, so kann man normierte Seebeck-Koeffizienten für die Materialien A bestimmen. Man erhält damit die sog. Thermoelektrische Spannungsreihe. Üblicherweise wird dabei dem Element Platin der normierte Seebeck-Koeffizient „0“ gegeben.

Die Tabelle der Abbildung 4 zeigt, dass die (normierten) Seebeck-Koeffizienten positive und negative Werte besitzen. Verwendet man daher in der Versuchsanordnung der Abbildung 3 zwei Materialien mit (normierten) Seebeck-Koeffizienten, deren Werte unterschiedliche Vorzeichen besitzen, so ergibt sich eine Thermospannung, deren Proportionalitätsfaktor sich aus der Summe der Absolutwerte der (normierten) Seebeck-Koeffizienten ergibt. Dies ist das grundlegende Prinzip, auf dem der Aufbau von thermoelektrischen Generatoren beruht.

Material	Seebeck-Koeffizient α_s in $\mu\text{V/K}$
Silizium	≈ 450
$(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$	210...250
p- Bi_2Te_3	140...220
Tellur	500
Antimon	47,5
NiCr(80/20)	25
Chrom	22
Eisen	18
Kupfer	7,5
Platin	0
Palladium	-11
Nickel	-15
CuNi (Konstantan)	-34
Wismut	-70
n- Bi_2Te_3	-110...-250
$\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{3-x})$	-200

Abbildung 4

Thermoelektrische Spannungsreihe (Referenzmaterial ist Platin). Werte gelten für $T = 295 \text{ K}$ [2].

**Abbildung 5**

Kombination aus zwei Materialien A und B mit zwei möglichst unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten zum Aufbau eines einfachen thermoelektrischen Elements.

Schließt man an Stelle eines Spannungs-Messgeräts einen elektrischen Verbraucher an, so kann man elektrische Leistung entnehmen. Je höher die Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ ist, desto mehr Leistung kann entnommen werden.

Da die Seebeck-Koeffizienten allerdings nur kleine Absolutwerte besitzen (siehe Abbildung 4), ergeben sich bei einer Verschaltung wie in Abbildung 5 auch nur geringe Thermospannungen. Aus diesem Grund wird in der Praxis eine Vielzahl einzelner thermoelektrischer Elemente hintereinandergeschaltet (Abbildung 6).

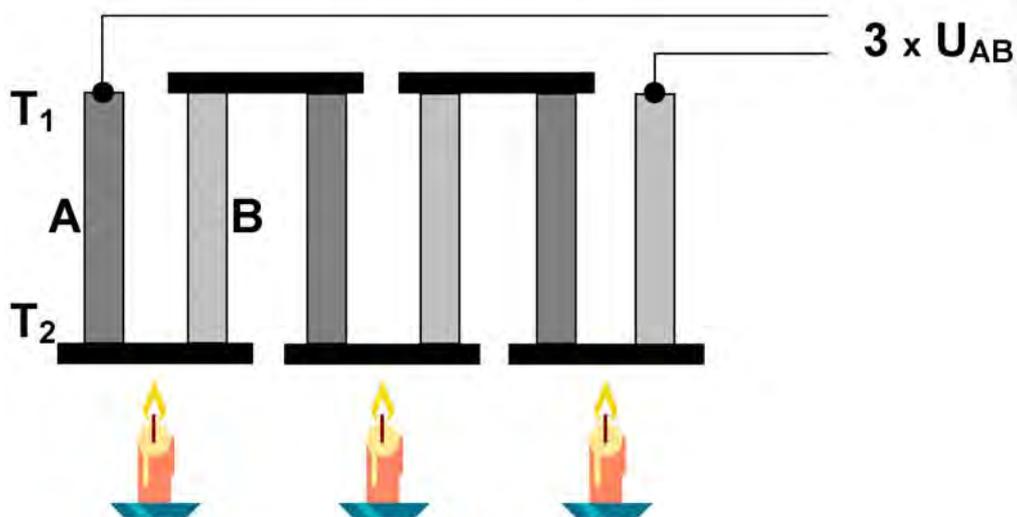


Abbildung 6 Prinzipieller Aufbau eines thermoelektrischen Generators. Es wird eine Vielzahl thermoelektrischer Elemente hintereinandergeschaltet. Die Einzelspannungen der Elemente addieren sich.

Kommerziell erhältliche thermoelektrische Generatoren beinhalten bis zu mehrere Hundert Einzelemente, die elektrisch in Reihenschaltung zwischen zwei keramischen Platten verlötet sind.

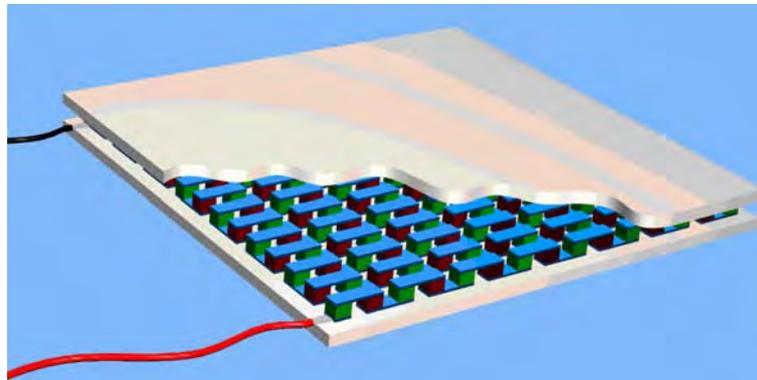


Abbildung 7 Aufbau eines kommerziell erhältlichen thermoelektrischen Generators. Die Einzelemente sind elektrisch hintereinandergeschaltet und werden in thermischem Kontakt zwischen zwei Keramikplatten fixiert [3].

Führt man einer der beiden Keramikplatten Wärme zu und führt auf der gegenüberliegenden Keramikplatte Wärme ab, so entsteht ein Wärmefluss durch den Generator. Ein geringer Teil dieses Wärmeflusses wird auf Grund des Seebeck-Effekts in elektrische Leistung umgewandelt, die man über die elektrischen Anschlüsse entnehmen kann.

3.2 Gütezahl ZT

Für die Leistungsfähigkeit eines solchen Generators sind die Seebeck-Koeffizienten der eingesetzten Materialien nur einer von mehreren Faktoren. Die Eignung eines Materials zur Anwendung in der Thermoelektrik, die sog. thermoelektrische Güte, wird meist durch einen materialspezifischen Qualitätsfaktor Z beschrieben. Multipliziert mit der absoluten Temperatur T , ergibt sich mit ZT ein dimensionsloses Maß für die Effizienz eines thermoelektrischen Wandlermaterials.

Die Gütezahl ZT ergibt sich nach folgender Gleichung [5]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T$$

Eine hohe Gütezahl setzt also eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ bei gleichzeitig geringer Wärmeleitfähigkeit λ und großem Seebeck-Koeffizienten α voraus.

Ein hoher ZT -Wert bedeutet bei einem Thermogenerator einen potenziell hohen Wirkungsgrad. Allerdings muss bei der praktischen Ausführung eines thermoelektrischen Generators durch Reihenschaltung einer Vielzahl von einzelnen thermoelektrischen Elementen zur Erzielung eines hohen Wirkungsgrades Folgendes gewährleistet werden:

- Die elektrische Kontaktierung der Elemente muss optimal sein, d.h., die Kontaktwiderstände müssen minimiert werden.
- Der Wärmeeintrag in und der Wärmeartrag aus dem Generator und insbesondere in und aus den thermoelektrischen Bauelementen muss möglichst effizient sein.

Abbildung 8 zeigt die Gütezahl für unterschiedliche Materialklassen. Man erkennt, dass die Gütezahl in Abhängigkeit der Temperatur ein Maximum aufweist. Der ZT -Wert der in kommerziell erhältlichen Generatoren eingesetzten Materialien, wie z.B. Bi_2Te_3 , liegt in der Größenordnung von „1“. Für Bi_2Te_3 wird dieser Wert bei Temperaturen zwischen 400 K und 500 K erreicht. Dies ist auch der maximale Temperaturbereich, in dem die kommerziellen Generatoren heißseitig einsetzbar sind.

Wie in Kapitel 1 dargestellt, bietet ein Design thermoelektrischer Materialien auf der Nanometerskala die Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit eines Materials zu reduzieren, ohne dass gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit verringert wird. Damit kann die Gütezahl ZT der Materialien deutlich verbessert werden.

In dem vorliegenden Projekt wurde als thermoelektrisches Material nanopartikuläres Silizium verwendet, welches in n- und in p-dotierter Form durch Spark-Plasma-Sintern und anschließender Formgebung zu thermoelektrischen Elementen weiterverarbeitet wurde.

Nach geeigneter Metallisierung der elektrischen und thermischen Kontaktflächen wurden die Elemente durch Verlöten zwischen zwei vorstrukturierten Keramikplatten zu dem fertigen thermoelektrischen Generator weiterverarbeitet.

Sämtliche Prozessschritte, ausgehend von der Synthese der dotierten Silizium-Nanopartikel über die Sinterung, Formgebung, Metallisierung und Fügung in die Keramikplatten, waren Entwicklungsgegenstand des Projekts.

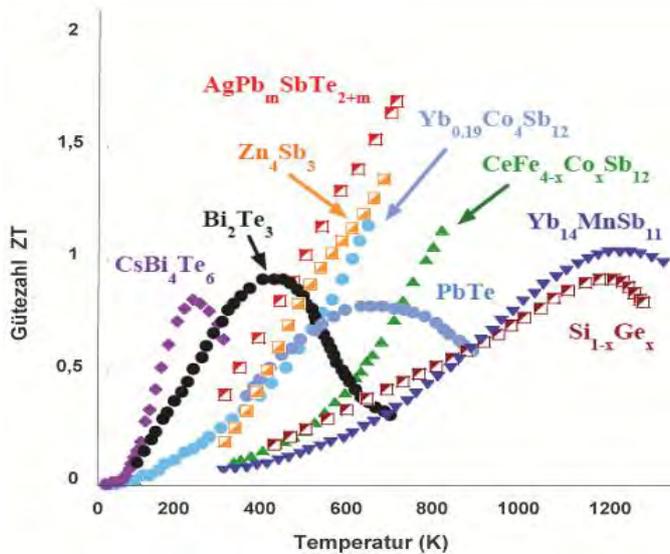


Abbildung 8

Abhängigkeit der Gütezahl ZT für unterschiedliche thermoelektrische Materialien von der Temperatur [4].

Abbildung 8 zeigt, dass die Gütezahl ZT silizium-basierter Materialien erst bei höheren Temperaturen in den Bereich kommt, die die Materialien heute kommerziell erhältlicher Generatoren bei niedrigeren Temperaturen aufweisen.

Andererseits erkennt man auch, dass die heute eingesetzten Materialien für den Einsatz bei hohen Temperaturen nicht geeignet sind, unabhängig davon, dass die Generatoren bei diesen hohen Temperaturen auf Grund der eingesetzten Lote und auf Grund der thermischen Spannungen nicht einsetzbar sind.

3.3 Wirkungsgrad

Der Carnot-Wirkungsgrad ist der theoretisch maximal mögliche Wirkungsgrad, der durch einen Prozess bei der Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie erreicht werden kann.

Er ergibt sich durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik aus der Temperatur T_{warm} der in den Prozess aufgenommenen Wärme und der Temperatur T_{kalt} , auf dem die Wärme am Ende des Prozesses wieder abgegeben wird.

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{kalt}}} - 1$$

Thermoelektrische Elemente aus Metallen wandeln thermische Energie nur sehr ineffizient in elektrische Energie um und werden daher fast nur als Thermoelement zur Temperaturmessung eingesetzt.

Durch Einsatz von Halbleitermaterialien lässt sich der Wirkungsgrad steigern. Jedoch sind die heute erreichbaren realen Wirkungsgrade nur ein Bruchteil der Carnot-Wirkungsgrade.

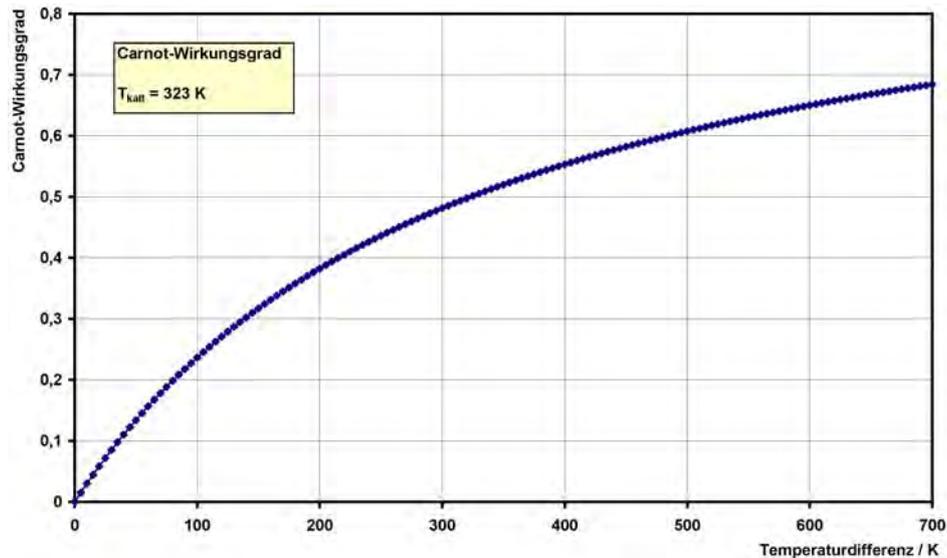


Abbildung 9 Abhängigkeit des Carnot-Wirkungsgrades von der genutzten Temperaturdifferenz für $T_{\text{kalt}} = 323 \text{ K}$

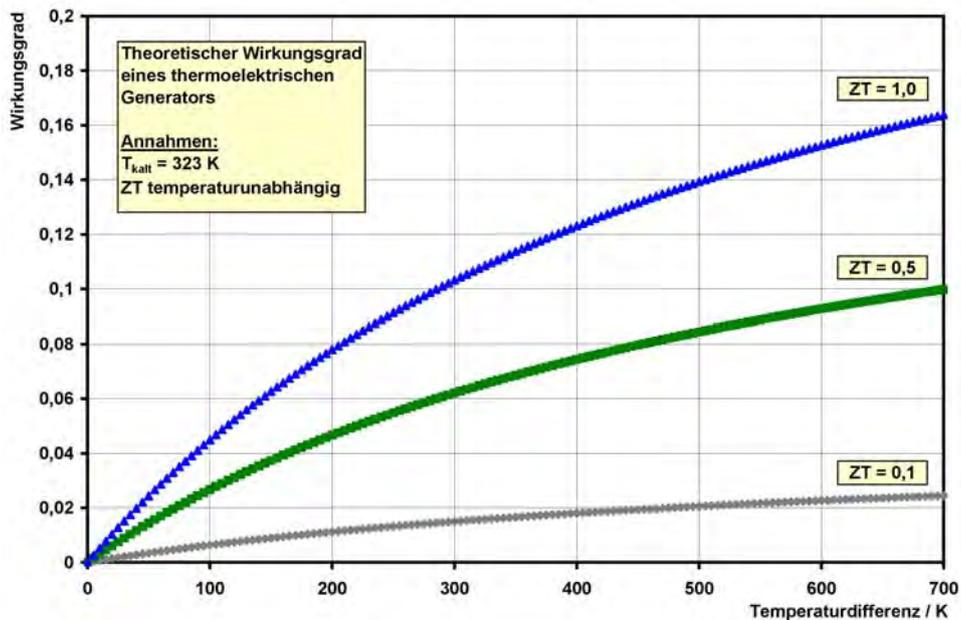


Abbildung 10 Theoretischer Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz ($T_{\text{kalt}} = 323 \text{ K}$) für konstante Gütezahlen ZT .

Über die gegen 1860 entwickelte thermodynamische Theorie zur Erklärung der thermoelektrischen Effekte lässt sich der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators in Abhängigkeit von der Gütezahl ZT und der Einsatztemperaturen berechnen [6].

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}}$$

Obwohl in den vergangenen Jahrzehnten viele Verbindungen untersucht worden sind, bewegen sich die besten ZT-Werte noch immer um den Wert „1“. Wirtschaftlich nutzbar wären thermoelektrische Materialien, die eine Gütezahl von 1,5 bis 2 über einen ausreichend weiten Temperaturbereich aufweisen. Technisch könnte sogar ein Material mit einer Gütezahl von ca. 1 interessant sein, wenn das Material zwischen Raumtemperatur und ca. 600°C nutzbar wäre.

Abbildung 10 zeigt, dass die Wirkungsgrade heutiger Generatoren, deren Einsatztemperaturen auf ca. 200°C begrenzt sind, bei den verwendeten Materialien mit typischen Gütezahlen von bis zu $ZT = 1$ (Bi_2Te_3 , siehe Abbildung 8) unterhalb von 10% liegen.

3.4 Anwendungen

Bislang werden thermoelektrische Generatoren zur direkten Wandlung von Wärme in Elektrizität praktisch nur in der Raumfahrt (seit 1961) eingesetzt, wo Kostenargumente gegenüber Langlebigkeit und Wartungsfreiheit in den Hintergrund treten. Radioaktive Materialien wie Plutoniumoxid ($^{238}\text{PuO}_2$) dienen als Wärmequelle für den Radioisotopengenerator, der bei den unterschiedlichsten Missionen eingesetzt wurde (siehe Abbildung 11).

Weitere Anwendungen gibt es nur in Nischenbereichen: So gibt es z. B. Armbanduhren, die ihre elektrische Antriebsenergie aus der Körperabwärme beziehen (Abbildung 12) oder auch kleinste Holzöfen, durch die man im Freizeitbereich fernab einer elektrischen Infrastruktur mobile IT-Geräte wie z. B. Handys aufladen können soll.



Abbildung 11

Radioisotopengenerator der Cassini-Huygens Missionen (1997)

Auf den Internet-Seiten chinesischer Hersteller findet man eine Vielzahl von Produkten, bei denen mobile Wärmequellen (z. B. Gaskocher, Kerze) genutzt werden, um elektrische Energie bereitzustellen (Abbildung 14).

Während die oben dargestellten Beispiele nur Nischenanwendungen darstellen, wird seit den 1990er Jahren die Thermoelektrik als Technologie zur Abwärmenutzung im größeren Maßstab diskutiert, angespornt durch gestiegenes Umweltbewusstsein und der Notwendigkeit der Reduktion von CO_2 -Emissionen. Haupttreiber sind die Automobilindustrie sowie die Großherzeuger industrieller Abwärme.



Abbildung 12 Thermoelektrisch angetriebene Armbanduhren von Seiko, Bulova und Citizen



Abbildung 13 Holzöfchen mit angeflanschem thermoelektrischen Generator (BioLite™)

Z. Zt. verfolgen z.B. BMW und Daimler-Benz den Einsatz von thermoelektrischen Generatoren in ihren Fahrzeugen. Beispielsweise benötigt ein 5-er BMW momentan 600 – 700 W elektrische Leistung für Verbraucher wie Radio, Klimaanlage und Beleuchtung. Dieser Leistungsbedarf wird bisher vollständig über Generatoren („Lichtmaschine“) gedeckt, die vom Verbrennungsmotor, der einen niedrigen Wirkungsgrad besitzt, angetrieben werden. Thermoelektrische Generatoren besitzen das Potenzial, zukünftig die Lichtmaschine zu ersetzen und dadurch den Kraftstoff einzusparen, der zum Antrieb der Lichtmaschine verbraucht wird. Die Thermogeneratoren werden heißseitig an den Abgasstrang der Motoren installiert und kaltseitig mit dem Kühlwasser der Motoren umströmt. BMW erwartet bei einer Fahrzeuggeschwindigkeit von 130 km/h dabei eine Kraftstoffersparnis von 6 %. Daimler-Benz erwartet eine Einsparung von 0,25 l Kraftstoff auf 100 km für Fahrzeuge der C-Klasse.

Weitere Anwendungsfelder liegen im Kraftwerksbereich und in der Energieversorgung von elektronischen Komponenten z.B. in drahtlosen Sensornetzwerken (WSN) für sensorische und funktechnische Aufgaben.

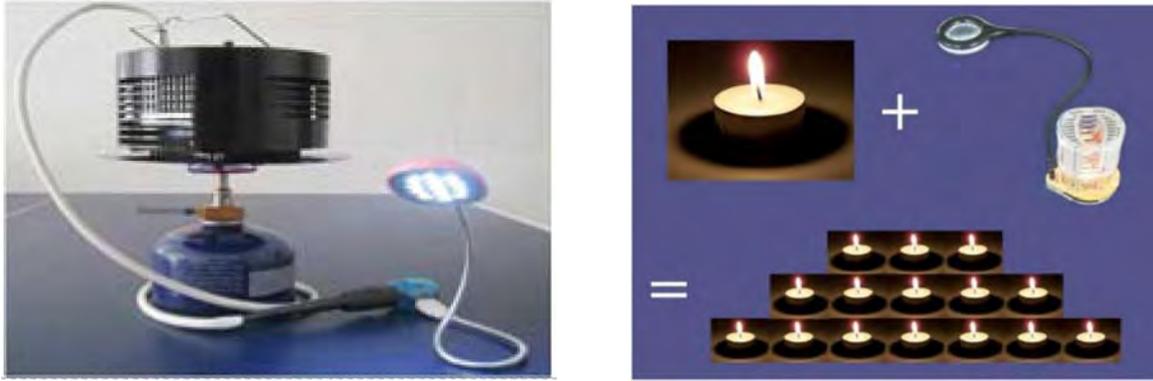


Abbildung 14 Nutzung der Verbrennungswärme eines Gaskochers und einer Kerze zur Bereitstellung von elektrischer Energie für Beleuchtungszwecke über LEDs [7].

Im Kraftwerksbereich besteht zukünftig eine Einsatzmöglichkeit, indem die thermoelektrischen Generatoren die Abwärme im letzten Prozessschritt, der typischerweise umgebungsluftgekühlt ist, in elektrische Energie wandeln und damit den Wirkungsgrad des Kraftwerks erhöhen. Eine Leistungsabschätzung ist z.Zt. noch nicht möglich, da ein solcher Einsatz bisher nicht erprobt wurde.

Auch im Bereich der Energieversorgung dezentraler drahtloser Sensornetzwerke (WSN) wird in den kommenden Jahren ein starkes Umsatzwachstum erwartet. Beispielsweise prognostiziert IDTECHEX einen Anstieg des weltweiten Jahresumsatz von 250 Mio US\$ auf 4 Mrd US\$ für WSN-Produkte im Jahr 2029 [8].

Literaturangaben

- [1] Seebeck, T.J.:
„Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz“
Verlag Wilhelm Engelmann 1895
- [2] Thermoelektrische Spannungsreihe
<https://tjes.net/hsb-wiki/images/thumb/c/c5/Tabellseeb.png/600px-Tabellseeb.png>
(Stand 8.10.2013)
- [3] Morschel, M.:
„Anpassung und Inbetriebnahme eines Messgerät-Prototyps zur
Charakterisierung thermoelektrischer Generatoren“
Diplomarbeit 2011
Institut für thermische Verfahrenstechnik, Universität Duisburg-Essen
- [4] Snyder, G. J., M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, and B. B. Iversen:
“Disordered zinc in Zn₄Sb₃ with phonon-glass and electron-crystal
thermoelectric properties”
Nature Mat. 3: p. 458-463 (2004)
- [5] Zeier, W., Panthöfer, M., Janek, J., Tremel, W.:

- „Strom aus Abwärme – Thermoelektrische Verbindungen“
Chem. Unserer Zeit, 45 (2011) 188-200
- [6] Schierle-Arndt, K., Hermes, W.:
„Eine Chance für die Abwärmenutzung – Thermoelektrik“
Chem. Unserer Zeit, 47 (2013) 92-101
- [7] www.thermonamic.com
(Stand 8.10.2013)
- [8] <http://www.asdreports.com/data/R0328-IDTechEX-Sample.pdf>
(Stand 8.10.2013)

A Arbeiten an der Forschungsstelle 1 (IUTA)

A1 Einleitung

Die Arbeiten an der Forschungsstelle 1 (IUTA) beinhalteten

- die Herstellung von p- und n-dotiertem, nanopartikulärem Silizium, welches an der Forschungsstelle 2 (NST) zu thermoelektrischen Elementen weiterverarbeitet wurde,
- die Charakterisierung der nanopartikulären Siliziummaterialien,
- die elektrische Charakterisierung der an der Forschungsstelle 2 aus den Ausgangsmaterialien entwickelten thermoelektrischen Elemente mittels Impedanzspektroskopie,
- die thermisch-elektrische Charakterisierung der in dem Vorhaben entwickelten thermoelektrischen Generatoren mit einer in dem Vorhaben aufgebauten Messapparatur,
- sowie Untersuchung der Langzeitstabilität der thermoelektrischen Generatoren gegenüber Temperatur und Feuchte.

Zudem wurden an der Forschungsstelle 1 (IUTA) kommerzielle thermoelektrische Generatoren zur Gewinnung von Referenzdaten untersucht.

A2 Bewertung der erzielten Ergebnisse

AP 1 Partikelsynthese

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden unterschiedlich hoch dotierte Siliziumpartikel aus HWR und PLR unter verschiedenen Betriebsbedingungen produziert. Aufgrund von Langzeitversuchen konnte eine hohe Stabilität der Prozesse und somit die vorindustrielle Nutzung der Gasphasensynthese für thermoelektrische nanostrukturierte Materialien nachgewiesen werden.

AP 2 Partikel/Pulvercharakterisierung

Die synthetisierten Materialien wurden mittels Transmissionselektronen-Mikroskopie, Messung der spezifischen Oberflächen und Röntgenbeugung charakterisiert. Die jeweils erzielten Teilergebnisse wurden mit den Messdaten der thermoelektrischen Kenndaten abgestimmt und auf dieser Basis das nanostrukturierte Material hinsichtlich seiner thermoelektrischen Eigenschaften bereits im Syntheseprozess optimiert.

AP 3 Aufbau Messapparatur zur thermisch-elektrischen Charakterisierung von Thermoelektrischen Generatoren

Ausgehend von einer Messgeräte-Basis wurde eine Messapparatur aufgebaut, in der thermoelektrische Generatoren bis zu einer Grundflächengröße von 40 x 40 mm² hinsichtlich ihrer elektrischen Kenndaten in Abhängigkeit von der Temperatur der kaltseitigen Wärmesenke und der heißseitigen Wärmequelle charakterisiert werden können.

Es wurden Schwachstellen der Messapparatur identifiziert und teilweise behoben, allerdings besteht noch Optimierungsbedarf, um die Messgenauigkeit zu erhöhen.

AP 4 Thermisch-elektrische Charakterisierung von Thermoelektrischen Generatoren

Mit der in AP 3 entwickelten Messapparatur wurden sowohl verschiedene kommerzielle Generatoren als auch die in dem Vorhaben entwickelten Generatoren charakterisiert.

Bei den Eigenentwicklungen wurden zwar nicht die angestrebten Leistungsdaten erreicht, jedoch konnte durch Messungen am DLR nachgewiesen werden, dass die entwickelten Generatoren bei einer kaltseitigen Temperatur von 300°C bis mind. 600°C heißseitig ohne Schaden zu nehmen funktionieren. Für solche Temperaturen sind keine kommerziellen Generatoren verfügbar.

AP 5 Untersuchung der Langzeitstabilität von Thermoelektrischen Generatoren gegenüber Temperatur und Feuchte

Es wurden kommerzielle und eigene Generatoren in einem Klimaschrank bis zu 4 Wochen Temperaturen bis zu 80°C bei bis zu 80 % relativer Feuchte gelagert. Die thermisch-elektrischen Eigenschaften vor und nach den Langzeittests zeigten keine signifikanten Änderungen.

Die Haltbarkeit der von der Forschungsstelle SLV erarbeiteten Einhausung konnte nicht mehr untersucht werden, da damit eingehauste Generatoren erst gegen Projektende zur Verfügung standen.

AP 6 Impedanzspektroskopie

Die elektrische Charakterisierung wurde an kommerziellen thermoelektrischen Generatoren durchgeführt. Mittels der Impedanzspektroskopie konnten unterschiedliche Beiträge zum Gesamtwiderstand des Systems separiert werden.

Die im Rahmen des Forschungsprojektes hergestellten Quader aus nanostrukturiertem Silizium wurden ebenfalls mittels der Impedanzspektroskopie charakterisiert. Aufgrund der erfolgreichen hohen Dotierung des halbleitenden Si, wurde ein entarteter Halbleiter hergestellt, so dass sich im Rahmen der Charakterisierung Ohm'sche Beiträge feststellen ließen.

A3 Nanopartikelsynthese

Im Rahmen des Projekts werden im Bereich Nanomaterial-Synthese&Prozesstechnik des IUTA e.V. zum einen hochspezifische dotierte Ausgangsmaterialien (p-dotierte/n-dotierte Si-Nanopartikel) für die Bausteine der Generatoren hergestellt und zum anderen die elektrische Charakterisierung einzelnen Bauelemente mittels eines Impedanzspektrometers durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurden zunächst kommerzielle thermoelektrische Generatoren charakterisiert.

Die dotierten Siliziumpartikel wurden in einem Heißwandreaktor (HWR) und einem Mikrowellen-Plasma-Reaktor (PLR) im Technikumsmaßstab hergestellt. Dabei wurde insbesondere der Agglomerationsgrad, die Partikelgröße und der Dotierstoffanteil variiert, so dass unterschiedliche Ausgangsmaterialien für die Weiterverarbeitung bei dem Projektpartner „Nanostrukturtechnik“ zur Verfügung stehen.

Zur Herstellung wird Silan als Ausgangsmaterial in die Reaktionszone eingedüst und durch Temperaturen im HWR von 1000°C im Druckbereich zwischen 15 kPa und 100 kPa bzw. innerhalb des PLR bei Drücken von 5-8 kPa zersetzt. In Abhängigkeit der Konzentration des Silans und des Synthesedrucks bilden sich in der Reaktionszone unterschiedlich große Partikel bei Produktionsraten von rund 1 kg/h.

Zur Herstellung der n-dotierten Materialien wurde ein Mikrowellen gestützter Plasmareaktor verwendet.

Wie von mehreren Gruppen gezeigt, besitzt durch Pyrolyse aus Monosilan SiH_4 hergestelltes Siliziumpulver nanostrukturierte Kristallinität aufgrund des Bildungsprozesses in der Gasphase [1, 2, 3, 4], jedoch verlieren sich die spezifischen Eigenschaften, wenn das Material zur Herstellung von polykristallinen Solarzellen verwendet wird. Dadurch werden sehr vielversprechende zusätzliche Eigenschaften des in diesem Prozess hergestellten nanostrukturierten Siliziums nicht für industrielle Anwendungen genutzt, obwohl prinzipiell eine Technologie zur Bildung solcher nanostrukturierten Materialien zur Verfügung steht. Nanostrukturiertes Silizium zeichnet sich als ein attraktives Material für eine Vielzahl von energetischen Anwendungen wie der Photovoltaik [5], der Akku-Technologie [6] oder der Thermoelektrik [7, 8] aus.

A3.1 Partikelherstellung in der Gasphase

Metallische und metallorganische Nanopartikel werden seit vielen Jahren aus der Gasphase erzeugt. Dämpfe von Metallen oder metallorganischen Verbindungen werden dabei in der Gasphase in eine Inertgasströmung (N_2 , Ar oder He) eingeleitet und kondensieren über homogene Keimbildung je nach Gasart und Prozessdruck vollständig zu Nanopartikeln. Die Synthetisierung von Nanopartikeln aus der Gasphase (Gasphasensynthese) in einem Trägergas bietet den Vorteil, die gewünschten Partikel im Flug und dadurch ohne weitere Kontakte mit einer Oberfläche herzustellen. Die Partikeldurchmesser betragen bis zu 100 nm, vereinzelt bis zu 200 nm. Diese verhältnismäßig großen Durchmesser lassen sich durch die hohe Partikeldichte erklären, denn auf Grund von Kollisionen wachsen die Partikel durch Koaleszenz an. Durch die Kontrolle des Gasdrucks lässt sich die Partikelgröße beeinflussen. Bei höheren Drücken (ca. 100 kPa absolut) steigt die Partikeldichte und die mittlere freie Weglänge verringert sich, demnach ist die Wahrscheinlichkeit für einen Koagulationsprozess höher. Es bilden sich folglich größere Partikel als bei

reduzierten Drücken (~ 15 kPa). Die Größenverteilung der Partikel lässt sich in der Regel durch eine logarithmische Normalverteilung beschreiben. Abbildung A1 zeigt schematisch den Bildungsprozess.

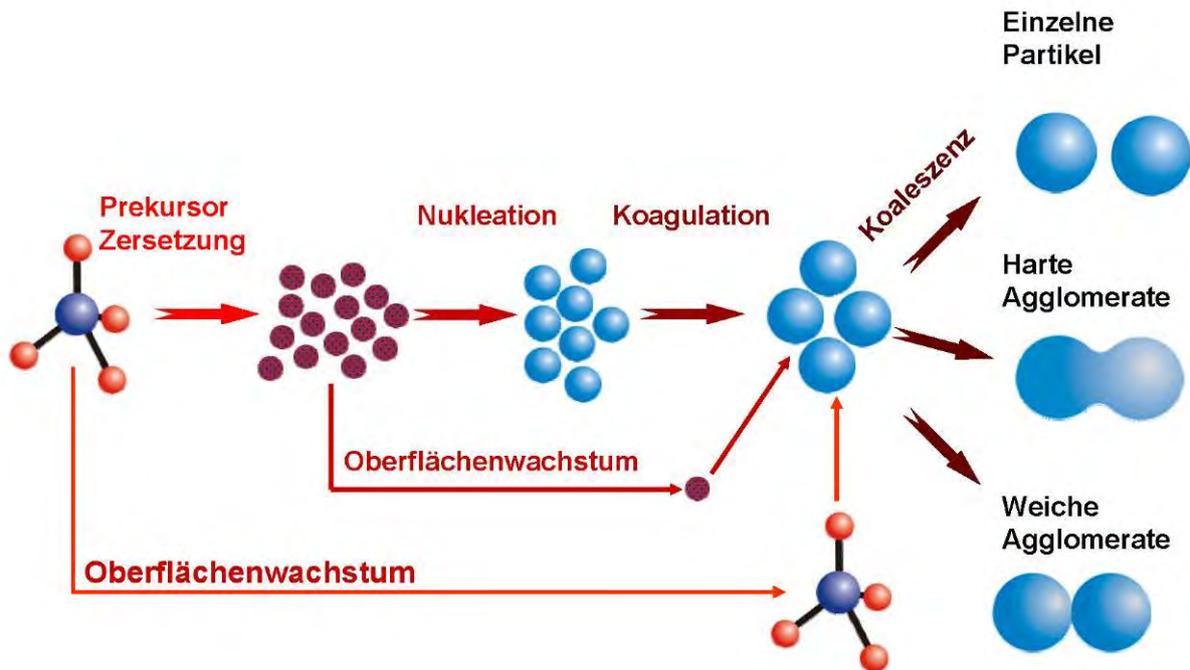


Abbildung A1 Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses für Nanopartikel. Nach der Nukleation der Primärpartikel bilden sich durch Koagulation und Koaleszenz Nanopartikel, welche Agglomerate bilden. (Quelle Uni-DUE)

Die Nanostrukturierung von Siliziumpulver ist bekannt dafür, eine deutliche Verbesserung der thermoelektrischen Gütezahl zu ermöglichen. Die durch Nanostruktur hervorgerufene Phononenstreuung führt zu Materialien mit einer stark reduzierten Wärmeleitfähigkeit bei einer gleichzeitig hohen elektrischen Leitfähigkeit. Nanostrukturierte, auf Silizium basierende Thermoelektrika sind viel versprechend im Hinblick auf die Nachhaltigkeit und den Preis.

Die Herausforderung für die Nutzung von nanoskaligen Silizium ist eine wirtschaftliche und reproduzierbare herstellbare Materialqualität mit auf die Anwendungen maßgeschneiderten Eigenschaften. Während bei der nasschemischen Synthese normalerweise die thermodynamische Kontrolle zu oberflächenstabilisierten Materialien führt, erlaubt die kinetische Kontrolle bei Gasphasenprozessen die Herstellung von hochreinen Nanopartikeln. Deswegen ist dieses Verfahren besonders vorteilhaft für die Bildung von metastabilen Materialien wie stark dotierten Nanopartikeln und Nanokompositen.

Die kontinuierliche Gasphasensynthese bietet ebenfalls den Vorteil, sie industriell nutzen zu können, da man vergleichsweise hohe Produktionsraten im Bereich von 10^{-3} g/s mit diesem Verfahren erreichen kann und so große Mengen an Partikeln erzeugt werden können.

A3.2 Technikumsanlage

In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl von hochspezifischen Nanomaterialien in spezifischen Reaktoren auf Labormaßstab hergestellt. Typischerweise sind diese nur in winzigen Mengen verfügbar. Deshalb können spätere Verarbeitungsschritte gar nicht erst untersucht werden und somit haben viele Nanomaterialien noch nicht ihren Weg in praktische Anwendungen gefunden.

Um diese Materialien im kg-Maßstab verfügbar zu machen, haben wir eine einzigartige Anlage im Technikumsmaßstab entworfen, die drei verschiedene Syntheseverfahren beinhaltet. Die Anlage besteht aus drei Synthesereaktoren: einen Heißwandreaktor (HWR), einen Flammenreaktor (FLR) und einen Plasma-Reaktor (PLR), einem Vakuum-System, Filtergeräten, einer thermischen Nachverbrennungskammer für Abgase, und mehrerer *in-situ* und *ex-situ* Analysesysteme für die Prozessdiagnose. Abbildung A2 zeigt eine Skizze der dreistufigen Pilotanlage.

In diesem Vorhaben hat sich FS1 auf Siliziumnanopartikeln aus dem Heißwandreaktor konzentriert, der ein effizientes Syntheseverfahren hinsichtlich der Produktionsgeschwindigkeit und des Energieverbrauchs für nanoskaliges Silizium darstellt.

Detaillierte Informationen über die Kinetik der Gasphasenreaktionen von Silan, der Partikelbildung und des Wachstums wurden in der Vergangenheit bei Untersuchungen von Stoßwellenrohr und Durchfluss-Reaktor gesammelt [3, 9]. Diese Ergebnisse wurden in numerischen Modellen aufgenommen, die verwendet wurden, um die Synthese von nanokristallinem und amorphem Silizium zu entwickeln.

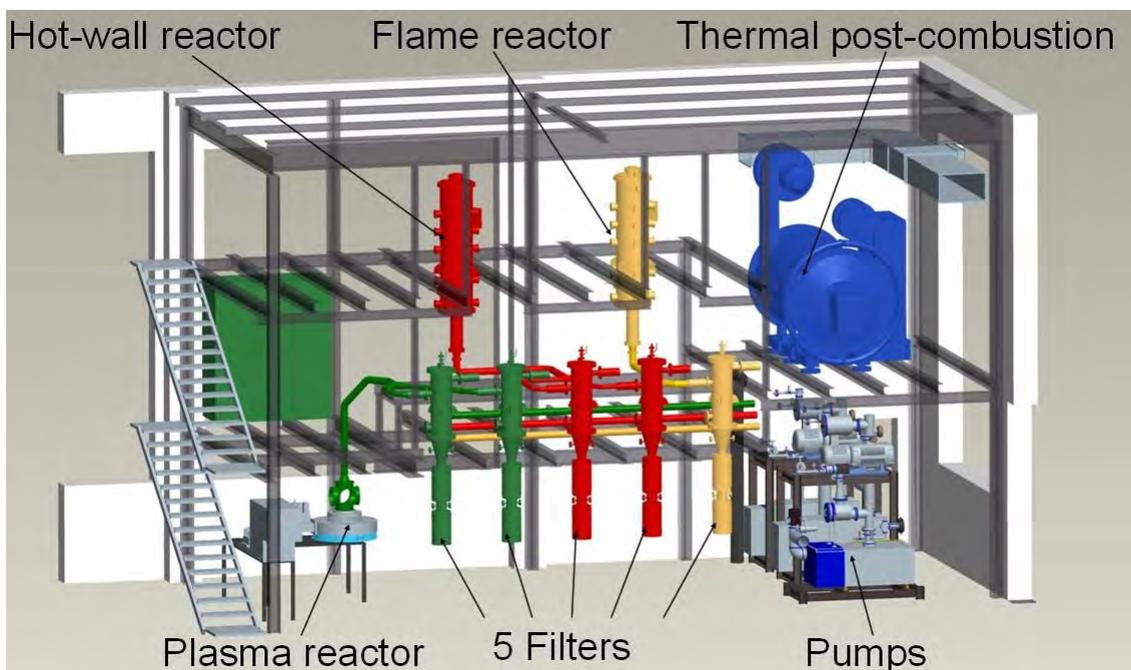


Abbildung A2 Schematische Darstellung der Pilotanlage bestehend aus Plasma-Reaktor (links, grün), Heißwandreaktor (Mitte, rot) und Flammenreaktor (rechts, gelb), den entsprechenden Filtern und den Hilfseinrichtungen (Pumpen und thermische Nachverbrennung, blau).

Der Heißwandreaktor befindet sich auf der dritten Ebene der Pilotanlage. Unterschiedliche Prozessgase (Schleier- und Trägergase) und die Prekursor-Gase werden im oberen Teil des Reaktors über eine Düse injiziert. Nach der Prekursorzersetzung und der Partikelbildung werden die mit Teilchen beladenen heißen Gase pneumatisch in die zweite Ebene zur Filtration geliefert. Die Pumpeinheit, die einen Druckbereich zwischen 10 und 120 kPa ermöglicht, befindet sich auf der unteren Ebene, während die thermische Nachverbrennung, die das Abgas der Pumpe verbrennt, auf einer Zwischenebene oberhalb der Pumpen angeordnet ist. Das Gerät zersetzt die Gase (bis zu 200 l/min) bei Temperaturen von bis zu 1100 °C.

Abbildung A3 zeigt ein Foto des Heißwandreaktors. Der Reaktor ist mit mehreren Öffnungen ausgestattet, in die Quarz-Fenstern eingebaut werden, die eine optische in-situ Diagnose ermöglichen.



Abbildung A3 In der Pilotanlage montierter Heißwandreaktor. Mehrere Öffnungen ermöglichen optische in-situ Diagnose in der heißen Reaktionszone und der oben angebrachten Düse.

Um den kontinuierlichen Betrieb der HWR zu ermöglichen, ist ein Doppel-Filter-System installiert. Die Partikel werden abwechselnd mit einer der Filterkartuschen herausgefiltert, während die andere von den gesammelten Teilchen befreit und für den weiteren Betrieb vorbereitet werden kann.

A3.3 Synthese von Siliziumnanopartikeln

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden dotierte Siliziumpartikel im HWR unter verschiedenen Betriebsbedingungen produziert. Um den Einfluss des Synthesedrucks zu untersuchen, wurden Partikel in einem Druckbereich zwischen 15 und 100 kPa und einer Temperatur von 800 °C bis 1000 °C hergestellt. Die Partikelbildung erfolgte bei Prekursorkonzentrationen von bis zu 10 Vol.% Silan in einer H₂/N₂-Atmosphäre bei einem anfänglichen Gesamtgasfluss von 100 slm, woraus sich nach der Zersetzung von SiH₄ ein Gasfluss von 110 slm ergibt. Die Prekursorkonzentration von 10 Vol.% SiH₄ ermöglicht eine Herstellungsrate von 0,75 kg/h. Bezüglich der Reaktorgeometrie und der Annahme einer konstanten Prozessgastemperatur von 1000 °C innerhalb des Reaktors, wird eine Gasgeschwindigkeit von 0,7 m/s bei 100 kPa und 4,8 m/s bei 15 kPa erreicht. Aufgrund einer hochentwickelten Düsengeometrie mit mehreren coaxialen Gasströmen, die eine unabhängige Injektion von Schleier- und Verdünnungsgasen in den Reaktor erlauben, wird Silan auf Distanz zu den heißen Reaktorwänden gehalten. Dadurch kann die Erwärmung und Pyrolyse von Silan in der Mitte des Reaktorrohrs stattfinden, während die Abscheidung von Silizium auf den Reaktorwänden verhindert wird und so ein stabiler Betrieb über Tage ohne Verstopfungen gewährleistet ist. Daher ist der Materialverlust an den Reaktorwänden vernachlässigbar.

A3.4 Energieverbrauch des Prozesses

Die Gasphasensynthese von Siliziumnanopartikeln aus Silan ist ein sehr wirtschaftlicher Weg zur Erzeugung von nanoskaligen Silizium. Um die benötigte Energie zur Herstellung eines Kilogramms Nanosilizium aus Monosilan (SiH₄) zu ermitteln, wurde ein Standard-Test-Verfahren festgelegt. Der Druck wurde auf 100 kPa eingestellt, das Verfahren also bei Normaldruck durchgeführt wird. Daher kann der Stromverbrauch der Vakuumpumpen vernachlässigt werden. Die Temperatur im Reaktionsrohr wurde auf 1000 °C eingestellt, um eine quantitative Umwandlung des SiH₄ zu gewährleisten und die Flussrate des Schleiergases wurde konstant bei 120 slm gehalten, während die Flussrate des Prekursors zwischen 5 und 30 slm variiert wurde, was in einer Prekursorkonzentration von 4 -20% entspricht.

Auf Basis dieser Daten wurde unter Berücksichtigung der Wärmekapazitäten aller Gase und den Umwandlungsenergien der Prekursoren abgeschätzt, dass mit diesem Verfahren Silizium aus SiH₄ mit einem Energieverbrauch unterhalb von 5000 kJ/kg Silizium (ca. 1,4 kWh/kg) herstellbar ist.

A4 Partikelcharakterisierung

Um den Zusammenhang zwischen der Partikelgröße, der Morphologie und den Synthesebedingungen zu untersuchen, wurden verschiedene Techniken zur Bestimmung der verschiedenen Materialeigenschaften angewendet. Der mittlere Teilchendurchmesser wurde experimentell aus der spezifischen Oberfläche (bestimmt durch Gasadsorptionsmessungen) nach der Brunauer-Emmett-Teller(BET) Methode [10], unter der Annahme, monodisperser, kugelförmiger Teilchen mit Bulkdichte, bestimmt. Für die BET-Analyse wurde Siliziumpulver aus den

versiegelten Produktionsbeuteln entnommen und nach 24-stündigem Ausgasen im Vakuum bei 250 °C analysiert.

Die BET-Ergebnisse zeigen, wie für die Gasphasensynthese erwartet [11], eine zunehmende spezifische Oberfläche mit abnehmendem Prozessdruck aufgrund des begrenzten Teilchenwachstums und der abnehmenden Verweilzeit während der Synthese (siehe Abbildung A4).

Die Teilchengröße nimmt mit steigenden Prozessdrücken zu, wie es für die Gasphasensynthese erwartet und auch für die Partikelbildung des Siliziums gefunden wurde [11-14].

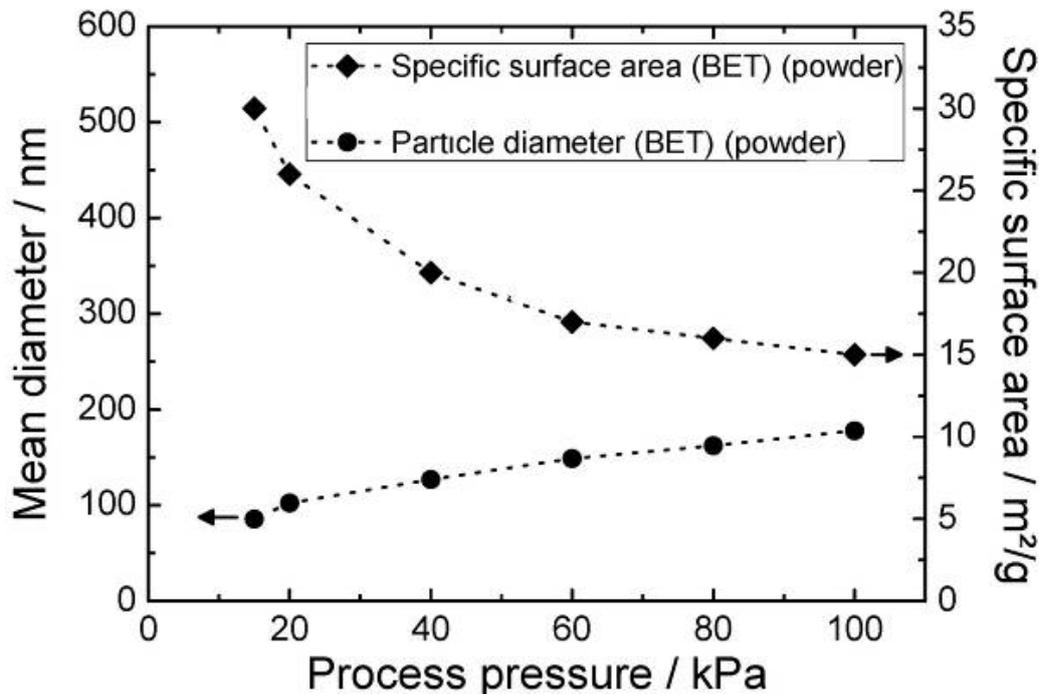


Abbildung A4 BET-Messungen an Siliziumnanomaterialien hergestellt bei 1000°C und Produktionsraten von 0,4 kg/h

Elektronenmikroskopische Analyse

Elektronenmikroskopische Untersuchungen erfolgen mit HR-TEM, TEM und SEM. Für die HR-TEM- und TEM-Untersuchungen wurde Siliziumpulver in Aceton dispergiert und mit Ultraschall für 1 Stunde bei 200 W behandelt. Die Dispersion wurde auf die TEM-Grids aufgetragen und für die elektronenmikroskopische Analyse vorbereitet. Abbildung A5 zeigt die TEM-Aufnahme einer typischen Probe von Siliziumnanopartikeln aus dem Heißwandreaktor. Die Partikel zeigen eine aggregierte Struktur bestehend aus kleineren Einheiten (Primärteilchen) mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm, wobei ausgeprägte Sinterhalse zwischen benachbarten Primärteilchen erkennbar sind.

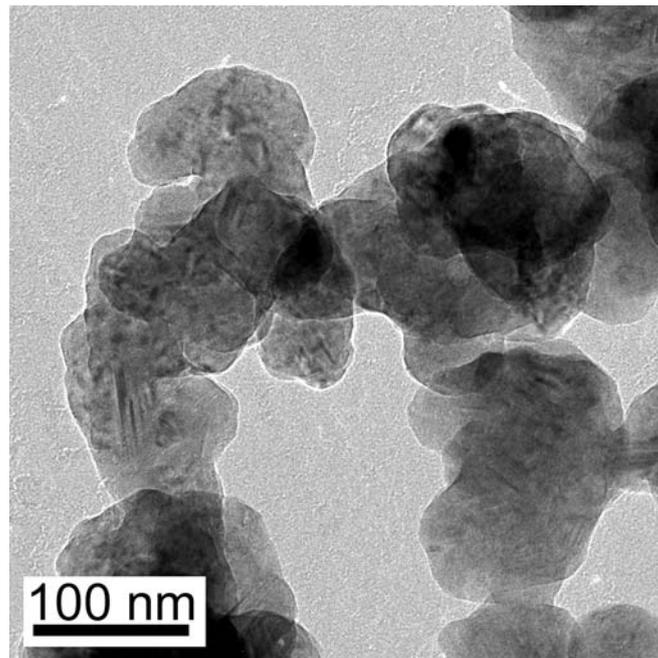


Abbildung A5 TEM-Aufnahme von aggregierten Si-Nanopartikel aus der HWR bei $T = 1000\text{ °C}$ und $p = 300\text{ mbar}$.

Die Verteilung der Primärpartikelgröße wurde aus aggregierten Primärpartikeln mit deutlich sichtbaren Korngrenzen bestimmt. Aus diesen Analysen erhält man Größenverteilungen mit einer geometrischen Standardabweichung $\sigma = 1,2-1,3$, was etwas niedriger ist als der erwartete Wert von 1,32 für eine selbsterhaltende Teilchengrößenverteilung im Kontinuum [15].

Auch die Primärpartikel, welche die großen Aggregate bilden sind polykristallin, wie aus dem Kontrast in Abbildung A5 sowie aus der HR-TEM-Hellfeld-Aufnahme in Abbildung A6a hervorgeht. Die HR-TEM-Untersuchungen zeigen, dass die Partikel zudem eine hohe Kristallinität besitzen, aber auch eine hohe Defektdichte aufgrund von Stapel- und Zwillingsfehlern, wie aus den unterschiedlichen Grautönen hervorgeht. Die Größe der einzelnen Kristalle beträgt etwa 12 nm im Durchmesser, dieser ist wesentlich kleiner als der der Primärteilchen. Die Abbildungen zeigen zwar nicht die Existenz einer Oxidhülle auf der Partikeloberfläche, aber aufgrund der Verarbeitung an Luft weist die hochreaktive Oberfläche der Teilchen vermutlich Sauerstoff an der Oberfläche auf. Ferner ist auch eine lokale Anreicherung mit SiO_2 in den Partikeln durch abgetrennte Bereiche nicht zu beobachten [16, 17]. Daher muss die hohe Defektdichte ein Ergebnis der Gitterfehlpassungen sein. Abbildung A6a zeigt eine HR-TEM-Aufnahme eines Siliziumpartikels. Es zeigt, wie beschrieben, die hohe Kristallinität und auch einige Defekte und Stapelfehler. Abbildung A6b zeigt die Grenze des Teilchens, die das Fehlen einer Oxidschicht auf der Partikeloberfläche beweist, während Abbildung A6c die Fourier-Transformation der Bildmitte zeigt und die Polykristallinität durch das Auftreten von geschlossenen Ringen in der Abbildung unterstreicht.

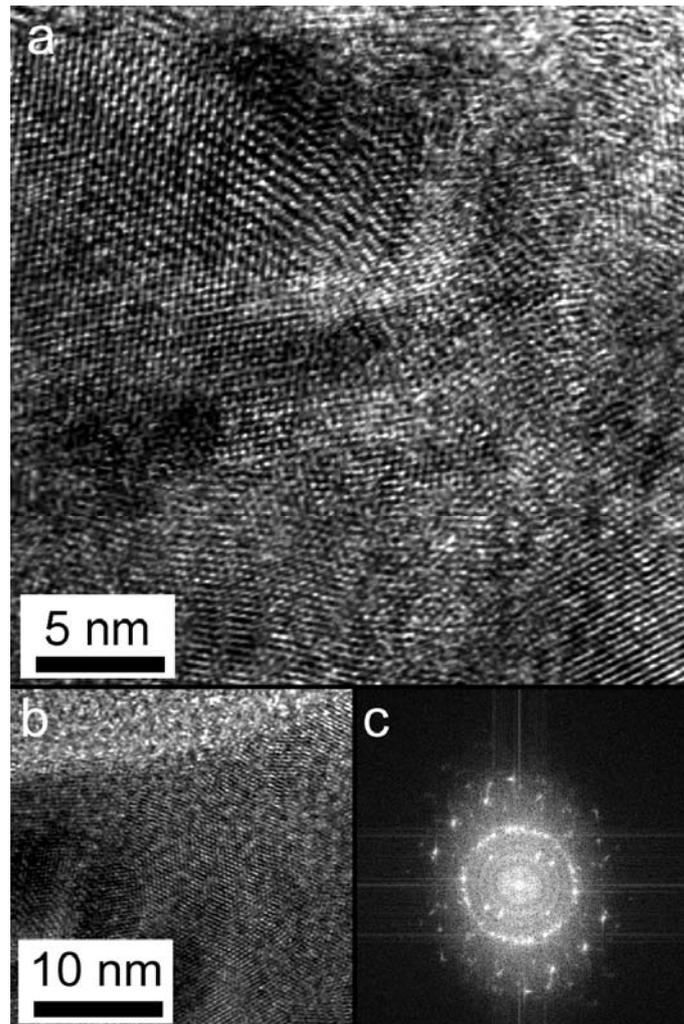


Abbildung A6 HR-TEM-Aufnahmen eines Siliziumnanopartikel. a) Kern des Teilchens und Gitterstruktur des Materials. b) Grenze des Teilchens mit dem TEM-Grid, ein ausgeprägte Oxidschicht ist nicht sichtbar. c) Fourier-Transformation des Kernbereichs des Teilchens.

Um den Einfluss der Temperatur bei der Synthese auf die Kristallitstruktur zu untersuchen, wurden an ausgewählten Proben XRD-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung A7 zeigt zwei typische XRD-Muster von nanopartikulärem Silizium, welche bei 800 bzw. 1000 °C synthetisiert wurden. Die senkrechten Linien zeigen die Position der Bragg-Maxima für Bulk-Silizium. Die Verbreiterung der Peaks ist auf die nanokristalline Struktur innerhalb des Materials zurückzuführen und die Kristallitgröße kann aus der Peak Verbreiterung mit der Scherrer-Gleichung berechnet werden:

$$\Delta 2\Theta = \frac{0.89 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta}$$

Für bei 1000 °C und 100 kPa hergestellte Siliziumnanopartikel liegt die Kristallitgröße bei etwa 15 nm, während die bei 800 °C und 20 kPa hergestellte Proben nur eine Kristallitgröße von ca. 10 nm besitzen. Aus der Rietveld-Analyse der bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Proben wurde ein kristalliner Anteil von etwa 8 Vol.% innerhalb des Nanopartikelpulvers berechnet. Allerdings stimmen die Positionen der gemessenen Bragg-Reflexe mit den Werten für Bulk-Silizium überein und beweisen damit, die Bildung von kristallinem Silizium während der Synthese. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens die Synthese von Materialien im Wesentlichen bei Temperaturen von 1000°C und höher durchgeführt.

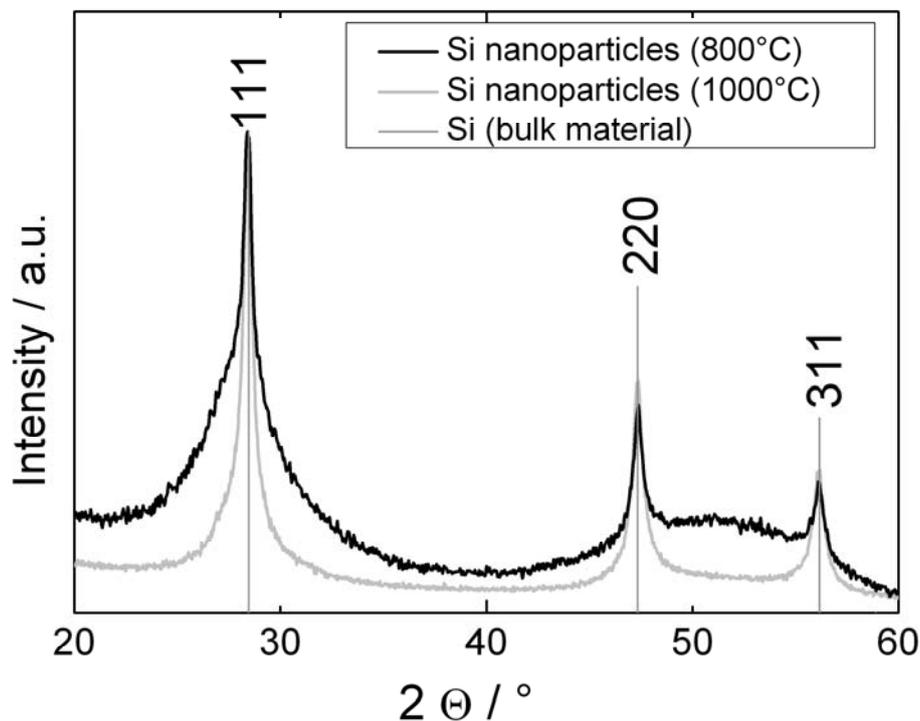


Abbildung A7 Röntgenbeugungsbilder von bei 800 und 1000 °C hergestellten Siliziumnanopartikeln. Die senkrechten Linien zeigen die Position des Bragg-Maxima für Bulk-Silizium.

Dotierte Materialien

Zur Herstellung von dotierten Materialien im Heißwand- bzw. Mikrowellen-gestützten Plasmareaktor wurde über die Düse eine homogene Mischung aus Silan (SiH_4 , 10 Vol.%) und Diboran bzw. Phosphin eingedüst.

Tabelle A1 zeigt eine Liste der Versuche.

Um die erfolgreiche Dotierung zu visualisieren, wurden zwei Schichten aus dotierten und nicht dotierten Silizium auf einem Siliziumwafer aufgebracht und mittels SEM-Analyse untersucht. Diese macht sich den Effekt zunutze, dass sich gleiche Materialien mit unterschiedlicher Leitfähigkeit in Helligkeit und Kontrast

unterscheiden, wie es zuvor für unterschiedlich dotierte Regionen auf Siliziumwafern beschrieben wurde [18].

Tabelle A1 Übersicht der hergestellten dotierten Materialien.

Materialnummer	Synthesetemperatur	Synthesedruck [kPa]	BET-Durchmesser [nm]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Dotierstoffkonzentration	Reaktortyp
1	1000	20	125	21	1% Bor	Heiswand
2	1000	25	66	39	1% Bor	Heiswand
3	Plasma		23		1% Bor	Mikrowelle
4	Plasma				1% Bor	Mikrowelle
5	Plasma				1% Phosphor	Mikrowelle
6	900	100	152	17	2% Bor	Heiswand
7	1000	100	168	15	2% Bor	Heiswand
8	1000	25	83	31	1.5% Bor	Heiswand
9	1000	40	129	20	1.5% Bor	Heiswand
10	1000	60	107	24	1.5% Bor	Heiswand
11	1000	100	143	18	1.5% Bor	Heiswand
12	1100	25	24	106	1% Bor	Heiswand
13	1100	25	25	103	1.5% Bor	Heiswand
14	1100	25	24	107	2% Bor	Heiswand
15	1100	25	25	103	2.5% Bor	Heiswand

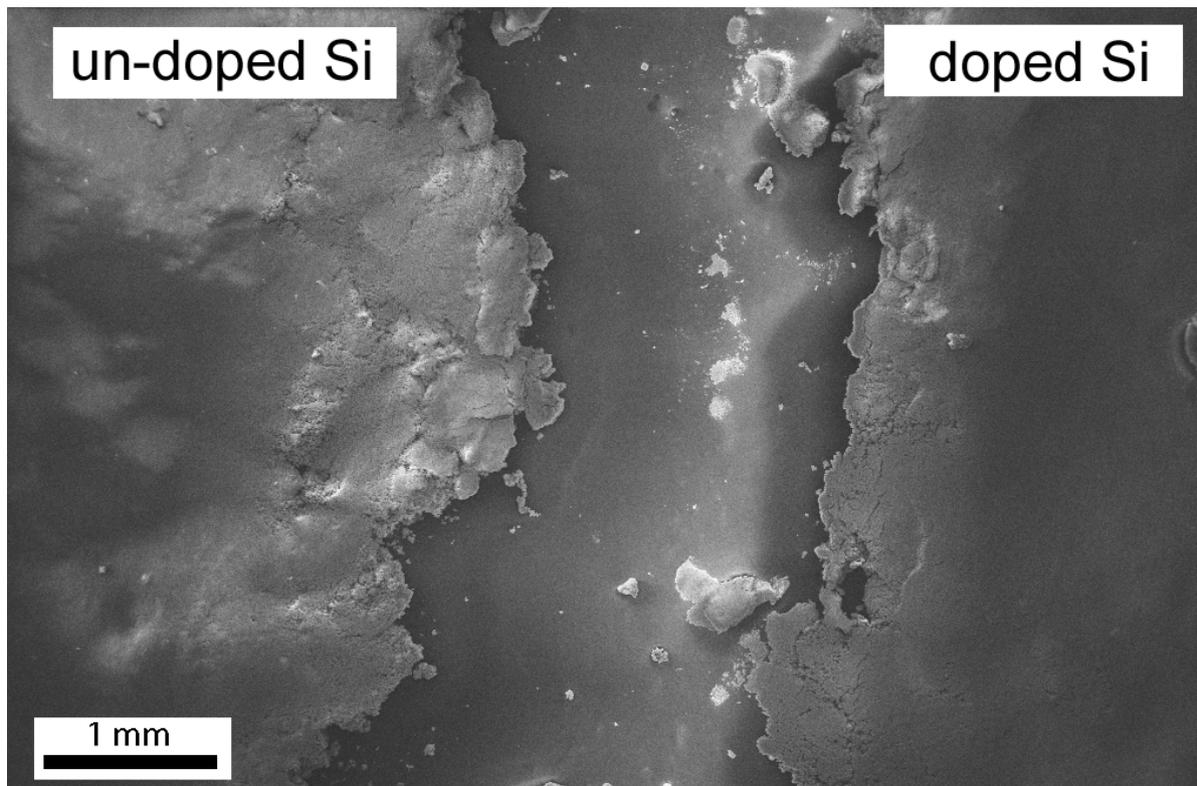


Abbildung A8 REM-Untersuchung der Schichten von undotiertem Silizium (links) und Bor-dotiertem (p-Typ, rechts) Silizium. Es wird ein hellerer Kontrast für undotierte Materialien beobachtet.

Abbildung A8 zeigt die beiden nebeneinander angeordneten Materialien, die nur durch einen teilchenfreien Spalt von einander getrennt sind; undotiertes Silizium auf der linken Seite und dotiertes auf der rechten Seite. Das undotierte Material zeigt einen inhomogenen Kontrast und weist teilweise innerhalb des Probenbereichs Verzerrungen auf, was auf die Bildung von geladenen Bereichen an der Oberfläche hinweist. Die rechte Schicht zeigt dagegen eine viel homogenere Oberfläche. Dieses Verhalten kann durch die Tatsache erklärt werden, dass sich Ladungen aufgrund der höheren Leitfähigkeit innerhalb des porösen Pulvers weniger stark ansammeln. Als Ergebnis verdeutlicht das Bild, dass sogar eine poröse Partikelschicht des so hergestellten dotierten Materials eine höhere Leitfähigkeit als das undotierte Material aufweist.

A5 Impedanzspektroskopie

A5.1 Kommerzielle Generatoren

Die elektrische Charakterisierung wurde an kommerziellen thermoelektrischen Generatoren durchgeführt. Mittels der Impedanzspektroskopie konnten unterschiedliche Beiträge zum Gesamtwiderstand des Systems separiert werden.

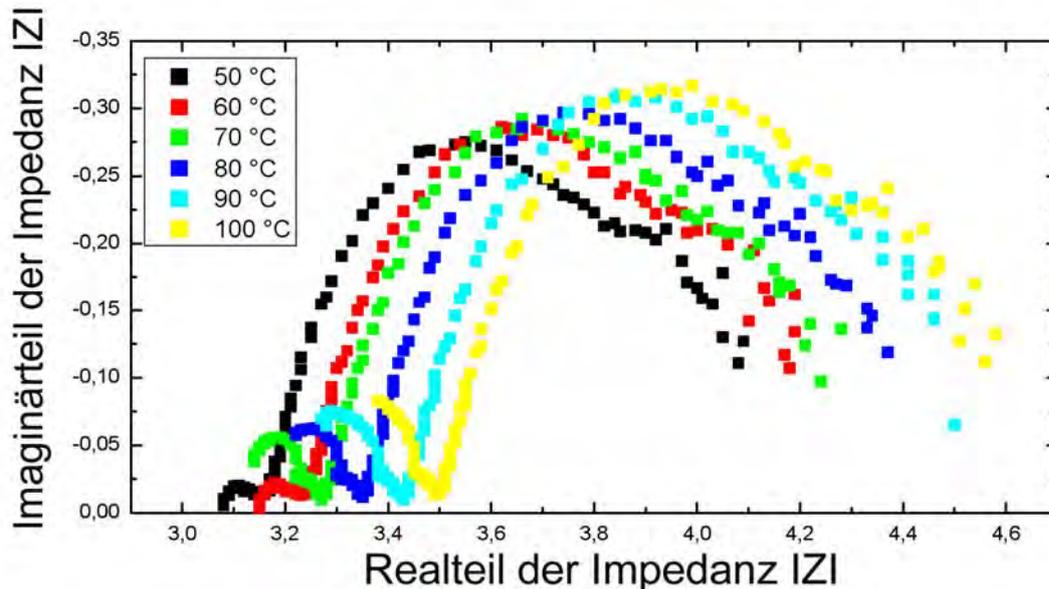


Abbildung A9 Impedanzmessungen an kommerziellen Generatoren bei konstanter Kaltseitentemperatur von 10°C.

Abbildung A9 zeigt die Impedanzen im Frequenzbereich zwischen ~ 10 kHz und 1 MHz. Für die Messungen wurde an den kommerziellen Generatoren eine konstante Kaltseitentemperatur von 10°C angelegt und die Heißeitentemperatur zwischen 50°C und 100°C variiert. Bei allen Messungen zeigen sich die für Halbleitermaterialien typischen Halbkreise in der Nyquist Darstellung sowie eine

Verschiebung der Halbkreise aus dem Ursprung des Koordinatensystems parallel zur y -Achse. Jedem der Halbkreise und der Verschiebung entlang der x -Achse kann ein Widerstandsbeitrag zugeordnet werden. Zur Charakterisierung der einzelnen Widerstandsbeiträge wurde ein Ersatzschaltbild aus einem Ohm'schen Widerstand in Reihe mit zwei parallelen RC-Gliedern zu Grunde gelegt (Abbildung A10).

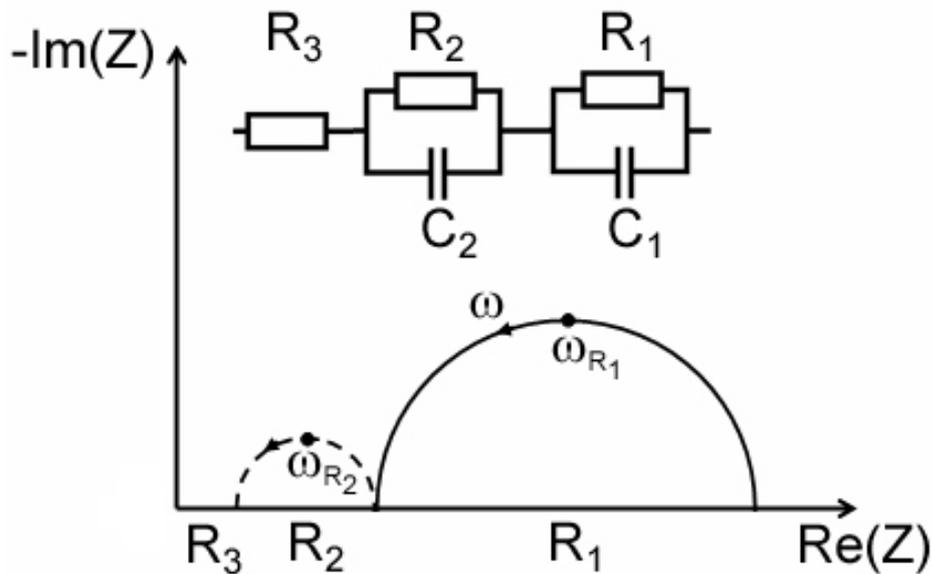


Abbildung A10 Ersatzschaltbild zur Charakterisierung der Widerstandsbeiträge.

Das Modell repräsentiert somit einen metallischen Widerstand R_3 , der durch Zuleitungen sowie metallische Verbindungen innerhalb des kommerziellen Elementes verursacht werden kann, einem Widerstand der durch das Glied R_2C_2 dargestellt wird und durch einen Metall-Halbleiter-Übergang erzeugt werden kann sowie dem Beitrag eines typischen makroskopischen Halbleitermaterials, welches durch R_1C_1 dargestellt wird.

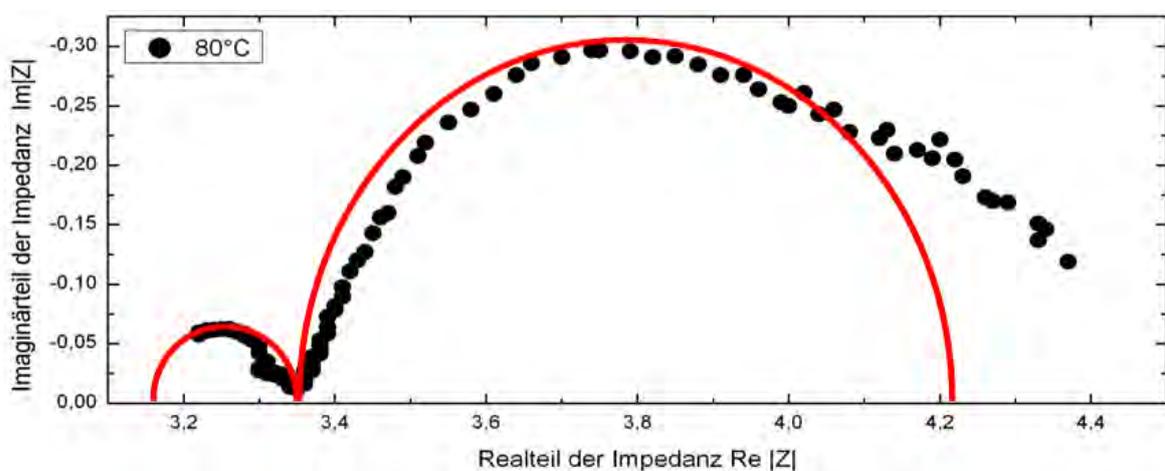


Abbildung A11 Manuelle Anpassung der Messwerte.

Aus der Auswertung auf Basis von manuell angepassten Halbkreisen (siehe Abbildung A11) konnte die temperaturabhängige Leitfähigkeit für die einzelnen Ladungsträger-Transportprozesse und die daraus resultierenden Aktivierungsenergien berechnet werden. Während der Widerstand des rein Ohm'schen Beitrages (R_3) mit steigender Temperatur steigt, wie es für metallisches Material zu erwarten ist, sinkt die Leitfähigkeit für die Widerstandsbeiträge, welche dem halbleitenden Material zugeordnet werden können (Abbildungen A12 und A13).

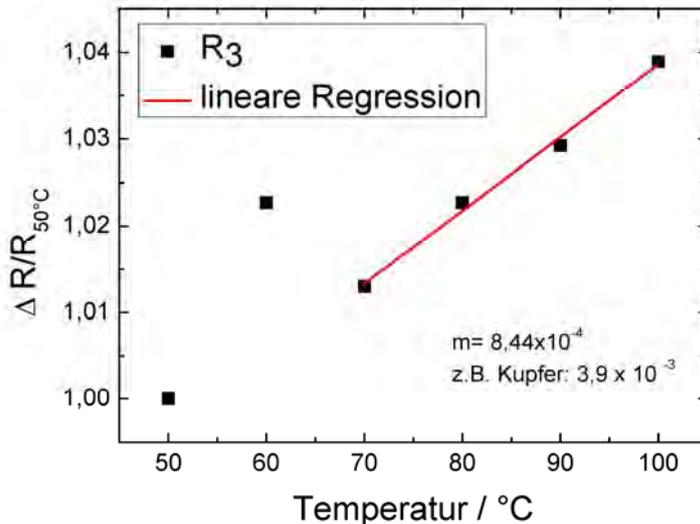


Abbildung A12 Temperaturabhängiges Widerstandsverhalten des Ohm'schen Widerstandes R_3 .

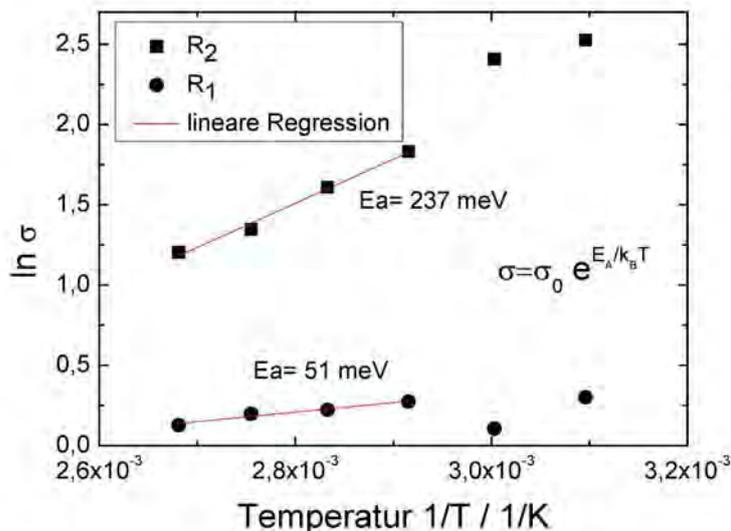


Abbildung A13 Änderung der Leitfähigkeit für die Widerstandsbeiträge R_1 und R_2 in Arrhenius-Darstellung. Die Aktivierungsenergien wurde für die stabilen Messwerte für $T \geq 70^\circ\text{C}$ berechnet.

A5.2 Nanostrukturierte Materialien

In diesem Arbeitspaket wurden nanostrukturierte Quader aus dotiertem Si-Pulver von der Forschungsstelle NST bei Raumtemperatur untersucht. Dazu wurden die Quader zwischen 2 elektrisch kontaktierte Platinelektroden eingebaut und darüber mittels IS vermessen. Bei diesem Kontaktwiderstandes zwischen Metall und Halbleiter bildet sich wegen der hohen Dotierstoffkonzentration eine sehr schmale Raumladungszone zwischen beiden Materialien aus. Dieser Bereich kann von Elektronen in beide Richtungen durchtunnelt werden und zeigt trotz einer ggf. hohen Schottky-Barriere Ohm'sches Verhalten.

Auch im Falle des makroskopischen nanostrukturierten Halbleitermaterials wurde keine fallende Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beobachtet. In diesem Fall lässt sich das Verhalten durch eine sehr hohe Dotierstoffkonzentration innerhalb des Halbleiters (entarteter Halbleiter) erklären.

Dementsprechend konnte bei diesen Bauteilen kein typisches Verhalten eines Halbleiters festgestellt werden. Die rein Ohm'schen Widerstände der Quader lagen typischerweise bei $R < 1 \text{ Ohm}$.

A6 Thermisch-elektrische Charakterisierung von TEG

Die thermisch-elektrische Charakterisierung der Generatoren beinhaltet die Erfassung von Strom-Spannungskennlinien in Abhängigkeit von der heißseitigen und der kaltseitigen Temperatur am Generator und die Ermittlung daraus ableitbarer Kenndaten.

A6.1 Aufbau der Messapparatur

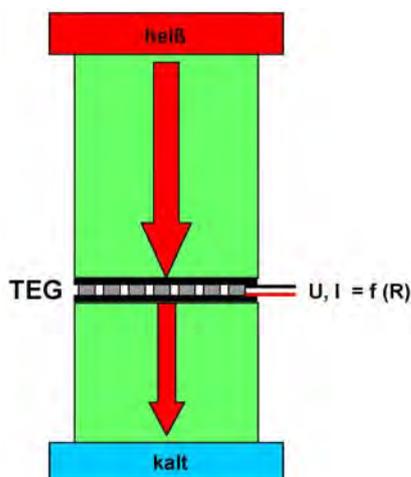


Abbildung A14

Prinzipieller Aufbau der Messapparatur zur thermisch-elektrischen Charakterisierung von TEG.

Geeignete Messgeräte sind kommerziell am Markt nicht erhältlich, sind jedoch in F&E-Entwicklungslaboratorien spezifisch für die dort durchgeführten Untersuchungen bzw. Prüflinge als Prototypen aufgebaut. In dem vorliegenden Vorhaben wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der thermoelektrische Generatoren bis zu

Grundabmessungen der Keramikplatten von ca. 40×40 mm² charakterisiert werden können.

Abbildung A14 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Messapparatur zur thermisch-elektrischen Charakterisierung thermoelektrischer Generatoren (TEG). Erfasst werden die in den TEG eintretenden und die aus dem TEG austretenden Wärmeströme über Temperaturmessstellen in den Referenzblöcken (grün) und die elektrischen Kenndaten des zu vermessenden TEG in Abhängigkeit von wählbaren Lastwiderständen.

Der Grundaufbau für das Messgerät wurde von der Panco GmbH geliefert. Er beinhaltet im Wesentlichen

- eine Messsäule, bestehend aus einer Wärmequelle (elektrische Heizung inkl. Ansteuerung (PID-Regler)), einer Wärmesenke (Wärmetauscher als Kühlplatte mit Anschlussmöglichkeit für einen Umwälzkryostaten), zwei Referenzblöcken aus Stahl, die der Geometrie des thermoelektrischen Generators angepasst sind und zwischen denen das TEG platziert wird,
- eine Einrichtung zum Zusammenpressen der Messsäule,
- die Messtechnik (Temperatursensoren für Heizplatte, Kühlplatte und Referenzblöcken), den Messstellen für Spannung und Strom der TEG, einem Datalogger (Keithley 2700 mit Messkarte), sowie einer Widerstandsschaltung zur Steuerung des Lastwiderstandes und
- eine Grundsoftware für den Betrieb des Messgerätes.

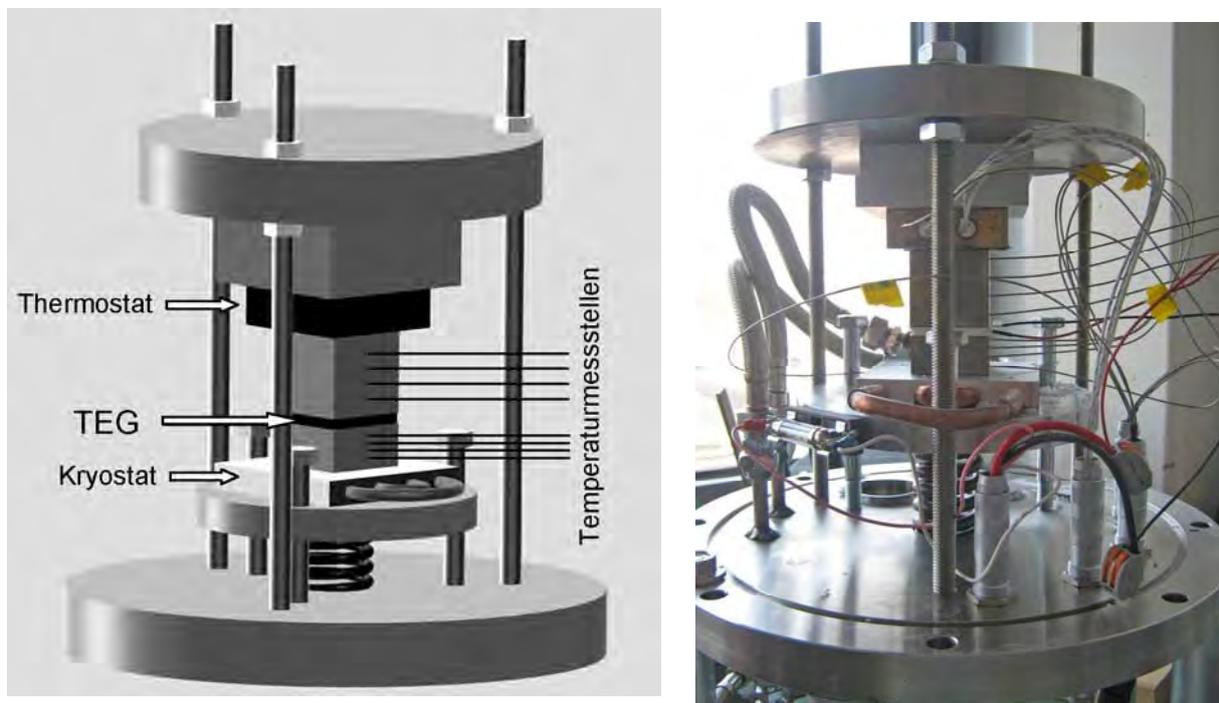


Abbildung A15 Vereinfachtes Modell (links) und praktische Ausführung des Messgeräts (rechts)

Die Grundsoftware dient zur Einstellung der Geräte, der Temperatur der Heißseite, der Temperaturschritte beim Messvorgang, der Einstellung der Lastwiderstände und zur Datenakquisition. Die Messwerte werden im .txt Format abgespeichert.

Die Hauptfehlerquelle bei den Messungen sind Wärmeverluste aus den Referenzblöcken und Wärmeübergangswiderstände zwischen den Referenzblöcken und dem zu vermessenden Generator.

Abbildung A16 zeigt, an welchen Stellen der Messsäule potenzielle Fehlerquellen liegen.

Es wurde durch verschiedene Maßnahme versucht, die Wärmeverluste und Wärmeübergangswiderstände zu minimieren:

(1) *Wärmeverluste durch Konvektion*

Es wurde eine Stahlglocke gebaut, die über die Messapparatur gesetzt und evakuiert werden konnte. Dadurch sollten konvektive Strahlungsverluste durch Wärmeübergang an die Luft nahezu ausgeschlossen werden.

Bei konstanten Temperaturen der Heiz- und der Kühlplatte zeigte sich, dass bei den Untersuchungen unter Vakuum die in den Referenzblöcken gemessenen Temperaturen in dem heißseitigen Referenzblock höher lagen als bei den Untersuchungen ohne Vakuum. Dies bestätigte die Reduktion der konvektiven Wärmeverluste durch Evakuieren. Allerdings wiesen die thermoelektrischen Generatoren bei den Vakuummessungen deutlich niedrigere Leistungsdaten auf, obwohl bei höheren heißseitigen Temperaturen höhere Leistungswerte erreicht werden müssten.

Als Fehlerquelle wurde der durch Vakuum reduzierte Wärmeübergang zwischen den Referenzblöcken und dem zu untersuchenden Generator identifiziert. Details dazu werden weiter unten unter (4), (5) beschrieben.

(2) *Wärmeverluste durch Strahlung*

Es wurde versucht, die Wärmeverluste durch Strahlung durch die Einhausung der Messsäule mit einem thermisch isolierenden Material zu reduzieren.

Vergleichende Messungen zeigten den positiven Einfluss der Isolierung auf die Wärmeverluste aus den Referenzblöcken. Die in den Referenzblöcken gemessenen Temperaturen lagen bei sonst identischen Versuchsparametern bei Verwendung der isolierenden Einhausung um bis zu 2 K höher als ohne Isolierung.

Dieser positive Einfluss wirkte sich allerdings im Rahmen der Messgenauigkeiten nicht signifikant auf die ermittelten Leistungsdaten der TEG aus.

(3) *Wärmeübergangswiderstände an den Oberflächen der Referenzblöcke*

Die metallisch blanken Oberflächen der Referenzblöcke wiesen nach kurzer Verwendung eine dunkle Verfärbung auf. Bei Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Messungen fiel zudem auf, dass die Leistungsdaten der Generatoren bei Wiederholungsmessungen schlechter wurden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass der Wärmeübergang von den Oberflächen der Referenzblöcke zu dem angrenzenden Medium durch die Bildung einer Oxidschicht reduziert wird. Um dies zu verhindern, wurde die Oberfläche der Referenzblöcke von der Oxidschicht befreit und durch Sputtern mit einer dünnen Goldschicht überzogen.

Abbildung A17 zeigt einen vergoldeten Referenzblock.

Um den Einfluss der Oberflächen-Vergoldung zu untersuchen, wurde der Temperaturverlauf durch die Messsäule - ohne Platzierung eines Generators - vermessen. Für eine Heiztemperatur von 200°C und eine Kühltemperatur von 20°C ergaben sich die in Abbildung A18 dargestellten Temperaturverläufe. Der Einfluss

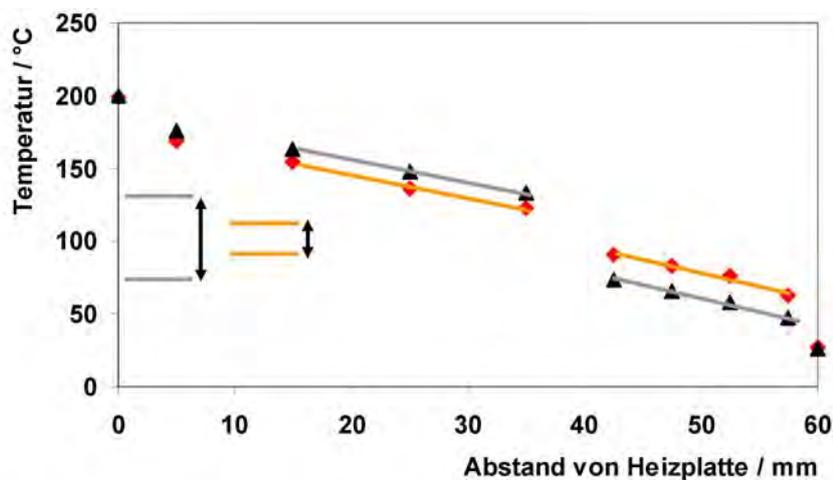
der Vergoldung ist signifikant: Der Temperaturgradient zwischen den beiden letzten Messstellen in dem heißen und kalten Referenzblock wurde durch die Vergoldung der Oberflächen von 58°C auf 21°C reduziert.



Abbildung A17

Heißeitiger Referenzblock für Generatoren mit 40 mm x 40 mm Grundfläche.

Die Kontaktfläche zum Generator wurde zur Reduzierung des Wärmeübergangswiderstands vergoldet.



Messung des Temperaturverlaufs in den Referenzblöcken ohne TEG

— Ohne Oberflächenschutz — Vergoldete Oberfläche



Abbildung A18 Einfluss der Oberflächen-Vergoldung auf den Wärmeübergang zwischen Referenzblöcken und Generatoren

An der Stelle, an denen die Blöcke mit einer zwischenliegenden dünnen Graphitfolie aufeinanderliegen, beträgt der Temperaturgradient noch 13°C. Dieser Gradient ist auf Wärmeübergangswiderstände zwischen den Referenzblockoberflächen und den Oberflächen der Graphitfolie zurückzuführen.

(4),(5) Wärmeübergangswiderstände zwischen Referenzblock und Graphitfolie und zwischen Graphitfolie und TEG

Durch kleine Oberflächenunebenheiten der Materialien kommt es nicht zu einem ganzflächigen, schlüssigen Kontakt zwischen Referenzblockoberflächen, Graphitfolienoberflächen und den Kontaktoberflächen des Generators.

Vielmehr bilden sich in geringem Maße Lufteinschlüsse, die zu einer Erhöhung des Wärmeübergangswiderstands führen. Der Einfluss dieser Lufteinschlüsse war bei Evakuierung der Messapparatur (siehe (1)) besonders deutlich. Obwohl durch die Evakuierung die Wärmeverluste durch Konvektion reduziert wurden, wiesen die Generatoren niedrigere Leistungsdaten als bei den Messungen ohne Vakuum auf. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass nach der Evakuierung an Stelle der Lufteinschlüsse das Vakuum zu einer Erhöhung des Wärmeübergangswiderstands führte.

Zur Vermeidung der Lufteinschlüsse wurden Versuche mit verschiedenen fließfähigen Wärmeleitmaterialien durchgeführt.

So wurden z.B. an Stelle der Graphitfolie Kupferpaste oder Wärmeleitpasten (für Elektronik-Anwendungen) eingesetzt. Die Wärmeübergänge zwischen den Referenzblöcken und den zu vermessenden Generatoren konnten damit zwar verbessert werden, allerdings führten die hohen Messtemperaturen dazu, dass die Pasten z.T. durch Verfließen in die Generatoren gelangten, was potenziell zu Störungen führt.

Aus diesem Grund wurden bei den weiteren Messungen keine Wärmeleitpasten verwendet. Es wurde vielmehr darauf geachtet, dass die verwendeten Graphitfolien stets eine weitgehend makellose Oberfläche besaßen, so dass die durch Unebenheiten gestörten Wärmeübergänge reduziert wurden.

A6.3 Durchführung der Messungen

Zur Durchführung der Messungen (Abbildung A19) wird zunächst der zu vermessende TEG zwischen die Referenzblöcke platziert. Zwischen TEG Referenzblock wird jeweils eine dünne Graphitfolie gelegt, um den thermischen Kontakt zu verbessern und eine mechanische Beschädigung des TEG zu vermeiden.

Anschließend werden alle Komponenten der Messsäule gleichmäßig miteinander verspannt. Über eine Messuhr kann der Andruck indirekt bestimmt werden. Er sollte einen Wert von 1 N/mm^2 nicht überschreiten.

Über die Software des Messgeräts werden die Lastwiderstände ausgewählt, die bei den Messungen verwendet werden sollen.

Die kaltseitige Temperatur der Kühlplatte wird über einen Umwälzkryostaten eingestellt, die heißseitige Temperatur wird schrittweise bis zu der gewählten Maximaltemperatur erhöht.

Die aufgenommenen Daten werden in einer Textdatei gespeichert, welche in Excel eingelesen werden kann. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Excel.

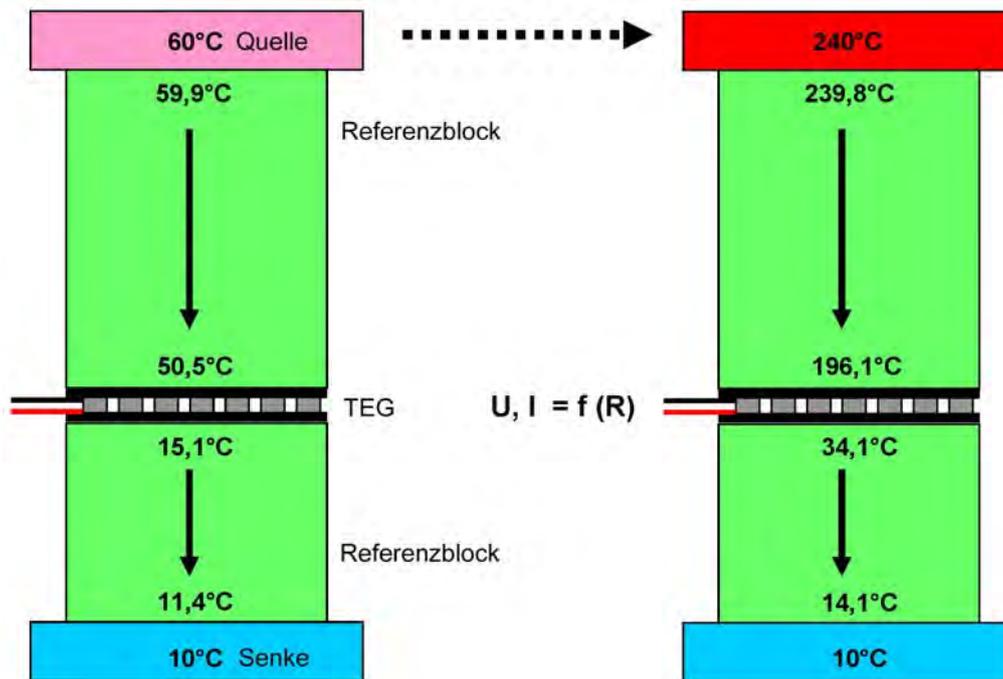


Abbildung A19 Durchführung der Messungen: Die kaltseitige Temperatur wird konstant gehalten (z.B. 10°C), die heißseitige Temperatur wird schrittweise erhöht. Vor jeder Temperaturerhöhung werden Spannung und Stromstärke in Abhängigkeit von dem angelegten Lastwiderstand gemessen. Die Lastwiderstände wiederum werden schrittweise erhöht, zudem werden der Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung gemessen.

A6.4 Auswertung der Messungen

Über die wählbaren Parameter und die gewonnenen Messwerte können prinzipiell folgende Kennwerte der thermoelektrischen Generatoren bzw. der p- und n-dotierten thermoelektrischen Bauelemente berechnet werden:

Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizient, Gütezahl ZT und elektrischer Wirkungsgrad.

Im Folgenden ist schematisch dargestellt, wie die Bestimmung dieser Kennwerte – ausgehend von den Messwerten – erfolgt:

Einstellbare Parameter	Messwerte
$R_{\text{Lastwiderstand}}$	U_{TEG} und I_{TEG}
$T_{\text{Heizung}} (T1)$	$T2 - T5$ innerhalb Referenzblock 1
$T_{\text{Kühlung}} (T10)$	$T6 - T9$ innerhalb Referenzblock 2



Abgeleitete Kenndaten	Benötigte Werte
Innenwiderstand des TEG R_{TEG}	$I_{R=0}$ Kurzschlussstromstärke U_{Leerlauf} Spannung des TEG ohne Last

$$R_{\text{TEG}} = \frac{U_{\text{Leerlauf}}}{I_{R=0}}$$



Abgeleitete Kenndaten	Benötigte Werte
Wärmeflüsse durch Referenzblöcke 1 + 2 \dot{Q}_1 und \dot{Q}_2	λ_{Stahl} Wärmeleitfähigkeit Stahl (Referenzblock), T-abhängig! A Wärmedurchtrittsfläche (Referenzblock) d Wärmedurchtrittslänge (Referenzblock) $T2 - T5$ innerhalb Referenzblock 1 $T6 - T9$ innerhalb Referenzblock 2

$$\dot{Q} = \lambda_{\text{Stahl}} \cdot \Delta T \cdot \frac{A}{d}$$



Abgeleitete Kenndaten	Benötigte Werte
Mittlere Wärmeleitfähigkeit der p- und n-dotierten Materialien	\dot{Q}_1 Wärmefluss durch Referenzblock 1
λ	ΔT_{TEG} Temperaturen an den Oberflächen der Elemente im TEG
	L Länge eines Elements
	A Grundfläche eines Elements
	n Anzahl der Elemente im TEG

$$\lambda = \frac{\dot{Q}_1 \cdot L}{\Delta T_{\text{TEG}} \cdot A \cdot n}$$

Abgeleitete Kenndaten	Benötigte Werte
Mittlere elektrische Leitfähigkeit der p- und n-dotierten Materialien	$I_{R=0}$ Kurzschlussstromstärke
σ	U_{Leerlauf} Spannung des TEG ohne Last
	L Länge eines Elements
	A Grundfläche eines Elements

$$\sigma = \frac{I_{R=0} \cdot L}{U_{\text{Leerlauf}} \cdot A}$$

Abgeleitete Kenndaten	Benötigte Werte
mittlerer Seebeck-Koeffizient der p- und n-dotierten Materialien	U_{Leerlauf} Spannung des TEG ohne Last
α	ΔT_{TEG} Temperaturen an den Oberflächen der Elemente im TEG extrapoliert aus $T_2 - T_5$ und $T_6 - T_9$
	n Anzahl der Elemente im TEG

$$\alpha = \frac{U_{\text{Leerlauf}}}{\Delta T_{\text{TEG}} \cdot n}$$

Abgeleitete Kenndaten	Benötigte Werte	
Mittlere Gütezahl der p- und n-dotierten Materialien	α	Seebeck-Koeffizient
	σ	Elektrische Leitfähigkeit
	λ	Wärmeleitfähigkeit
ZT	T_{mittel}	Mittlere Temperatur des TEG

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T_{\text{mittel}}$$

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}}$$

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}$$

oder

$$\eta = \frac{P}{Q} = \frac{\overset{\text{Seebeck-Effekt}}{I \cdot n \cdot \alpha \cdot \Delta T} - \overset{\text{interner Spannungsabfall}}{I^2 \cdot R_{\text{TEG}}}}{\underset{\text{Wärmeleitung}}{\lambda \cdot \frac{n \cdot A}{L} \cdot \Delta T} + \underset{\text{Peltier-Effekt}}{n \cdot \alpha \cdot I \cdot T_{\text{warm}}} - \underset{\text{Joulsche Wärme}}{\frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R_{\text{TEG}}}}$$

Das auf den letzten Seiten aufgezeigte Schema zeigt die Auswertemöglichkeiten auf, die prinzipiell bestehen.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass mit der Messapparatur primär elektrische Kennlinien (z.B. U-I-Kennlinien) in Abhängigkeit von Temperatur und Temperaturdifferenz aufgenommen werden können.

Die Bestimmung der oben genannten weiteren Kenndaten ist auf Grund der Messtoleranzen zumeist mit zu hohen Fehlern behaftet, so dass diese hier nicht diskutiert werden. Diese Kenndaten wurden mit geeigneteren Messmethoden (z.B. der Harmann-Messmethode) an der Forschungsstelle NST ermittelt.

A6.4.1 Kommerzielle TEG

Kommerzielle TEG sind bis zu einer heißseitigen Einsatztemperatur von maximal ca. 200°C auf dem Markt erhältlich.

Es handelt sich dabei üblicherweise um Module, die als Peltier-Elemente angeboten werden. Der prinzipielle Aufbau der Module ist gleich: Peltier-Elemente werden nur in umgekehrter Betriebsweise genutzt. Es wird elektrische Leistung genutzt, um Wärme von der Kaltseite des Moduls zur Heißseite zu pumpen, so dass die Elemente als Kühlaggregate fungieren.

Die Datenblätter der kommerziellen Elemente enthalten daher Angaben zum Betrieb als Peltier-Elemente, Daten bei Nutzung als thermoelektrische Generatoren sind daher zumeist nicht verfügbar.

Mit der Messeinrichtung wurden verschiedene Generatoren vermessen. Eine Übersicht der untersuchten Generatoren zeigt Tabelle A2.

Tabelle A2 Untersuchte Thermoelektrische Generatoren und die dazugehörigen Spezifikationen bei Betriebsweise als Peltier-Elemente. Die Generatoren wurden über die Panco GmbH bezogen.

Bezeichnung	Anzahl Elemente	Modulfläche	U_{\max}	I_{\max}	$Q_{\text{cool max}}$	ΔT_{\max}
TEC1-12705T125	127 + 127	40 x 40 mm ²	15,2 V	5 A	47,1 W	67 K
TEC1-12706T125	127 + 127	40 x 40 mm ²	15,2 V	6 A	56,5 W	67 K
TEC1-12704T200	127 + 127	40 x 40 mm ²	15,2 V	4 A	37,7 W	67 K
TEC1-12705T200	127 + 127	40 x 40 mm ²	15,2 V	5 A	47,1 W	67 K
TEC1-12706T200	127 + 127	40 x 40 mm ²	15,2 V	6 A	56,5 W	67 K
TEC1-12710T200	127 + 127	40 x 40 mm ²	15,2 V	10 A	94,2 W	64 K
TEC1-12712T200	127 + 127	40 x 40 mm ²	15,2 V	12 A	113 W	64 K

Im Folgenden werden die Messdaten/Messkurven des TEC1-12710T200 dargestellt, die Messkurven der weiteren Module zeigen einen entsprechenden Verlauf.

Die U/I-Kennlinien zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit der Spannung des Generators in Abhängigkeit von der entnommenen Stromstärke. Die Steigung der Geraden wird durch den inneren Widerstand des Generators bestimmt. Abbildung A20 zeigt auch, dass die Geradensteigung bei höheren Temperaturdifferenzen und damit bei höheren mittleren Temperaturen des Generators zunimmt, d.h. dass der innere Widerstand geringfügig ansteigt.

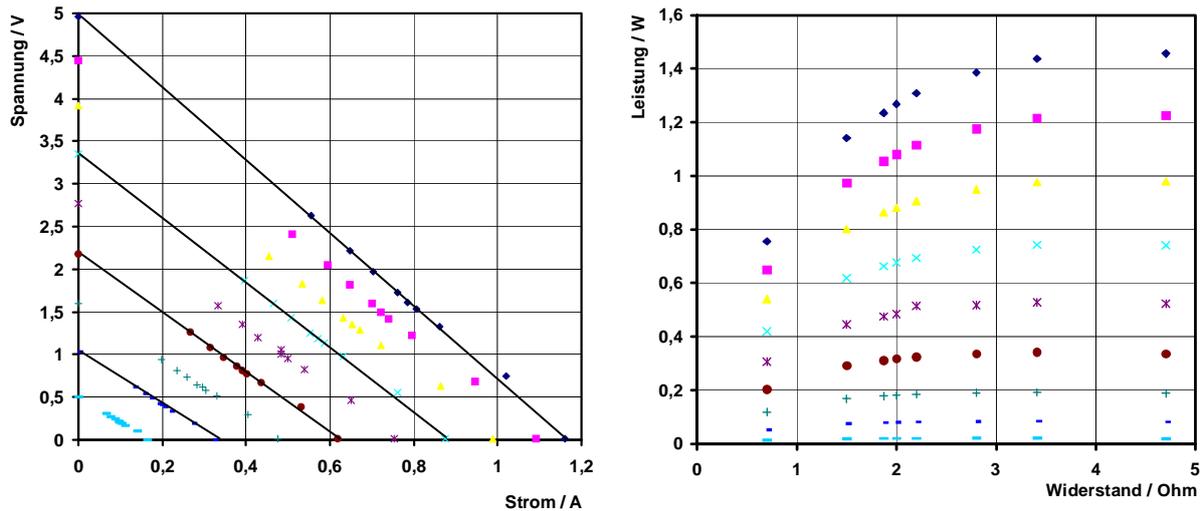


Abbildung A20 U/I- Kennlinien und P/R-Kennkurven des TEC1-12710T200. Die Temperaturdifferenzen an den Generatoroberflächen wurden von $\Delta T = 10$ K (unterste Datensätze) bis auf $\Delta T = 110$ K (oberste Datensätze) erhöht.

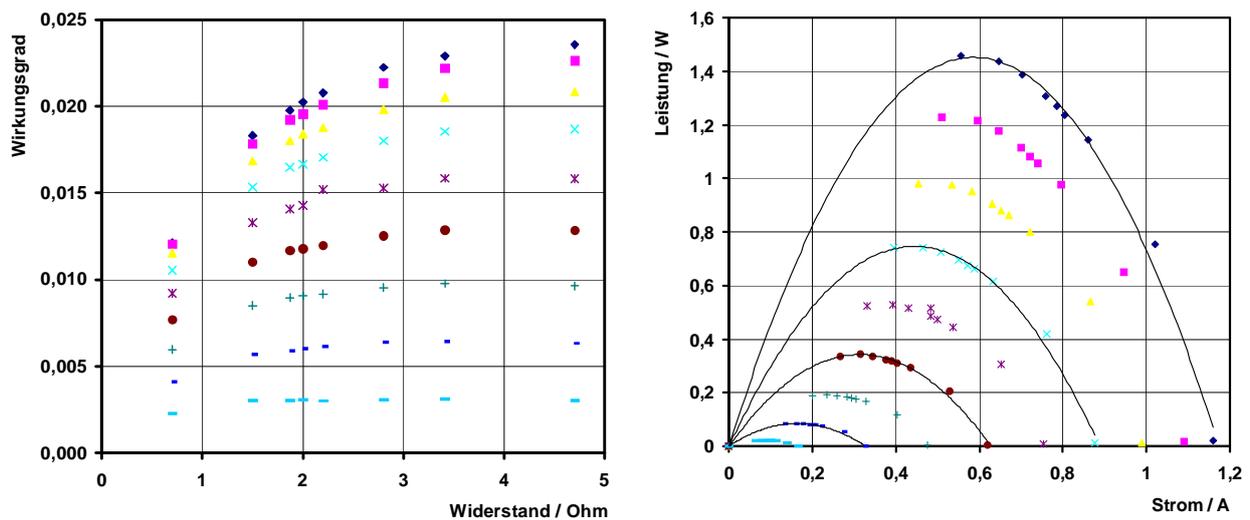


Abbildung A21 Elektrischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Lastwiderstand und elektrische Leistung in Abhängigkeit von der Stromstärke für den TEC1-12710T200. Die Temperaturdifferenzen an den Generatoroberflächen wurden von $\Delta T = 10$ K (unterste Datensätze) bis auf $\Delta T = 110$ K (oberste Datensätze) erhöht.

Die Auftragung der elektrischen Leistung des Generators in Abhängigkeit von dem angelegten Lastwiderstand ergibt eine Kurve, die ein Maximum aufweist, wenn der äußere Widerstand gleich dem Innenwiderstand des Generators entspricht.

Entsprechend weist die elektrische Leistung in Abhängigkeit von der Stromstärke ein Maximum auf, und auch der elektrische Wirkungsgrad des Generators besitzt jeweils ein Maximum an dieser Stelle.

Der maximale elektrische Wirkungsgrad des Generators betrug bei einer kaltseitigen Temperatur von 50°C und einer heißseitigen Temperatur von 160°C annähernd 0,025, d.h. 2,5 %.

Dies ist ein typischer Wert, die Wirkungsgrade kommerzieller Generatoren liegen alle in der gleichen Größenordnung.

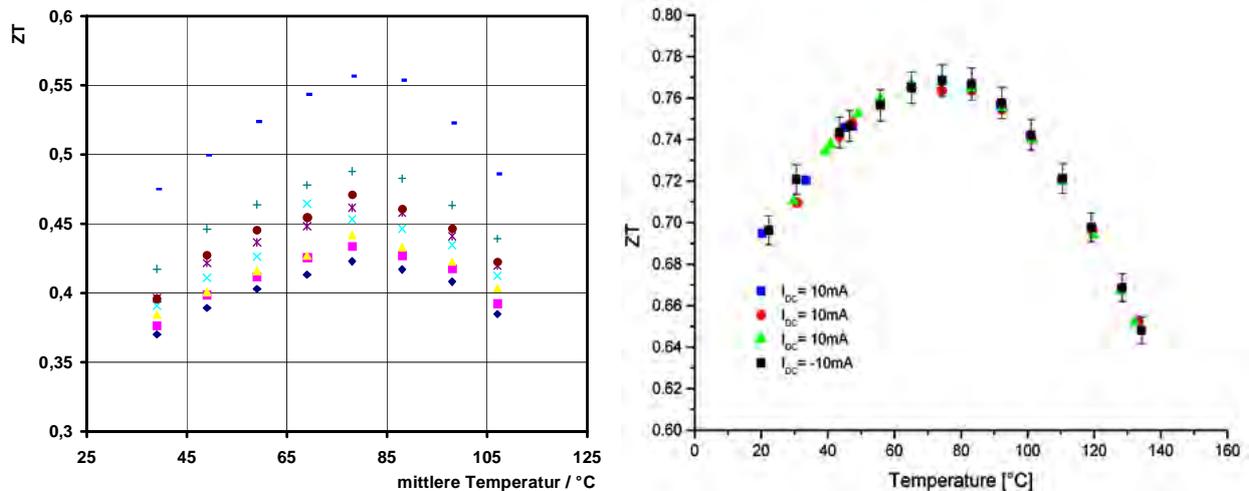


Abbildung A22 Links: Ermittelte Gütezahl ZT des kommerziellen Generators TEC1-12710T200 in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur. Bei Einsatz unterschiedlicher Lastwiderstände wurden unterschiedliche Kurven erhalten.

Rechts: An der Forschungsstelle NST ermittelte ZT -Kurven.

Wie oben bereits dargestellt, ist die Messeinrichtung nicht zur Bestimmung der Gütezahlen ZT geeignet. So erhält man z.B. unterschiedliche Kurven, wenn man einen anderen Lastwiderstand verwendet. Abbildung A22 zeigt eine Gegenüberstellung der mit der Messapparatur gewonnenen ZT -Werte im Vergleich zu den Werten, die an der Forschungsstelle NST bestimmt wurden.

Die Abhängigkeit von ZT von der Temperatur stimmt jedoch bei beiden Messungen qualitativ überein: Der Generator auf Basis von Wismut-Tellurid weist ein Maximum der Gütezahl zwischen 70 $^{\circ}\text{C}$ und 80 $^{\circ}\text{C}$ auf. Der Absolutwert von ZT beträgt hier ca. 0,77. In der Literatur werden für Wismut-Tellurid ZT -Werte von ungefähr eins angegeben.

Eine Gegenüberstellung der Leistungsdaten des Generators mit den Leistungsdaten der in dem Vorhaben entwickelten Generatoren wird im nächsten Kapitel gegeben.

A6.4.2 Entwickelte TEG

Am Ende des Vorhabens stand ein Generator, bestehend aus 100 Einzelementen zur Verfügung. Die Entwicklung des Generators erfolgte zunächst über Baumuster aus 16 und aus 64 Einzelementen.

Der erste Entwicklungsschritt war der TEG16. Es weist mit seinen 16 thermoelektrischen Elementen die niedrigsten Leistungswerte auf.

Bei einer Temperaturdifferenz von 170 K ($T_{\text{kalt}} = 353\text{ K}$ und $T_{\text{heiß}} = 523\text{ K}$) wurde eine Maximalleistung von 0,0121 W erreicht. Die maximale elektrische Leistung eines einzelnen Elements beträgt damit ca. 0,75 mW.

Der Innenwiderstand des Generators betrug ca. 1 Ω , die maximale Leerlaufspannung bei den o.g. Temperaturen betrug 0,24 V.

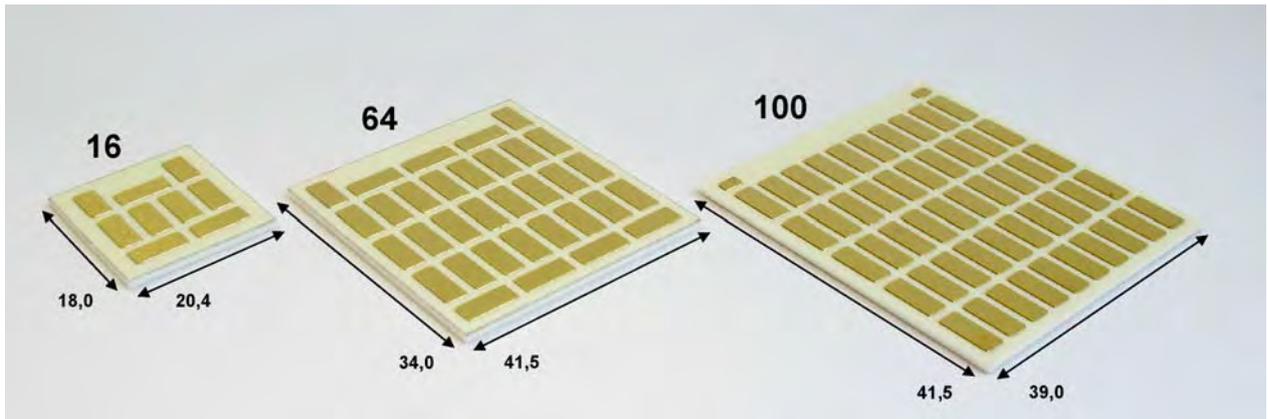


Abbildung A23 Vorstrukturierte Al_2O_3 -Plättchen zum Aufbau der Generatoren TEG16, TEG64 und TEG100.

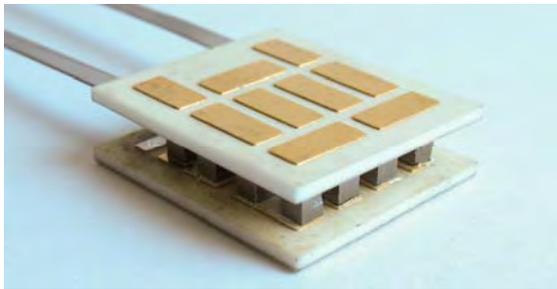


Abbildung A24
Thermoelektrischer Generator TEG16

Auf Grund der relativ geringen Leistung des Generators konnte der Wirkungsgrad nicht bestimmt werden, da durch die Messungenauigkeiten keine belastbaren Werte für den Wirkungsgrad gewonnen werden konnten.

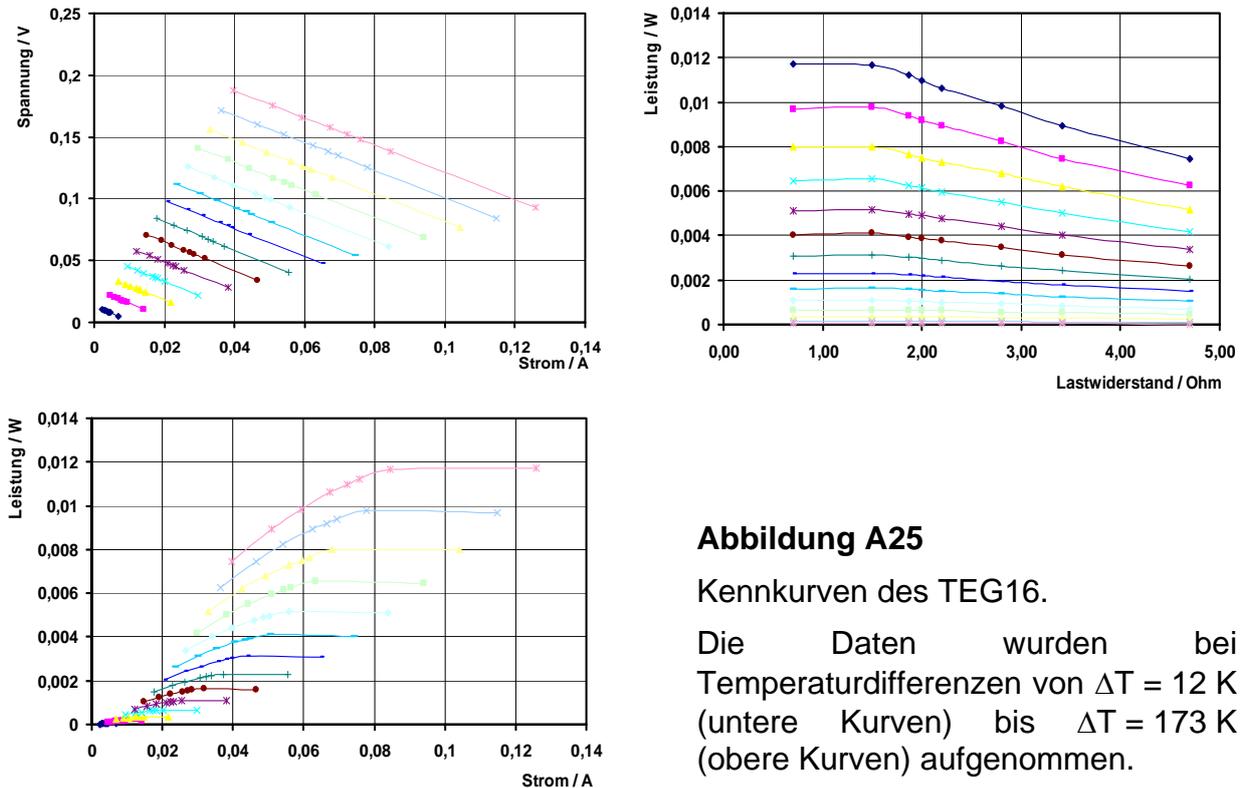
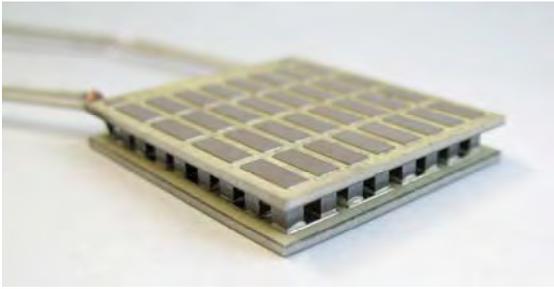


Abbildung A25
Kennkurven des TEG16.

Die Daten wurden bei Temperaturdifferenzen von $\Delta T = 12 \text{ K}$ (untere Kurven) bis $\Delta T = 173 \text{ K}$ (obere Kurven) aufgenommen.

**Abbildung A26**

Thermoelektrischer Generator TEG64

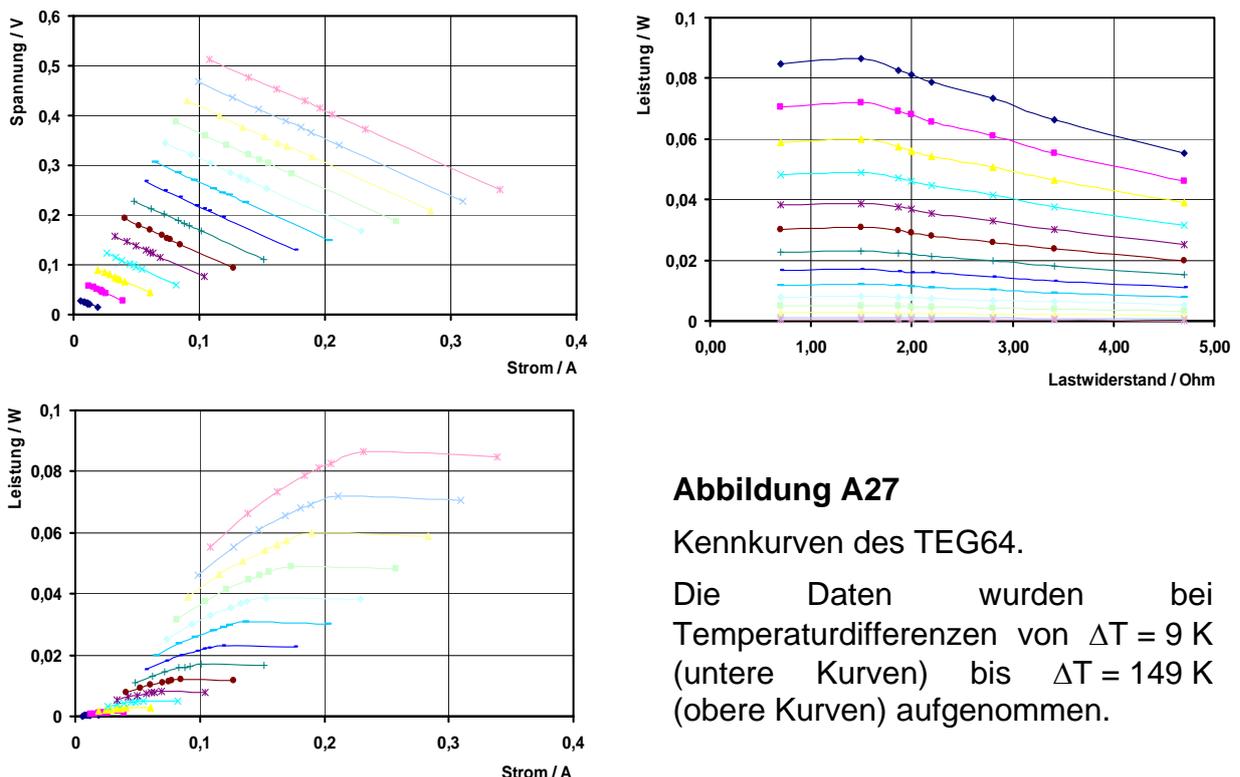
Im nächsten Entwicklungsschritt wurde der TEG64 fertiggestellt. Wie Abbildung A27 zeigt, weist dieser Generator erheblich höhere Leistungsdaten auf als der TEG16.

Bei einer Temperaturdifferenz von 149 K ($T_{\text{kalt}} = 365 \text{ K}$ und $T_{\text{heiß}} = 514 \text{ K}$) wurde eine Maximalleistung von 0,085 W erreicht. Die maximale elektrische Leistung eines einzelnen Elements beträgt damit ca. 1,3 mW und ist damit (unter Berücksichtigung der etwas niedrigeren Temperaturdifferenz im Vergleich zur TEG16-Messung) etwa doppelt so hoch wie bei dem TEG16.

Der Innenwiderstand des Generators erhöhte sich trotz der Vervielfachung der Anzahl der Einzelelemente nur auf ca. $1,2 \Omega$. Die maximale Leerlaufspannung bei den o.g. Temperaturen betrug 0,65 V.

Der TEG64 ist der Generator mit den spezifisch besten Leistungsdaten der entwickelten Generatoren.

Da mit der Messeinrichtung keine höheren heißseitigen Temperaturen realisiert werden konnten (die maximale Temperatur der Heizplatte betrug bei der Messung 300°C), wurden die Messwerte auf eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 200 \text{ K}$ extrapoliert. Die gewonnenen Werte sind in Tabelle A3 aufgelistet.

**Abbildung A27**

Kennkurven des TEG64.

Die Daten wurden bei Temperaturdifferenzen von $\Delta T = 9 \text{ K}$ (untere Kurven) bis $\Delta T = 149 \text{ K}$ (obere Kurven) aufgenommen.

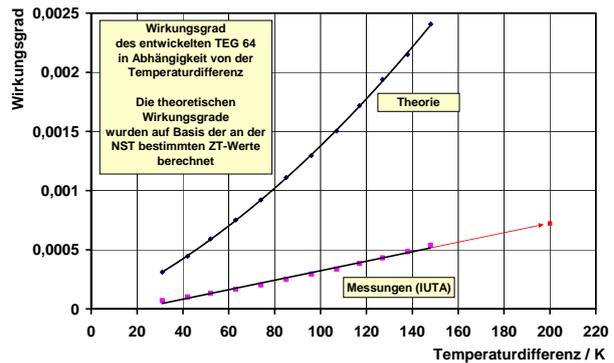
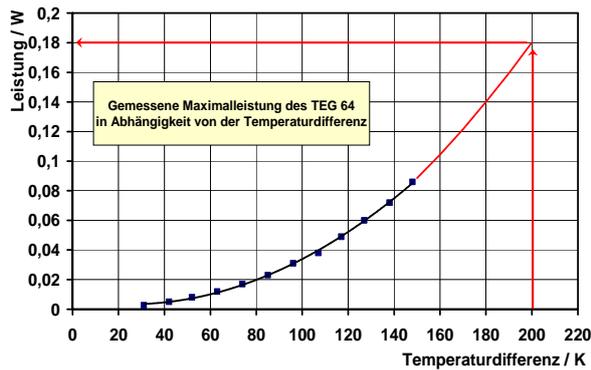


Abbildung A28 Extrapolation der Messwerte des TEG64 auf eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 200 \text{ K}$ ($T_{\text{kalt}} = 390 \text{ K}$ und $T_{\text{heiß}} = 590 \text{ K}$).

Der TEG100 war das Ergebnis des letzten Entwicklungsschritts in dem Vorhaben.

Wie in den Kapiteln B der Forschungsstelle NST dargestellt, konnte der Sinterungsprozess in dem Vorhaben optimiert werden, es gab jedoch noch erhebliche Schwankungen in der Qualität der versinterten Proben, verursacht durch Inhomogenitäten in den Materialien.

Vermutlich wiesen auch die beim Aufbau des TEG100 verwendeten Bauelemente Inhomogenitäten auf, die zu einer vergleichsweise schlechten Leistungsfähigkeit des TEG100 führten.

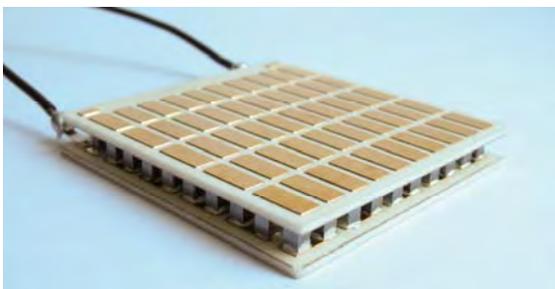


Abbildung A29

Thermoelektrischer Generator TEG100

Bei einer Temperaturdifferenz von 74 K ($T_{\text{kalt}} = 343 \text{ K}$ und $T_{\text{heiß}} = 417 \text{ K}$) wurde nur eine Maximalleistung von $0,016 \text{ W}$ erreicht.

Der Innenwiderstand des Generators betrug ca. $3,2 \Omega$. Die maximale Leerlaufspannung bei den o.g. Temperaturen betrug $0,45 \text{ V}$.

Um zu testen, ob der Generator auch bei hohen Temperaturen bis zu 600°C eingesetzt werden kann, und ob sich die Leistungsfähigkeit des Generators bei höheren Temperaturen wie erwartet verbessert, wurde der Generator am DLR vermessen.

Die Ergebnisse sind in Kapitel B5.4 (Forschungsstelle NST) dargestellt und zeigen, dass der Generator auch bei hohen Temperaturen mechanisch stabil ist und dass die elektrische Kontaktierung der 100 Einzelelemente hervorragend ist.

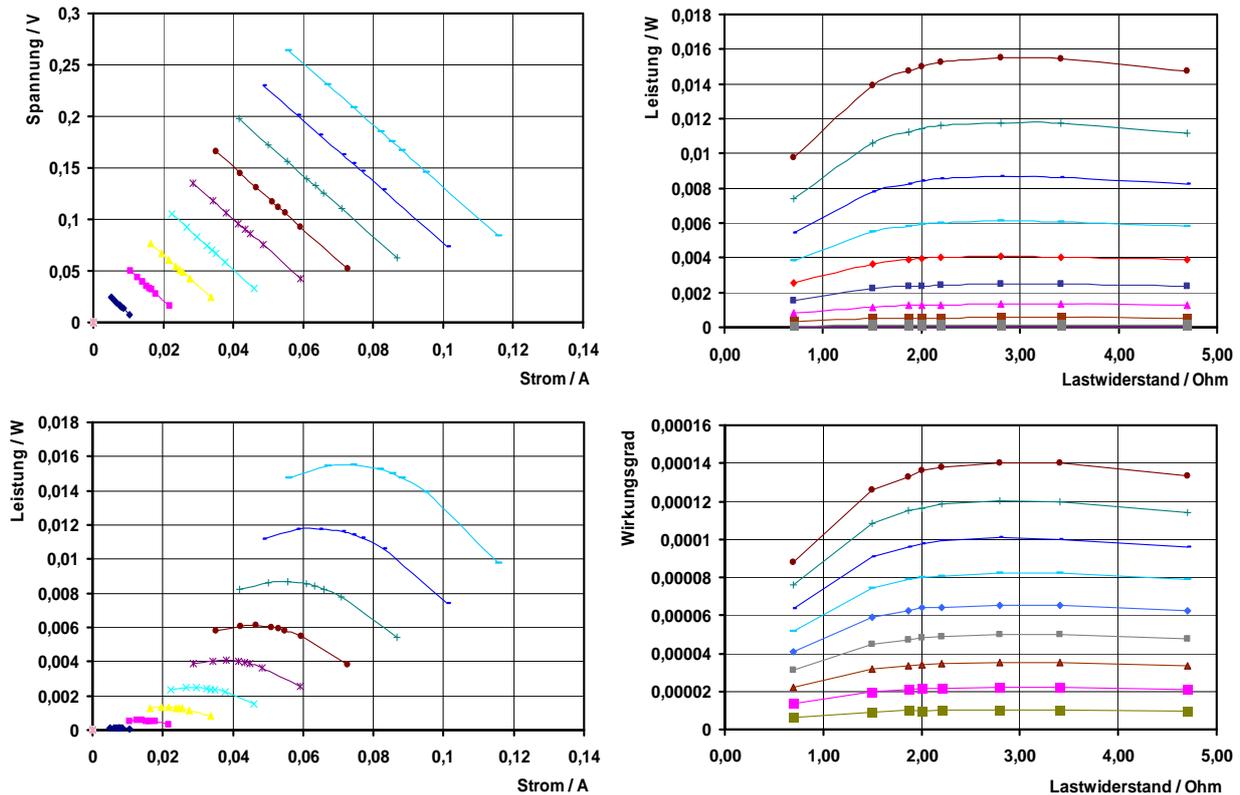


Abbildung A30 Kennkurven des TEG100. Die Daten wurden bei Temperaturdifferenzen von $\Delta T = 8 \text{ K}$ (untere Kurven) bis $\Delta T = 74 \text{ K}$ (obere Kurven) aufgenommen.

Tabelle A3 Im Projektantrag angestrebte Kenndaten des zu entwickelnden TEG100 im Vergleich zu den tatsächlich erreichten Kenndaten der entwickelten TEG16, TEG64 und TEG100, sowie zweier kommerzieller TEG.

Kenndaten	Projektantrag	Projektergebnis			Vergleichswerte	
	angestrebte Werte	erreichte Werte			kommerzieller TEG	kommerzieller TEG
Bezeichnung		TEG16	TEG64	TEG100	QCG-127-1.2-2.0	TEC1-12710T200
Anzahl Elemente	50 + 50	8 + 8	32 + 32	50 + 50	127 + 127	127 + 127
Modulfläche	40 x 40 mm ²	18,0 x 20,4 mm ²	34,0 x 41,5 mm ²	39,0 x 41,5 mm ²	30 x 30 mm ²	40 x 40 mm ²
Leerlaufspannung	9 V	0,24 V	0,9 V	3,5 V	6,6 V	5 V
Innenwiderstand	3,125 Ω	1 Ω	1,2 Ω	3,2 Ω	7 Ω	> 5 Ω
Elektrische Leistung	8 W	0,012 W	0,18 W	1 W	1,6 W	1,5 W
Wirkungsgrad	5%	nicht bestimmt	0,07%	0,25%	k. A.	2,5%
Temperaturdifferenz	$\Delta T = 200 \text{ K}$	$\Delta T = 170 \text{ K}$	$\Delta T = 200 \text{ K}$	$\Delta T = 300 \text{ K}$	$\Delta T = 125 \text{ K}$	$\Delta T = 110 \text{ K}$
kaltseitige Temperatur	nicht spezifiziert	$T_{\text{kalt}} = 353 \text{ K}$	$T_{\text{kalt}} = 390 \text{ K}$	$T_{\text{kalt}} = 573 \text{ K}$	$T_{\text{kalt}} = 323 \text{ K}$	$T_{\text{kalt}} = 323$
heißseitige Temperatur	nicht spezifiziert	$T_{\text{heiß}} = 523 \text{ K}$	$T_{\text{heiß}} = 590 \text{ K}$	$T_{\text{heiß}} = 873 \text{ K}$	$T_{\text{heiß}} = 448 \text{ K}$	$T_{\text{heiß}} = 433 \text{ K}$
Datenquelle		eigene Messungen	eigene Messungen	Messungen am DLR	Datenblatt	eigene Messungen
Anmerkungen			Werte aus Messdaten extrapoliert		Quick-Ohm Kupper & Co. GmbH	Modul bezogen über Panco GmbH

Tabelle A3 zeigt, dass die bei der Antragstellung angestrebte elektrische Leistung des als Entwicklungsziel formulierten TEG100 nicht erreicht wurde. Ebenfalls ersichtlich ist jedoch, dass die Innenwiderstände der entwickelten TEG ausgesprochen niedrig sind, was auf eine gute elektrische Kontaktierung innerhalb des Moduls schließen lässt. Zudem wurde gezeigt, dass der aufgebaute TEG100 bis zu einer Temperatur von mind. 600°C bei einer Temperaturdifferenz von 300°C einsetzbar ist. Entsprechend temperaturstabile Module sind bisher auf dem Markt nicht verfügbar.

Bei dem Vergleich der Daten mit denen kommerzieller Module muss berücksichtigt werden, dass die Gütezahl ZT des bei diesen verwendeten Wismut-Tellurids das Maximum im Bereich von 60°C bis 100°C besitzt. Das hier verwendete nanostrukturierte Silizium weist bei diesen niedrigen Temperaturen sehr niedrige Werte auf, die erst zu höheren Temperaturen hin ansteigen. Schon aus diesem Grund sind die Leistungsdaten der Generatoren bei niedrigen Temperaturen auch entsprechend gering.

A5 Untersuchung der Langzeitstabilität von TEG

Zielstellung der Untersuchungen war es, die Beständigkeit des thermoelektrischen Generators gegenüber höheren Temperaturen und Luftfeuchten zu untersuchen, die Wirksamkeit des Packaging von Generatoren zu untersuchen, und die Änderung der Leistungsfähigkeit des TEG in Abhängigkeit von der Dauer des Aussetzens höherer Temperaturen und Luftfeuchten zu ermitteln.

Konkrete Normen, die sich auf entsprechende Untersuchungen an thermoelektrischen Generatoren beziehen, gibt es nicht.

In einem an der Forschungsstelle IUTA durchgeführten Projekt zur Entwicklung von organischen Solarzellen (IGF-Vorhaben 312ZN) wurden jedoch bereits ähnliche Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Bauteilen durchgeführt. Zugrunde gelegt wurden dabei die Normen

1. Beschleunigte Alterungsprüfungen. Teil 1: Alterung in der Wärme
DIN EN 12280-1
2. Beschleunigte Alterungsprüfungen. Teil 2: Einwirkung von Licht oder Bewitterung
DIN EN 12280-2
3. Beschleunigte Alterungsprüfungen. Teil 3: Umweltbezogene Alterung
DIN EN 12280-3

In Anlehnung an diese Normen wurden die zu untersuchenden Generatoren in einem Klimaschrank Temperaturen bis 80°C und relativen Luftfeuchten bis 80 % für Zeiträume bis zu 4 Wochen ausgesetzt.

Kommerzielle Generatoren

Bei den kommerziellen Generatoren konnte kein signifikanter Langzeiteinfluss von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Kenndaten festgestellt werden.

Im Rahmen der Messgenauigkeit änderten sich die Leistungsdaten der Generatoren nicht.

So wies z.B. der in Kapitel A6.4.1 aufgeführte kommerzielle TEC1-12710T200 nach 4-wöchigem Einfluss von 80 % rel. Feuchte bei 80°C einen Innenwiderstand von ca. 4,5 Ω (vor der Langzeituntersuchung ca. 5 Ω auf, die Leerlaufspannung verringerte sich auf 4,6 V (vor der Langzeituntersuchung 5 V) und die elektrische Maximalleistung blieb mit 1,45 W bei $\Delta T = 108\text{K}$ (vor der Langzeituntersuchung 5 W bei $\Delta T = 110\text{K}$) nahezu unverändert.

Es ist daher davon auszugehen, dass die Langzeitstabilität der kommerziellen Generatoren auch beim Einsatz im Außenbereich unter Witterungseinfluss gegeben ist.

Einschränkend muss angemerkt werden, dass der Einfluss niedriger Temperaturen (z.B. Frost) und der Einfluss von Luftschadstoffen nicht untersucht wurde.

Eigene Generatoren

Der TEG64, der die besten Leistungsdaten aufwies, stand aus zeitlichen Gründen für die Langzeitversuche nicht zur Verfügung. Auch der TEG100 konnte aus diesem Grund nicht untersucht werden, da er nach Fertigstellung und Charakterisierung weiter an das DLR geleitet wurde, um ihn dort bei hohen Temperaturen zu vermessen. Die Untersuchungen wurden daher mit dem TEG16 vorgenommen.

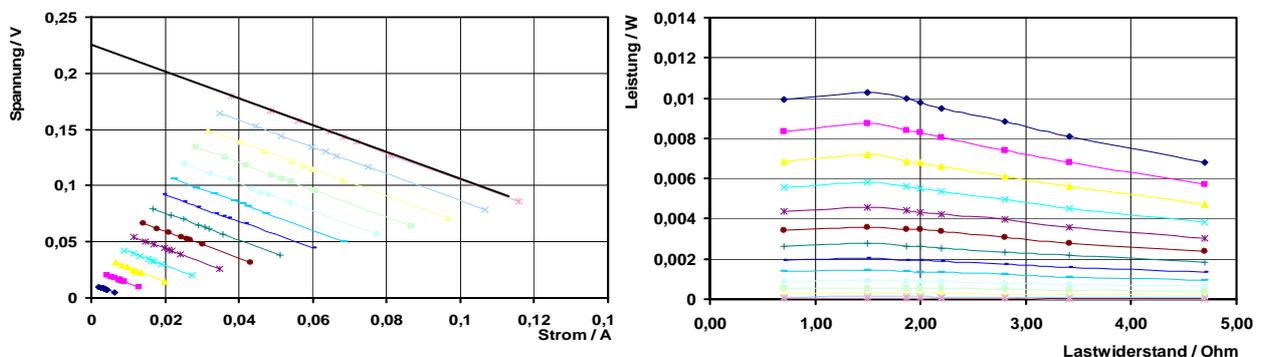


Abbildung A31 U/I-Kennlinien und P/R-Kennkurven des TEG16 nach 28 Tagen Aufbewahrung bei 80°C und 80 % relative Feuchte.

Die Temperaturdifferenzen an den Generatoroberflächen wurden von $\Delta T = 11\text{ K}$ (unterste Datensätze) bis auf $\Delta T = 180\text{ K}$ (oberste Datensätze) erhöht.

Wie auch bei den kommerziellen Generatoren konnte kein signifikanter Langzeiteinfluss von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Kenndaten des TEG16 festgestellt werden.

Es zeigte sich hier eine geringe Änderung des Innenwiderstands nach 4-wöchigem Einfluss 80 % rel. Feuchte bei 80°C von ca. 1 Ω auf ca. 1,2 Ω , die Leerlaufspannung

blieb mit 0,23 V (bei $\Delta T = 180\text{K}$) praktisch unverändert (vor der Langzeituntersuchung 0,24 V bei $\Delta T = 170\text{K}$) und die elektrische Maximalleistung verringerte sich mit 0,01 W bei $\Delta T = 180\text{K}$ (vor der Langzeituntersuchung 0,012 W bei $\Delta T = 170\text{K}$) nicht signifikant.

Da gezeigt wurde, dass die entwickelten Generatoren prinzipiell auch hohe Temperaturen (873K) und Temperaturdifferenzen (300K) ohne ersichtlich Schaden zu nehmen überstehen, erscheint die nachgewiesene Langzeitstabilität bei 80°C und 80° rel. Feuchte plausibel.

Es müssen daher zukünftig Langzeituntersuchungen bei entsprechend hohen Temperaturen vorgenommen werden, um die Stabilität des Generators bei diesen Temperaturen nachzuweisen.

Diese Untersuchungen waren mit dem am IUTA vorhandenen Klimaschrank und im Rahmen des Vorhabens nicht möglich.

A7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Vorhabens wurden unterschiedlich hoch dotierte Siliziumpartikel in einem Heißwandreaktor (HWR) und in einem Mikrowellen-Plasma-Reaktor (PLR) unter verschiedenen Betriebsbedingungen im Technikumsmaßstab produziert. Dabei wurde insbesondere der Agglomerationsgrad, die Partikelgröße und der Dotierstoffanteil variiert, so dass unterschiedliche Ausgangsmaterialien für die Weiterverarbeitung an den Forschungsstellen NST und SLV zur Verfügung standen.

Die synthetisierten Partikel wurden mittels Transmissionselektronen-Mikroskopie, Messung der spezifischen Oberflächen und Röntgenbeugung charakterisiert. Die jeweils erzielten Teilergebnisse wurden mit den Messdaten der thermoelektrischen Kenndaten abgestimmt und auf dieser Basis das nanostrukturierte Material hinsichtlich seiner thermoelektrischen Eigenschaften bereits im Syntheseprozess optimiert.

Aufgrund von Langzeitversuchen konnte eine hohe Stabilität der Prozesse und somit die vorindustrielle Nutzung der Gasphasensynthese für thermoelektrische nanostrukturierte Materialien nachgewiesen werden.

Auf Basis eines von der Panco GmbH entwickelten Grundaufbaus wurde eine Messapparatur zur thermisch-elektrischen Charakterisierung von thermoelektrischen Generatoren (TEG) aufgebaut und erfolgreich getestet. Die Apparatur wies zwar noch Schwachstellen auf, diese konnten aber z.T. behoben werden. Die Messapparatur eignet sich auf Grund unzureichender Genauigkeit nicht zur Ermittlung von Gütezahlen (ZT).

Es besteht daher noch Weiterentwicklungsbedarf an der Apparatur, um die Messgenauigkeit zu erhöhen. Zudem sollte der nutzbare Temperaturbereich erweitert werden, um Generatoren auch über 250°C vermessen zu können.

Mit der Messapparatur wurden die Kenndaten (U-I-Kennlinie, Innenwiderstand, Leerlaufspannung, maximale Leistung) verschiedener kommerzieller TEG und der in dem Vorhaben entwickelten thermoelektrischer Generatoren, aufgebaut aus 16, 64

und 100 Elementen (TEG16, TEG64, TEG100), systematisch in Abhängigkeit von der angelegten Temperaturdifferenz bestimmt. Die maximalen heißseitigen Temperaturen betragen 250°C, die maximalen Temperaturdifferenzen betragen 170 K. Es zeigte sich, dass bei den Eigenentwicklungen die angestrebten Leistungsdaten nicht erreicht werden konnten. Allerdings wurde durch Messungen am DLR gezeigt, dass der entwickelte TEG100 bis zu einer Temperatur von mind. 600°C bei einer Temperaturdifferenz von 300°C einsetzbar ist. Entsprechend temperaturstabile Module sind bisher auf dem Markt nicht verfügbar.

Bei den Langzeituntersuchungen zum Einfluss von Wärme und Feuchte auf die TEG konnte im Rahmen der Messgenauigkeiten kein signifikanter Einfluss von Temperaturen bis 80°C und Luftfeuchten bis 80%_{relativ} auf die thermoelektrischen Kenndaten nachgewiesen werden

Ergänzend zu den Untersuchungen mit der Messapparatur wurde eine elektrische Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie durchgeführt. Damit konnten unterschiedliche Widerstandsbeiträge zum Gesamtwiderstand des Systems separiert werden.

Die im Rahmen des Forschungsprojektes hergestellten Quader aus nanostrukturiertem Silizium wurden ebenfalls mittels der Impedanzspektroskopie charakterisiert. Es zeigte sich, dass auf Grund der erfolgreichen hohen Dotierung des halbleitenden Si die Materialien Eigenschaften eines entarteten Halbleiters aufweisen, so dass sich im Rahmen der Charakterisierung ohm'sche Beiträge feststellen ließen.

A9 Literaturangaben

- [1] Onischuk, A.A., et al., "On the pathways of aerosol formation by thermal decomposition of silane". *Journal Of Aerosol Science*, 1997. 28(2): p. 207-222.
- [2] Körmer, R., et al., "Aerosol synthesis of silicon nanoparticles with narrow size distribution-Part 1: Experimental investigations". *Journal Of Aerosol Science*. 41(11): p. 998-1007.
- [3] Wiggers, H., R. Starke, and P. Roth, "Silicon particle formation by pyrolysis of silane in a hot wall gasphase reactor". *Chemical Engineering & Technology*, 2001. 24(3): p. 261-264.
- [4] Swihart, M.T., "Vapor-phase synthesis of nanoparticles". *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, 2003. 8(1): p. 127-133.
- [5] Stupca, M., et al., "Enhancement of polycrystalline silicon solar cells using ultrathin films of silicon nanoparticle". *Applied Physics Letters*, 2007. 91(6).
- [6] Kasavajjula, U., C.S. Wang, and A.J. Appleby, "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells". *Journal Of Power Sources*, 2007. 163(2): p. 1003-1039.
- [7] Bux, S.K., et al., "Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material". *Advanced Functional Materials*, 2009. 19(15): p. 2445-2452.

- [8] Boukai, A.I., et al., "Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials". *Nature*, 2008. 451(7175): p. 168-171.
- [9] Mick, H.J., P. Roth, and V.N. Smirnov, "Determination Of Silane Dissociation-Energy By Measuring Decomposition And Recombination Rate Constants For SiH_4 - Reversible-Arrow- SiH_2+H_2 ". *Kinetics And Catalysis*, 1994. 35(6): p. 764-767.
- [10] Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal Of The American Chemical Society*, 1938. 60: p. 309-319.
- [11] Janzen, C. and P. Roth, "Formation and characteristics of Fe_2O_3 nanoparticles in doped low pressure H-2/O-2/Ar flames". *Combustion And Flame*, 2001. 125(3): p. 1150-1161
- [12] Knipping, J., et al., "Synthesis of high purity silicon nanoparticles in a low pressure microwave reactor". *Journal Of Nanoscience And Nanotechnology*, 2004. 4(8): p. 1039-1044.
- [13] Friedlander, S.K., "Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics". 2000, New York: Oxford University Press.
- [14] Flagan, R.C. and M.M. Lunden, "Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase". *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 1995. 204(1-2): p. 113-124.
- [15] Pratsinis, S.E., "Simultaneous Nucleation, Condensation, And Coagulation In Aerosol Reactors". *Journal Of Colloid And Interface Science*, 1988. 124(2): p. 416-427.
- [16] Petermann, N., et al., "Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties". *Journal Of Physics D-Applied Physics*, 2011. 44(17).
- [17] Stein, N., et al., "Artificially nanostructured n-type SiGe bulk thermoelectrics through plasma enhanced growth of alloy nanoparticles from the gas phase". *J. Mater. Res.*, 2011. 26(15).
- [18] Sealy, C.P., M.R. Castell, and P.R. Wilshaw, "Mechanism for secondary electron dopant contrast in the SEM". *Journal Of Electron Microscopy*, 2000. 49(2): p. 311-321.

B Arbeiten an der Forschungsstelle 2 (NST)

B1 Einleitung und Zielstellung

Die Arbeiten an der Forschungsstelle 2 (NST) hatten eine zentrale Bindefunktion im Gesamtprojekt. Hier wurden die von der Forschungsstelle 1 (IUTA) synthetisierten Nanopartikel zu nanostrukturierten Volumenkörpern verdichtet, strukturell und thermoelektrisch charakterisiert und auf die bauteilnotwendige Form zugeschnitten. Desweiteren wurde ein Verfahren zur Metallisierung der halbleitenden Schenkel entwickelt und die elektrischen Kontaktwiderstände wurden vermessen. Die so zugeschnittenen und metallisierten Schenkel dienten dann als Ausgangspunkt für die Entwicklung einer Füge-technik an der Forschungsstelle 3 (SLV), die schließlich die einzelnen Schenkel zu fertigen Generatoren verlötete und zusammensinterete. Die Forschungsstelle 2 (NST) hat sich weiterhin an der thermoelektrischen Gesamtcharakterisierung der fertigen Generatoren beteiligt, da sie so den direkten Vergleich zwischen thermoelektrischen Materialeigenschaften und Bauteileigenschaften herstellen konnte.

B2 Bewertung der erzielten Ergebnisse

AP 7 Versinterung/ Strukturcharakterisierung / Formgebung

Die Nanopartikel sind in einer kommerziellen Stromsinteranlage verdichtet worden. Die strukturellen Untersuchungen zeigten, dass trotz einer hohen Verdichtung (ca. 97-99% der Einkristalldichte) durch den Sinterprozess die nanopartikuläre Struktur erhalten blieb. Genauere Untersuchungen zeigen aber strukturelle Inhomogenitäten, die auf thermische Inhomogenitäten durch den Peltier-Effekt und Wärmestrahlungsverluste während des Sintervorgangs zurückzuführen sind. Hier besteht weiterhin Entwicklungsbedarf hin zu einer homogeneren Temperaturverteilung während des Sintervorgangs.

Die versinterten Siliziumpellets konnten durch spanende Verfahren (Sägen, Schleifen) mit hinreichender Genauigkeit zu thermoelektrischen Schenkeln weiterverarbeitet werden, so dass daraus erfolgreich Testgeneratoren gefertigt wurden. Damit ist die grundsätzliche mechanische Verarbeitbarkeit des Materials bewiesen worden. Allerdings ist für eine Einführung in die Produktion dieser Schritt zu automatisieren. Die hier zu Test-/ Demonstrationszwecken manuell durchgeführten Arbeiten erfordern einen unverhältnismäßig hohen Arbeits- und Zeitaufwand.

AP 8 Transportcharakterisierung

Die versinterten Siliziumpellets wurden thermoelektrisch charakterisiert. Mit einer thermoelektrischen Gütezahl von $zT > 0,3$ bei 1000K ist eine signifikant erhöhte thermoelektrische Güte gegenüber ein- oder polykristallinem Material ($zT \sim 0,1$) erreicht worden. Damit ist belegt, dass die Verwendung von nanokristallinem Material thermoelektrisch sinnvoll ist und dass das aus einem aufskalierten Prozess gewonnene nano-Silizium der Forschungsstelle 1 (IUTA) für thermoelektrische Anwendungen grundsätzlich geeignet ist.

Für einen kompletten thermoelektrischen Generator ist die effektiv bestimmte Gütezahl mit $ZT \sim 0,13$ kleiner als die reine Materialgüte. Dies liegt neben parasitären Verlusten, wie den auf-akkumulierten Leiterbahnwiderständen und gewissen thermischen Strahlungsverlusten, an der Fluktuation der Güte der einzelnen thermoelektrischen Schenkel, da infolge der elektrischen Reihenschaltung das schlechteste Element die Gesamteffizienz am stärksten beeinflusst. Hier ist mit einer ausgereifteren Fertigungstechnik und erhöhter Materialhomogenität/ -reproduzierbarkeit ein deutlicher Zugewinn zu erwarten.

Grundsätzlich ist es auch wert, das Generatorgesamt-konzept zu überdenken. Im vorliegenden Projekt wurde pragmatisch auf das traditionelle Generatorkonzept, bei dem p- und n-Schenkel elektrisch in Serie und thermisch parallel geschaltet wurden, zurückgegriffen. Andere Generatorkonzepte z.B. unter Einbeziehung von p-n Übergängen könnten interessante Alternativen darstellen. Hierfür ist allerdings noch Grundlagenforschung erforderlich.

AP 9 Kontaktherstellung und Charakterisierung

Für den Aufbau eines thermoelektrischen Generators mussten elektrische Kontakte auf den zugeschnittenen thermoelektrischen Schenkeln aufgebracht werden, die sowohl thermisch und mechanisch hinreichend stabil und zugleich elektrisch perfekt leitend sein sollten. Als Lötfläche erwies sich Silber als geeignet. Als Haftvermittler zwischen Silber und Silizium wurde schließlich Ni/NiSi eingesetzt. Für die Metallabscheidung wurde eine Kombination aus einem galvanischen und chemischen Abscheideverfahren entwickelt. Die spezifischen Kontaktwiderstände wurden nach der Transmission Line Methode (TLM) bestimmt und lagen typischerweise bei $\sim 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$, was im Sinne der Halbleitertechnik als „sehr guter ohmscher Kontakt“ bezeichnet wird.

Die hergestellten elektrischen Kontakte erwiesen sich als so gut und stabil, dass hier im Moment kein akuter weiterer Entwicklungsbedarf gesehen wird. Allerdings bestände sehr wohl noch technologischer Entwicklungsbedarf im Rahmen einer Automatisierung des Herstellungsprozesses, insbesondere für eine strukturierte Metallabscheidung.

B3 Optimierung der Sinterparameter sowie der thermischen Nachbehandlung

B3.1. Beschreibung des Arbeitspakets

Im Rahmen der Arbeiten an der Forschungsstelle NST werden die spezifischen Siliziumnanopartikel zu kompakten Probenkörpern weiter verarbeitet. Hierfür kommt ein Strom-assistierter Sinterprozess zum Einsatz (Spark-Plasma Sintern). Die entstandenen Volumenproben werden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur mit unterschiedlichen Methoden wie Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie charakterisiert. Um die thermoelektrische Güte zu beurteilen, werden die thermoelektrischen Transportkoeffizienten, Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit der Proben charakterisiert.

In dem Vorhaben sind die verwendeten Sinterparameter sowie eine dem Sintern nachfolgende thermische Nachbehandlung systematisch optimiert worden. Mehrere unterschiedliche Chargen nanokristallinen Ausgangspulvers sind für Sinterexperimente zur Verfügung gestellt worden, bei denen systematisch die Syntheseparameter variiert worden sind. Zu nennen sind hier insbesondere der Druck während der Synthese, die Dotierstoffkonzentration, sowie die Verwendung von Heißwand - bzw. Plasmareaktor. Die Optimierung des Stromsinterverfahrens beinhaltet die Prozessparameter Heiz- und Abkühlrate sowie die Sintertemperatur und die Dauer, bei der die Probe auf maximaler Sintertemperatur gehalten worden sind.

B3.2. Experimentelle Methoden im Detail

Sintern

Die Nanopartikel werden an einer kommerziellen SPS Maschine des Typs HP D 5/2 von FCT Systeme GmbH versintert. Für jeden Sinterkörper sind etwa 2.5 g Nanopartikel verwendet worden. Diese sind in einen Sintertiegel aus Graphit eingefüllt und bei Raumtemperatur mit einem Druck von ungefähr 20 MPa vorkompaktiert worden. Anschließend sind die Proben unter Vakuum (mbar, Ar) bei einem Druck von 35 MPa zu dichten Volumenproben versintert worden. Hierbei ist die maximale Sintertemperatur zwischen 950 °C und 1250 °C, die Haltezeiten bei dieser Temperatur im Bereich von 1 Minute bis zu 30 Minuten, die Heiz- und Kühlrampen im Bereich von 100 K/min bis 400 K/min systematisch variiert worden. In Summe sind im Rahmen dieses Projekts mehr als 150 Sinterproben hergestellt worden.

Thermische Nachbehandlung

Um die elektrische Leitfähigkeit der Proben zu optimieren, ist an einigen Proben eine thermische Nachbehandlung mit Hilfe eines Infrarot Lampenofens (MILA-5000 Infrared Lamp Heating System von Ulvac technologies, Inc.) durchgeführt worden. Hierbei sind Zieltemperatur, Haltedauer bei der entsprechenden Zieltemperatur sowie Heiz- und Kühlrampen systematisch variiert worden.

Messung der strukturellen Probeneigenschaften

Der mittlere Oxidgehalt der Proben ist mit Hilfe energiedispersiver Röntgespektroskopie (EDX) ermittelt worden. Hierzu ist ein X-Flash 5030 Detektor

von Bruker AXS GmbH in Verbindung mit einem Rasterelektronenmikroskop JSM-7500F von JEOL Ltd. zum Einsatz gekommen. Die mittlere isotrope Kristallitgröße der Proben ist durch Röntgendiffraktometrie (XRD) in Kombination mit einer Rietveldanalyse ermittelt worden. Für die XRD-Datenauswertung ist das Programm Maud verwendet worden.

Messung der thermoelektrischen Transporteigenschaften

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Transporteigenschaften werden die Sinterkörper mit Hilfe einer Präzisionssäge in Form gebracht und durch Schleif- und Polierschritte weiter verarbeitet. Der Seebeck-Koeffizient sowie die elektrische Leitfähigkeit werden an stäbchenförmigen Proben durch eine direkte Messtechnik ermittelt. Hierbei ist ein kommerzielles Gerät, ZEM-3 von Ulvac technologies, Inc., zum Einsatz gekommen. Die thermische Diffusivität der Proben ist an scheibchenförmigen Proben mit Hilfe der Laserflash-Methode an einer LFA 457 MicroFlash von NETZSCH Gerätebau GmbH bestimmt worden. Um aus der thermischen Diffusivität die Wärmeleitfähigkeit der Proben berechnen zu können, werden außerdem die Dichte und die Wärmekapazität der Proben ermittelt. Die Dichte ist mit Hilfe des Archimedes-Prinzips ermittelt worden, wobei eine analytische Waage von Mettler Toledo (XS205) verwendet worden ist. Die Wärmekapazität der Proben ist ebenfalls mit Hilfe der Laserflash-Methode durch Verwendung einer Referenzprobe bestimmt worden.

Datenauswertung

Die im Rahmen des Projekts hergestellten Proben können aufgrund ihrer hohen Dotierstoffkonzentration von mehr als 1 % Dotierstoff als entartete Halbleiter betrachtet werden. Für diese kann aus den experimentellen Daten die Ladungsträgerdichte abgeschätzt werden. Man bedient sich hierbei der Mott-Gleichung, wobei die Transportbänder parabolisch genähert werden und die mittlere Streuzeit der Ladungsträger als proportional zur Elektron-Phonon-Streuung angesehen wird [1]:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad \text{Gleichung (1)}$$

Hierbei ist k_b die Boltzmannkonstante, e die Elementarladung, m^* die effektive Masse, h die Plancksche Konstante und n die Ladungsträgerdichte. Aus der Ableitung $\left| \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|$ von Gleichung (1) kann im linearen Bereich die Ladungsträgerdichte aus dem Seebeck-Koeffizienten bestimmt werden. Mit Hilfe der Drude-Formel lässt sich dann aus der elektrischen Leitfähigkeit die Beweglichkeit der Ladungsträger μ abschätzen $\mu = \sigma / ne$. Für die Datenauswertung ist eine effektive Masse $m^* = 1.3 \cdot m_e$ bei $T = 500$ K verwendet worden [2].

B3.3. Ergebnisse des Arbeitspakets

Einfluss der Sinter Temperatur auf die thermoelektrischen Transporteigenschaften

Da Siliziumnanopartikel aus dem aufskalierten Syntheseprozess in ausreichend großen Mengen zur Verfügung gestellt werden konnten, ist eine systematische Variation der Sinterparameter bei Verwendung von Ausgangspulver aus dem

gleichen Synthesevorgang ermöglicht worden. Hierfür ist ein Ausgangspulver aus dem Heißwandreaktor zum Einsatz gekommen, welches eine nominelle Dotierung von $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (1 at.%) Bor enthält sowie eine spezifische Oberfläche von $39 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies entspricht eine sphärischen Partikeldurchmesser von 66 nm. Durch XRD ist der mittlere Kristallitdurchmesser zu 10 nm bestimmt worden. Hieraus kann man auf eine relativ starke Agglomeration der Ausgangspartikel schlussfolgern.

Unter Variation der Sintertemperatur ist dieses Ausgangspulver anschließend zu nanokristallinen Volumenkörpern weiter verarbeitet worden. Präparationsdetails der hergestellten Proben sind in Tabelle 1 zusammen gefasst. Die relative Dichte der versinterten Proben kann ebenfalls Tabelle 1 entnommen werden. Sie variiert zwischen 97 % und 99 % der Dichte von einkristallinem Silizium, 2.328 g/cm^3 . Innerhalb dieser experimentellen Serie ist keine systematische Abhängigkeit der relativen Dichte von der Sintertemperatur festgestellt worden.

Tabelle B1 Experimentelle Details zu den untersuchten Proben der Sinterserie. Die Dichte ist relativ zur Dichte von einkristallinen Silizium angegeben. Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit sind wie im Text beschrieben aus Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit abgeleitet. Die Kristallitgröße ist aus XRD Daten in Kombination mit Rietveld-Verfeinerung bestimmt worden. Für die Berechnung des Gitteranteils der Wärmeleitfähigkeit ist das Wiedemann-Franz Gesetz verwendet worden.

Probe	Sintertemp. [°C]	Dichte [%]	Ladungsträgerdichte [10^{20} cm^{-3}]	Kristallitgröße [nm]	Wärmeleitfähigkeit (Gitteranteil) [W/m/K]	Beweglichkeit [$\text{cm}^2/\text{V/s}$]
S1	950	97	3,6	43	17,0	3,0
S2	975	99	3,8	44	9,5	2,9
S3	1000	99	4,0	-	13,6	5,8
S3	1025	97	4,1	-	14,7	4,7
S5	1050	98	3,7	-	17,7	6,2
S6	1075	98	4,2	78	16,8	5,4
S7	1100	98	4,3	-	17,0	8,8
S8	1025	98	4,3	80	16,2	10,3

Abbildung B1 zeigt den Leistungsfaktor, die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrische Gütezahl der Probenserie bei drei verschiedenen Temperaturen, 30 °C, 500 °C und 700 °C. Deutlich wird, dass der Leistungsfaktor mit steigender Sintertemperatur ansteigt. Die Wärmeleitfähigkeit ist jedoch nur moderat von der Sintertemperatur abhängig. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit thermoelektrischen Daten, die an heißgepressten Nanosiliziumvolumenkörpern von Bux et al. ermittelt worden sind [3].

Obwohl die Wärmeleitfähigkeit kaum von der Sintertemperatur beeinflusst ist, erkennt man in Tabelle 1, dass die Kristallitgröße sehr wohl mit steigender Sintertemperatur zunimmt. Während die mittlere Kristallitgröße für Probe S1 nur 43 nm beträgt, ist sie für Probe S8 bereits 80 nm. Ursache ist, dass die Wärmeleitfähigkeit in Silizium zum großen Teil (mehr als 90 %) von Gitterschwingungen dominiert wird, die eine mittlere freie Weglänge von deutlich mehr als 80 nm haben [4].

Die Dichte der elektrisch aktivierten Ladungsträger liegt bei allen Proben etwas unterhalb der nominell durch die bei der Synthese eingestellte Dotierung von $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und ist ebenfalls nur moderat abhängig von der gewählten

Synthesetemperatur. Deutlich wirkt allerdings die Synthesetemperatur auf die Beweglichkeit der Ladungsträger. Je höher die Synthesetemperatur, desto besser die Beweglichkeit. Dies übersetzt sich direkt in die sehr guten Leistungsfaktoren, welche bei den hohen Sintertemperaturen gemessen worden sind. Entsprechend zeigen diese Proben auch die besten thermoelektrischen zT -Werte von 0,32 bei 700 °C, welche an der bei 1125 °C gesinterten Probe nachgewiesen worden ist. Verglichen mit $zT=0.09$ der bei 950 °C gesinterten Probe kann man also festhalten, dass höhere Sintertemperaturen zu deutlich besseren thermoelektrischen Eigenschaften führen als niedrige Sintertemperaturen.

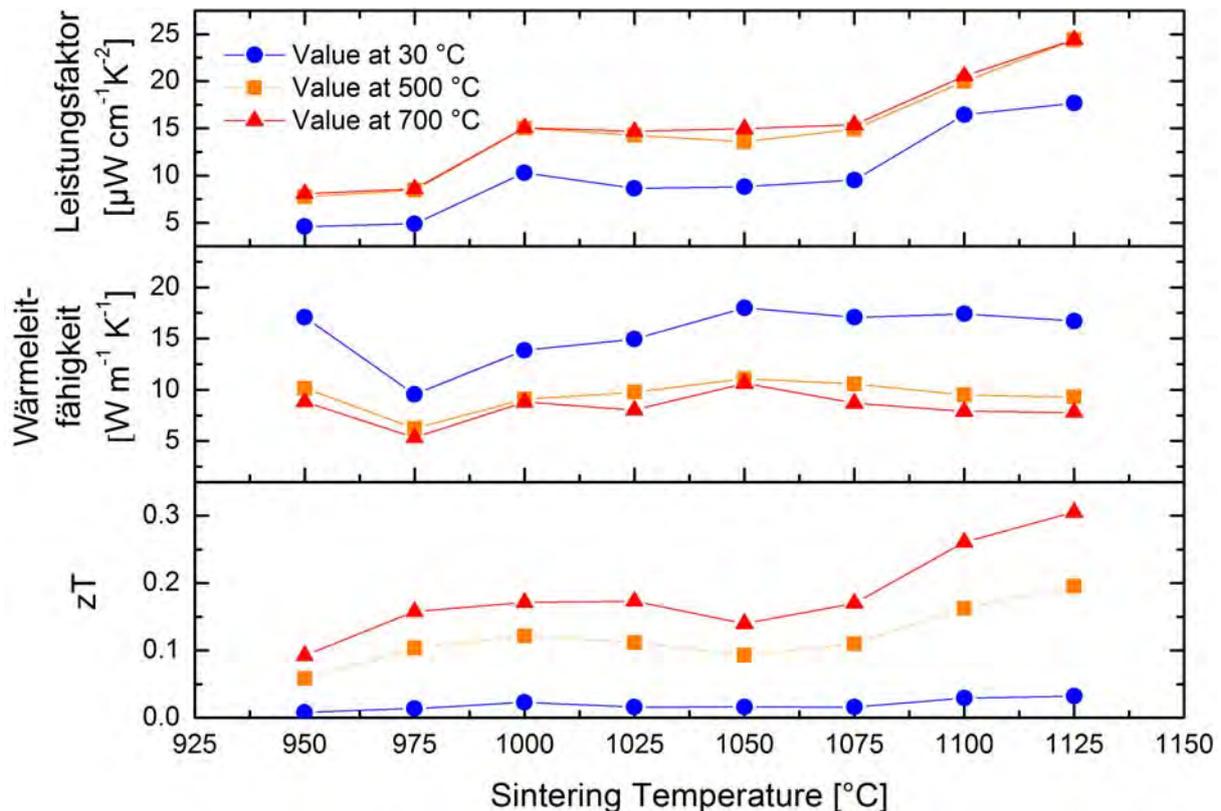


Abbildung B1 Thermoelektrische Eigenschaften unterschiedlich gesintertter Volumenproben, S1 bis S8 (vergleiche Tabelle 1). Leistungsfaktor, Wärmeleitfähigkeit und thermoelektrische Gütezahl zT sind jeweils bei drei verschiedenen Messtemperaturen, 30 °C, 500 °C und 700 °C für unterschiedliche Sintertemperaturen (X-Achse) dargestellt.

Einfluss einer thermischen Nachbehandlung

Um die Leistungsfaktoren des nanokristallinen Siliziums weiter zu verbessern, ist im Anschluss an die Sinterung noch eine thermische Nachbehandlung mittels eines Infrarot Lampenofens durchgeführt worden (Rapid Thermal Annealing). Abbildung B2 zeigt die Ergebnisse der Transportcharakterisierung für zwei ausgewählte Proben, S2 ($T_{\text{sinter}} = 975$ °C) und S8 ($T_{\text{sinter}} = 1125$ °C). Diese sind im Anschluss an die Sinterung jeweils bei 1000 °C und 1200 °C thermisch nachbehandelt worden. Die elektrische Leitfähigkeit von Probe S2 kann durch die thermische Nachbehandlung bei 1200 °C deutlich verbessert werden (Abbildung B2a). Dennoch ist die elektrische

Leitfähigkeit der bei 1125 °C gesinterten Probe (S8) von Anfang an besser, als die durch thermische Nachbehandlung erreichbaren Werte der bei niedrigerer Temperatur gesinterten Probe S2. Aus einer detaillierten Betrachtung von Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit dieser beiden Proben nach den einzelnen thermischen Nachbehandlungsschritten kann man schlussfolgern, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger entscheidend vom Sinterschritt und nur moderat von der thermischen Nachbehandlung abhängt.

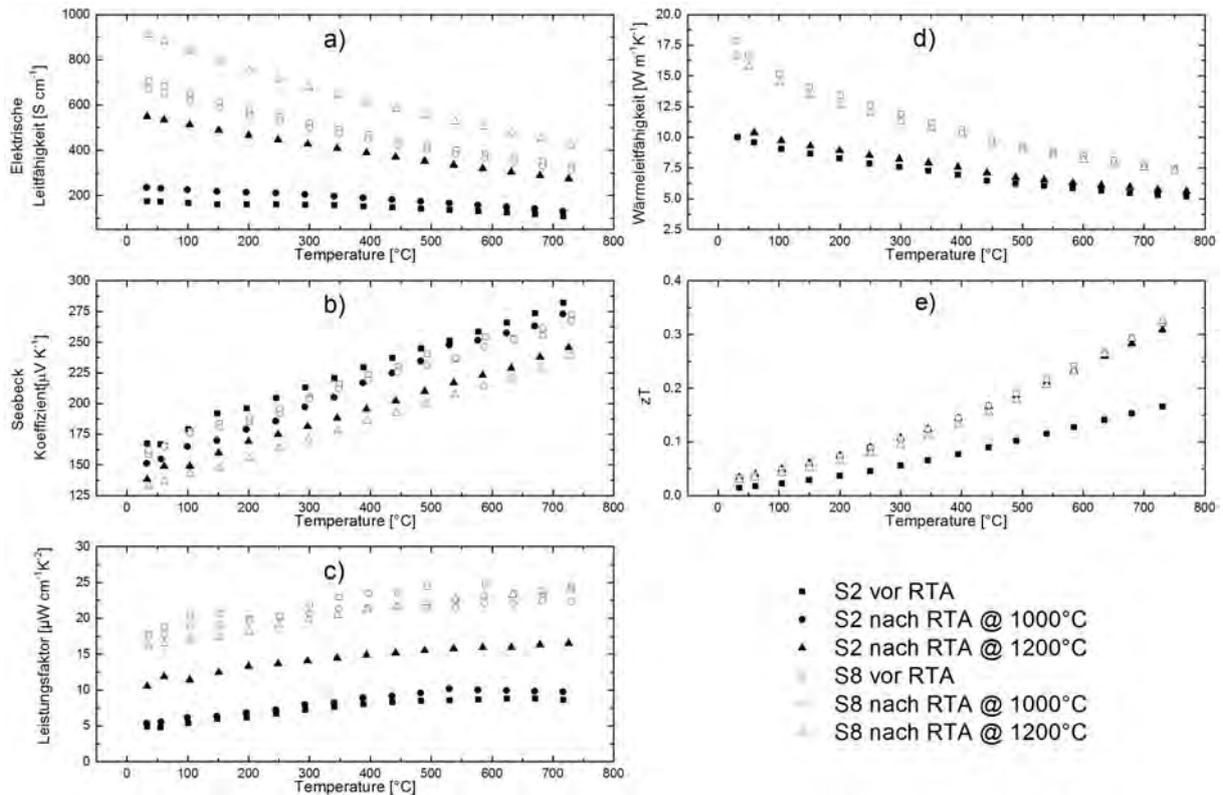


Abbildung B2 Thermoelektrische Eigenschaften der Proben S2 ($T_{\text{sinter}} = 975^\circ\text{C}$) und S8 ($T_{\text{sinter}} = 1125^\circ\text{C}$)

a) Elektrische Leitfähigkeit, b) Seebeck Koeffizient, c) Leistungsfaktor, d) Wärmeleitfähigkeit und e) zT jeweils als Funktion der Temperatur.

Die unterschiedlichen Kurven repräsentieren Messungen jeweils vor und nach den einzelnen Schritten der thermischen Nachbehandlung bei 1000 °C und 1200 °C.

B3.4. Zusammenfassung der Ergebnisse des Arbeitspakets

Es hat sich gezeigt, dass insbesondere der Agglomerationsgrad des Ausgangspulvers, durch den Druck im Reaktor einstellbar, entscheidend ist für die Qualität der erhaltenen Sinterlinge. Die optimierten nanokristallinen Silizium Thermoelektrika werden bei Temperaturen von idealerweise 1175 °C, 3 Minuten lang mit einer Heiz- und Kühlrampe von 100 K/min hergestellt. Hiermit lässt sich reproduzierbar eine thermoelektrische Güte von $zT > 0.3$ mit Material aus dem aufskalierten Reaktor herstellen. Strukturelle Untersuchungen (REM, TEM, XRD) belegen die Nanostruktur der Proben eindeutig. Die Proben erwiesen sich als mechanisch bearbeitbar, so daraus thermoelektrische Schenkel durch spanende Verfahren (Sägen, Schleifen) hergestellt werden konnten (Abbildung B3).

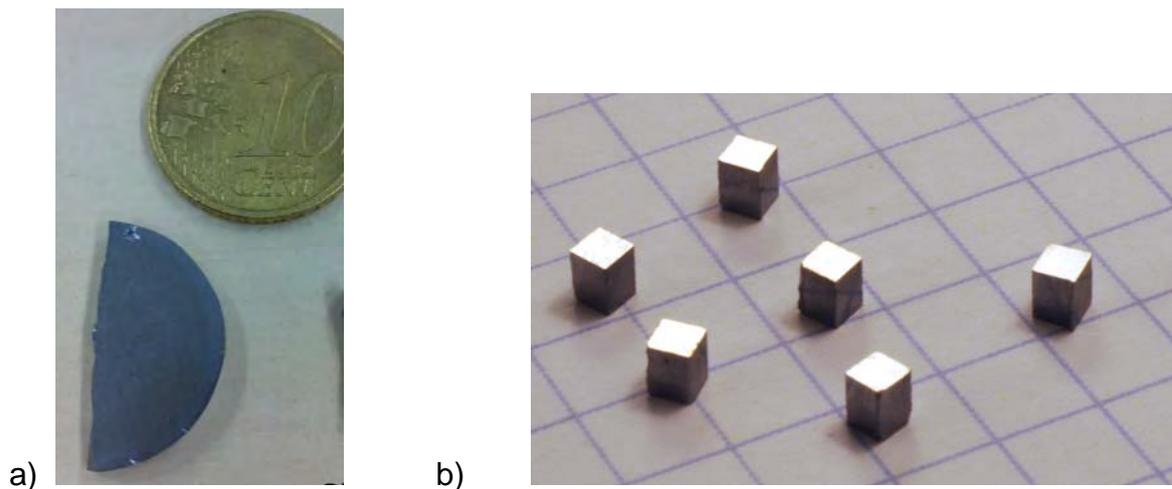


Abbildung B3 a) gesintertes Nanosilizium-Pellet (Bruchstück),
b) gesägte und geschliffene thermoelektrische Schenkel aus gesintertem Nanosilizium.

B4 Metallisierung und Kontaktcharakterisierung

B4.1. Beschreibung des Arbeitspakets

Die folgenden Verarbeitungsschritte beinhalten die Metallisierung der Sinterkörper sowie die Formgebung. Die Entwicklung der für die Metallisierung des Nanosiliziums benötigten Technologie stellt einen entscheidenden Schwerpunkt des Projekts dar sowie auch die Schnittstelle zu der Weiterverarbeitung durch die SLV.

Während die Modulmontage von der SLV entwickelt und geeignete Methoden für die Kontaktierung in Kombination mit der Montage identifiziert werden, muss die Kontaktchemie zwischen Halbleiter und Metallschicht entwickelt werden. Denn an dieser Schnittstelle benötigt die SLV materialseitigen Input. Dieser beinhaltet z. B. chemische Modifikationen der Silizium-Oberflächen, um das Benetzungsverhalten zu verbessern. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Kontakteigenschaften besteht darin, zunächst die gereinigten und polierten Siliziumoberflächen durch eine geeignete Methode zu metallisieren, um dann die eigentliche Modul-Montage an einem Metall-Metall Kontakt durch führen zu können. Hierfür sollen geeignete Materialzusammensetzungen der Silizium-Halbleitertechnologie entlehnt werden.

Die entwickelten Kontakte müssen anschließend elektrisch charakterisiert werden. Eine Charakterisierung ist durch geschickte Wahl der Kontaktabstände im Gleichstrombetrieb möglich (Transmission Line Methode).

B4.2. Auswahl eines geeigneten Metallisierungsverfahrens

Die thermoelektrischen Volumenproben müssen elektrisch verbunden werden. Die Metallisierung der halbleitender thermoelektrischen Materialien muss mehrere spezielle Anforderungen erfüllen:

- Die Metallisierung muss mechanisch stabil sein und gut auf dem Halbleiter haften.
- Die Metallisierung muss thermisch stabil sein, da hohe Heiseitentemperaturen realisiert werden sollen.
- Zur Realisierung eines ohmschen Kontakts sollte der elektrische Kontaktwiderstand so niedrig wie möglich sein.
- Die Proportionalität zwischen Strom und Spannung über dem Kontakt sollte linear sein.
- Soll der Halbleiter vor einer Kontamination durch Diffusion von Fremdatomen von außen geschtzt werden, so muss die Metallisierung auch als Diffusionsbarriere dienen.
- Zur weiteren peripheren Verbindung sollte die freie Oberfläche der Metallisierung ein gutes Fgeverhalten aufweisen.

Diese unterschiedlichen Anforderungen können meistens nur durch die schichtweise Kombination verschiedener Metalle realisiert werden. Das Aufbringen der Metalle kann dabei über unterschiedliche Technologien ermöglicht werden. Die für die Halbleiterbranche relevanten Depositionsverfahren lassen sich generell in chemische und physikalische Abscheidetechniken unterteilen. Die chemischen Abscheidetechniken werden CVD- („Chemical Vapor Deposition“) und die physikalischen PVD-Verfahren („Physical Vapor Deposition“) genannt. Darüber hinaus werden noch nasschemische und elektrochemische Verfahren, wie z.B. chemisch Nickel oder die galvanische Metallabscheidung, in der Halbleitertechnologie angewandt.

Während für einkristallines Silizium Metallisierungsverfahren zum Stand der Technik gehören, ist im Rahmen des Projekts die Metallisierung der nanokristallinen Volumenproben entwickelt worden. Besondere Schwierigkeiten sind hier einerseits die mechanischen Haftenigenschaften, da die Probe aufgrund des nanokristallinen Charakters eine nicht zu vermeidende Oberflächenrauigkeit aufweist. Andererseits erschweren die hohen angestrebten Einsatztemperaturen von mehreren Hundert °C die Auswahl eines geeigneten Metalls / Metallisierungsverfahrens.

Unterschiedliche Varianten sind zunächst erprobt und auf ihre Eignung hin überprüft worden:

- In situ Metallisierung beim SPS-Sintern mit Wolfram oder Nickel.
- Metallisierung mittels thermischer Verdampfung von Titan.
- Metallisierung mittels Sputtern von Titan.
- Galvanische und chemische Metallabscheidung von Silber und Nickel.

Die in situ Metallisierung beim SPS-Sintern der Silizium-Nanopartikel durch Hinzugabe von Wolfram- oder Nickelpartikel hat zu keinem positiven Ergebnis geführt. Die so gesinterten Proben sind immer in mehrere Teile zerbrochen. Vermutlich sind die thermomechanischen Belastungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium ($\alpha = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 300 K), Wolfram ($\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 300 K) und Nickel ($\alpha = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei

300 K) bei den hohen Temperaturen beim Sintern zu groß, so dass die Proben zerbersten. Darüber hinaus könnte der Peltier-Effekt beim Stromfluss durch die Grenze Silizium/ Metall beim SPS-Sintern zusätzlich ungünstige Auswirkungen auf die Stabilität der Sinterlinge haben.

Beim thermischen Verdampfen ist versucht worden, das Metall Titan auf Silizium aufzubringen. Dazu ist die Aufdampfanlagen EVAP von MBraun und Auto 306 Turbo von Edwards verwendet worden. Zum Verdampfen ist das Titan in ein Wolfram-Schiffchen gegeben worden, welches über einen hohen elektrischen Strom geheizt wird. Es bleibt zu vermerken, dass das Abscheiden von Titan auf diese Weise nur sehr schlecht funktioniert hat. Da mittels Verdampfung außerdem üblicherweise nur sehr dünne Schichten ($<1 \mu\text{m}$) abgeschieden werden und für den Bau des TEG Metallisierungen im Mikrometerbereich von Vorteil sind, ist die Metallabscheidung mittels Verdampfung nicht weiter untersucht worden.

Das Sputtern von Titan ist mit einer individuellen Sputter-Cluster-Anlage der Firma Aurion Anlagentechnik GmbH durchgeführt. Ein großer Vorteil beim Sputtern besteht in der Möglichkeit die Oberfläche der Probe vor der Metallisierung mittels Sputter-Ätzen von der nativen Oxidschicht zu befreien. Die Versuche zur Metallisierung mit Titan mittels Sputtern sind positiv verlaufen. Da das Sputtern jedoch ein unökonomischer und zeitaufwendiger Prozess ist, ist dieses Verfahren zugunsten der erfolgreichen Entwicklung der Metallisierung mittels elektrochemischer Methoden nicht mehr weitergeführt worden.

Zur Metallisierung des nanokristallinen Siliziums haben sich nach den oben genannten Versuchen die chemische und galvanische Metallabscheidung als am bestgeeignetsten herausgestellt. Mittels dieser Technologien ist es möglich, reproduzierbar TEGs herzustellen und den spezifischen Kontaktwiderstand der Metallisierung zu ermitteln. Daher werden die entwickelten Verfahren im folgenden Kapitel detailliert beschrieben.

B4.3. Metallisierung mittels chemischer und galvanischer Metallabscheidung

Um die vielfältigen Anforderungen der Metallisierung wie Hafteigenschaften, Kontaktwiderstand und Diffusionsbarriere zu erfüllen, müssen mehrere Metallschichten kombiniert werden.

Eine stromlose Abscheidetechnik kommt für die direkte Kontaktschicht von Metall und Siliziumoberfläche zum Einsatz. Diese ist erstmalig von Sullivan vorgeschlagen worden [5]. Nickel erfüllt hierbei sowohl die Eigenschaft eines Haftvermittlers als auch die der Diffusionsbarriere. Durch eine thermische Nachbehandlung mittels des Infrarot Lampenofens kann an der Grenzfläche ein Nickelsilizid gebildet werden, welches besonders gute elektrische Kontakteigenschaften mit dem Silizium aufweist [6]. Diese Nickelsilizidschicht muss anschließend wieder mit Nickel bedeckt werden, um die Hafteigenschaften auf die folgenden Metallisierungsschichten zu verbessern. Hierfür wird wiederum eine stromlose Abscheidetechnik verwendet. Eine galvanische Silberschicht folgt auf diese stromlose Nickelschicht. Diese wird benötigt, da Nickel zwar einen guten Kontakt zu Silizium bildet, aber keine geeignete Oberfläche für die weiteren Prozessschritte der sich anschließenden Fügetechnik. Die sich anschließende Fügetechnik des thermoelektrischen Generators ist von der SLV entwickelt worden.

Detaillierter Überblick über die Prozessschritte:

Vorbehandlung:

Die Proben sind zunächst durch eine Behandlung in 10 % KOH und anschließend in 31 % heißer Hexafluorkieselsäure chemisch vorbereitet worden. Diese Vorbehandlung hat einerseits den Zweck, natives Siliziumoxid von der Probenoberfläche zu entfernen, andererseits werden die Hafteigenschaften der Proben besser, indem die chemische Behandlung die Oberflächen etwas anraut.

Stromlose Nickelabscheidung und Silizidierung:

Um Nickel stromlos auf Silizium abzuscheiden, wird auf eine von Feldstein entwickelte Technik zurück gegriffen [15]. Diese ermöglicht es, entweder eine Borhaltige oder eine Phosphorhaltige reduzierende Lösung zu verwenden, um sowohl n-Typ als auch p-Typ Silizium kontaktieren zu können. Hierdurch kann ein Schottky-Verhalten des Kontakts vermieden werden.

Nach der Vorbehandlung werden die Proben für 30 Minuten bei 25 °C in dem entsprechenden Nickelbad behandelt (Abbildung B4). Ein nachfolgender Temperaturschritt bei 600 °C in Stickstoffatmosphäre führt zu der Bildung von Nickelsilizid (NiSi), welches sowohl die Haft- als auch die elektrischen Kontakteigenschaften entscheidend verbessert. Nach der Silizidierung folgt erneut eine stromlose Nickelabscheidung (30 Minuten bei 25 °C).



Abbildung B4 Stromlose Nickelabscheidung auf versintertem Nanosilizium (hier Testphase an einem Bruchstück)

Galvanische Silberabscheidung

Um eine für die Fügetechnik geeignete Oberfläche zu erhalten, muss anschließend eine Silberschicht aufgebracht werden. Dies geschieht durch galvanische Abscheidung. Hierfür werden cyanidhaltige Elektrolyte verwendet, in denen das Silber über ein Silbersalz (Kaliumdicyanoargentat) zur Verfügung gestellt wird. Innerhalb von 10 Minuten werden etwa 3-6 Mikrometer Silber abgeschieden (Abbildung B5).

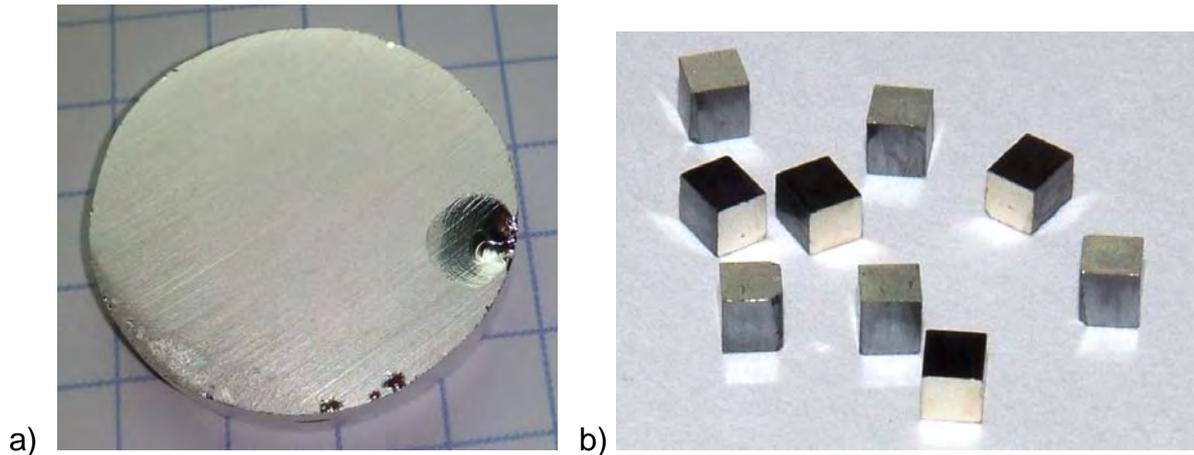


Abbildung B5 a) Komplett metallisiertes Nanosilizium-Pellet
b) zugeschnittene thermoelektrische Schenkel mit Kontaktmetallisierung.

B4.4. Kontaktcharakterisierung

Methode:

Der spezifische elektrische Kontaktwiderstand zwischen Nickel und Silizium wird mit Hilfe einer konventionellen Transferlängen-Methode (TLM) bestimmt [11]. Hierzu wird ein Halbleiterparameter-Analysator A SCS-4200 der Marke Keithley in Kombination mit einem 4-Spitzenmessplatz verwendet. Es kommen zwei unterschiedliche TLM Strukturen zum Einsatz (Abbildung B6).

Die erste Struktur weist äquidistante Kontaktflächen auf im Abstand von 1,5 mm auf (Abbildung B6a). Diese bezeichnet man gemeinhin als Leiterstruktur. Bei dieser Struktur wird der Strom zwischen den beiden äußersten Kontaktflächen aufgeprägt. Die Spannung wird jeweils zwischen der ersten Kontaktflächen und den dann folgenden gemessen.

Die zweite Kontaktstruktur ist in Abbildung B6b gezeigt. In diesem Fall variiert der Abstand der Kontakte. Der Widerstand wird jeweils zwischen zwei benachbarten Kontaktflächen bestimmt, ebenfalls mit der 4-Spitzen-Methoden.

Die Länge der Kontakte auf beiden Strukturen beträgt $L=150\ \mu\text{m}$. Zur Reduzierung der Komplexität ist für die Kontaktmessungen nur die erste Nickelschicht auf das Silizium abgeschieden worden. Es wird davon ausgegangen, dass der Kontaktwiderstand zwischen den aufeinanderfolgenden Metallschichten vernachlässigt werden kann.

Eine komplett prozessierte TLM Probe mit dem jeweiligen Kontaktdesign ist in Abbildung B6b und B6d gezeigt.

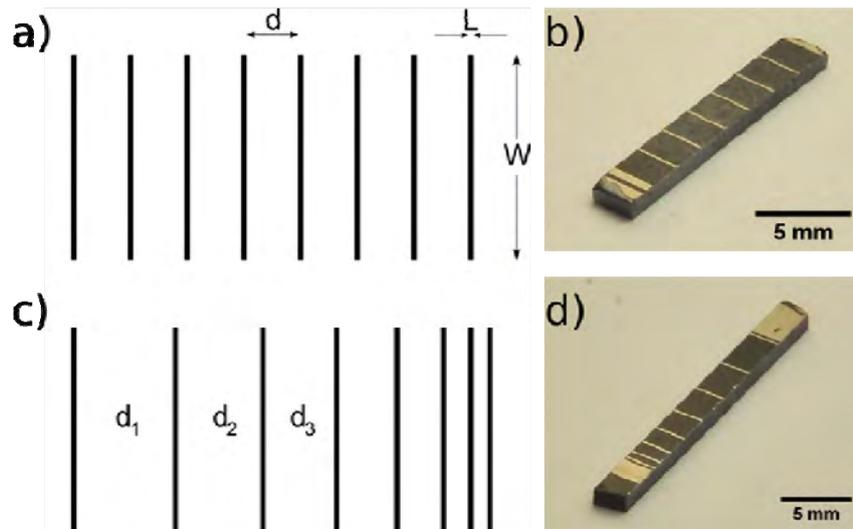


Abbildung B6 (a) Layout der TLM Struktur mit äquidistanten Kontaktflächen.
 (b) Probe mit entsprechendem Kontakt-Layout.
 (c) Layout der TLM Struktur mit nicht-äquidistanten Kontaktflächen.
 (d) Probe mit entsprechendem Kontaktlayout.

Ergebnisse:

Abbildung B7 zeigt die TLM Messungen von 4 unterschiedlichen Proben. Die mit Hilfe der Leiterstruktur gemessenen Widerstände in Abhängigkeit des Abstands sind dabei in Abbildung B7a gezeigt, die Messung entsprechend der nicht-äquidistanten Abstände der Kontaktflächen in Abbildung B7b.

Mit Hilfe einer linearen Anpassung der Datenpunkte kann der Probenwiderstand berechnet werden:

$$R_{SH} = slope \cdot W$$

Der Kontaktwiderstand ergibt sich zu:

$$R_C = \frac{y - intercept}{2}$$

Die Transferlänge berechnet sich aus:

$$L_T = \frac{x - intercept}{2}$$

Es folgt für den spezifischen Kontaktwiderstand:

$$\rho_C = R_{SH} \cdot L_T^2 \quad \text{Gleichung (2)}$$

Tabelle B2 fasst die Messergebnisse dieser beiden Proben zusammen. Hierbei unterscheiden sich die Proben S1 und S3 sowie S2 und S4 durch die Verwendung unterschiedlicher Chargen des Ausgangsmaterials.

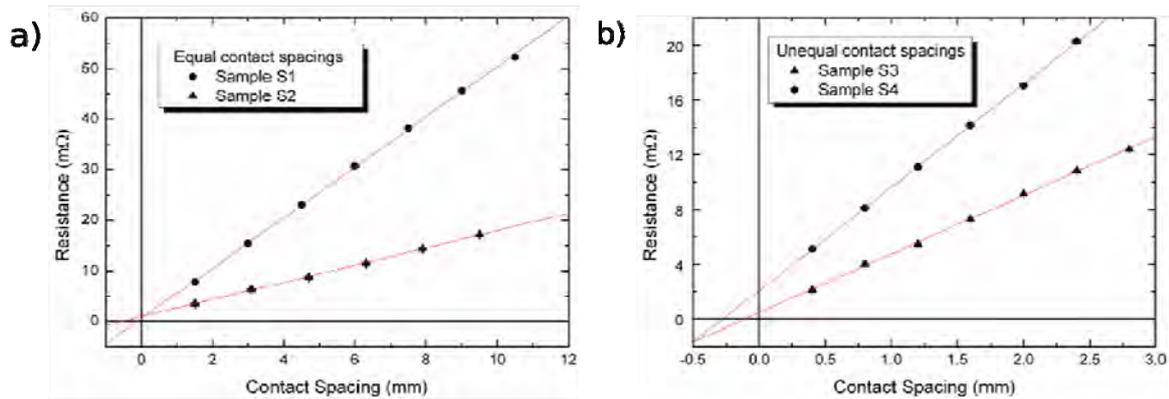


Abbildung B7 TLM Messungen für Proben mit äquidistantem Abstand der Kontaktflächen (a) und nicht-äquidistantem Abstand der Kontaktflächen (b). Zusätzlich gezeigt ist eine lineare Anpassung der Datenpunkte. Ergebnisse der Datenauswertung siehe Tabelle B2.

Die erhaltenen Werte für den spezifischen Kontaktwiderstand liegen zwischen $\rho_c = 2 \cdot 10^{-7}$ und $\rho_c = 3 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$. Generell wird ein Halbleiter-Metall Kontaktwiderstand als qualitativ sehr gut betrachtet, wenn dessen spezifischer Kontaktwiderstand kleiner als $1 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ [5] liegt. Daher erweist sich die stromlos abgeschiedene Nickelschicht als ein sehr guter elektrischer Kontakt zu dem nanokristallinen Silizium. Dass zwischen den einzelnen gemessenen Werten für den Kontaktwiderstand fast eine Größenordnung Unterschied besteht, liegt vermutlich daran, dass die zu Grunde liegenden Sinterlinge aus unterschiedlichen Chargen des Ausgangsmaterials hergestellt worden sind. Dies belegt wiederum, dass ein hinsichtlich der thermoelektrischen Eigenschaften optimiertes Ausgangspulver unverzichtbar ist. Tabelle B2 enthält neben den Werten für Schichtwiderstand, spezifischen Kontaktwiderstand und charakteristischen Größen der TLM Methode auch den R^2 Wert der linearen Datenanpassung. Dieser liegt für alle Messungen nahe 1 und belegt die hohe Qualität der Messung.

Tabelle B2 Berechnete elektrische Kontaktparameter von 4 Proben mit Hilfe der TLM Messung.

Probe	Kontakt-abstand	W [mm]	R_{SH} [mΩ/□]	R_C [mΩ]	L_T [μm]	ρ_c [Ωcm ²]	R^2
S1	equal	2,11	10,53	0,26	52	$2,85 \cdot 10^{-7}$	0.99962
S2	equal	2,13	3,60	0,44	255	$2,30 \cdot 10^{-6}$	0.99958
S3	unequal	2,09	8,97	0,23	55	$2,66 \cdot 10^{-7}$	0.99916
S4	unequal	1,03	7,77	1,04	138	$1,47 \cdot 10^{-6}$	0.99977

B5 Thermoelektrische Charakterisierung der Testdemonstratoren

B5.1. Beschreibung des Arbeitspakets

Um aus den nanokristallinen Volumenproben die für Testdemonstratoren benötigten thermoelektrischen Schenkel herzustellen, werden die Proben mit Hilfe einer Feinsäge, sowie mechanischen Schleif- und Polierschritten auf die für den Generatorbau benötigte „Klötzchenform“ gebracht. Nach der Metallisierung (siehe B4) erfolgt die Assemblierung der Testdemonstratoren an der SLV. Die fertigen Demonstratoren werden dann hinsichtlich ihrer Moduleigenschaften weiter charakterisiert.

Die wichtigste Größe zur Effizienzbestimmung der thermoelektrischen Probenkörper ist die Gütezahl ZT . Diese kann an den Testdemonstratoren direkt durch eine Harman Messung bestimmt werden. Hierbei wird durch zwei metallische Kontakte ein Strompuls aufgeprägt. Dieser erzeugt neben dem ohmschen Transport durch die Probe auch einen Wärmetransport, durch den sich wiederum eine Peltierspannung einstellt. Durch zeitaufgelöste Spannungsmessung und Auswertung der Pulsflanken lässt sich mit einer einzigen Messung direkt ZT bestimmen. Der Vorzug der Harman Messmethode für das Projekt ist, dass nur eine einzige Messung für einen aussagekräftigen Materialparameter zur Effizienzberechnung notwendig ist. Es wird deshalb im Rahmen dieses Arbeitspakets ein Harman-Messplatz aufgebaut, und die Harman-Messung als Charakterisierungsmethode etabliert. Ergänzend sind die Module am Deutschen Luft-Raumfahrtzentrum (DLR) in Köln mit einem Modultester charakterisiert worden.

B5.2. Harman-Messmethode im Detail

Ein Harman-Messplatz zur Bestimmung der thermoelektrischen Effizienz ZT ist aufgebaut worden. Die größte Schwierigkeit bei der Implementierung der Messmethode besteht darin, dass mit hoher Präzision der - sehr niedrige - ohmsche Anteil des Widerstands der Probe vermessen werden muss. Bei einer Standard-Gleichstrommessung wird der ohmsche Anteil von einem durch thermoelektrische Effekte verursachten Anteil überlagert. Daher ist eine kombinierte Gleichstrom-Wechselstrom Messtechnik entwickelt worden. Um den Widerstand ($m\Omega$) mit geringem systematischen Fehler messen zu können, wird eine unbalancierte Brückenschaltung verwendet. Im Detail ergibt sich die thermoelektrische Gütezahl eines kompletten Moduls, ZT , mit Hilfe der Harman-Methode wie folgt: Nimmt man adiabatische Bedingungen an, gilt für ZT ,

$$ZT = \frac{\alpha \Delta T}{R_{TEG} I_{DC}} \quad \text{Gleichung (3)}$$

Hierbei ist ΔT die Temperaturdifferenz, die sich aufgrund des Peltier-Effekts einstellt, sobald ein Strompuls an die Probe angelegt wird. R_{TEG} ist der Innenwiderstand des Generators und I_{DC} der angelegte Strom (Gleichstrom). R_{TEG} wird in einer separaten Messung bei Wechselstromanregung mit einer Frequenz von 10 kHz bestimmt. Dies vermeidet die Überlagerung von Seebeck-Spannung und Ohmschen Spannungsanteil.

Der im Rahmen des Projekts aufgebaute Harman-Messplatz hat eine Auflösung im Bereich von milli-ZT. Er ist implementiert in einen Infrarot-Lampenofen, bei dem die Temperatur mit einer Präzision von $\pm 0.05^\circ\text{C}$ kontrolliert werden kann. Die Probe befindet sich hierbei in einer Vakuumkammer bei einem Druck von 10^{-6} mbar, um die Messung verfälschende Konvektion zu vermeiden.

B5.3 Ergebnisse der Harman-Messung

Abbildung B8 zeigt die temperaturabhängige ZT-Messung eines TEGs, der aus Nano-Silizium aufgebaut worden ist und aus je 32 n-Typ und je 32 p-Typ thermoelektrischen Schenkeln besteht. Ein Foto des entsprechenden TEGs ist ebenfalls in Abbildung 8 gezeigt.

Das maximale ZT des Moduls war 0,13, gemessen bei 600°C . Der Innenwiderstand dieses Moduls betrug weniger als $1\ \Omega$ im gesamten Temperaturbereich.

Diese Daten sind ein großer Erfolg des Projekts. Die thermoelektrische Güte des Moduls liegt für reines Silizium (also nicht legiert mit Germanium) im Bereich des Erwartungswerts, ist allerdings noch nie an einem Demonstrator nachgewiesen worden. Darüber hinaus ist die herausragende Temperaturstabilität des Testdemonstrator bemerkenswert. Während im Rahmen der Projektziele eine Temperaturstabilität von 300°C angestrebt war, zeigt die entwickelte Technologie sich robust auch bei Einsatztemperaturen von 600°C . Da für einen derartigen Temperaturbereich derzeit keine kommerzielle Lösungen vorhanden sind, besteht hier in der Tat die Möglichkeit, mit der entwickelten Metallisierung und Assemblierung eine Lücke zu schließen. Der sehr geringe Innenwiderstand des Moduls konkurriert problemlos mit kommerziellen TEGs, die in der Regel einen Innenwiderstand $> 1\ \Omega$ aufweisen (vergleiche Charakterisierung kommerzieller TEGs am IUTA).

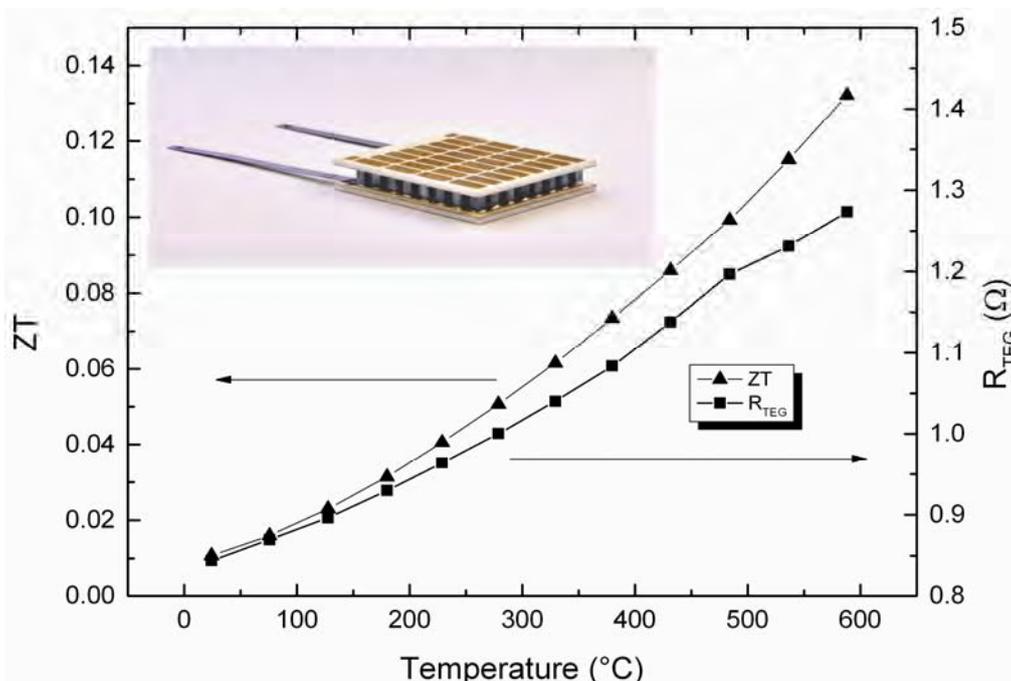


Abbildung B8 Modul-Gütezah ZT, ermittelt durch Harman-Messung. Der untersuchte Generator ist als Foto gezeigt und besteht aus 32 p-Typ und 32 n-Typ Nanosilizium Schenkeln.

B5.4. Charakterisierung der Module am DLR mit Hilfe eines Modultestgeräts

Mit Hilfe einer Modultesters sind am DLR unterschiedliche Kenngrößen des Generators ermittelt worden. Hierzu gehören entnommene elektrische Leistung, Wirkungsgrad, Ausgangsspannung und -Strom, Innenwiderstand und Wärmeleitwert des TEGs. Hierbei ist die Messumgebung nah an eine Anwendungssituation angepasst. Der Modultester entspricht weitestgehend dem, der am IUTA verwendet worden ist. Allerdings erlaubt er höhere Heiseiten-Temperaturen. Nach der erfolgreichen Harman-Charakterisierung des TEGs bei 600 °C, ist daher eine derartige Charakterisierung im Rahmen der Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses angeregt und der Kontakt zum DLR hergestellt worden.

Mit Hilfe des Modul-Testgeräts ist ein Testdemonstrator mit 100 thermoelektrischen Schenkeln vermessen worden, wobei der elektrische Stromfluss durch den Generator wie auch die mechanische Last, mit welcher der Generator eingespannt worden ist (0,5, 1,0 und 1,5 MPa), variiert worden sind. Hierbei ist die Heiseitentemperatur auf 600 °C, die Kaltseitentemperatur auf 300 °C eingestellt worden. Bei dem gegebenen Temperaturgradienten und bei allen drei mechanischen Lastvarianten beträgt der Innenwiderstand des TEGs 3,2 Ω . Die Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Last belegt wiederum die sehr guten elektrischen Kontakte. Die offene Klemmspannung liegt bei etwa 3,5 V und nimmt leicht zu, wenn die mechanische Last erhöht wird. Dies hat seine Ursache in abnehmenden thermischen Kontaktwiderständen zwischen dem TEG und den metallischen Referenzblöcken.

Die gemessene Moduleffizienz und die elektrische Ausgangsleistung in Abhängigkeit des elektrischen Stroms bei einer mechanischen Last von 1,5 MPa sind in Abbildung 9 gezeigt. Ein maximaler Wirkungsgrad von $\eta_{\max} = 0,25 \%$ und eine maximale elektrische Ausgangsleistung von $P_{\text{el,max}} = 1 \text{ W}$ ergeben sich bei einem Strom von 0,56 A.

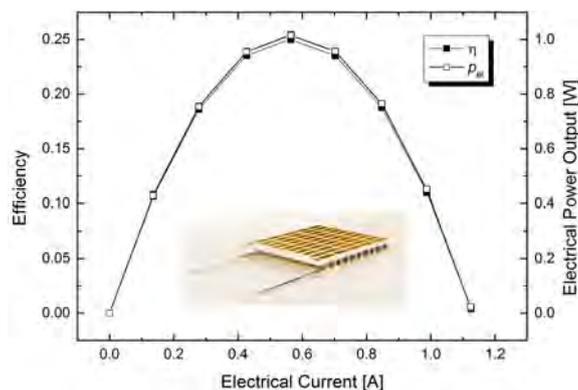


Abbildung B9 Ergebnisse der TEG Charakterisierung mittels des Hochtemperatur-Modultesters (DLR): Für einen TEG mit 100 Schenkeln ist der Wirkungsgrad sowie die elektrische Ausgangsleistung in Abhängigkeit des elektrischen Stroms dargestellt. Die Messung ist bei einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 600 \text{ }^\circ\text{C} - 300 \text{ }^\circ\text{C} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie einer mechanischen Last von 1,5 MPa durchgeführt worden.

B6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Folgenden werden die Arbeitspakete, welche an der Forschungsstelle NST durchgeführt worden sind, sowie die erzielten Ergebnisse des AiF Projekts dargestellt und der weitere Entwicklungsbedarf abgeleitet.

B.6.1 Arbeitspakete in Kurzdarstellung

AP 7: Versinterung / Strukturcharakterisierung / Formgebung:

Dieses AP umfasst die Versinterung von Silizium Nanopartikeln zu kompakten Probenkörpern mittels Spark-Plasma Sintern sowie die anschließende Charakterisierung der entstandenen Pellets mit Methoden der Strukturcharakterisierung sowie der anschließenden Formgebung mit Schleif und Sägeprozessen.

AP 8: Transportcharakterisierung

Dieses AP umfasst die thermoelektrische Charakterisierung der Gütezahl zT mit Hilfe der Harman-Methode sowie die temperaturabhängige Charakterisierung der einzelnen Transportkoeffizienten α , σ , und κ . Das AP enthält den Aufbau einer geeigneten Harman-Methode.

AP 9: Kontaktcharakterisierung

Im Rahmen dieses AP sollen geeignete Methoden identifiziert werden, um das nanokristalline Silizium so zu metallisieren, dass es anschließend durch Lötprozesse zu Demonstratoren gefügt werden kann. Dies beinhaltet Schritte zur chemischen Modifikation der Oberflächen, sowie Nachbearbeitungsschritte der Metallschicht, um möglichst ideale Haftbedingungen zu erzielen und die benötigte Temperaturstabilität zu gewährleisten. Die elektrische Charakterisierung der Metallkontakte soll mit Hilfe der Transmission Line Methode durchgeführt werden.

B6.2 Erzielte Ergebnisse und Ausblick

AP 7: Versinterung / Strukturcharakterisierung / Formgebung:

Durch systematische Variation der Sinterparameter ist die thermoelektrische Güte des nanokristallinen Siliziums optimiert worden, und zwar erstmalig unter Verwendung von Material aus dem aufskalierten Technikumsreaktor. Beste Gütewerte von $zT = 0,3$ bei etwa 1000 K sind zusammen mit den Kooperationspartner in der Zeitschrift "Advanced Engineering Materials" veröffentlicht worden [E1].

Allerdings hat sich im Rahmen dieser Untersuchungen auch gezeigt, dass die Proben in der Regel erhebliche Inhomogenitäten enthalten und die Probe-zu-Probe Reproduzierbarkeit noch zu wünschen übrig lässt. Beispiele für Inhomogenitäten, die durch das Strom-assistierte Sintern von Nanopartikeln entstehen, sind in Abbildung B10 gezeigt.

Die gefundenen Inhomogenitäten beinhalten radiale und vertikale Inhomogenitäten des gesamten Sinterpellets, korrelierte und zu makroskopischen Bereichen agglomerierte Porenstrukturen und Oxidausscheidungen. Während die regelmäßig angeordneten Oxidausscheidungen die thermoelektrischen Eigenschaften nicht

weiter negativ beeinflussen [7], sind aus Sicht einer Fertigung für Prototypen die radialen und vertikalen Inhomogenitäten nicht tolerierbar, da sie einen erheblichen Ausschuss zur Folge haben. Hier besteht weiterer Entwicklungsbedarf.

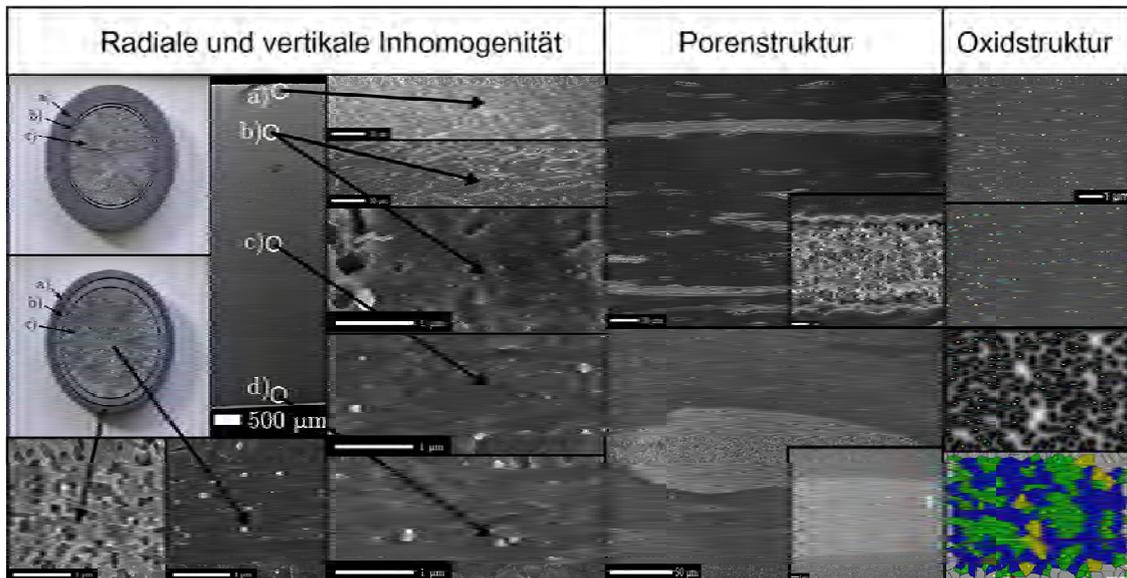


Abbildung B10 Überblick über verschiedene typischerweise auftretende Inhomogenitäten, die beim Strom-assistiertem Versintern von Si Nanopartikeln entstehen. Links: Nach einer geeigneten Ätzprozedur mit Hexafluorokieselsäure werden radiale und vertikale Inhomogenitäten in der gesinterten Tablette sichtbar. Während radiale Inhomogenitäten ein Zeichen von nicht-optimaler Tiegelisolation sind, resultieren die vertikalen Inhomogenitäten aus dem Peltier-Effekt zwischen Elektrode und Nanopulver. Mitte: Porenstrukturen ordnen sich stets vertikal zur Stromrichtung an und bilden relativ große korrelierte Bereiche. Rechts: Oxidpräzipitate sind sehr regelmäßig verteilt, Größe und mittlerer Abstand der Oxidpräzipitate lassen sich mit automatisierter stereologischer Analyse quantifizieren.

AP 8: Transportcharakterisierung

Die Harman-Methode ist erfolgreich aufgebaut, alle anderen Messplätze ebenfalls vollumfänglich einsetzbar. Auf die Messtechnik kann für nachfolgende Projekte zurück gegriffen werden.

AP 9: Kontaktcharakterisierung

Die Entwicklung der Metallisierung hat sich als extrem anspruchsvoll erwiesen. Die Metallisierung muss beste Hafteigenschaften auf der sehr rauen und nanoporösen Oberfläche aufweisen. Der elektrische Kontaktwiderstand muss so gering wie möglich ausfallen, da die Leistung der Spannungsquelle sich durch jeglichen Kontaktwiderstand reduziert. Außerdem muss die Metallisierung hohe Temperaturen, thermische Zyklierung und thermomechanische Verspannung aushalten, da an der Heißeite des Generators mehrere hundert Grad Celsius anliegen. In der Halbleitertechnik häufig verwendete thermische Bedampfungs- oder Sputterbeschichtungen haben sich als ungeeignet erwiesen, da deren

Haftigenschaften bei weitem den Anforderungen nicht entsprechen. Die von uns entwickelte Lösung besteht aus einer chemischen Beschichtung, die aus mehreren Komponenten aufgebaut ist: Zunächst wird die Oberfläche gereinigt und von Oxidresten befreit. Anschließend wird eine Nickelschicht als Haftvermittler und Antidiffusionsbarriereschicht abgeschieden. Diese ist insbesondere in der Lage die sehr rauen und porösen Oberflächen komplett zu bedecken. Durch eine thermische Behandlung wird an der Nickel-Silizium Grenzfläche anschließend ein Nickelsilizid gebildet. Dieses verbessert wiederum weiter die Haftigenschaften. Da Nickel keine geeignete Lötfläche darstellt, muss im weiteren auf das Nickel eine Silberschicht abgeschieden werden, was wiederum entweder chemisch oder galvanisch geschieht. Mit derart prozessierten Metallschichten ist der in Abbildung B8 gezeigte und prämierte Demonstrator hergestellt worden. Die elektrischen Kontakteigenschaften dieser Metallisierung sind außerordentlich gut.

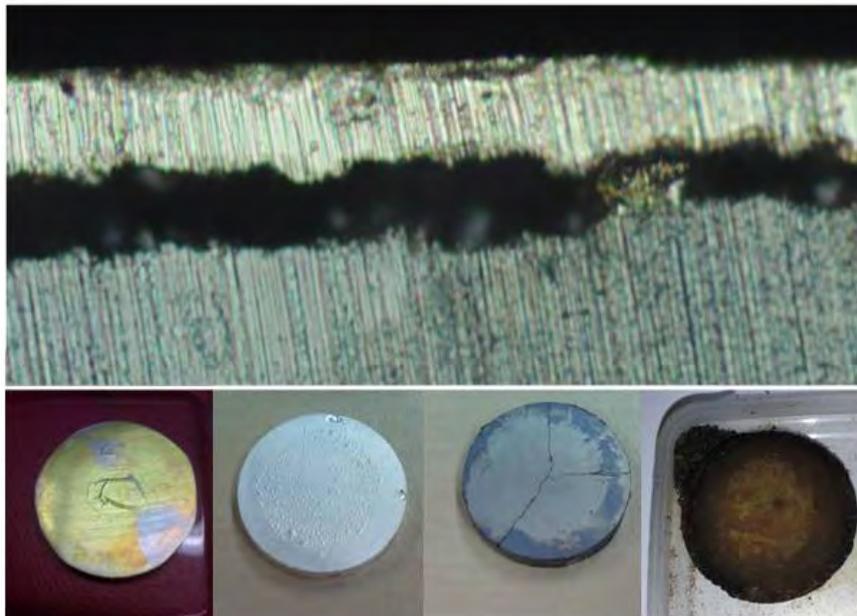


Abbildung B11 *Oben:* Abgeplatzte Metallschicht im Rasterelektronenmikroskop. *Unten:* Silizium-Pellets mit nicht geglückter Metallisierung: Unvollständige Metallisierung, die Risse oder Blasen aufweist. Inhomogen abgeschiedenes Metall aufgrund von Inhomogenität der darunter liegenden Siliziumschicht. Komplett mißlungene Abscheidung.

Trotz dieser sehr vorzeigbaren Erfolge besteht im Bereich der Metallisierung weiterhin erheblicher Entwicklungsbedarf. Während inzwischen die chemische Reinigung der Siliziumoberflächen sowie die anschließende Vernickelung und die Silizidierung mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt wird, bereitet die - auf den ersten Blick eigentlich unkritischere - Versilberung im Anschluss daran erhebliche Probleme. Die Haftfestigkeit der Silberschicht auf der Nickelgrundlage ist extrem mangelhaft und unterliegt großer Schwankung hinsichtlich der gewählten Parameter der Prozessführung. Abb. 11 zeigt Beispiele misslungener Versilberung, bei denen die Silberschicht im Laufe der weiteren Prozessierens der Pellets wieder abgeplatzt ist.

B6.3 Weiterer Entwicklungsbedarf

Formgebung

Deutlich zu wenig Augenmerk ist in dem laufenden Projekt auf die Frage nach der Formgebung der metallisierten Siliziumpellets gegeben worden. Für die hergestellten Testdemonstratoren sind sämtliche thermoelektrische Schenkel von Hand auf die benötigte Höhe geschliffen, anschließend poliert und mit einer halbautomatischen Säge in Form gebracht worden - eine Arbeit von mehreren Tagen bis Wochen pro Generator. Dies ist zwar ein guter Ansatz für die Fertigung des ersten Demonstrators im universitären Umfeld, aber sicherlich keine Variante, um Prototypen gemeinsam mit der Industrie zu fertigen, anhand derer erst umfangreiche Eignungstests möglich werden. Industriell werden in der Regel automatisierte Formgebungsverfahren verwendet. Die Bestückung des Generators erfolgt mit Pick-and-Place Technologie. Für eine weitere Entwicklung hin zu Prototypen besteht daher die zwingende Notwendigkeit, eine automatisierte Formgebung für unsere Proben zu entwickeln.

Generatordesign

Im vorliegenden Projekt ist darüber hinaus nicht am Generatordesign gearbeitet worden. Aus pragmatischen Gründen hat sich dieses Projekt auf das konventionelle Generatordesign beschränkt: Dies ist wohlbekannt, und somit für potentielle Industriepartner schnell überzeugend. Somit ist es möglich gewesen, schon mit dem ersten Testdemonstrator auf die Entwicklung aufmerksam zu machen (Innomateria Award 2012). Allerdings gibt es derzeit viele Gründe, die dafür sprechen, dass das konventionelle Generatordesign für die meisten Anwendungen nicht geeignet ist. Hier soll nur ein Aspekt diskutiert werden:

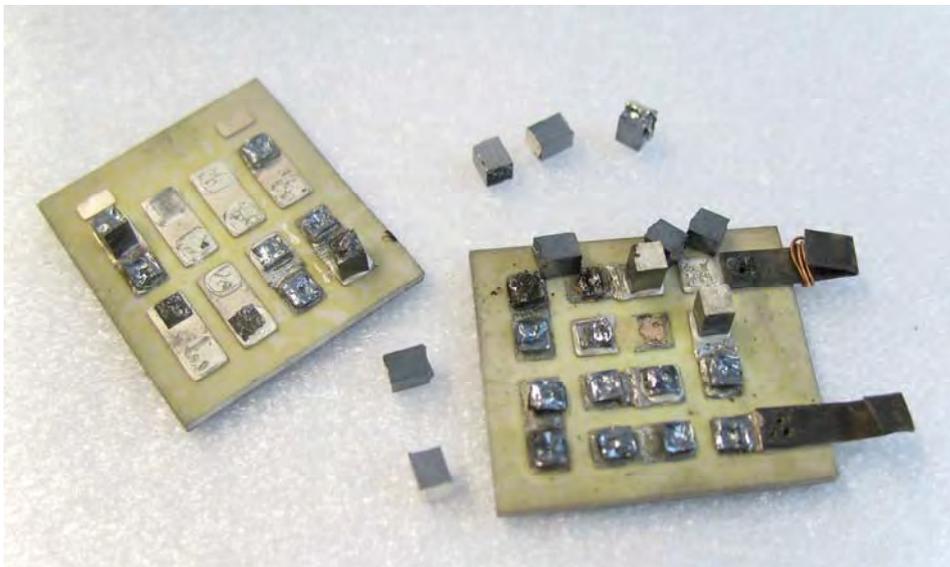


Abbildung B12 Total-Versagen eines aus 16-Schenkeln bestehenden thermoelektrischen Generators eigener Herstellung durch Druckbelastung beim Einspannen zwischen Wärmequelle und Wärmesenke. Ein derartiger Totalausfall eines Generators lässt sich am besten vermeiden, indem man auf die Druckeinspannung des Generators vollkommen verzichtet.

Um einen Generator im konventionellen Design an eine Heiß- und eine Kaltseite anzubinden, muss in der Regel erheblicher mechanischer Druck aufgebracht werden, um eine akzeptable Wärmeanbindung sicherzustellen. Dieser Druck ist eine potentielle Versagensquelle, wie am Beispiel des in Abbildung 12 gezeigten Generators zu sehen ist. Das Totalversagen dieses Generators ist eine direkte Folge der mechanischen Einspannung. Dies ist kein Problem, dass sich speziell aus der Verwendung des nanokristallinen Siliziums ergibt, sondern vielmehr aus der Art und Weise der mechanischen Einspannung als solche. Daher sucht man idealerweise nach Generatorkonzepten, die auf diese Art der mechanischen Belastung verzichten.

B7 Literaturangaben

- [1] Snyder, G.J. and E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nature Materials, 2008. 7(2): p. 105-114.
- [2] Green, M.A., *Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon*. Journal of Applied Physics, 1990. 67(6): p. 2944-2954.
- [3] Bux, S.K., et al., *Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material*. Advanced Materials, 2009. 19(15): p. 2445-2452.
- [4] Minnich, A.J., et al., *Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects*. Energy & Environmental Science, 2009. 2(5): p. 466-479.
- [5] Sullivan, M.V. and J.H. Eigler, *Electroless Nickel Plating for Making Ohmic Contacts to Silicon*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. 104(4): p. 226-230.
- [6] Sze, S.M., *Semiconductor Devices. Physics and Technology*. New York: Wiley.
- [7] Schierning, G., et al., *Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites*. Journal of Applied Physics, 2011. 110(11): p. 113515-9.

Eigene projektspezifische Publikationen in wissenschaftlichen Journalen (peer-reviewed):

- [E1] V. Kessler, D. Gautam, T. Huelser, M. Spree, R. Theissmann, M. Winterer, H. Wiggers, G. Schierning, R. Schmechel, *Thermoelectric properties of nanocrystalline silicon from a scaled-up synthesis plant*, Adv. Eng. Mater. **15 (5)**, 379-385 (2013).
- [E2] V. Kessler, M. Dehnen, R. Chavez, M. Engenhorst, J. Stoetzel, N. Petermann, K. Hesse, T. Huelser, M. Spree, G. Schierning, R. Schmechel, *Electrical Contact Resistance of Electroless Nickel to Nanocrystalline Silicon and the*

Fabrication of a Thermoelectric Generator, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1553**, DOI: 10.1557/opl.2013 (2013).

- [E3] V. Kessler, M. Dehnen, R. Chavez, M. Engenhorst, J. Stoetzel, N. Petermann, K. Hesse, T. Huelser, M. Spree, C. Stiewe, P. Ziolkowski, G. Schierring, R. Schmechel, *Fabrication of a high-temperature stable thermoelectric generator based on nanocrystalline silicon*, to be submitted to IEEE

C Arbeiten der Forschungsstelle 3 (SLV)

C1 Einleitung und Zielstellung

Die Aufgaben der SLV-Duisburg bestanden in der Erarbeitung einer Fügetechnik, um die einzelnen, metallisierten Thermoelektrika mit dem Substrat zu verbinden und im Packaging der so hergestellten TEG's.

In der Halbleitertechnik ist das Weichlöten von metallisierten Halbleitern wie IC's oder IGBT's weit verbreitet. Für die herzustellenden Thermogeneratoren aus nanokristallinem Silizium werden Temperaturen auf der „Heißeite“ von $T > 300^\circ\text{C}$ gefordert, so dass hochschmelzende Weichlote auf der Basis von AuSi_3 , AuGe_{12} und AuIn_{25} oder niedrigschmelzende Hartlote wie z.B. Ag_{156} , CuP_{284} oder InCuSil für die Verbindungstechnik eingesetzt werden können. Blei- oder cadmiumhaltige Lote kommen aufgrund der RoHS-Richtlinie und aluminiumhaltige Lote wegen der schlechten Benetzungseigenschaften nicht in Betracht. Eine Alternative zum Löten stellt das Silbersintern dar, das seit etwa 2005 angewandt wird und für das Verbinden von Leistungshalbleitern auf geeignete Träger wie z.B. DCB entwickelt wurde [1] bis [10]. Zum Silbersintern werden nano- bis mikroskalige Silberpulver benutzt, die nach dem Sintern eine poröse Sinterschicht mit einer hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit bilden. Der Sinterprozess erfolgt bei Temperaturen von $T = 150^\circ\text{C}$ bis $T = 300^\circ\text{C}$ und die Silber-Sinterschicht ist theoretisch bis zum Schmelzpunkt von Silber ($T = 961^\circ\text{C}$) stabil. Da das Silbersintern bei niedrigen Temperaturen stattfindet, wird dieser Prozess auch als Niedrigtemperatur-Verbindungstechnik (NTV) bzw. nanoskalige Temperatur-Verbindungstechnik bezeichnet. Anwendungen, von gesinterten Silberverbindungen bei deutlich oberhalb von $T = 300^\circ\text{C}$ Dauertemperatur, sind derzeit nicht bekannt.

Damit die Thermogeneratoren auf der Grundlage von nanokristallinem Silizium unter atmosphärischen Bedingungen vor Oxidation bei hohen Temperaturen oder Feuchte geschützt sind, ist eine Einhausung der Thermoelektrika unumgänglich. Ein Einhausung, auch Verkapselung oder Packaging genannt, kann durch Löten mittels dünnem Rahmen um den Thermogenerator oder durch ein Vergießen um die Thermoelektrika mit keramischen Vergussmassen erfolgen.

C2 Bewertung der erzielten Ergebnisse

AP10 Fügetechnik

Bei dem Hochfrequenzlöten der metallisierten Thermoelektrika mit der DCB und dem Silberhartlot Ag_{156} konnte nur ein einziger funktionsfähiger 16er TEG hergestellt werden. Durch das Aufschmelzen des Lotes wurde das Silizium vom Lot in Form einer Lotkehle benetzt, und Risse im Silizium waren die Folge. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei einem Lötprozess ohne vollständiges Aufschmelzen der Lotfolie aus Ag_{156} keine Risse im Silizium entstanden. Die Untersuchung weiterer Lote, wie InCuSil oder CuP_{284} , gestaltete sich als nicht richtungweisend, da

das Lot entweder nicht benetzte oder die Schmelztemperatur zu hoch war. Als Alternative zum Lötten wurde das Silbersintern als Fügeverfahren untersucht. Damit konnten mehrere funktionsfähige 16er-, 64er- und ein 100er TEG hergestellt werden. Zur zerstörenden Prüfung der Fügeverbindungen waren Zug- und Biegeprüfungen vorgesehen, die jedoch durch eine Scherprüfung ersetzt wurden, da die Fügeverbindung unter realer Beanspruchung eher auf Scherung als auf Zug beansprucht wird.

Das Laserschweißen der elektrischen Leitungen in Form von Nickelbändchen gestaltete sich als einfach, schnell und sicher, so dass das Spalt- oder Ultraschallschweißen aufgrund des schwierigeren Fügeprozesses nicht untersucht wurde.

Die TEG's wurden auf der Basis von Al_2O_3 -Substraten (DCB) aufgebaut. Die im Forschungsantrag vorgesehenen AlN-Substrate mit einer W-Metallisierung hätten zwar einen an das Silizium angepassten Ausdehnungskoeffizienten, aber die um den Faktor 4x teureren AlN-Substrate gegenüber den DCB-Substraten würden einer wirtschaftlichen Anwendung entgegenstehen. Deshalb wurde auf die Untersuchung mit AlN-Substraten verzichtet.

AP11 Packaging / Abdichtung

Für das Packaging bzw. Einhausung der TEG's waren im Forschungsantrag Al_2O_3 -Streifen vorgesehen, die die Seitenflächen der TEG's umschließen. Die Entwicklung und Anwendung eines Fügeprozesses mittels niedrigschmelzender Glaslote sollte durch „Leistungen Dritter“ vom Institut für Silikatforschung (ISC) in Würzburg durchgeführt werden. Auf Initiative der Forschungsstelle 2 (Uni-Duisburg), die eine keramische Vergussmasse zur Einhausung als sinnvolle Alternative vorschlug und um Kosten für das Forschungsprojekt einzusparen, wurde auf die Einhausung mittels Glaslote verzichtet. Das hermetisch dichte Verschließen der TEG's durch eine hochtemperaturbeständige, keramische Vergussmasse erwies sich als zielführend. Auf dieser Basis konnten mehrere 16er TEG's dicht eingehaust werden.

C3 Fügetechnik

Kommerziell erhältliche Thermogeneratoren bestehen aus den p- und n-leitenden Thermoelektrika, die zwischen zwei Al_2O_3 -Substraten in Serie geschaltet werden. Die Al_2O_3 -Substrate werden einseitig entsprechend der Leiterstruktur metallisiert. Zum Metallisieren der Al_2O_3 -Substrate kann man verschiedene Technologien anwenden, wie z.B. das strukturierte Bedrucken mit einer Lotpaste (AgCuTi bzw. AgPd) und anschließendes Reaktionssintern oder das „Direct Copper Bonding“ (DCB). Beim DCB-Prozess wird eine oxidierte Kupferfolie auf das Al_2O_3 aufgelegt und oberhalb der eutektischen Temperatur von $T=1065^\circ\text{C}$ benetzt die entstehende eutektische Cu-Cu₂O-Schmelze die Al_2O_3 -Keramik. Diese Verbindung besitzt eine hohe Haftfestigkeit und ist bis zum Schmelzpunkt des reinen Kupfers temperaturstabil. Durch konventionellen Siebdruck mit Fotolack, Belichten und Differenzätzen erhält man die Leiterstruktur auf dem Al_2O_3 -Substrat. Diese Metallisierung im DCB-Verfahren kann einseitig oder beidseitig auf dem Keramiksubstrat erfolgen. Der Vorteil einer beidseitigen Metallisierung der Keramik liegt in der gleichmäßigen

Ausdehnung bei Temperaturerhöhung, im Gegensatz zu einer einseitigen Metallisierung, bei der eine kalottenförmige Durchbiegung der DCB-Substrate zum Delaminieren der Thermoelektrika führen könnte. Damit das Kupfer auf dem Al_2O_3 -Substrat über einem längeren Zeitraum eine lötfähige Oberfläche bildet, wird eine chemische Nickel- und danach eine chemische Goldschicht auf dem Kupfer abgeschieden. In Abbildung C1 sind die beidseitig metallisierten Al_2O_3 -Substrate dargestellt, die für einen 100er-, 64er- und 16er- Thermogenerator benutzt wurden.

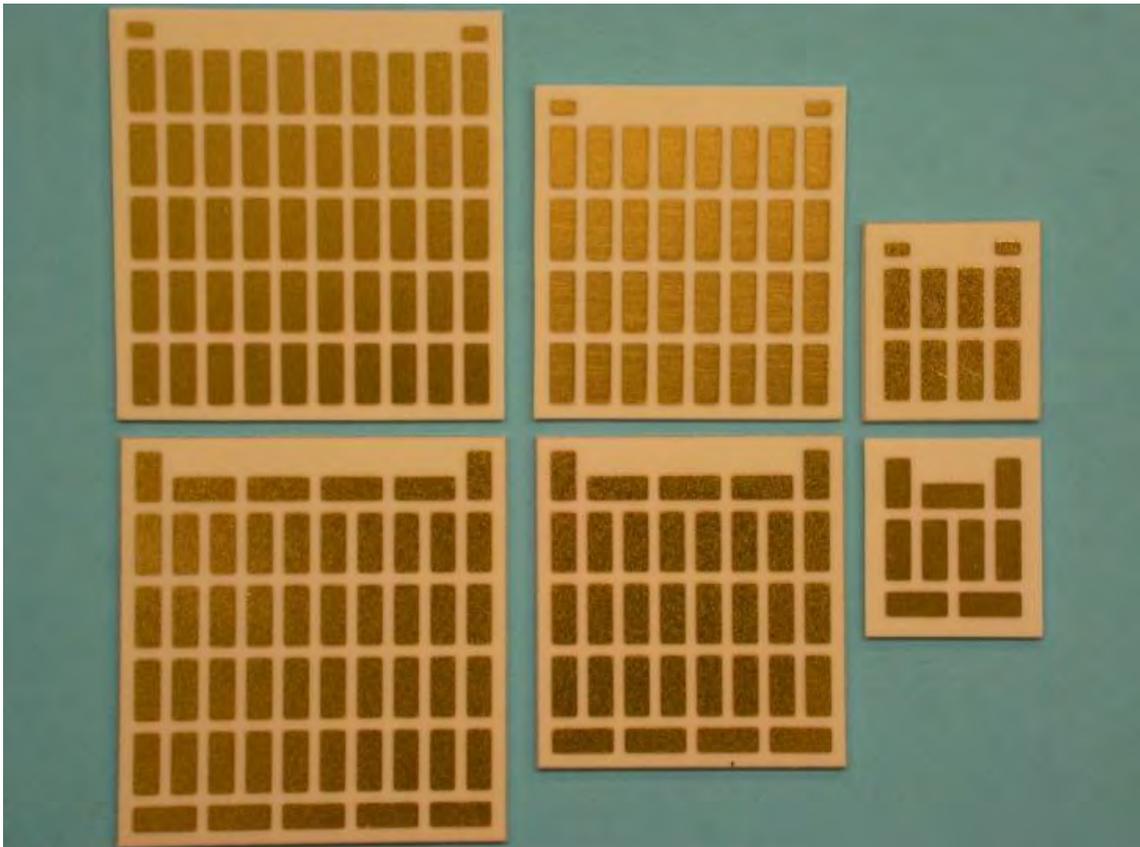


Abbildung C1 Al_2O_3 -Substrate für einen 100er-, 64- und 16er-Thermogenerator

Jeder Thermogenerator benötigt 2 elektrische Leitungen, um die generierte Thermospannung zum Verbraucher zu transportieren. Die Ableiter bestanden aus Nickelbändchen, die durch Laserstrahlschweißen mit einem gepulsten Nd-YAG-Laser auf die Kupfermetallisierung der DCB geschweißt wurden. Durch diese Schweißverbindung war eine hohe Temperturbeständigkeit der Verbindung gewährleistet.

C3.1 Hochfrequenz-Löten (HF)

C3.1.1 Versuche

Das Hartlöten durch Induktionserwärmung ist eine der effizientesten, industriell genutzten Anwendungen. Zum Hochfrequenzlöten mit einer Frequenz von $f=145\text{kHz}$ wurde eine Kupferspule benutzt, um im magnetischen Feld eine Stahlscheibe berührungslos zu erhitzen. Das Erwärmen der Fügekomponenten zum Löten erfolgte durch Wärmeleitung. Der Zeitpunkt bis zum Schmelzen des Lotes wurde mikroskopisch beobachtet und der Hochfrequenzgenerator dann abgeschaltet. Die Versuche zum Löten fanden unter dem Schutzgas Argon in einer glovebox statt. Der Versuchsaufbau zum Hochfrequenzlöten ist in Abbildung C2 dargestellt.

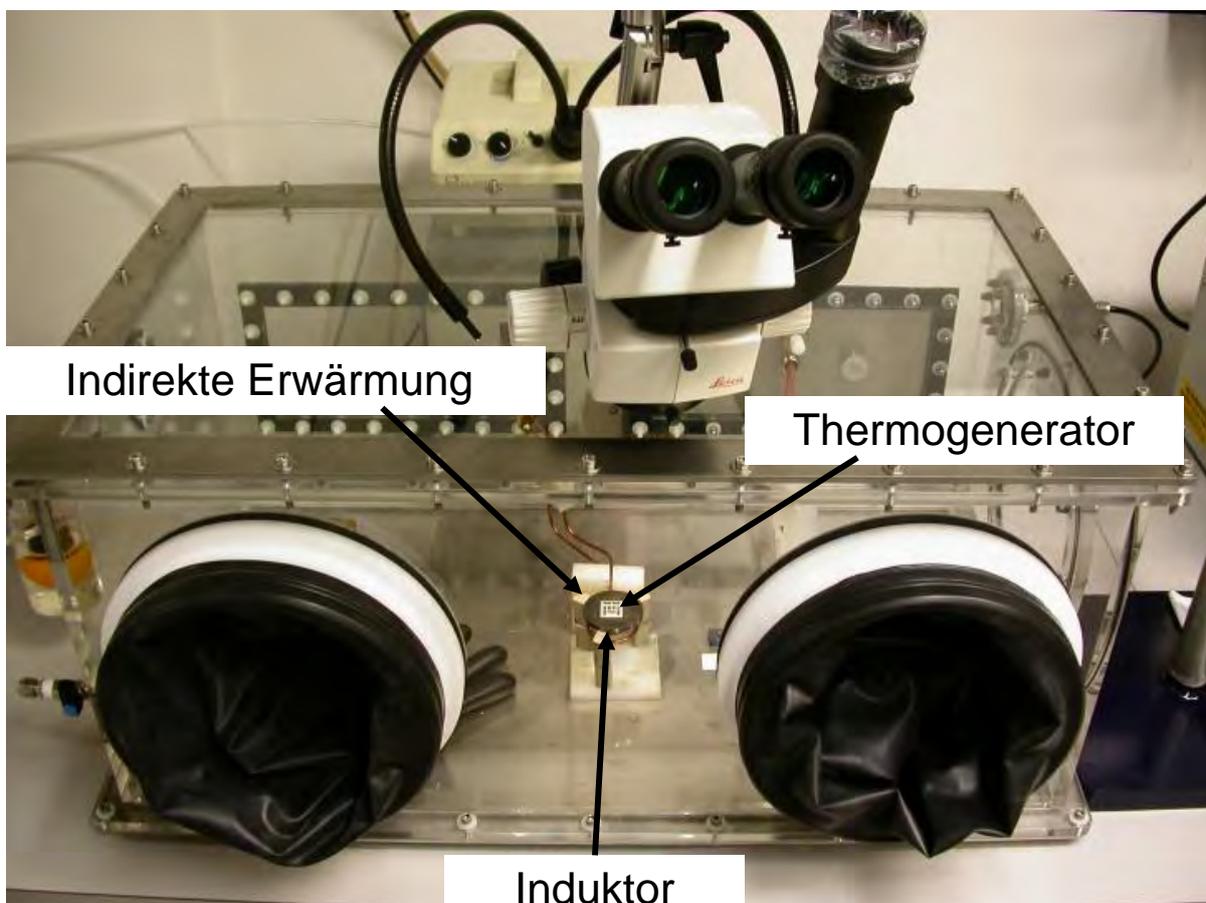


Abbildung C2 HF-Induktionserwärmung der Thermogeneratoren in einer glovebox

Zum Löten wurde ein HF-Generator von Himmelwerk mit der Bezeichnung H06-300 und einer Frequenz von $f=145\text{ kHz}$ verwendet.

Die ursprünglich vorgesehenen Goldlote AuSi_3 , AuGe_{12} oder AuIn_{25} wären grundsätzlich geeignete Lote, aber aufgrund des hohen Goldpreises wäre ein wirtschaftlicher Einsatz der hergestellten Thermogeneratoren mit diesen Loten nicht gegeben. Deswegen wurden niedrigschmelzende Hartlote verwendet, wohl wissentlich, dass ein Lötprozess der Thermoelektrika mit der DCB durch die hohe

Löttemperatur mit nachstehenden Hartloten eine hohe Herausforderung darstellen würde.

S-Sn97Ag3	SnAg3	$T_{\text{Sol}} = 217^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Liq}} = 221^{\circ}\text{C}$
Ag 156	Ag56Cu22Zn17Sn5	$T_{\text{Sol}} = 620^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Liq}} = 655^{\circ}\text{C}$
CuP284	Cu80Ag15P5	$T_{\text{Sol}} = 645^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Liq}} = 800^{\circ}\text{C}$
InCuSil	Ag31,5Cu23,5In15	$T_{\text{Sol}} = 630^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Liq}} = 705^{\circ}\text{C}$

Die aufgeführten Lote wurden als Lotpasten appliziert und das Ag156 zusätzlich als Lotfolie mit einer Dicke von $d=200\mu\text{m}$ verwendet. Um das Aufschmelz- und Benetzungsverhalten zu untersuchen, wurden die Lotpasten auf die DCB aufgetragen und teilweise mit einseitig fehlerbehafteten Thermoelektrika bestückt (D22), Abbildung C3.

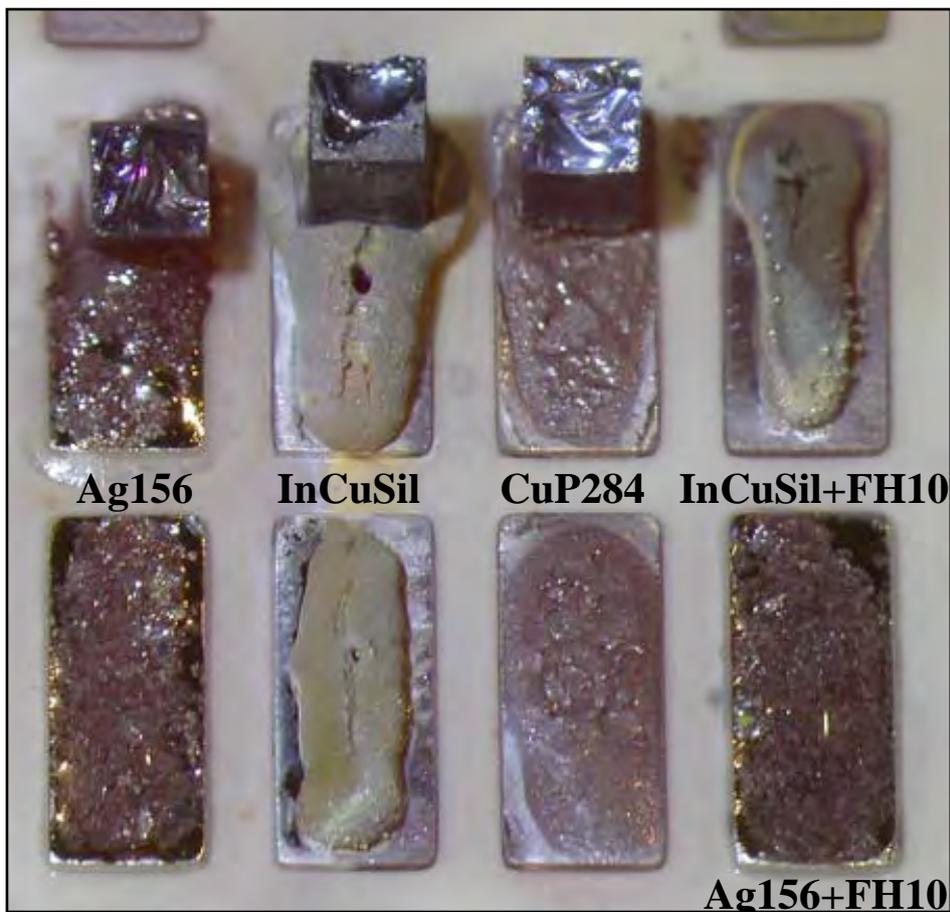


Abbildung C3 Benetzungsversuche mit Lotpasten

Die Versuche wurden unter mikroskopischer Kontrolle bis zum Schmelzen des Lotes CuP284 durchgeführt. Das bedeutete für das Ag156 und das InCuSil eine deutliche Überhitzung. Das Ag156 zeigte eine außerordentlich gute Benetzung der DCB und des Siliziums, wobei eine zusätzliche Zugabe des Flussmittels FH10 keine bessere Benetzung der DCB erkennen ließ. Das InCuSil wurde wider Erwarten nicht aufgeschmolzen und zeigte keine ausreichende Benetzung zur DCB. Eine zusätzliche Zugabe des Flussmittels FH10 zum InCuSil führte zu keiner Verbesserung der Benetzung. Somit schied das InCuSil für weitere Versuche aus. Das CuP284 zeigte ebenfalls eine gute Benetzung zum Silizium und zur DCB.

Um immer dieselbe Lotpastenmenge zu dosieren, wurden in Abhängigkeit der Rheologie der Lotpasten ein Dispenser von EFD 1000 DVE verwendet, der durch Variation von Dosierdruck und Dosierzeit eine reproduzierbare Lotmenge gewährleistete. Nach der Lotapplizierung erfolgte die Bestückung der DCB durch manuelle „pick and place“-Technik. Da nach dem Aufschmelzen des Lotes die einzelnen Thermoelektrika aufschwammen und sich verschoben, wurde für den Lötprozess eine Positionierschablone benutzt, Abbildung C4. Mit diesem Lötprozess wurde zuerst die 1. Seite des TEG's gelötet und danach die 2. Seite, so dass ein 2-stufiges Herstellverfahren angewandt wurde. Da der Thermogenerator im Betrieb über eine „Heißseite“ und eine „Kaltseite“ verfügt, war ein Lösungsansatz auf der „Heißseite“ ein hochschmelzendes Lot und auf der „Kaltseite“ ein niedrigschmelzendes Lot zu verwenden. In Vorversuchen wurde durch Variation der Masse, Durchmesser und Dicke von verschiedenen Stahlscheiben eine geeignete Stahlscheibenkombination gefunden, bei der die „untere Stahlscheibe“ und die „obere Stahlscheibe“ den Schmelzpunkten der Lote gerecht wurde, Abbildung C4. Mit dieser Verfahrensvariante des 1-stufigen Lötprozesses wurden mit der Lotkombination Ag156/SnAg3 TEG's hergestellt

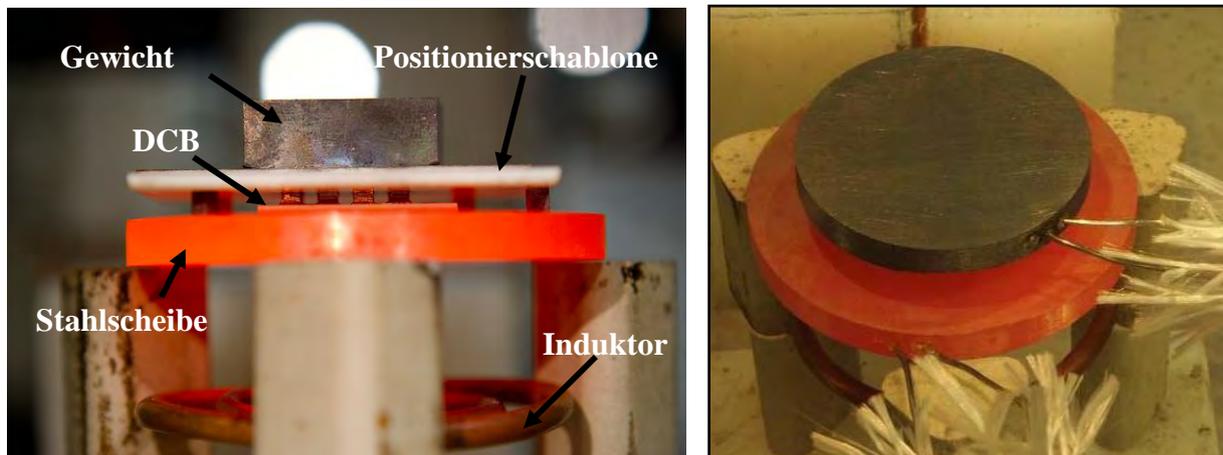


Abbildung C4 Versuchsaufbau mit Positionierschablone (links) 2-stufig und HF-Löten eines TEG's zwischen 2 Stahlscheiben (rechts) 1-stufig.

Eine Übersicht der Versuche zum Löten ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle C1 Herstellung der TEG's durch HF-Löten, Lotpasten,
* Lotfolie + FH10 / TEG's zur Charakterisierung verwendet

TEG Nr.	Si-Charge Si bzw. Si-Cu	Lot-system	HF Leistung Stufe 1-9	HF Leistung %	HF Zeit min:s	Bemerkungen: Benetzung: 1-3 keine Benetzung: 4
D10-1	TGV 032/	SnAg3	3	15	0:52	1, Funktionsfähiger TEG, Si-Cu, mit Höhenausgleich
D10-2	034/038-Cu	SnAg3	3	15	0:55	
D11-1	TGV 050-Cu	SnAg3	3	15	0:55	4-Si, durch Höhenunterschiede $\Delta h=0,15\text{mm}$
D11-2		SnAg3	3	15	1:00	
D12-1	4x Cu	SnAg3*	3	15	1:00	1-Cu
D13-1	TGV 074-Cu	SnAg3	8	56	4:00	4- Si, durch Höhenunterschiede $\Delta h=0,16\text{mm}$
D13-2		Ag156*				
D14-1	4x Cu	SnAg3	8	58	3:00	1- SnAg3 4- Ag156*
D14-2		Ag156				
D15-1	4x Cu	SnAg3	9	65	2:30	1- SnAg3u 4- Ag156
D15-2		Ag156				
D16-1	TGV 074-Cu	Ag156	9	65	2:10	4-Si, 1-Cu
D16-2		SnAg3	3	15	1:00	4-Si, 1-Cu
D17-1	TGV 074-Cu	SnAg3	9	57	3:00	2-Cu+Si, $h=3,10 - 3,40\text{mm}$ 1- Cu, 2- Si, US-abgefallen
D17-2		Ag156				
D18-1	TGV 076-Cu	Ag156	9	65	1:45	1- Si+Cu, Funktionsfähiger TEG,
D18-2		Ag156	9	65	1:45	
D19	TGV 076-Cu	Ag156	9	65	2:00	1- Cu+Si, Riss im Si
D20	TGV 076-Cu	Ag156*	9	65	2:00	4- keine Benetzung
D21	TGV 076-Cu	Ag156*	9	65	2:20	Metallographie
D22	TGV 076	Ag156 InCuSil CuP284	9	65	4:00	1-, Benetzungsversuch 4-, InCuSil 2-
D23	TGV 073-Cu	Ag156 InCuSil CuP284	9	65	5:00	1- Cu, Benetzungsversuch 2- Si, im US-abgefallen 2- Si gebrochen,
D24	TGV 075-Cu	SnAg3	3	15	2:10	1-Cu, 4-Si
D25-1	TGV 075-Cu	SnAg3	3	15	1:45	1-, Funktionsfähiger TEG, Si-Cu
D25-2		SnAg3	3	15	1:50	
D26	TGV 073-Cu	Ag156*	9	65	3:00	1-Cu 4-Si, alle gebrochen
D27	TGV 073	Ag156*	8	60	1:20	3-, keine gute Benetzung
D28	TGV 073	Ag156*	8	60	1:30	Metallographie
D29	TGV 073-Cu	Ag156*	8	48	1:30	1-Cu 4-Si
D30	TGV 075-Cu	Ag156	8	62	3:00	1-Cu 1-Si zahlreiche Risse
D31	TGV 075-Cu	Ag156	8	62	2:00	1-Cu 4-Si, zahlreiche Risse
D32	TGV 075 TGV 0xx	AG 156*	8	56	2:00	Metallographie
D33-1	TGV 085(P)	CuP284	7,5	1:55	2:40	1-, Im US defekt
D33-2	TGV 079(B)		7,5	2:00	2:40	1-,

In ersten Versuchen wurden TEG's aufgebaut, die keine p- und n-dotierten Siliziumelemente enthielten, sondern n-dotiertes Si und Kupfer als Thermoelektrika. Bei dem TEG mit der Bezeichnung D10 lag die Höhe der einzelnen Siliziumelemente mit $h=3,95\text{mm} - 4,5\text{mm}$ unter der Höhe der Kupferelemente mit $h=4,10\text{mm} -$

4,55mm. Der Höhenunterschied wurde durch Distanzplättchen aus Kupfer ausgeglichen, die beim Fügeprozess mit dem Weichlot SnAg3 mit verlötet wurden. Die Benetzung der Thermoelektrika wurde qualitativ mit den Noten 1 (sehr gut) bis 4 (keine Benetzung) bewertet, wobei die Benetzung der Thermoelektrika des D10 mit 2 (mittel) benotet wurde. Dieser funktionsfähige 16er (8xCu; 8xSi) TEG wurde zur Charakterisierung abgegeben, Abbildung C5.

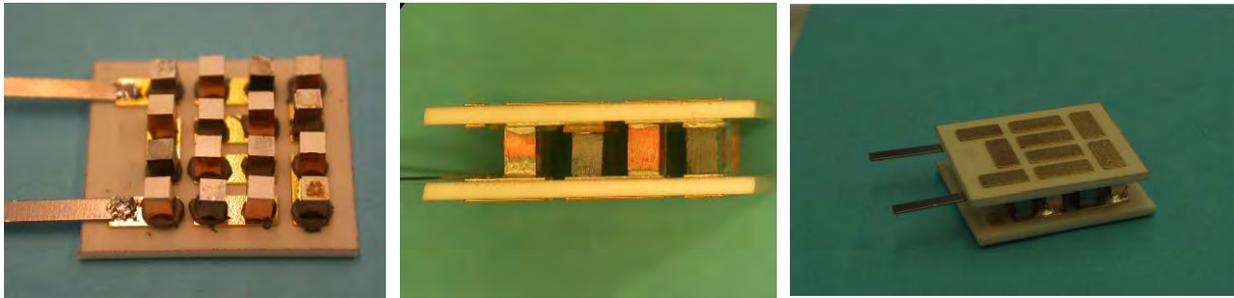


Abbildung C5 TEG D10, bestückt (links), gelötet (mitte), Gesamtansicht (rechts)

Beim Induktionslöten mit der verwendeten Weichlotpaste SnAg3 führten Höhenunterschiede zwischen den Thermoelektrika von $\Delta h=0,15\text{mm}$ dazu, dass keine Benetzung der Fügepartner erfolgte und diese keinen Kontakt zur DCB hatten.

Das 1-stufige Löten mit dem Hartlot Ag156 und dem Weichlot SnAg3, das bei D13-D15 und D17 angewandt wurde, führte zu keinen verwertbaren Thermogeneratoren, da die Benetzung der Siliziummetallisierung nicht ausreichend war. Ein 2-stufiger Lötprozess (D16) ergab ebenfalls keine brauchbaren Resultate.

Das Hartlöten mit Ag156-Paste konnte erfolgreich zur Herstellung eines funktionsfähigen TEG (D18) eingesetzt werden. Der TEG wurde zur Charakterisierung der thermoelektrischen Arbeiten abgegeben. Dieses Ergebnis konnte reproduziert werden, mit der Einschränkung, dass in einem Si-Element ein Riss in Längsrichtung entstand (D19). In einem weiteren Versuch mit denselben Versuchseinstellungen aber mit einer Lötfolie anstatt einer Lotpaste konnte keine ausreichende Benetzung des Siliziums erreicht werden (D20).

Während sich das Dispensieren der Lotpasten bezüglich reproduzierbarer Menge und benötigtem Zeitaufwand als sehr anwenderfreundlich herausstellte, war das Handling mit Lotfolien deutlich aufwändiger. Nach dem Schneiden der $2,5\text{mm} \times 2,5\text{mm}$ großen Lotplättchen war das Plazieren der Folien und anschließende Positionieren der Thermoelektrika sehr zeitintensiv. Zum Hartlöten mit massivem Silberlot unter einer Schutzgasatmosphäre wird kein Flussmittel benötigt. Beim Handling der Lotfolie und der Thermoelektrika erleichterte das Eintauchen der Lotfolie in das Flussmittel FH10 und anschließendes Positionieren der Fügekomponenten den Prozessablauf deutlich, da die Lotplättchen auf der DCB und die Thermoelektrika auf dem Flussmittel hafteten und ein Verschieben der Komponenten behinderte.

Bei der Beurteilung der Versuchsergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Energiemenge durch die Leistungsstufe, der prozentualen Ansteuerung und der Stromflusszeit beeinflusst wird. Der Lötprozess wurde durch visuelle Kontrolle überwacht und beim sichtbaren Aufschmelzen des Lotes der Hochfrequenzgenerator ausgeschaltet. Das Aufschmelzen einer Lotpaste ist eindeutig schwieriger zu

beurteilen als das Aufschmelzen eines Massivlotes, das mit einem Flussmittel überzogen war. Insofern sind rein personenbezogene Einschätzungen für den Lötprozess mit verantwortlich, so dass das Fügeergebnis unter diesem Gesichtspunkt Berücksichtigung finden muss.

Der Lötprozess konnte so durchgeführt werden, dass festhaftende Lötverbindungen zwischen den Thermoelektrika und der DCB mit der Ag156-Paste entstanden (D18, D19). Ein Längsriss in einem der Siliziumelemente (vorne links) führte zum Ausschluss zur Herstellung eines TEG's. Bei einer zu hohen Löttemperatur und zu langen Lötzeit brachen alle Siliziumelemente oberhalb der Lotkehle (D26). Alle 8 Kupferelemente waren sehr gut mit der DCB verlötet. In nachfolgenden Versuchen mit Hartloten konnten keine weiteren funktionsfähigen TEG's hergestellt werden. Den Einfluss eines optimalen Lötprozesses und der Überhitzung beim Hartlöten zeigt Abbildung C6.

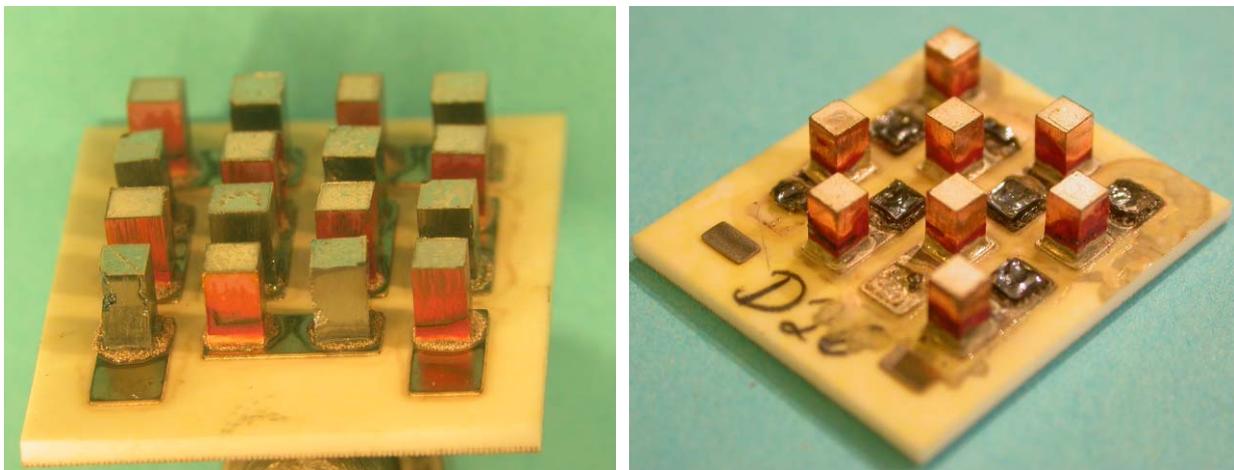


Abbildung C6 TEG D19 (links) mit Ag156-Paste und D26 (rechts) nach dem Löten mit Ag156*-Lotfolie mit zu hoher Energie

Das Lot CuP284 ist bekannt zum flussmittelfreien Löten von Cu- und Ni-Legierungen, so dass dieses Lot für das Fügen von Metallisierungen auf der Basis von Ni-Ag (Thermoelektrika) als auch von Metallisierungen auf der Basis von Cu-Ni-Au (DCB) als geeignet erscheint. Mit dem Lot CuP284 wurde eine gute Benetzung erzielt, aber die hohe Schmelztemperatur des Lotes erschien als weniger geeignet zur Herstellung von TEG's, im Gegensatz zum Ag156.

Beim Hartlöten mit der Lotpaste AG156 war die Erwärmung auf Spitzentemperatur und die Zeit auf Löttemperatur von großer Bedeutung für das Ergebnis. Wenn die Lotpaste aufschmilzt, also oberhalb der Liquidustemperatur erwärmt wird, taucht das Silizium in das flüssige Lot ein und die Lotschichtdicke wird sich je nach ausgeübtem Druck und Viskosität der Schmelze einstellen. Übliche Lotschichten nach dem Löten liegen in der Größenordnung von ca. 10µm -100µm. Das flüssige Lot benetzt die Außenflächen der Fügepartner und eine Lotkehle wird sich ausbilden, deren Höhe durch die Oberflächenspannung bestimmt wird. Wenn die Lotpaste nicht vollständig aufgeschmolzen wurde, zeigten die Seiten des Siliziums keine ausgeprägte Lotkehle und die Schichtdicke des Lotes war relativ hoch.

Beim Hartlöten der TEG's wurde die Liquidustemperatur der Ag156-Paste nicht unbedingt überschritten. In Abbildung C7 sind die Lötverbindungen mit nicht oder

nicht vollständig aufgeschmolzener Lotpaste 156 abgebildet. Das Lot hatte keine Lotkehle ausgebildet und es waren mehr oder weniger viele Risse im Silizium vorhanden. Die Benetzung der Lotpaste zum DCB war teilweise unzureichend.

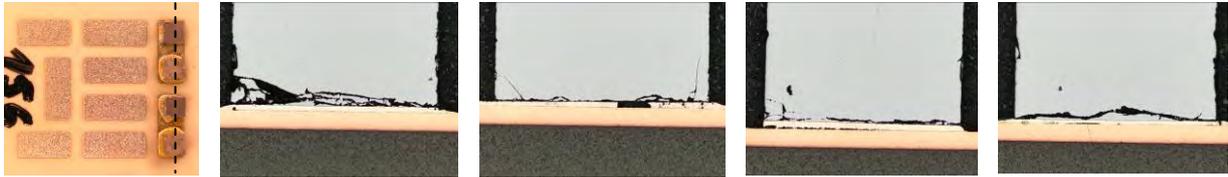


Abbildung C7 Einseitige Verbindungen mit dem Hartlot Ag156-Paste

In Abbildung C8 sind Hartlötverbindungen zwischen Silizium und DCB mit Ag156-Folie zu sehen, wobei die Löttemperatur wahrscheinlich zwischen der Solidustemperatur ($T_{\text{sol}}=620^{\circ}\text{C}$) und der Liquidustemperatur ($T=655^{\circ}\text{C}$) des Lotes lag. Von den 4 Thermoelektrika waren 2 fehlerfrei und 1 teilweise verlötet, da die Höhe dieses einen Siliziumelementes vermutlich geringer als die angrenzenden Elemente und infolgedessen der Anpressdruck niedriger war. An 1 Siliziumelement waren die typischen Risse zu erkennen. Anhand der metallographischen Untersuchung konnte nachgewiesen werden, dass es durch einen geeigneten Lötprozess möglich war, die Thermoelektrika rissfrei mit der DCB zu verlöten.

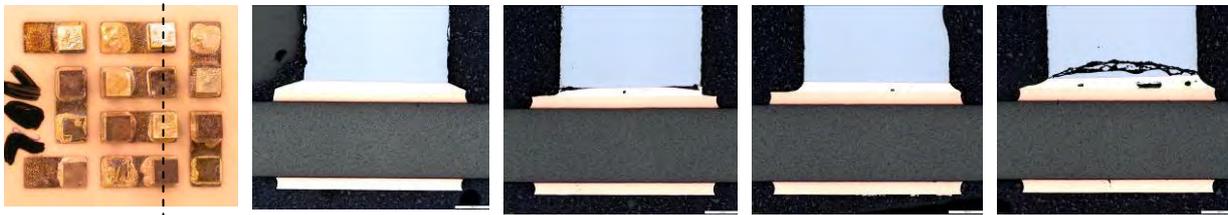


Abbildung C8 Einseitige Verbindungen mit dem Hartlot Ag156*-Folie

Bei den rissfrei verlöteten Thermoelektrika betrug die Lotschichtdicke ca. $d=0,12\text{mm}$. Als Vergleich kann man die Dicke der Kupferauflage mit $0,2\text{mm}$ der DCB ansehen, Abbildung C9.

Das Lot benetzte sowohl das Kupfer der DCB als auch die Metallisierung der Thermoelektrika, ohne Fehlstellen in der Lötverbindung. Dadurch, dass keine Lotkehle entstand, kann das als Indiz für eine Löttemperatur angesehen werden, die zwischen Solidus- und Liquidustemperatur des Lotes lag. Beim einem Lötprozess mit vollständigem Aufschmelzen der Ag156-Folie betrug die Lotschichtdicke ca. $d=50\mu\text{m}$ und das Lot benetzte das Silizium, so dass eine ausgeprägte Lotkehle entstand. Oberhalb der Lotkehle war ein durchgehender Riss im Silizium zu verzeichnen und eine Phasenbildung zwischen dem Lot und dem Silizium, Abbildung C10. Welche Phasen dabei entstanden wurde im Rahmen dieses Vorhabens nicht bestimmt

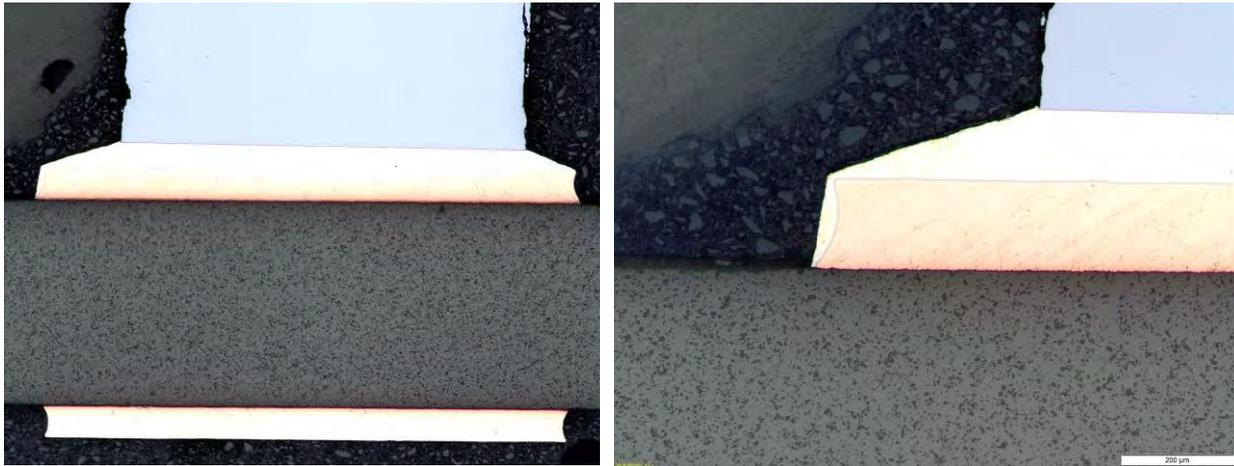


Abbildung C9 Hartlotverbindung mit Ag156*-Folie, Löttemperatur $T < T_{\text{Liq}}$

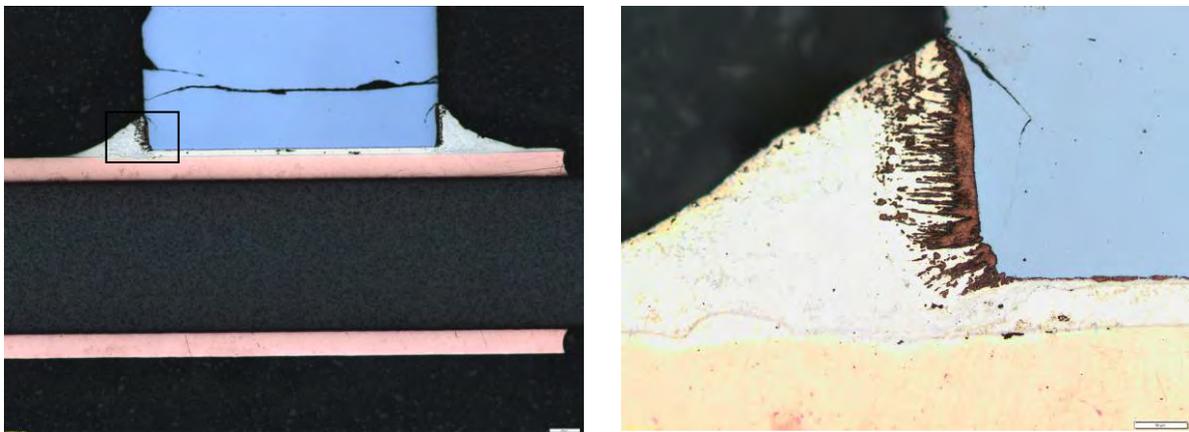


Abbildung C10 Hartlotverbindung mit Ag156*-Folie, Löttemperatur $T > T_{\text{Liq}}$

C3.1.2 Festigkeitsuntersuchung

Die Scherkraft F_s in N der gelöteten Thermoelektrika (2mmx 2mm) wurde an eigens dazu hergestellten Proben im Scherversuch ermittelt. Die Scherproben bestanden aus 4 einseitig gelöteten Thermoelektrika, die mit einem Anpressdruck von 2,5 N/mm² hergestellt wurden, Abbildung 11. Die Schergeschwindigkeit betrug bei allen Proben $v=10\text{mm/min}$. Die Lötbedingungen der Scherproben und die Einzelwerte der Scherkraft sowie der Mittelwert der Scherkraft können Tabelle 2 entnommen werden. Aufgrund der wenigen Daten wurde keine Unterscheidung zwischen den Si-Chargen vorgenommen.

Mit dem Silberhartlot Ag156* als Folie konnten etwas höhere Scherkräfte erzielt werden als mit dem gleichen Lot als Paste, wobei die Einzelwerte der Scherkräfte sehr streuten. Es wurden Scherkräfte zwischen $F_s=0,9\text{N}-10,0\text{N}$ mit der Lotpaste und Scherkräfte zwischen $F_s=3,5\text{N}-22,7\text{N}$ mit der Lotfolie ermittelt. Anhand des Bruchaussehens bleibt zu vermuten, dass bei extrem niedrigen Scherkräften keine- oder nur eine geringe Benetzung des Lotes mit der Siliziummetallisierung stattfand.

Tabelle C2 Lötparameter und Scherkräfte der Hartlötverbindungen mit den Loten Ag156-Paste, Ag156*-Folie und CuP284-Paste

TEG Nr.	Si-Charge	Lot-system	HF Leistung Stufe 1-9	HF Leistung %	HF Zeit min:s	Scherkraft $F_{s,si}$ N	Scherkraft F_s N
D34	TGV080 (B)	Ag156	7	65	1:30	10,0-0,9	6,9
	TGV080 (P)	Ag156	7	65	1:30	9,2-7,5	
D35	TGV080 (B)	Ag156*	7,5	60	1:45	7,4-7,2-3,5-22,7	10,2
D36	TGV080 (B)	CuP284	9	65	2:00	5,7-19,0	7,5
	TGV080 (P)	CuP284	9	65	2:00	3,1-2,1	

Die hellen Bereiche im 2. Bruchbild bestanden aus der aufgeschmolzenen Lotpaste, ohne ein Anzeichen einer Haftung zur Metallisierung. Mittlere- bzw. hohe Scherkräfte führten zu Brüchen im Silizium, Abbildung C11. Die Reihenfolge der Bruchbilder entspricht den Scherkräften der graphischen Darstellung in Abbildung C12. Mit der Ag156*-Folie konnte als Einzelwert eine Scherkraft von $F_s=22,7\text{N}$ erzielt werden, Abbildung 13. Zum Hartlöten mit der Lotpaste CuP284 musste eine etwas höhere Temperatur erreicht werden als mit dem Ag156, damit ein Aufschmelzen des Lotes erfolgte. Die Bruchfläche der Scherproben zeigte Brüche im Silizium bei hohen Scherkräften, wie z.B. $F_s=19,0\text{N}$, Abbildung C14, 2. Bild. Bei den niedrigen Scherkräften waren neben dem Bruch im Silizium noch Reste der Siliziummetallisierung zu sehen und im 4. Bruchbild kann man erkennen, dass sich große Bereiche der Metallisierung des Siliziums abgelöst hatten. Die Bruchflächen entsprechen der Darstellung der Scherkräfte des Lotes CuP284, Abbildung C15.



Abbildung C11 Scherprobe mit 4 Thermoelktroden und Bruchflächen nach dem Scherversuch, Lot Ag156-Paste

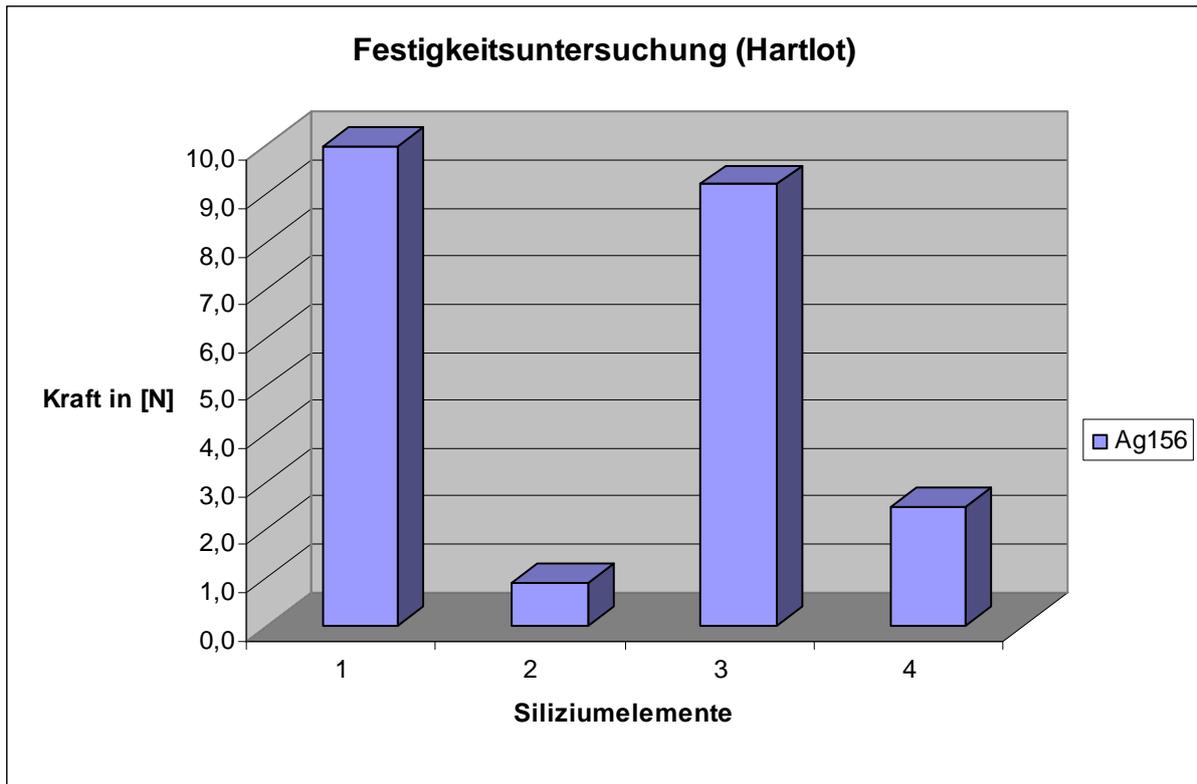


Abbildung C12 Scherkräfte der Hartlötverbindungen mit Ag156-Paste

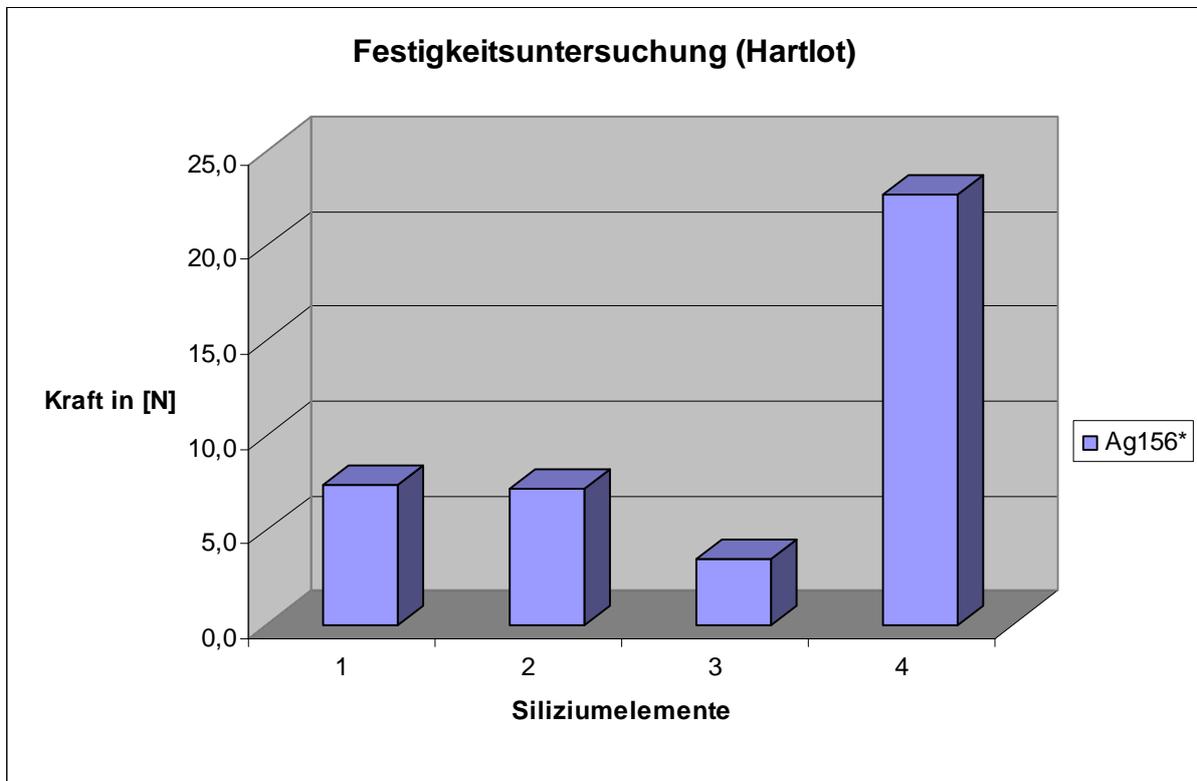


Abbildung C13 Scherkräfte der Hartlötverbindungen mit Ag156*-Folie



Abbildung C14 Bruchflächen nach dem Scherversuch, Lot CuP284-Paste

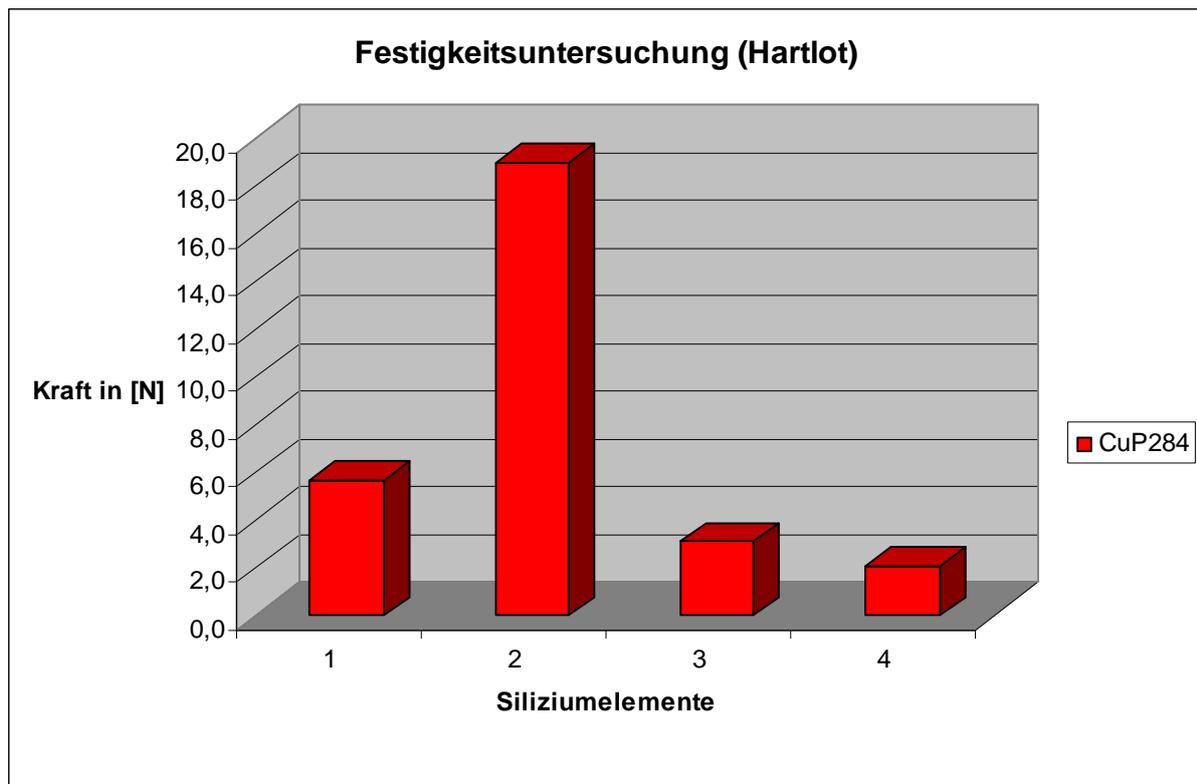


Abbildung C15 Scherkräfte der Hartlötverbindungen mit CuP284-Paste

C3.2 Silbersintern

C3.2.1 Versuche

Die Versuche zum Silbersintern wurden mit 2 Sinterpasten von Heraeus (LTS 295, LTS 131) durchgeführt. Zur Herstellung funktionsfähiger TEG's wurden p- und n-leitenden Thermoelektrika auf der Basis von n-Si (P) und p-Si (B) benutzt. Nach dem Dosieren der Pasten auf der DCB und dem Bestücken mit den n-Si und p-Si erfolgte wieder das Dosieren mit der Sinterpaste und das Vervollständigen des TEG's mit dem 2. DCB-Substrat. Der Sinterprozess fand in einem Trockenschrank an

Atmosphäre bei einer Temperatur von $T=250 - 350^{\circ}\text{C}$ und einer Sinterzeit von 60 Minuten statt.

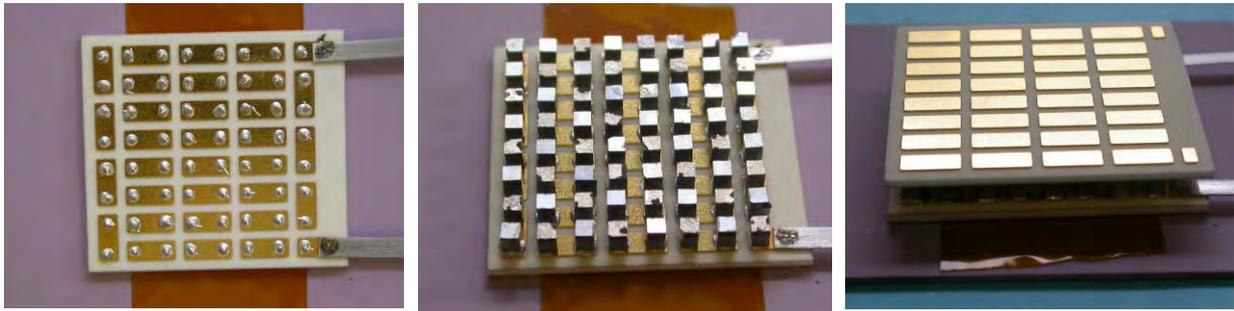


Abbildung C16 64er TEG, nach dem Dosieren (links), Bestücken (mitte) und nach dem Sintern (rechts)

Unter den Bedingungen gemäß Tabelle C3 konnten zahlreiche funktionsfähige TEG's hergestellt werden, die zur elektrischen Charakterisierung verwendet wurden. Die metallischen Oberflächen der Fügepartner wurden vor dem Sinterprozess mit 2500er Schleifpapier angeschliffen und anschließend in Aceton unter Ultraschallunterstützung gereinigt. Der gesamte Fügeprozess mit Dosieren, Bestücken und Sintern gestaltete sich als sehr anwenderfreundlich und prozesssicher.

Tabelle C3 Herstellung der TEG's durch Silbersintern,
TEG's zur Charakterisierung verwendet

TEG Nr.	Si-Charge	Sinter Paste	Tempi. °C	Zeit min	Druck N/mm ²	Bemerkungen
E1	-	-	250	60	5,0	Funktionsfähiger TEG (16er)
E2	TGV-Cu	LTS-131	250	60	5,0	Benetzungsversuch
E3	TGV-Cu	LTS-131	400	60	5,0	Benetzungsversuch
E4	TGV085 (P) TGV082 (B)	LTS-131	250	60	5,0	Funktionsfähiger TEG (16er)
E5	TGV085 (P) TGV079 (B)	LTS-131	300	60	5,0	Funktionsfähiger TEG (16er)
E6	TGV 080 (P) TGV 080 (B)	LTS-131	300	60	5,0	Funktionsfähiger TEG (64er)
E7	TGV085 (P) TGV079 (B)	LTS-131	300	60	2,5	Nach Schleifen defekt
E8	-	LTS-131	300	45	5,0	Funktionsfähiger TEG (16er)
E9	TGV088 (P) TGV093 (B)	LTS-295	300	60	5,0	Funktionsfähiger TEG (64er)
E107	TGV129/130 (P) TGV123/132/139 (B)	LTS-131	350	60	4,0	Funktionsfähiger TEG (100er)
E108	TGV129/130 (P) TGV123/132	LTS-131	300	60	5,0	Funktionsfähiger TEG (16er)
E113	TGV150/153 (P) TGV155/156 (B)	LTS-131	300	60	5,0	Funktionsfähiger TEG (16er)
E114	TGV150/153 (P) TGV155/156 (B)	LTS-131	300	60	4,0	Funktionsfähiger TEG (64er)

Es wurden mehrere 16er-, 64er- und ein 100er-TEG's durch Silbersintern hergestellt. Ein metallographischer Schliff durch ein 16er TEG mit n-Si (P) und p-Si (B) zeigt Abbildung C17. Alle Sinterverbindungen waren rissfrei und die Sinterpaste hatte eine ausgeprägte Lot- bzw. Sinterkehle gebildet, Abbildung C17. Das mit Phosphor dotierte n-Si zeigte eine homogene Struktur mit gleichmäßigen Sinterschichten zwischen DCB und Si-Metallisierung. Die gemessene Sinterschichtdicke betrug 32µm, Abbildung C18. Aufgrund der niedrigen Sinter Temperatur waren die Nickel- und Silberschicht auf dem Silizium und die Nickelschicht auf dem Kupfer der DCB gut sichtbar. Die Sinterschicht ließ Bereiche mit hoher- und niedriger Verdichtung, gekennzeichnet durch die hohe bzw. niedrige Porosität erkennen. Das mit Bor dotierte p-Si zeigte eine ausgeprägte inhomogene Struktur quer zum Spark-Plasma-Sinterprozess mit teilweise sehr dicken Silbermetallisierungen, was für einen Fügeprozess als Vorteil zu bewerten ist, Abbildung C19. Die Sinterschichtdicke betrug 125µm, so dass auf eine geringere Siliziumhöhe gegenüber den umgebenden n-Si-Teilchen geschlossen werden könnte. Daraus ergab sich eine entsprechend höhere Porosität der Sinterschicht. Weiterhin wäre die sehr gute Sinterverbindung zur Silberschicht der Siliziummetallisierung hervorzuheben, wohingegen die Sinterverbindung zwischen der Goldschicht und der DCB nicht optimal war. Es waren teilweise Spalte zwischen Gold bzw. Nickelschicht auf der DCB und der Silber-Sinterschicht zu verzeichnen. Trotzdem muss es in weiten Bereichen eine elektrische- und thermische Kontaktierung zwischen dem Thermoelektrika und dem

DCB gegeben haben. Der durch Silbersintern hergestellte 100er TEG ist in Abbildung C20 dargestellt.

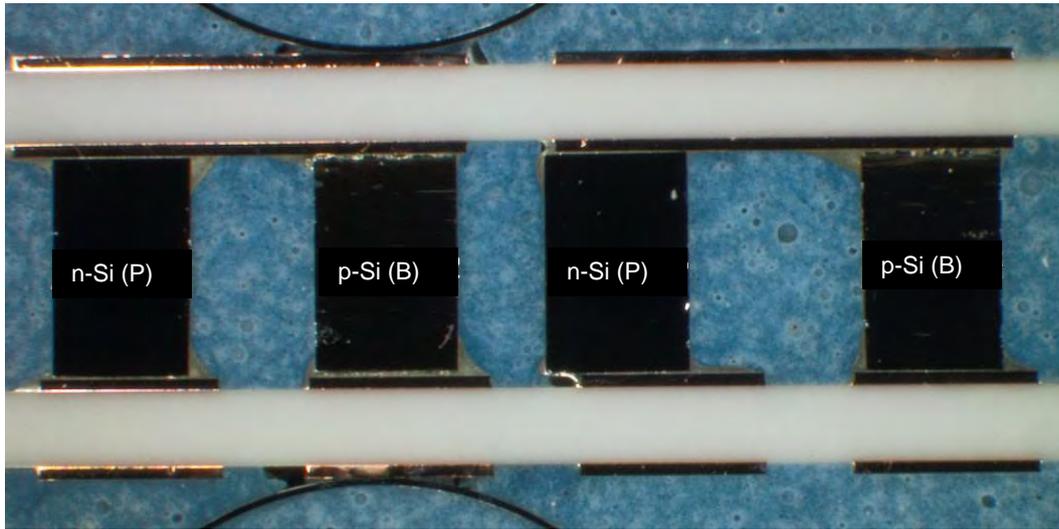


Abbildung C17 Gesinterter 16er TEG mit n-Si (P) und p-Si (B)

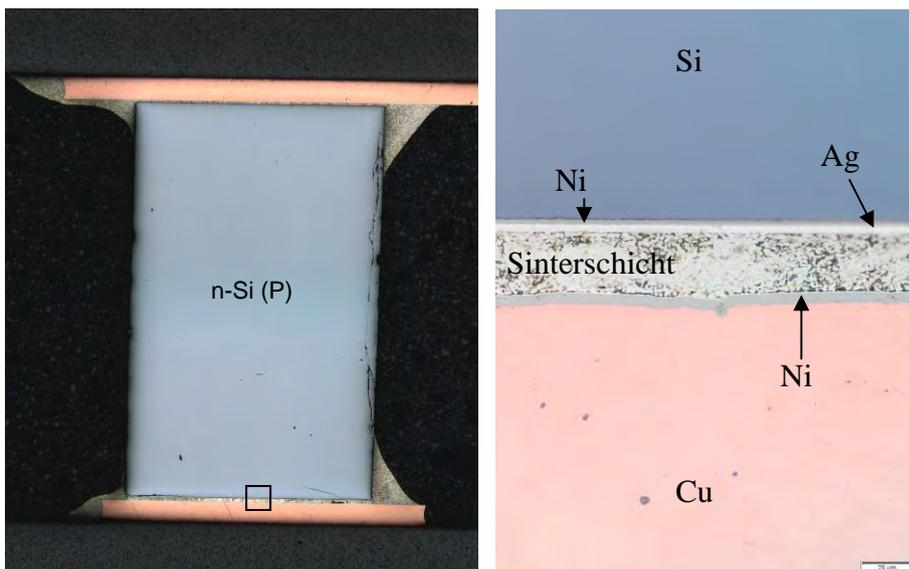


Abbildung C18 n-Si (P) mit Sinterschicht

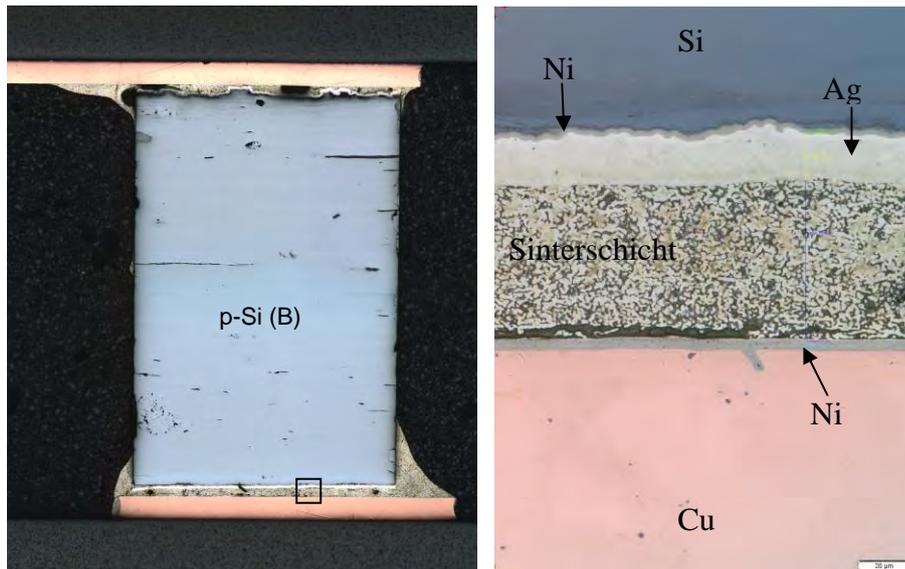


Abbildung C19 p-Si (B) mit Sinterschicht

Mit der Sinterpaste LTS 131 konnte ein 100er TEG hergestellt werden, der in Abbildung C20 dargestellt ist.

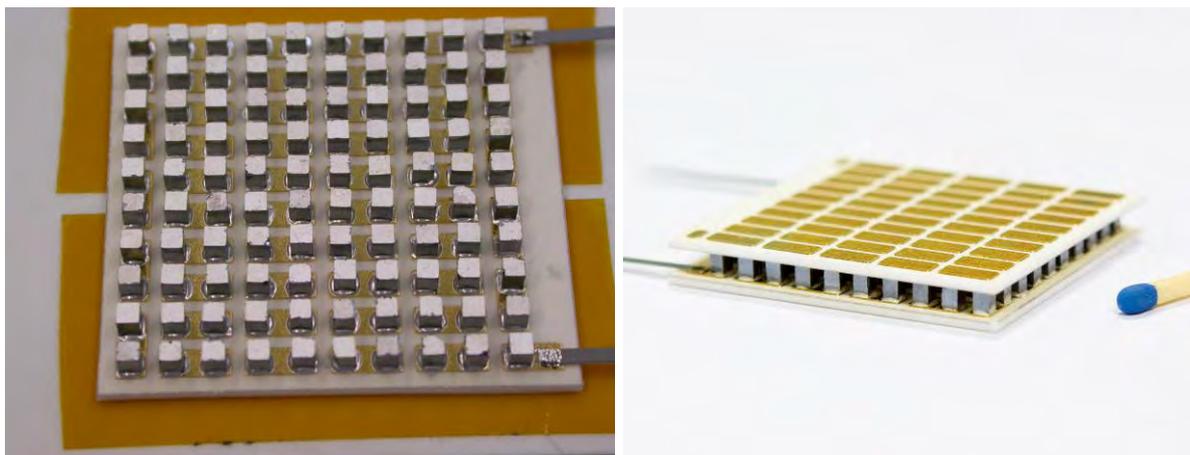


Abbildung C20 100er TEG Bestückt (links) und nach dem Sintern (rechts)

C3.2.2 Festigkeitsuntersuchung

Eine Silbersinterpaste besteht aus nano- bis mikrokristallinem Silberpulver, deren einzelne Pulverkörner mit einer organischen Umhüllung versehen sind. Beim Sinterprozess kommt es zu metallischen Verbindungen zwischen den Pulverkörnern und es entsteht eine mehr oder weniger poröse Sinterschicht. Je nach Sinter Temperatur, Sinterzeit und Druck beim Sintern kann die Porosität beeinflusst werden. Dabei zeigen Sinterschichten mit geringen Porositäten geringe Temperaturwechselfestigkeiten, so dass ein Kompromiss zwischen Porosität und Temperaturwechselfestigkeit gefunden werden muss. Ein Vorteil der Silbersintertechnik wird im Ausgleich von Höhenunterschieden zwischen den

Thermoelektrika gesehen, wobei der maximal zulässige Höhenunterschied noch nicht spezifiziert werden konnte.

Die Proben für die Scherversuche wurden nicht in einem Trockenschrank sondern auf einer Heizplatte mit den angegebenen Temperaturen, Zeiten und Drücken hergestellt. Die DCB-Substrate waren mit 4, 6 oder 8 gleichmäßig verteilten Thermoelektrika bestückt. Ein Vergleich zwischen der Sinterpaste LTS 295 und LTS 131 ergab höhere Festigkeiten zwischen Thermoelektrika und DCB mit der LTS 295, Tabelle 4, E9-E14. Diese Sinterpaste zeigte höhere Scherkräfte mit ansteigendem Fügedruck. Diese Tendenz der Druckabhängigkeit konnte nur für das p-Si (B) ermittelt werden. Das n-Si (P) folgte dieser Tendenz nicht, wie auch die Sinterpaste LTS 131, die damit keine Druckabhängigkeit zeigte. In weiteren Versuchen (E101-E103) konnten passable Scherkräfte mit n-Si (P) erzielt werden. Mit der LTS 131 wurde nur mit dem Versuch E113V eine Scherkraft von $F_s > 10\text{N}$ erreicht, alle anderen Versuche führten zu geringeren Scherkräften. Somit kann man der LTS 295 geringe Vorteile beim Silbersintern gegenüber der LTS 131 einräumen.

Tabelle C4 Scherkräfte nach dem Sintern der Pasten LTS 295 und LTS 131 bei $T=300^\circ\text{C} / 60'$ und $T=350^\circ\text{C} / 60'$

TEG Nr.	Si-Charge	Druck N/mm^2	LTS 295		LTS 131	
			$F_{s,i}$ in N	F_s in N	$F_{s,i}$ in N	F_s in N
E9	TGV082 (B)	5	8,8-4,2-3,6-1,2	3,7	3,8-4,6-3,1-3,4	4,6
E10	TGV086 (P)	5	7,6-5,8-2,7-5,8	5,5	5,6-10,3----2,3	6,1
E11	TGV080 (B)	10	4,1-17,6-10,4-7,4	8,6	3,3-9,1----5,1	4,9
E12	TGV087 (P)	10	3,1-9,9-2,7-2,8	4,6	3,9-1,1-2,3-6,9	3,7
E13	TGV079 (B)	15	16,1-12,7-11,8-6,9	11,9	9,2-6,7-2,0-2,8	5,2
E14	TGV086 (P)	15	3,1-4,0-7,5-2,9	4,4	2,6-3,5-2,0-2,8	2,7
E101	TGV099 (P)	2,5	9,6-7,9----15,7	11,0		
E102	TGV099 (P)	5,0	19,7-18,5-7,7-7,7	13,4		
E103	TGV099 (P)	5,0	8,1-6,7-7,8-4,8	6,9		
E104	TGV099 (P)	5,0	1,8-12,5-9,0-10,6	6,5		
E105	TGV115 (P)	3,3	2,9-2,1----	2,5	3,1-3,9-2,9	3,3
E106	TGV099 (P)	3,3	5,6-5,3-2,3	4,4	1,4-7,3-2,3	3,7
E109	TGV123/132/ 139/124 (B)	1,25			5,4-1,2-3,4-1,0- 6,5-1,4-2,5-3,3	3,0
E110	TGV123/132/ 139/124 (B)	1,25			4,6-4,9-4,3-4,4- 1,4-1,7-2,2-1,0	3,0
E111	TGV123/132/ 139/124 (B)	2,5			3,9-6,9-6,0-4,2- 2,1-2,4-3,8-4,0	3,0
E112	TGV123/132/ 139/124 (B)	2,5			3,4-3,4-2,1-7,3- 1,0-2,7-1,2-3,5	3,0
E113- V	TGV139/123/ 132 (B)	2,5			8,8-14,9-11,5- 6,7-11,3-9,8	10,5

Bei Betrachtung der Scherkräfte wird die häufig auftretende Schwankungsbreite der Einzelwerte deutlich, deren Ursache derzeit nur vermutet werden kann, da die Einflussnahme von zahlreichen Größen nicht hinreichend bekannt ist. Die Verbindungsfestigkeit wird durch die Festigkeit der Sinterschicht selbst, durch die Festigkeit zwischen der Ni-Ag-Metallisierung auf dem Silizium bzw. der Festigkeit der Ni-Au-Metallisierung auf dem Kupfer der DCB sowie der Festigkeit zwischen der Ag-

Sinterschicht und der Ag-Ni-Metallisierung bzw. der Ag-Sinterschicht und der Au-Ni-Metallisierung bestimmt. Für eine optimale metallische Bindung sind saubere Metalloberflächen von besonderer Bedeutung. Die Scherkräfte der Scherprobe E113V sind in Abbildung C21 dargestellt, wobei die Schwankungsbreite hier nicht besonders hoch ist. Die Anordnung der Scherproben und die Bruchflächen der Thermoelektrika nach dem Scherversuch zeigt Abbildung C22. Eine verhältnismäßig hohe Scherkraft von $F_s=14,9\text{N}$ wurde erreicht, wenn der Bruch zum größten Teil in der Grenzfläche Sinterschicht/Ag-Ni-Metallisierung verlief, erkennbar an der gleichmäßigen, strukturlosen Ag-Schicht. Im Kantenbereich des Siliziums war die Ag-Ni-Metallisierung vom Silizium delaminiert und teilweise mit einer Scholle aus dem Silizium herausgebrochen. Im Kernbereich des Siliziums waren mehrere runde bis ellipsenförmige Ausbrüche der Ag-Ni-Metallisierung vorhanden. Bei einer geringen Scherkraft von $F_s=8,8\text{N}$ verlief der Bruch vorwiegend in der Grenzfläche Sinterschicht/Ag-Ni-Schicht auf dem Silizium (dunkle Flächen) und auch in der Grenzfläche Sinterschicht/Ag-Ni-Schicht (helle Flächen). Um eine höhere Verbindungsfestigkeit zu erhalten, muss also die Haftung der Ag-Ni-Schicht auf dem Silizium und die Oberflächenvorbehandlung der Ag-Ni-Schicht vor dem Sintern verbessert werden.

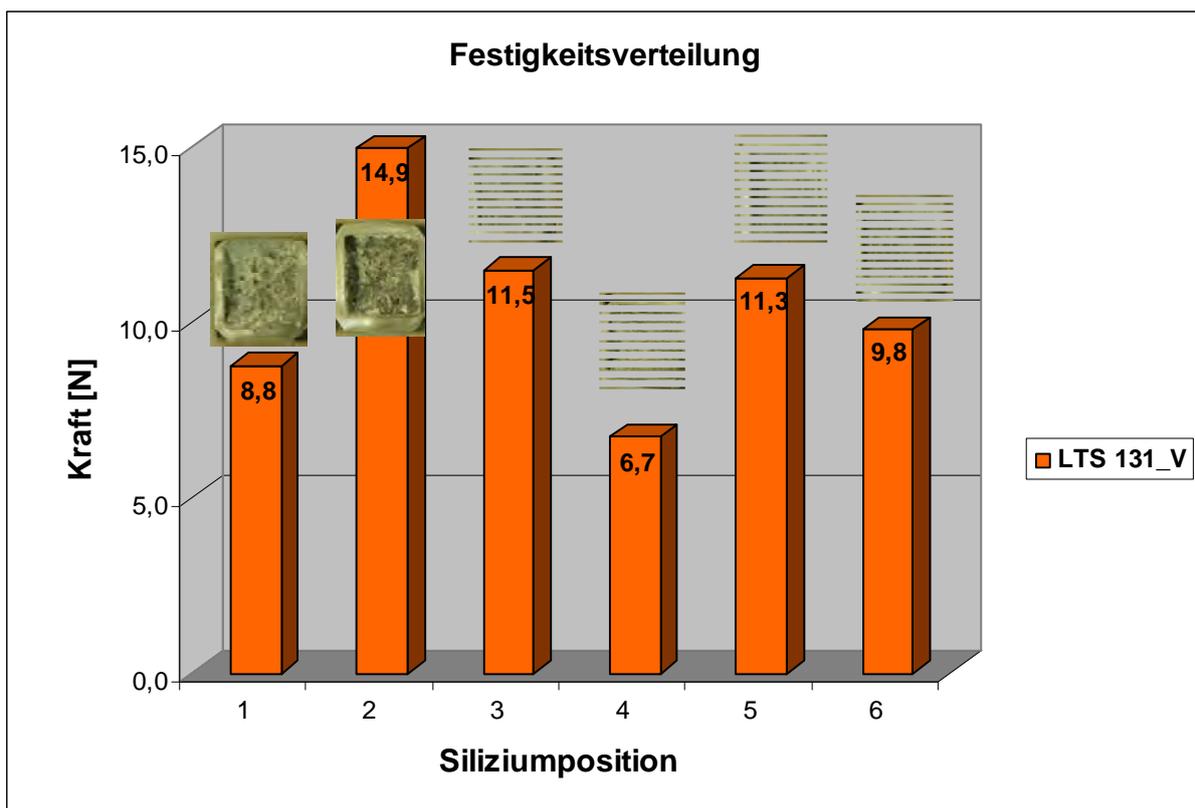


Abbildung C21 Scherkräfte (E113V) der Sinterverbindungen mit LTS 131V

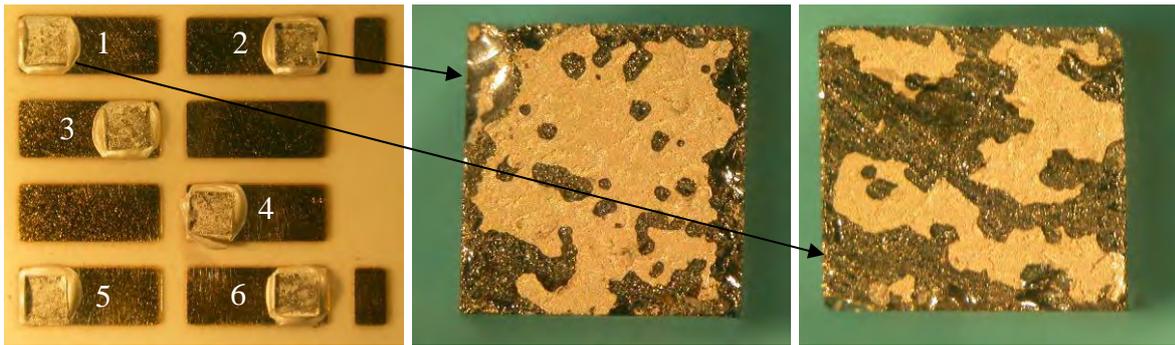


Abbildung C22 Scherprobe E113V (links) und Bruchflächen mit $F_s=14,9\text{N}$ (mitte) und $F_s=8,8\text{N}$ (rechts)

C4 Packaging

Die Thermogeneratoren auf der Basis von nanokristallinem Silizium sollen Betriebstemperaturen auf der Heißseite von $T > 300^\circ\text{C}$ überstehen. Um das Silizium bei hohen Temperaturen vor Oxidation zu schtzen, wurden zwei keramische Vergussmassen mit der Bezeichnung „Cotronics 740“ und „Resbond 940HT“ von Polytec GmbH getestet. Das Cotronics 740, auf der Basis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ als Pulver/Aktivator-Kombination, ist ein Gieschaum, der nach dem Aushärten eine bleibende Porosität aufweist. Um die Vergussmasse in den TEG einzufüllen, muß die Ansatzmischung so dünnflüssig sein, dass sie durch eine Spritzenkanüle gepresst werden kann. Mit dem angegebenen Mischungsverhältnis zwischen Pulver und Aktivator war das nicht möglich. Durch einen berschuss an flüssigem Aktivator zum Pulver konnte eine vergussfhige Mischung hergestellt werden, die ca. 48h zum Aushärten benötigte. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist eine Aushrzeit in dieser Größenordnung für eine industrielle Nutzung nicht sinnvoll. Zum Nachweis einer offenen- oder einer geschlossenen Porigkeit wurde die Vergussprobe in Wasser gelegt und danach einer Bruchprfung unterzogen. Aus der Beurteilung des Bruchs ergab sich, dass die Vergussprobe mit Wasser durchtränkt war und somit eine offene Porigkeit vorlag und dieses Material zum Verschließen eines TEG's ungeeignet war.

Die Vergussmasse Resbond 940HT bestand aus Pulver und flüssigem Aktivator auf der Basis von Al_2O_3 . Das chemisch härtende Material soll eine Temperaturbeständigkeit bis $T=1520^\circ\text{C}$ besitzen. Das angegebene Mischungsverhältnis von Pulver:Aktivator = 10:3 wurde auf 10:5,6 erhöht, um eine entsprechend dünnflüssige und dosierbare Masse zu bekommen, die nach 2h ausgehärtet war. Das Tränken der Vergussmasse in Wasser und anschließender Bruchprfung ergaben keine Anzeichen einer Wasseraufnahme.

Ein vollständiger TEG wurde an 3 Seiten mit Klebeband abgedichtet und mit der Vergussmasse Resbond 940HT durch eine Kanle befüllt. Es wurde darauf geachtet, dass die Vergussmasse von unten nach oben aufstieg, um das Einschließen von Luftblasen möglichst zu vermeiden. Nach der Aushärtung und Auseinanderbrechen des TEG's konnte die Bruchfläche hinsichtlich Füllgrad und Luftblasen beurteilt werden, Abbildung C23. Der Füllgrad kann als sehr gut bezeichnet werden, da die

Vergussmasse alle Ecken ausgefüllt hatte und die Thermoelektrika dicht umschloss. Es konnten vereinzelte kleine Poren mit einem Durchmesser von ca. $d < 0,5\text{mm}$ erkannt werden.

Analog zu den Vorversuchen mit Resbond 940HT wurden die bereits durch Hartlöten hergestellten TEG's D25, D18 und D10 mit der Vergussmasse gefüllt und an 3 Seitenrändern begradigt. Die eingehausten TEG's sind in Abbildung C24 zu sehen.

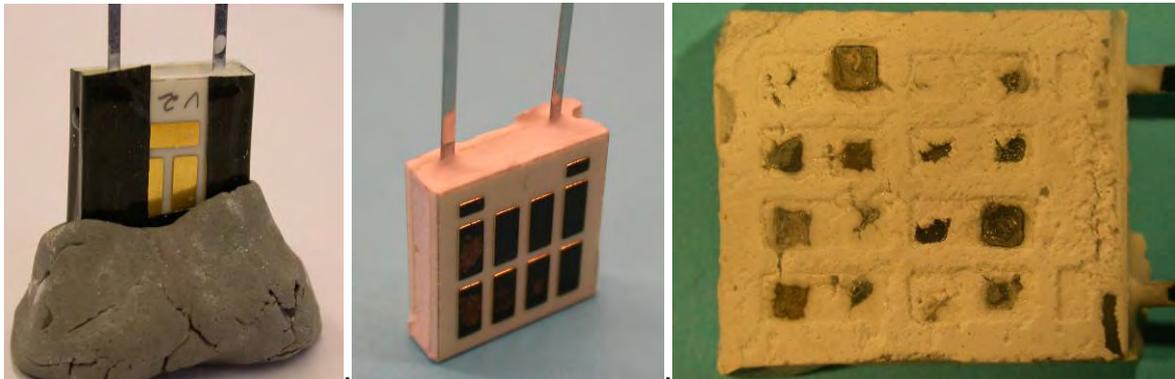


Abbildung C23 TEG befüllt mit Resbond 940HT (links, mitte) und nach dem Bruch (rechts)

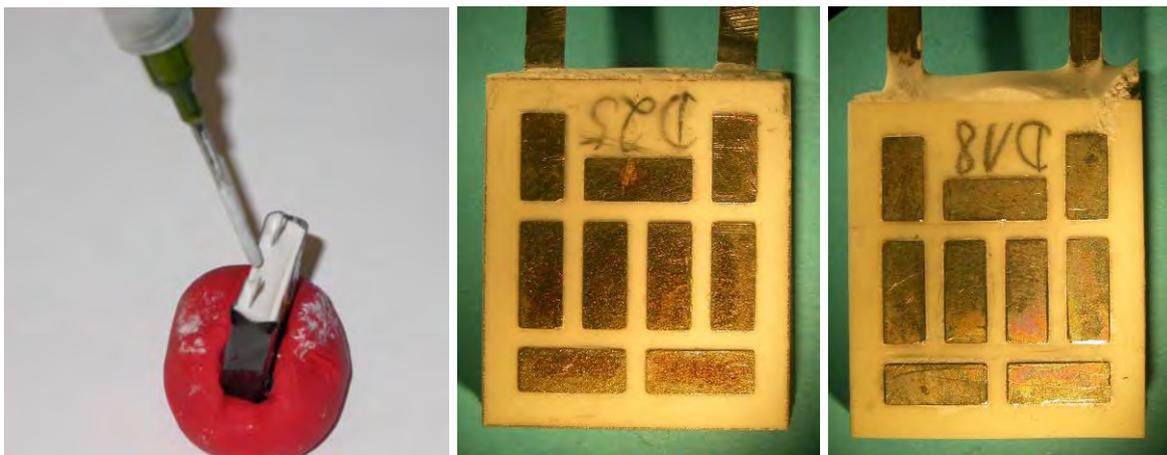


Abbildung C24 Befüllen von TEG D25 (links) und TEG D25 und D18 nach dem Befüllen

Um mögliche Fehler oder Poren im Inneren der TEG's zerstörungsfrei zu bestimmen, wurde eine Röntgenaufnahme von befüllten- und nicht befüllten TEG's aufgenommen, Abbildung C25. Der nicht befüllte TEG (rechts) hebt sich deutlich durch seinen dunkelgrauen Kontrast von den befüllten TEG's ab. Die Kupferstrukturen auf den DCB's überlagern sich und es lassen sich einzelne Thermoelektrika erkennen. Anhand des gleichmäßigen hellgrauen Kontrasts innerhalb der TEG's kann man vermuten, dass hier keine Fehler oder Poren vorhanden sind. Über mögliche Fehler oder Poren zwischen den Thermoelektrika kann keine Aussage vorgenommen werden.

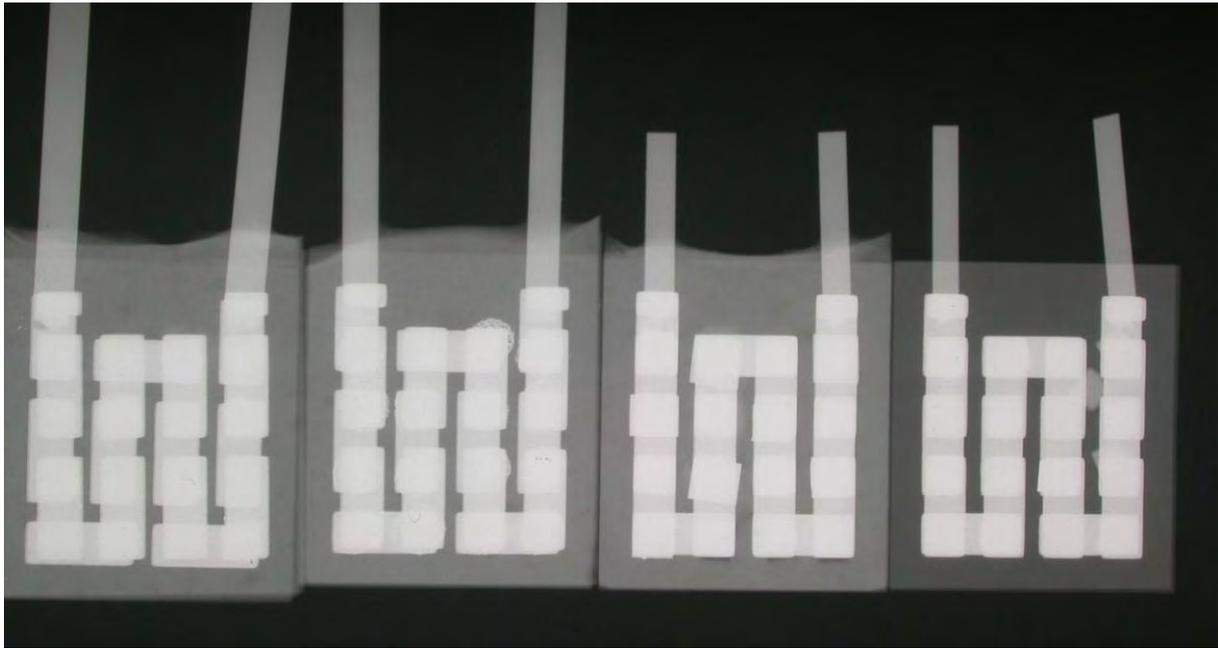


Abbildung C25 Röntgenaufnahme von TEG D25, D18, D10 und DXXX (ohne Vergussmasse), von links nach rechts

Das Packaging in Form einer Einhausung konnte mit einer keramischen Vergussmasse an mehreren TEG's erfolgreich angewandt werden.

C5 Zusammenfassung und Ausblick

C5.1 Fügetechnik

Entsprechend des AP 10 „Fügetechnik“ bestand die Aufgabe darin, Demonstratoren auf der Basis von 16er-, 64- und 100er TEG's durch geeignete Fügetechniken herzustellen, die bei einer Temperatur auf der „Heißseite“ von $T > 300^\circ\text{C}$ eingesetzt werden können. Das indirekte HF-Hartlöten von beidseitig metallisierten DCB-Substraten mit den metallisierten Thermoelektrika und dem Ag156 führte in Form von Lotpaste als auch von Lotfolie bei Löttemperaturen oberhalb der Liquidustemperatur von $T_{\text{Liq}} = 650^\circ\text{C}$ zur Rissbildung im Silizium. Es konnte nachgewiesen werden, dass man unter Verwendung von Ag156-Lotfolie und einer Löttemperatur zwischen T_{Liq} und T_{sol} rissfreie Verbindungen zwischen DCB und Silizium herstellen kann. Eine reproduzierbare indirekte HF-Lötung unter exakter Temperatursteuerung zwischen Liquidus- und Solidustemperatur beim war jedoch nicht möglich. Hier liegt Entwicklungspotential einer präzisen Temperatursteuerung für einen HF-Lötprozess.

Der Fügeprozess durch Silbersintern war eindeutig einfacher und sicherer durchzuführen als das Fügen durch HF-Löten. Der große Vorteil des Silbersinterns lag in der niedrigen Füge­temperatur von $T = 300^\circ\text{C}$ bei gleichzeitiger theoretischer Temperaturstabilität der Füge­verbindung bis zur Schmelztemperatur des Silbers. Durch Silbersintern konnten mehrere funktionsfähige 16er-, 64er- und ein 100er-TEG hergestellt werden, so dass das Forschungsziel dadurch erreicht wurde. Die Scherfestigkeit der Sinterverbindungen wiesen vergleichsweise hohe Schwankungen

auf, so dass Entwicklungspotential hinsichtlich der Verbesserung der Festigkeit der Sinterverbindungen besteht. In Bezug auf das Forschungsergebnis ist festzustellen, dass das Ziel zur Herstellung eines 100er TEG auf der Basis des nanokristallinen Siliziums, das bis zu $T=300^{\circ}\text{C}$ auf der „Heißseite“ betrieben werden kann, nicht nur erreicht, sondern übertroffen wurde. Der hergestellte TEG überstand eine Temperatur auf der Heißseite von $T=600^{\circ}\text{C}$ und einer Kaltseite von $T=300^{\circ}\text{C}$ ohne Ausfallerscheinungen. Somit kann das Silbersintern als das zu bevorzugende Fügeverfahren angesehen werden.

C5.2 Packaging / Abdichtung

Das Packaging bzw. das hermetisch dichte Verschließen der TEG's konnte mit hochtemperaturbeständigen, keramischen Vergussmassen auf der Basis von Al_2O_3 erfolgreich abgeschlossen werden. Die Viskosität der Vergußmasse muss soweit angepasst werden, dass sie durch die Kanüle einer Spritze dosierbar ist. Das Befüllen der TEG's sollte zur Vermeidung von Lufteinschlüssen als aufsteigender Guss, also von unten nach oben erfolgen.

C6 Literaturangaben

- [1] Ide E., Angata S., Hirose A., Kobayashi K.F.; Metal-metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles; Acta Mat. 53, 2385-2393 (2005)
- [2] Goebel C., Beckedahl P., Bramil H.; Low temperature sinter technology Die attachment for power electronics applications, Automotive Power Electronics Conference (2006), Paris
- [3] Kähler J., Stranz A., Palm G., Waag A., Peiner E.; Mikro-nano-Silberpulver für die Chip-Substrat-Kontaktierung mittels Drucksintern, GMM-Workshop 2010, Darmstadt, 104-108
- [4] Kähler J., Stranz A., Palm G., Waag A., Peiner E.; Hochtemperaturtaugliche Chip-Substrat-Kontaktierung opto-elektronischer Bauelemente mittels Nanotechnologie-Verbindungstechnik (NTV), GMM-Workshop 2010, Erfurt, 9-13
- [5] Goebel C., Faltenbacher J.; Low temperature sinter technology die attachment for power electronics applications, CIPS 121, Nürnberg, 327-332, (2010)
- [6] Knoerr M., Schletz A.; Power semiconductors joining through sintering of silver nanoparticles, CIPS 121, Nürnberg, 339-344, (2010)
- [7] Schmitt W.; Novellsilver contact paste: Lead free solutions for Die attach, CIPS 121, Nürnberg, 351-356, (2010)
- [8] Fritsche S., Schmitt W., Muriel T.; Sinter materials for broad process windows in DCB packages, CIPS 133, Nürnberg, 219-224, (2012)
- [9] Rudzik J., Jensen L., Poech M., Schmidt S., Osterwald F.; Quality evaluation for silver sintering layers in power electronic moduls, CIPS 133, Nürnberg, 225-230, (2012)
- [10] Duch S., Krebs T., Loewer Y., Schmitt W.; Novel interconnect materials for high reliability power converters with operation temperatures above 150°C , ECTC 62, San Diego, 416-422, (2012)

D Wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Bewertung der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde ein thermoelektrischer Generator auf Basis von p- und n-dotiertem nanostrukturiertem Silizium als thermoelektrisch aktives Material entwickelt und aufgebaut. Dabei wurden grundlegende wissenschaftliche Erkenntnisse auf den Gebieten der Partikelsynthese, Nanostrukturierung, Metallisierung und der Schweißtechnik erzielt.

Zwei Publikationen in internationalen Fachzeitschriften, ein internationaler Konferenz–Beitrag (Proceeding), sowie diverse Fachvorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen belegen die wissenschaftliche Exzellenz. Das Vorhaben wurde in seiner Gesamtheit mit dem InnoMateria Award 2012 der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V. (DGM) ausgezeichnet. Die wissenschaftlich geleistete Arbeit bildet eine solide Basis Grundlage zur weiteren Nutzung der Technologie in KMU und Industrie. Für die Nutzung ist jedoch noch weitere F&E-Arbeit zur Steigerung der Leistungsfähigkeit des Generators notwendig, insbesondere aber auch eine Weiterentwicklung auf dem Gebiet der automatisierten Bauteilzusammenstellung und der Produktionstechnik zur Einhausung der Generatoren.

Die im Antrag angestrebten Kenndaten des Generators konnten nicht vollständig erreicht werden. Es wurde aber ein maßgeblicher technischer Fortschritt bei der Kontaktierung erzielt, so dass die angestrebten niedrigen Widerstandswerte des Generators realisiert werden konnten. Die angestrebte Leistung hingegen konnte nicht ganz erreicht werden, da diese insbesondere von den Ausgangsmaterialien und deren nachgeschalteter Nanostrukturierung abhängt. Für eine weitere Optimierung der Leistung wären weitere Iterationsprozesse bei Produktion und Verarbeitung der Partikel notwendig gewesen, die im Rahmen des Projektes aus Zeitgründen nicht möglich waren.

Nach Abschluss des Vorhabens steht erstmals ein aus 100 Einzelementen aufgebauter großer Generator (40 mm x 40 mm) auf Basis von nachhaltigen Materialien zur Verfügung. Das Hauptziel, der Aufbau dieses Demonstrators, konnte daher erreicht werden.

Bezüglich einer wirtschaftlichen Produktion des Generators in hohen Stückzahlen steht damit ein Demonstrator zur Verfügung, dessen Leistungsdaten jedoch noch nicht ausreichend sind, wie folgende Abschätzung zeigt.

Aus wirtschaftlicher Sicht stehen folgende Gesichtspunkte im Vordergrund:

- kurze Amortisationszeit („Payback“)
- geringe Investitionskosten [€/W]
- geringe Kosten für die Energieerzeugung [€/kWh]
- gute Umweltverträglichkeit

Dabei wird für die „Payback-Zeit“ folgende Beziehung angenommen:

$$Payback = \frac{Investition}{B_0 - C_0} = \frac{Investition}{\bar{P} \cdot t_L \cdot C_{eco} - C_0},$$

- B_0 Ertrag der jährlich erzeugten Energie [€/a]
 \bar{P} Mittlere erzielte Leistung des Generators[W]
 t_L Jahresbetriebsdauer [h/a]
 C_{eco} Ökonomischer Wert der erzeugten Energie [€/kWh] und
 C_0 Betriebskosten pro Jahr darstellen [€/a].

Um die Wirtschaftlichkeit des aufgebauten Demonstrators abzuschätzen, wird beispielhaft ein konventionelles Heizsystem zugrunde gelegt, bei dem die Generatoren zur Wandlung der Abgaswärme des Systems in elektrische Energie eingesetzt werden.

Unter Zugrundelegung folgender Daten

Bezugskosten für elektrische Energie: 0,28 €/kWh
 Betriebsdauer: 2000 h/a
 Mittlere Leistung des Generators: 1 W

ergibt sich

$$B_0 = 1W \cdot 2000 \frac{h}{a} \cdot 0,28 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 0,56 \frac{\text{€}}{a}$$

Setzt man als Betriebskosten C_0 10% des Ertrags B_0 an, ergibt sich

$$Payback \approx \frac{Investition}{0,5 \frac{\text{€}}{a}}$$

Bei einem angenommenen Produktpreis (Investition) von 20€ für den Generator beträgt die Amortisationszeit rund 40 Jahre.

Aus dieser Abschätzung wird deutlich, dass die Leistung des Demonstrators erheblich verbessert oder der Produktpreis deutlich gesenkt werden muss, um die Wirtschaftlichkeit sicherzustellen.

Weitere wissenschaftliche und technische Fortschritte sind daher nötig, um die Grundlagen für ein wirtschaftliches Produkt zu schaffen.

Neben der o.a. Amortisationszeit kann die Nutzung der Thermoelektrik zukünftig durch politische Vorgaben interessant werden. Beispielsweise wurde eine Zusatzvergütung (Technologie-Bonus) im Rahmen des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) bis zur Version von 2009 für die Nutzung bestimmter innovativer und regenerativer Technologien und auch für thermoelektrisch generierte Energie gewährt. Diese Bestimmungen bzgl. der innovativen Technologien wurden mit der Neuauflage des EEG 2012 gestrichen. Zukünftig ist eine derartige Förderung wieder vorstellbar, insbesondere auf Grund der aktuellen Kraftstoffeinsparverordnung der EU. Im Automobilbereich soll der Zielwert von 95 Gramm CO₂-Ausstoß pro Kilometer für Neuwagen Ende 2020 vollständig greifen. Boni für besonders schadstoffarme Fahrzeuge wie Elektroautos sollen die Hersteller bis Ende 2022 nutzen können. In diesem Rahmen kann die Nutzung der Thermoelektrik (insbesondere für Hochtemperatur TEG) interessant werden, sobald ein entsprechendes Produkt kommerziell verfügbar ist.

F Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft			
Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Maßnahme A: Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschuss	Information des interessierten Kreises aus der Industrie, zielgerichtet anwendungsorientierte Lenkung des Vorhabens	A1: Präsentation des Vorhabens und erster Ergebnisse bei der 1. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschuss	18.1.2011
		A2: Präsentation des Vorhabens und erster Ergebnisse bei der 2. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschuss	17.1.2012
		A3: Präsentation des Vorhabens und der Ergebnisse bei der 3. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschuss	17.6.2013
Maßnahme B: Veranstaltung von Workshops	Information von fachkundigem Publikum		geplant
Maßnahme C: Veröffentlichung in Zeitschriften	Informations-transfer in die fachkundigen Kreise	C1: Huelser, T.; Spree, M.; Schnurre, S. M.; Wiggers, H.; Schulz, C.: „Gasphasensynthese von Silicium-Nanopartikeln im Technikumsmaßstab“, Chemie Ingenieur Technik 82 (2010) Nr.9 S.1453-54	2010
		C2: Tim Hülser, Sophie Marie Schnurre, Hartmut Wiggers and Christof Schulz Gas-Phase Synthesis of Nanoscale Silicon as an Economical Route Towards Sustainable Energy Technology KONA Powder and Particle Journal No.29 (2011) 191ff.	2011
		C3: Victor Kessler, Devendraprakash Gautam,	2013

		<p>Tim Hülser, Mathias Spree, Ralf Theissmann, Markus Winterer, Hartmut Wiggers, Gabi Schierning and Roland Schmechel: “Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Silicon from a Scaled-Up Synthesis Plant”, Advanced Engineering Materials 15 (2013) 379</p>	
<p>Maßnahme D: Präsentation auf Fachtagungen</p>	<p>Informationstransfer in die fachkundigen Kreise. Kontaktaufnahme zu interessierten Kreisen</p>	<p>D1: Huelser, T.; Spree, M.; Schnurre S.M.; Wiggers, H.; Schulz, C.: “Gas-phase synthesis of Si nanoparticles on the pilot-plant scale”, ProcessNet-Jahrestagung 2010, Aachen 21.09.-23.09.2010</p>	21.-23.9.2010
		<p>D2: Huelser, T.; Spree, M.; Wiggers, H.; Schulz, C.: “Gas Phase Synthesis of High-purity Silicon Nanoparticles on Pilot Plant Scale”, Materials Research Society Fall Meeting 2010, Boston 29.11.-03.12.2010</p>	29.11.-3.12.2010
		<p>D3: Schierning, G.: “Nanocrystalline Silicon for Thermoelectricity”, DPG Frühjahrstagung, 18.03.2011</p>	18.3.2011
		<p>D4: Kessler, V.: “From ZT to the Device”, German Thermoelectric Graduate Workshop Cuxhaven, 10.08.2011</p>	10.8.2011
		<p>D5: Schierning, G.: “Can Nanotechnology Improve Thermoelectric Devices?”, 22. Edgar-Lüscher-Seminar, Davos, Schweiz, 12.02.2012</p>	12.2.2012
		<p>D6: Hülser, T.: „The NanoEnergyTechnology-Center: Making nanomaterials ready for energy applications“, Successful R&D in Europe: 4th European Networking Event, Düsseldorf,</p>	8./9.3.2012

		<p>Deutschland 08.- 09.03.2012</p> <p>D7: Schierning, G. et. al.: „Entwicklung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium“, Interdisziplinäre Kongressmesse für innovative Werkstoffe, InnoMateria, Köln, 22.05.2012 (1. Preis InnoMateria-Award)</p> <p>D8: Hülser, T.; Schnurre, S.M.; Kessler, V.; Schierning, G.; Wiggers, H.; Schulz, C.: „Doped nano-silicon - a promising candidate for thermoelectric applications“, Nanofair 2012, Dresden, Deutschland</p> <p>D9: Schierning, G. et. al. Präsentation des Projekts auf dem 19. Innovationstag Mittelstand des BMWi, Berlin, 14.06.2012</p> <p>D10: Hülser, T.; Schnurre, S.M., Schulz, C., Wiggers, H.: „Continuous synthesis of highly-specific silicon nanopowder on the pilot-plant scale“, TechConnect World 2012, Santa Clara, USA 18.-21.06.12</p>	<p>22.05.2012</p> <p>12./13.6.2012</p> <p>14.06.2012</p> <p>18.-21.6.2012</p>
<p>Maßnahme E: Übernahme in die akademische Lehre</p>	<p>Wissenstransfer zu Nachwuchswissenschaftlern</p>	<p>E1: Schierning, G.: „Strom aus Abwärme: ein Zukunftskonzept dank Nanotechnologie?“, Duisburger Engineer's Night 2011, Universität Duisburg 14.10.2011</p> <p>E2: Schierning, G.: „Strom aus Abwärme: ein Zukunftskonzept dank Nanotechnologie?“, Ringvorlesung im Wintersemester 2011/12 der Fachbereiche Chemie und Physik "Nanomaterialien in der zukünftigen Energieversorgung"</p>	<p>14.10.2011</p> <p>14.12.2011</p>

		Universität Hamburg 14.12.2011	
--	--	-----------------------------------	--

• Mögliche industrielle Nutzung der Forschungsergebnisse

Partikelsynthese

Die Synthese von dotiertem Silizium konnte innerhalb des Vorhabens etabliert werden und mit geringer Ausfallwahrscheinlichkeit betrieben werden. Damit ist die Grundlage für die industrielle Nutzung der Synthesetechnik geschaffen. Zusätzlich wurden die Kosten für die industrielle Herstellung von nanokristallinem Silizium (~ 35-40 €/kg) abgeschätzt und mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschuss diskutiert.

Sinterverfahren und Kontaktierung

Das Spark-Plasma-Sinterverfahren wurde hinsichtlich der thermoelektrischen Gütezahl optimiert sowie die Reproduzierbarkeit der Probenherstellung verbessert. Die Skalierbarkeit der Technologie wurde durch eine Sinterung in der Sinteranlage HP D 25 der Firma FCT Systeme GmbH mit einem Werkzeugdurchmesser von 80 mm demonstriert. Damit ist es möglich, nanokristallines Silizium in größeren Mengen herzustellen.

Die entwickelte Kontaktierung basiert auf bekannten chemischen und galvanischen Verfahren und ist daher Stand der Technik. Die Kontaktierungstechnologie ist skalierbar, effizient und auf Grund des geringen Materialverbrauchs günstig.

Fügetechnik und Laserschweißen

Sowohl die in dem Vorhaben erarbeitete Fügetechnik durch Silbersintern, als auch das Laserschweißen der elektrischen Kontaktierungen lassen sich in einen industriellen Maßstab umsetzen. Die Technologien sind skalierbar und auf Grund des geringen Materialverbrauchs unter wirtschaftlichen Aspekten einsetzbar.

Thermoelektrischer Generator

Die Leistungsfähigkeit des Generators bei hohen Temperaturen wurde in Zusammenarbeit mit dem PA Mitglied Evonik Industries am DLR vermessen. Die Ergebnisse zeigen eine hohe Temperaturbeständigkeit des innerhalb des in dem Vorhaben entwickelten Generators. Eine Abschätzung der Herstellungskosten eines thermoelektrischen Generators im industriellen Maßstab ist im Rahmen des PA diskutiert worden. Aufgrund fehlender Prozesskosten für einzelne Verarbeitungsschritte konnte keine abschließende Abschätzung vorgenommen werden.

• Umsetzung der Forschungsergebnisse in KMU

Die Einbindung von 3 Forschungsstellen mit vollständig unterschiedlichen Aufgabengebieten zeigt die Komplexität des Herstellungsverfahrens eines thermoelektrischen Generators.

Die bei den Forschungsstellen erzielten Ergebnisse können insbesondere bei KMU genutzt werden, um einerseits Dienstleistungen zur Herstellung eines TEG

anzubieten, aber auch für weitere Anwendungen im Bereich Kontaktierung und Schweißen. Im Bereich der Nanopartikel-Prozesstechnologie konnten neue Erkenntnisse zur Verarbeitung von Nanopartikeln gewonnen werden, die in dem wachsenden Marktsegment der Nanotechnologie einen Wettbewerbsvorteil für KMU darstellen (siehe NanoReport der Bundesregierung 2012).

Das PA Mitglied VDI Technologiezentrum berät insbesondere KMU in Technologiefragen, so dass darüber eine weitere Nutzung der Ergebnisse zu erwarten ist.

• **Evaluierung der Forschungsergebnisse**

Die Evaluierung der Forschungsergebnisse kann über die erfolgten Transfermaßnahmen erfolgen. Die Forschungsergebnisse wurden nachhaltig im Rahmen von 10 Fachtagungen (D1 bis D10) präsentiert. In diesem Rahmen wurden neben den Fachvorträgen diverse mehrseitige Konferenzbeiträge veröffentlicht, die teilweise frei im Internet verfügbar sind. Zusätzlich entstanden aus den erzielten Ergebnissen 3 Publikationen in Fachzeitschriften (C1-C3).

Im Rahmen des Innomateria Awards wurde ein Übersichtsposter vorgestellt, das alle Einzelmaßnahmen des Vorhabens darstellt. Dieses Poster ist dem Abschlußbericht beigefügt.

Der Abschlußbericht ist Bestandteil des Ergebnistransfers in die Wirtschaft: Der vorliegende Abschlußbericht wird an die Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses, sowie an interessierte KMU, die Kontakt zu den Forschungsstellen aufgrund der Pressemitteilungen anlässlich des InnoMateria Awards aufgenommen haben, weitergeleitet. Die Veröffentlichung erfolgt zusätzlich über die Internetauftritte der Forschungsstellen.

F Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben 364 ZN der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert.



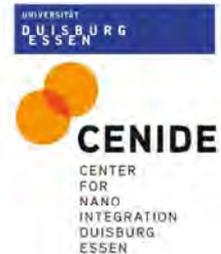
G Anhang

G1 Posterpräsentation InnoMateria – Interdisziplinäre Kongressmesse für innovative Werkstoffe Messe Köln (22.5.2013)



Wandlung von Abwärme in elektrische Energie: Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium unter Berücksichtigung ökologischer Gesichtspunkte

G. Schierning, V. Kessler, M. Dehnen, R. Schmechel
Nanostrukturtechnik, Universität Duisburg-Essen, Duisburg (NST)
T. Huelsner, S. M. Schnurre, M. Spree, S. Peil, D. Bathen
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V., Duisburg (IUTA)
K. Hesse, R. Winkler
GSI - Gesellschaft für Schweißtechnik International mbH, Duisburg (SLV)



1) Motivation des Projekts

Thermoelektrische Generatoren (TEG) können Abwärme in elektrische Energie wandeln. TEG müssen dabei einen hohen Wirkungsgrad aufweisen. Das Wandlermaterial muss aus einem für Massenproduktion geeigneten, kostengünstigen, verfügbaren und möglichst toxikologisch unkritischen Rohmaterial hergestellt werden.

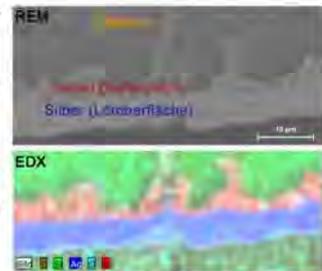
Innovationspotential:

- Nutzung von Abwärme aus Verbrennungsprozessen; Beitrag zur Steigerung der Energieeffizienz
- Verwendung von nachhaltigen Ausgangsmaterialien: „Grüne Energie“
- Ressourcenschonende Prozessführung: niedriger Energieeinsatz der Synthese, Kurzzeitsinterung

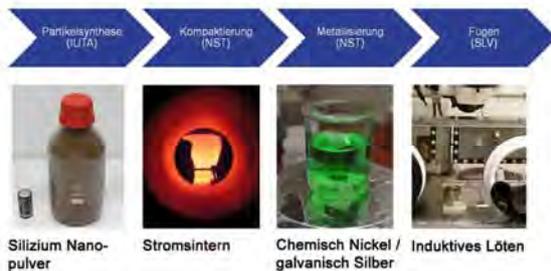
5) Metallisierung

Für die Modulfertigung muss die Füge-technik materialspezifisch entwickelt werden: Die Kontakte müssen elektrisch optimal leiten, thermisch die Temperatur des Heißeitenkontakts tolerieren, und mechanisch das Bauteil zusammen halten.

Das Nanomaterial hat sehr raue Oberflächen. Eine optimale Beschichtungsqualität ergibt sich mit chemischen / galvanischen Beschichtungstechniken. Diese stellen darüber hinaus ein kostengünstiges Verfahren dar.



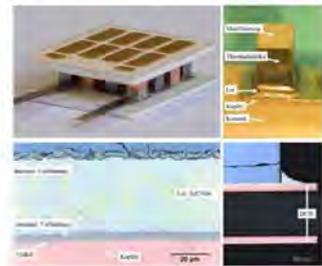
2) Projektstruktur



6) Verlötung zum fertigen Bauteil

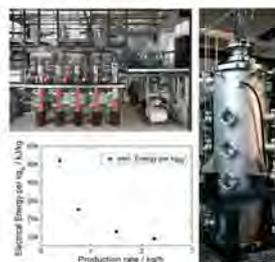
Aus jeweils einem p- und n-dotierten Quader wird ein thermoelektrisches Element durch elektrische Kontaktierung gebildet und anschließend durch Reihenschaltung ein Array dieser Elemente erzeugt.

Unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten sowie thermische Verspannungen, sowohl während des Fügeprozesses als auch im späteren Betrieb, müssen beherrscht werden.



3) Synthese im Technikumsmaßstab

Das Wandlermaterial sollte sowohl eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um den Innenwiderstand zu reduzieren, als auch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit haben, um den Abwärme-Verlust zu minimieren. Ein hoher intrinsischer Wirkungsgrad lässt sich durch Nanostrukturierung des Materials erreichen. Daher werden hochspezifische Silizium-Nanopartikel im Technikumsmaßstab mittels Gasphasensynthese als Ausgangsmaterial verwendet.



7) Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung:

Innerhalb des Projektes wird ein thermoelektrischer Generator entwickelt, der sowohl einen hohen Wirkungsgrad aufweist als auch aus unbegrenzt verfügbaren umweltfreundlichen Materialien hergestellt ist. Alle Fertigungsschritte sowie die Analysen sind Expertise der Projektpartner.

- Erreichte Milestones:
- ZT = 0,3 mit Technikumsmaterial
 - Metallisierung: haftfest, sehr niedriger Widerstand (2×10^{-4} Ohm cm^2)
 - erster Testdemonstrator verlötet

Ausblick:

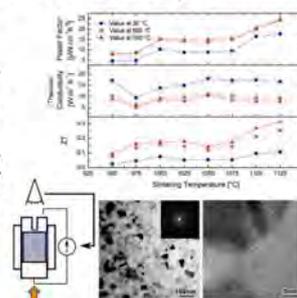
Im weiteren Verlauf des Projektes werden die hergestellten Demonstratoren umfangreich charakterisiert:

- Temperaturabhängige Harman-Messung
- Charakterisierung der Leistungsdaten bei gegebenem Wärmestrom
- Charakterisierung der Leistungsdaten bei definierter Atmosphäre (Witterung)



4) Kompaktierung zu Volumenkörpern

Das Material muss so kompaktiert werden, dass die nanoskaligen Eigenschaften erhalten bleiben. Dies geschieht durch einen Strom-Sinterprozess. Innerhalb von wenigen Minuten wird das Nanopulver zu dichten Volumenkörpern mit optimierten thermoelektrischen Eigenschaften verdichtet (Dichte > 99 %). Je höher die mittlere Temperatur während der Sinterung, desto besser die elektronischen Materialeigenschaften bei gleichzeitig niedriger Wärmeleitfähigkeit.



8) Danksagung

Das Forschungsvorhaben 364 ZN der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wird über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Wir danken folgenden Firmen für die Unterstützung des Projekts im projektbegleitenden Ausschuss:



Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
AIF ALLIANZ INDUSTRIELLE FORSCHUNG

G2 InnoMateria Award 2012 (22.5.2012)



**Interdisziplinäre Kongressmesse
für innovative Werkstoffe**
Köln, 22.–23. Mai 2012



URKUNDE

Im Wettbewerb um den InnoMateria-Award 2012 wird

dem

**Institut für Energie- und
Umwelttechnik (IUTA) e.V., Duisburg**

für sein Projekt

Wandlung von Abwärme in elektrische Energie
Thermoelektrischer Generator aus nanokristallinem Silizium

der **1. Platz** verliehen.

Köln, 22. Mai 2012

Mitveranstalter:



Content Partner:



Schirmherr:

Ministerium für Innovation,
Wissenschaft und Forschung
des Landes Nordrhein-Westfalen



G3 AiF-Presseinformation (23.5.2012)**Presseinformation**

23. Mai 2012

Forscher bauen Minikraftwerke aus Silizium

Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung
mit dem InnoMateria Award ausgezeichnet

Ungenutzte Wärme in nutzbare Energie umwandeln – das kann der 18 mm breite, 21 mm lange und 6 mm hohe thermoelektrische Generator aus Nano-Silizium. Dieses Minikraftwerk nutzt erstmalig als Basismaterial das unbegrenzt verfügbare und umweltfreundliche Silizium. Diese Entwicklung aus der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF), die am Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) – einer Forschungsvereinigung der AiF – koordiniert wird, ist so viel versprechend, dass sie am 22. Mai 2012 auf der Kongressmesse InnoMateria in Köln mit dem InnoMateria Award ausgezeichnet wurde.

Thermoelektrische Generatoren sind nicht neu, aber selten. Sie werden vor allem in Raumfahrtprojekten oder in Spezialanwendungen eingesetzt und enthalten meist umweltschädliche und seltene Rohstoffe wie Blei, Selen oder Tellur, die auch nur mit hohem Aufwand entsorgt und recycelt werden können. Das in dem IGF-Projekt verwendete Silizium gibt es dagegen buchstäblich wie Sand am Meer und so konnte eine ökologisch unbedenkliche Technologie entstehen, sowohl in der Herstellung als auch bei der Entsorgung.

Die Forscher am IUTA, der Universität Duisburg-Essen (UDE) und der Gesellschaft für Schweißtechnik International mbH arbeiten nun gemeinsam daran, die neue Technologie so zu optimieren, dass sie bei gleichem Wirkungsgrad kostengünstiger wird und sich für die Massenproduktion eignet. „Neben der Wirtschaftlichkeit ist inzwischen auch die Nachhaltigkeit ein wesentlicher Faktor, damit sich Innovationen am Markt durchsetzen können“, betont Stefan Haep, Geschäftsführer des IUTA, „deshalb und weil der Bedarf an Energieversorgern jeder Art rasant wächst, rechnen wir mit einem großen Interesse seitens der Wirtschaft. Wir eröffnen hier neue Nutzungspotentiale für die Automobilindustrie sowie für die Energie- und Umwelttechnik, aber der Zukunftsmarkt liegt in der Industrie 4.0 – wo drahtlose Netzwerke mit unzähligen Sensoren und Knotenpunkten zu versorgen sein werden.“

Um Silizium für solche kleinen Generatoren zu nutzen, hat das Forscherteam des IUTA zusammen mit dem Institut für Verbrennung und Gasdynamik (UDE) ein Syntheseverfahren für Nanopartikel entwickelt – erstmalig im Kilogramm-Maßstab. Diese wurden anschließend am Institut für Nanostrukturtechnik (UDE) in einem Sinterprozess in die benötigte Form gebracht. Da innovative Materialien auch innovative Fügetechnik erfordern, holte IUTA die AiF-Forschungsvereinigung für Schweißen und verwandte Verfahren e.V. des DVS in das Projektkonsortium. Die Verbindungsspezialisten orientierten sich an den Technologien aus dem Raumfahrtsektor und entwickelten eine weniger kostenintensive Methode, die in Zukunft auch eine wirtschaftliche Produktion von robusten, stabilen und langlebigen Modulen ermöglichen könnte.

„Wir arbeiten hier an Grundlagen für zukünftige industrielle Anwendungen in allen Bereichen der Energierückgewinnung“, unterstreicht der Projektleiter, Stefan Peil vom IUTA, den interdisziplinären Charakter des IGF-Projekts, „demnächst wird es möglich, wirtschaftlich und ökologisch Strom aus umgebenden Energiequellen wie Strahlung, Umgebungstemperatur, Vibrationen oder Luftströmungen zu erzeugen. Der von uns

entwickelte Demonstrator kann als Ausgangspunkt für Produkte dienen, die sich hervorragend in den ‚Green Energy‘-Markt einfügen.“

Solche fachübergreifenden Innovationsimpulse sind für die vorwettbewerbliche Industrielle Gemeinschaftsforschung (IGF) typisch. Rund 100 branchenspezifische Forschungsvereinigungen sind unter dem Dach der AiF aktiv und vernetzen die am jeweiligen Forschungsthema Interessierten, vor allem mittelständische Unternehmen und Forschungsinstitute. Diese IGF-Vorhaben fördert das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) aus öffentlichen Mitteln.

Ansprechpartner Projekt

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.
Nanomaterial-Synthese & Prozesstechnik
Dr. Stefan Peil, Telefon: +49 0 2065 418-222, peil@iuta.de
Tim Hülser, Telefon: +49 0 2065 418-302, huelser@iuta.de

Über die AiF

Die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. ist ein 1954 gegründetes, industriegetragenes Innovationsnetzwerk zur Förderung von Forschung und Entwicklung im Mittelstand. Es verknüpft die Interessen von Wirtschaft, Wissenschaft und Politik. Die AiF ist die führende nationale Organisation zur Förderung angewandter Forschung und Entwicklung für den deutschen Mittelstand. Aufgabe ist es, als Dachverband von rund 100 Branchenverbänden die Volkswirtschaft Deutschlands in ihrer Wettbewerbsfähigkeit nachhaltig zu stärken. Die AiF als gemeinnütziger Verein ist Träger der Industriellen Gemeinschaftsforschung und betreut gemeinsam mit der AiF Projekt GmbH und der AiF F-T-K GmbH, ihren einhundertprozentigen Tochtergesellschaften, weitere Förderprogramme der öffentlichen Hand. Im Jahr 2011 setzte die AiF rund 675 Millionen Euro an öffentlichen Fördermitteln ein.

Pressekontakt

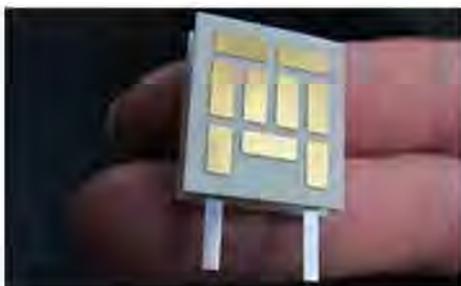
Anita Widera, Telefon: +49 221 37680-114, anita.widera@aif.de

G4 Pressemitteilung Springer for Professionals (24.5.2012)



(<http://www.springerprofessional.de/?jsessionid=3221CD3155B889F3655051172D0437DF.sprprofllc0201>)

Forscher entwickeln thermoelektrischen Generator aus Silizium



24.05.2012 - Die Idee, mit Hilfe eines thermoelektrischen Generators Abwärme in nutzbare Energie umzuwandeln, ist auch in der Automobilindustrie nicht neu, wie es das "<http://www.atzonline.de>" zeigt. Allerdings stand bis dato oft die Frage nach der Serientauglichkeit eines solchen Systems im Raum. Forscher des Instituts für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) - einer Forschungsvereinigung der AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen) - haben nun ein solches Minikraftwerk entwickelt, das nicht nur durch eine mögliche Serientauglichkeit punkten soll, sondern auch durch seine geringe Größe und Nachhaltigkeit.

So ist der thermoelektrische Generator aus der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) am IUTA lediglich 18 mm breit, 21 mm lang und 6 mm hoch und basiert auf Nano-Silizium. Das frei verfügbare Silizium macht umweltschädliche und seltene Rohstoffe wie Blei, Selen oder Tellur, die beispielsweise in thermoelektrischen Generatoren für die Raumfahrttechnik eingesetzt werden, überflüssig. Die Forscher am IUTA, der Universität Duisburg-Essen (UDE) und der Gesellschaft für Schweißtechnik International arbeiten nun gemeinsam daran, die neue Technologie so zu optimieren, dass sie bei gleichem Wirkungsgrad kostengünstiger wird und sich für die Massenproduktion eignet.

"Neben der Wirtschaftlichkeit ist inzwischen auch die Nachhaltigkeit ein wesentlicher Faktor, damit sich Innovationen am Markt durchsetzen können", betont Stefan Haep, Geschäftsführer des IUTA, "deshalb und weil der Bedarf an Energieversorgern jeder Art rasant wächst, rechnen wir mit einem großen Interesse seitens der Wirtschaft. Wir eröffnen hier neue Nutzungspotentiale für die Automobilindustrie sowie für die Energie- und Umwelttechnik, aber der Zukunftsmarkt liegt in der Industrie 4.0 - wo drahtlose Netzwerke mit unzähligen Sensoren und Knotenpunkten zu versorgen sein werden."

Um Silizium für solche kleinen Generatoren nutzen zu können, hat das IUTA-Forscherteam zusammen mit dem Institut für Verbrennung und Gasdynamik der UDE ein Syntheseverfahren für Nanopartikel entwickelt - und das nach eigenen Angaben erstmalig im Kilogramm-Maßstab. Diese wurden anschließend am UDE-Institut für Nanostrukturtechnik in einem Sinterprozess in die benötigte Form gebracht. Da neuartige Materialien auch neuartige Fügeverfahren erfordern, holte IUTA die AiF-Forschungsvereinigung für Schweißen und verwandte Verfahren des DVS (Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren) in das Projektkonsortium. Die Verbindungsspezialisten orientierten sich an den Technologien aus dem Raumfahrtsektor und entwickelten nach eigenen Angaben eine weniger kostenintensive Methode, die in Zukunft auch eine wirtschaftliche Produktion von robusten, stabilen und langlebigen Modulen ermöglichen könnte.

"Wir arbeiten hier an Grundlagen für zukünftige industrielle Anwendungen in allen Bereichen der Energierückgewinnung", unterstreicht der Projektleiter, Stefan Peil vom IUTA, den interdisziplinären Charakter des IGF-Projekts, "demnächst wird es möglich, wirtschaftlich und ökologisch Strom aus umgebenden Energiequellen wie Strahlung, Umgebungstemperatur, Vibrationen oder Luftströmungen zu erzeugen. Der von uns entwickelte Demonstrator kann als Ausgangspunkt für Produkte dienen, die sich hervorragend in den 'Green Energy'-Markt einfügen."

Der Entwicklung aus dem Institut für Energie- und Umwelttechnik schreiben auch die Fachjurymitglieder sowie Kongressteilnehmer der InnoMateria ein hohes Potenzial zu. Somit konnten die Entwickler des thermoelektrischen Generators auf Siliziumbasis am 22. Mai 2012 auf der Kongressmesse InnoMateria in Köln den InnoMateria Award entgegen nehmen.

(Foto: AiF / IUTA)

G5 EnEff: Industrie Aktuell (6.6.2013)



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Aktuell / 06.06.2012

Thermoelektrischer Generator aus Nano-Silizium



Thermoelektrischer Generator aus Nano-Silizium © AIF



Die neue Technologie-Entwicklung wurde am 22. Mai 2012 in Köln mit dem InnoMateria Award ausgezeichnet. (v.l.: Victor Kessler, UDE, Dr. Sophie Marie Schnurre, UDE, Prof. Dieter Bathen, IUTA, Dr. Gabi Schierning, UDE, Staatssekretär Helmut Dockter, Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW, Tim Hülser, IUTA, Anita Widera, AiF). © Köln Messe

Die neuen Mini-Kraftwerke wandeln Abwärme in nutzbare elektrische Energie um. Sie können in der Fabrik der Zukunft Sensoren und Steuerelemente drahtloser Netzwerke mit Energie versorgen oder in größeren Einheiten die Restwärme von Kraftwerks-Abluft verstromen. Der kleine (18 x 21 x 6 mm) thermoelektrische Generator nutzt als Basismaterial das umweltfreundliche Silizium. Mit der Verwendung von Silizium führen die Forscher eine ökologisch verträgliche Technologie ein. Die bisher vor allem in Raumfahrtprojekten oder in Spezialanwendungen eingesetzten thermoelektrischen Generatoren enthalten meist umweltschädliche und seltene Rohstoffe wie Blei, Selen oder Tellur.

Energie für Drahtlos-Netzwerke

Bisher ungenutzte Abwärme oder Temperaturgefälle in der Umwelt können dazu eingesetzt werden, Sensoren, Kommunikationstechnik und andere Kleinverbraucher mit Strom zu versorgen. Stefan Haep, Geschäftsführer des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), beurteilt die Aussichten für die neue Technologie als vielversprechend: „Wir eröffnen hier neue Nutzungspotentiale für die Automobilindustrie sowie für die Energie- und Umwelttechnik, aber der Zukunftsmarkt liegt in der Industrie 4.0 – wo drahtlose Netzwerke mit unzähligen Sensoren und Knotenpunkten zu versorgen sein werden.“

Die Herstellung der neuen Technologie ist anspruchsvoll, die unterschiedlichen Materialien sind dauerhaft und sicher zu verbinden und so einzuschließen, dass die Generatoren Umgebungseinflüssen, insbesondere hohen Temperaturunterschieden und –schwankungen widerstehen. Gemeinsam arbeiten Forscher des IUTA, der Universität Duisburg-Essen (UDE) und der GSI-Gesellschaft für Schweißtechnik International mbH, Niederlassung SLV Duisburg an den dafür erforderlichen speziellen Technologien sowie daran, den Wirkungsgrad der Generatoren zu optimieren und eine kostengünstige Massenproduktion vorzubereiten.

Zusammen mit dem Institut für Verbrennung und Gasdynamik (UDE) wurde ein Syntheseverfahren für Nanopartikel entwickelt, mit dem diese erstmalig im Kilogramm-Maßstab produziert werden können. In einem anschließenden Sinterprozess werden die Partikel in die benötigte Form gebracht. Bei der



Pilotanlage zur Synthese
hochspezifischer Nanopartikel © IUTA

Fügetechnik für diese innovativen Materialien orientierten sich die Wissenschaftler an im Raumfahrtsektor eingesetzten Technologien; aus diesen entwickelten sie eine wirtschaftlichere Methode zur Produktion von robusten und langlebigen Modulen.

Die Mini-Kraftwerke können bis zu einer Temperatur von 300 °C die Wärmeenergie in Abgasen umsetzen; die Leistung steigt mit der Temperaturdifferenz und reicht beispielsweise dafür, Komponenten drahtloser Sensornetzwerke zu versorgen.

Ein ausgezeichnetes Projekt

Das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) fördert dieses Vorhaben der Industriellen Gemeinschaftsforschung, das am 22. Mai 2012 in Köln mit dem InnoMateria Award ausgezeichnet wurde.

Der Projektleiter Stefan Peil ordnet das Vorhaben ein: „Wir arbeiten hier an Grundlagen für zukünftige industrielle Anwendungen in allen Bereichen der Energierückgewinnung, demnächst wird es möglich, wirtschaftlich und ökologisch Strom aus umgebenden Energiequellen wie Strahlung, Umgebungstemperatur, Vibrationen oder Luftströmungen zu erzeugen. Der von uns entwickelte Demonstrator kann als Ausgangspunkt für Produkte dienen, die sich hervorragend in den ‚Green Energy‘-Markt einfügen.“

Forschungsvorhaben: „Wandlung von Abwärme in elektrische Energie – Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium unter Berücksichtigung ökologischer Gesichtspunkte“ FKZ: IGF 364 ZN

Ansprechpartner Projekt:

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.
Nanomaterial-Synthese & Prozesstechnik
Dr. Stefan Peil, Telefon: +49 0 2065 418-222, peil@iuta.de
Tim Hülser, Telefon: +49 0 2065 418-302, huelser@iuta.de

Weitere Informationen:

www.iuta.de
www.aif.de
www.uni-due.de/ivg

[Servicenavigation](#)
[Drucken](#)

[Footernavigation](#)

**G6 Posterpräsentation
Innovationstag Mittelstand des BMWi / Berlin (14.6.2012)**



IGF- Forschungsvorhaben 364 ZN:

Wandlung von Abwärme in elektrische Energie –
Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium unter Berücksichtigung ökologischer Gesichtspunkte



Forschungsvereinigungen:
Umwelttechnik & Schweißen und verwandte Verfahren e. V.



Forschungsstellen:
Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)



Nanostrukturtechnik, Universität Duisburg Essen, (NST)

GSI-Gesellschaft für Schweißtechnik International mbH,
Niederlassung SLV Duisburg (SLV)



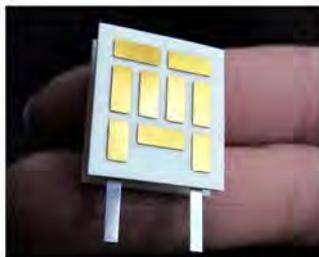
Gewinner des InnoMateria Awards 2012

Der der InnoMateria Award 2012 zeichnet herausragende Projekte aus, die mit praxisnahen Werkstoffentwicklungen innovative Produkte für Mobilität und Energie ermöglichen.

Vom Nanomaterial zum Generator



Quelle: UDE / IUTA



Quelle: AiF / IUTA

Interdisziplinäre Kongressmesse
für innovative Werkstoffe
Köln, 22.–23. Mai 2012

URKUNDE

Im Wettbewerb um den InnoMateria-Award 2012 wird
dem
**Institut für Energie- und
Umwelttechnik (IUTA) e.V., Duisburg**
für sein Projekt
Wandlung von Abwärme in elektrische Energie
Thermoelektrischer Generator aus nanokristallinem Silizium
der **1. Platz** verliehen.

Köln, 22. Mai 2012

Preisverleihung



v.l.: Victor Kessler (UDE), Dr. Sophie Marie Schnurre (IUTA), Prof. Dieter Bathen (IUTA), Dr. Gabi Schiering (UDE), Staatssekretär Helmut Dockter (Minister für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW), Tim Hülsler (IUTA), Anita Widera (AiF)
Quelle: Köln Messe



InnoMateria Award 2012
Quelle: Currenta

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Danksagung:

"Das Forschungsvorhaben 364 ZN der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert".

Wir danken ebenfalls den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für Ihre Unterstützung.

G7 Veröffentlichung Victor Kessler et al., *Advanced Engineering Materials* 15 (2013) 379-385

Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Silicon from a Scaled-Up Synthesis Plant**

By Victor Kessler*, Devendraprakash Gautam, Tim Hülsler, Mathias Spree, Ralf Theissmann, Markus Winterer, Hartmut Wiggers, Gabi Schierming* and Roland Schmechel

DOI: 10.1002/adem.201200233

Silicon based thermoelectrics are promising candidates for high temperature energy scavenging applications. We present the properties of thermoelectrics made from highly boron doped silicon nanoparticles. The particles were produced by a continuous gas phase process in a scaled-up synthesis plant enabling production rates in the kg h⁻¹ regime. The silicon nanoparticles were compacted by direct current assisted sintering to yield nanocrystalline bulk silicon with average crystallite size between 40 and 80 nm and relative densities above 97% of the density of single crystalline silicon. The influence of the sintering temperature on the thermoelectric properties is investigated. It was found that high sintering temperatures are beneficial for an enhancement of the power factor, while the thermal conductivity was only moderately affected. The optimization of the compaction procedure with respect to the transport properties leads to zT values of the p-type nanosilicon of 0.32 at 700 °C, demonstrating the potential of our method.

Thermoelectric materials convert heat directly into useable electrical energy by exploiting the Seebeck effect. Though it should not be expected that thermoelectric energy conversion may solve the world's energy problem,^[1] there will be more than today's niche applications for thermoelectrics in the future. According to a recent review,^[2] supposable

[*] V. Kessler, Dr. D. Gautam, Dr. M. Theissmann, Prof. M. Winterer, Dr. H. Wiggers, Dr. G. Schierming, Faculty of Engineering and Center for Nanohybridization Duisburg-Essen (ZENIDE), University of Duisburg-Essen, 47057 Duisburg, Germany E-mail: victor.kessler@uni-duisburg-essen.de; gabi.schierming@uni-due.de T. Hülsler, M. Spree Institute of Energy and Environmental Technology e.V (IUTA), 47278 Duisburg, Germany

[**] Parts of the research project no. 3304ZN of the research association IUTA has been funded via AIF within the agenda for the promotion of industrial cooperative research and development (IGF) by the German Federal Ministry of Economics and Technology based on a decision of the German Bundestag. Financial support by the European Union and the Ministry of Economic Affairs and Energy of the State North Rhine-Westphalia in Germany (Objective 2 Programme: European Regional Development Fund, ERDF) is gratefully acknowledged.

COMMUNICATION COMMUNICATION

Carnot efficiency η_{Carnot} and the material dependent dimensionless figure of merit zT:

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \quad (1)$$

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (2)$$

$$zT = \frac{\sigma^2 T}{\kappa} \quad (3)$$

zT is determined by the Seebeck coefficient σ , the specific electrical conductivity κ , the thermal conductivity $\kappa_e = \kappa_p + \kappa_n$ with electronic (κ_e) and lattice contribution (κ_n), and the temperature T. The power factor $\sigma^2 T$ is a measure of the material's ability to translate heat fluxes into electrical power. As the hot and cold side temperatures are typically given by the application, strategies for increasing the thermoelectric conversion efficiency are solely based on the enhancement of the figure of merit. This can be achieved by optimizing the power factor and/or by lowering of the total thermal conductivity. The first strategy includes optimization of the doping level, typically around 10^{19} - 10^{20} cm⁻³,^[3] or band structure engineering.^[4-6] Strategies aiming at lowering the lattice contribution of the thermal conductivity are alloying of the thermoelectric material which produces an efficient phonon scattering,^[6] the introduction of other hindrances for lattice vibrations, e.g. inclusions or precipitates,^[2,4-6] or phase, or the use of three-dimensional nanostructuring.^[2,4-6]

During the past few years, the nanostructuring approach was shown to be very successful to increase the figure of merit of traditional thermoelectric compounds. Commonly, a microcrystalline powder is exposed to high energy ball milling processes to obtain very fine grained nanopowder which afterwards is compacted in such a way that the nanostructure is preserved. Besides established technologies such as hot pressing, spark plasma sintering, also known as

DC current sintering, is used to compact the nanopowder.^[10] An increase of up to 50% in the figure of merit as compared to the bulk material was demonstrated.^[10] In this paper we explore the thermoelectric properties of nanostructured silicon, which is a highly suitable candidate with respect to the aforementioned criteria of availability and sustainability. Tailored p-type doped silicon nanoparticles from a pilot plant were used as raw powder. The optimization of the compaction procedure by DC current sintering with respect to the transport properties is shown, resulting in best zT values of 0.32 at 700 °C, demonstrating the potential of this material towards applications.

1. Experimental

1.1. Pilot Plant Scale Gas Phase Synthesis of Silicon Nanopowder The synthesis of silicon nanoparticles from the gas phase via non-thermal synthesis routes as well as from the thermal decomposition of silanes is an established process.^[15-19] Fast gas phase processes allow a kinetic control of the synthesis of high-purity nanoparticles, which makes this method especially favorable for the formation of nanoparticles and nanocomposites.^[16] The synthesis of silicon nanoparticles from monosilane (SiH₄) in laboratory-sized reactors and the modeling of reaction kinetics, nucleation and growth rates, and particle size distributions were investigated by several authors.^[20-23] As continuous gas phase processes have the fundamental advantage of scalability to industrial production scale, a unique pilot plant scale facility was developed and set up at the Institute of Energy and Environmental Technology e.V. (IUTA). This pilot plant is shown in Figure 1 and consists of three different reactor types. Besides the hot wall reactor used for the synthesis of the thermoelectric raw powder, it additionally consists of a flame reactor and a microwave-supported plasma reactor, both also used for gas phase synthesis of nanoparticles. The hot wall reactor (see Figure 1b) is operated at temperatures up to 1100 °C in the pressure range 10–100 kPa and a total gas flow of 200 slm resulting in production rates of up to 1 kg h⁻¹.



Fig. 1. (a) Photographs of the pilot plant facility and (b) the hot wall reactor.

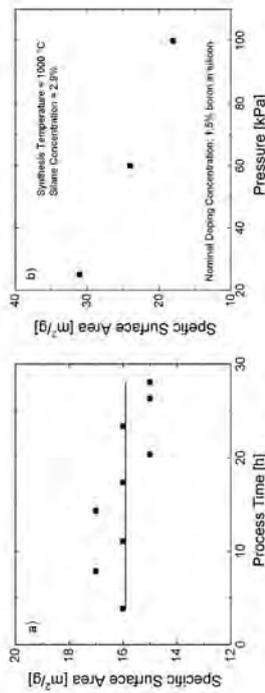


Fig. 2. (a) Specific surface area of sintered silicon nanoparticles measured from both samples following a long time production process, (b) Specific surface area of sintered silicon nanoparticles in dependence on the process pressure. The process temperature, the percentage of silicon in the overall process gas and the percentage of boron with respect to the silicon content are identical and kept constant.

while keeping all other process parameters constant enlarges the specific surface, indicating smaller particles. Figure 3b shows the dependence between the specific surface area and the applied process pressure during the synthesis, demonstrating the potential of tailoring the nanoparticle size. The powder used for this study was optimized with respect to its specific surface area and showed BET values of 39 m² g⁻¹.

Figure 2a shows a schematic of the hot wall reactor synthesis process used for this study. As the heated length of the furnace is fixed, a decrease in pressure, while keeping the mass flow constant reduces the residence time within the hot zone, thus leading to smaller particles with higher specific surface area. A typical electron microscopy image of the product shown in Figure 2b illustrates the size and morphology of the as-prepared silicon nanoparticles. When synthesized at the conditions given above, they typically consist of agglomerated, crystalline nanoparticles.¹²⁾ While the crystals are in the range of a few 10 nm in diameter, the agglomerates exhibit a fractal and open three-dimensional structure.

To investigate the thermoelectric properties of the nanoscale materials, the silicon nanoparticles were sintered at different sintering temperatures ranging from 950 to 1125 °C in steps of 25 °C, resulting in eight samples. For sample details see Table 1. The relative density of the sintered samples ranges from 97 to 99% of the density of single crystalline silicon

Table 1. Sintering and experimental data of the investigated samples.

Sample identification	T _{synth} [°C]	T _{sinter} [°C]	Relative density [%]	Charge carrier concentration [10 ¹⁹ cm ⁻³]	Crystallite size [nm]	Latent thermal conductivity at RT [W/m·K]	n [% at RT]	Thermal mobility at RT [cm ² /V·s]
S1	600	975	97	2.8	43	17.0	100	7.1
S2	675	97	94	1.9	44	6.5	92	3.4
S3	1000	97	96	4.0	-	13.6	95	5.8
S4	1025	97	97	4.1	-	14.7	77	4.7
S5	1050	98	98	3.7	-	15.7	74	6.2
S6	1075	98	98	4.2	78	16.8	70	5.4
S7	1100	98	98	4.3	90	17.1	92	6.5
S8	1125	98	98	4.3	90	16.2	93	10.3

The density is given in percentage of the density of single crystalline silicon. The charge carrier concentration was determined from the Seebeck coefficient measurement as described in the text.

COMMUNICATION

For this study, the material was synthesized at a temperature of 1000 °C and a pressure of 25 kPa, resulting in a raw powder with a high specific surface area. Doping was done by adding a nominal dopant concentration of 1 at% of boron by adjusting the volume ratio of SiH₄ and diborane (B₂H₆) fed into the reactor to 1:0.005.

1.1. Thermoelectric Transport Properties and Data Evaluation

The Seebeck coefficient α and the electrical conductivity σ were measured using a ZEM-3 from Ulvac technologies, Inc. Since silicon thermoelectrics usually are degenerately doped, the charge carrier concentration n can be estimated from the slope of the Seebeck coefficient given by:^{13,20)}

$$\alpha = \frac{8k_B^2 e}{3q^2 h^3} m^* T \left(\frac{\pi}{3} \right)^{3/2} \quad (4)$$

where k_B is Boltzmann's constant, e is the elementary charge, m^* is the density-of-states effective mass, h is Planck's constant, and n is the charge carrier concentration. Equation (4) was derived from the Mott equation, assuming parabolic bands and energy independent scattering. By taking the derivative $(d\alpha/dT)$ of Eq. (4) in the linear regime of the Seebeck coefficient up to temperatures of approximately 700 °C, the charge carrier concentration n was evaluated. To obtain the charge carrier concentration n , a constant valence band density-of-states effective mass $m^* = 1.3 m_0$ at $T = 500$ K was used.²⁰⁾ Using Drude's formula, the electrical mobility $\mu = n/\sigma e$ can be estimated from a combined measurement of the Seebeck coefficient and the specific electrical conductivity.

The thermal conductivity κ was determined by a laser flash method LFA 457 MicroFlash from NETZSCH Göttingen GmbH Using Wiedemann-Franz's law, $\kappa_p = \alpha I T$, where I is the Lorenz number, the figure of merit can be expressed as

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\sigma T} = \frac{\alpha^2}{I} \left(1 + \frac{\kappa_p}{\kappa_l} \right)^{-1} \quad (5)$$

from which it can be seen that the quality factor α_p/σ has to be low for high ZT values.

2. Results

2.1. Nanoparticle Synthesis

To proof the long term stability and reproducibility of the nanoparticle production process in the hot wall reactor, silicon nanoparticles were produced for a period of 28h at 1000 °C and 1000 mbar with a production rate of about 0.5 kg h⁻¹. From time to time, the synthesized material was packed into batches under inert conditions and characterized using BET measurement technique to determine the specific surface area. As shown in Figure 2a, the specific surface area of the packed batches at different stages of the production is almost constant indicating a stable synthesis process. The average specific surface area of this production run is about 19 m² g⁻¹, and

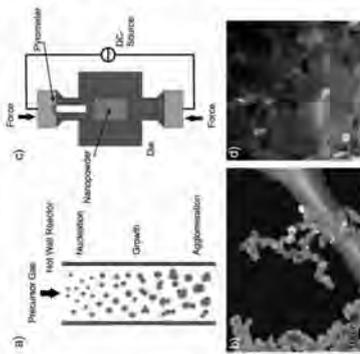


Fig. 3. (a) Schematic of the synthesis process in the hot wall reactor, (b) SEM image of the nanoparticles, (c) SEM image of the agglomerates. The inset shows the microstructure of a sintered silicon pellet.

COMMUNICATION

one type of precipitate has a spatial extension in the 100 nm range, located at triple points, presumably formed because of a rearrangement of the native oxide shell during the compaction process. The other type of oxide precipitates are smaller and found in the middle of silicon grains. They form as a consequence of the dropping oxygen solubility limit when cooling the samples after sintering. As additional scattering centers, these precipitates also reduce the phonon mean free path. An increase in the crystallite size due to high sintering temperature from roughly 43 nm (sample S1, $T_{\text{sintering}} = 950\text{ °C}$) to 80 nm (sample S8, $T_{\text{sintering}} = 1125\text{ °C}$) therefore does not enhance the thermal conductivity significantly. The room temperature lattice thermal conductivity $\kappa_l = \kappa - \kappa_{\text{ph}}$ and the quality factor κ_l/A_0 are shown in Table 1. While for sample S1 ($T_{\text{sintering}} = 950\text{ °C}$) the factor κ_l/A_0 is about 148 at room temperature, it is only 35 for sample S8 ($T_{\text{sintering}} = 1125\text{ °C}$).

From the analysis of the Seebeck coefficient we obtained an estimate of the charge carrier concentrations of the investigated samples which are listed in Table 1. It can be seen that the lowest value obtained for the charge carrier concentration is $3.6 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ and that the charge carrier concentration increases with increasing sintering temperature and tends to saturate near the nominal dopant concentration of $5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$. This can be explained by a higher ratio of dopants being incorporated into the silicon lattice at substitutional lattice sites during sintering due to temperature activated diffusion processes.

It is crucial for a figure of merit enhancement to lower only the lattice thermal conductivity while, at the same time, the electronic transport properties are not allowed to deteriorate. This is especially true for the electrical mobility μ , which has to be kept as high as possible. In Table 1, the mobility is shown and it can be seen that it is enhanced with increasing sintering temperature. The maximum value found for the electrical mobility at room temperature is about $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ for sample S8 ($T_{\text{sintering}} = 1125\text{ °C}$). In comparison, sample S2 ($T_{\text{sintering}} = 975\text{ °C}$) shows a room temperature mobility of only $3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Since the Seebeck coefficient is only slightly affected by the higher mobility and charge carrier concentration, high sintering temperatures directly translate into enhanced power factors. Hence, the figure of merit rises with increasing sintering temperature while the lattice thermal conductivity does not so. At 700 °C , the highest \mathcal{ZT} value is about 0.32 for sample S8 ($T_{\text{sintering}} = 1125\text{ °C}$), whereas sample S1 ($T_{\text{sintering}} = 950\text{ °C}$) only has a \mathcal{ZT} value of roughly 0.09.

2.3. Rapid Thermal Annealing

To further enhance the power factor, an additional RTA was applied to preselected samples. Figure 5 illustrates the transport measurements of samples S2 ($T_{\text{sintering}} = 975\text{ °C}$) and S8 ($T_{\text{sintering}} = 1125\text{ °C}$) which were annealed at 1000 °C and 1200 °C by RTA subsequent to the sintering process, and a comparison of the electrical conductivity, the charge carrier density, and the mobility is given in Table 2. The values shown

with 2.329 gcm^{-3} [26]. A typical transmission electron microscopy image of a sintered nanosilicon sample is shown in Figure 3d.

Figure 4 illustrates the behaviour of the power factor, the thermal conductivity and the figure of merit as a function of sintering temperature at different measurement temperatures, i.e., at $30, 500, \text{ and } 700\text{ °C}$. It can be seen that the power factor clearly increases with increasing sintering temperature, whereas the thermal conductivity is only moderately affected by the sintering temperature. The latter observation is counter-intuitive at the first sight, but similar findings were reported for hot pressed nanocrystalline silicon. [12]. As can be seen from the XRD experiments and higher sintering temperature, crystal growth is enhanced with higher sintering temperature. Nonetheless, the thermal conductivity is hardly affected by higher sintering temperatures. For sample S1, sintered at 950 °C , an average crystallite size of 43 nm was obtained, whereas the average crystallite size of sample S8, sintered at 1125 °C , was shown to be 80 nm . A possible explanation for this very weak dependence of the thermal conductivity on the difference in grain size (40 nm vs. 80 nm) may be the following: the lattice thermal conductivity in silicon is dominated by phonons with mean free path lengths in the order of 100 nm up to a few microns. More than 90% of the lattice thermal conductivity is contributed by phonons having a mean free path of more than 80 nm . [26] Hence, it can be concluded that changes in the crystallite size from 10 to 100 nm only have a moderate impact on the lattice thermal conductivity.

Incorporated oxygen impurities may additionally contribute to the moderate dependence of the thermal conductivity on the sintering temperature. Due to powder handling in air, the samples contain up to 11 at% of oxygen (obtained by EDX), which is mainly present in the form of SiO_2 precipitates. Two different kinds of oxide precipitates were found in very similar nanocrystalline silicon samples: [26]

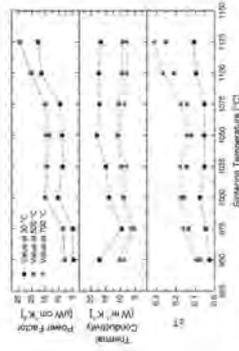


Fig. 1. Thermoelectric properties of differently annealed samples S1-S8. The power factor, thermal conductivity, and \mathcal{ZT} are given for three different measurement temperatures (30, 500 and 700 °C). Note that the data represent the sintering temperature. The error bars represent the measurement errors. The measurement points are connected to guide the eye along the annealing route.

COMMUNICATION

COMMUNICATION

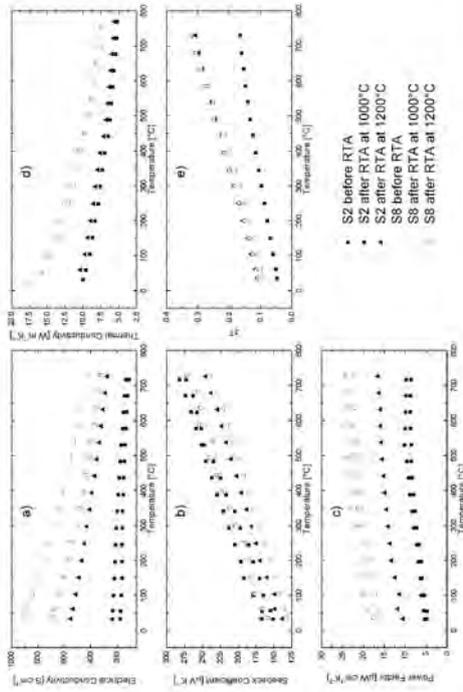


Fig. 3. Thermoelectric properties of sample S2. $T_{\text{sintering}} = 975\text{ °C}$ and $SF(T_{\text{sintering}} = 1125\text{ °C})$. (a) Lattice thermal conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor, (d) thermal conductivity and (e) \mathcal{ZT} as a function of temperature. The various curves represent the measured values before and after rapid thermal annealing at 1000 °C and 1200 °C , respectively.

Table 2. Room temperature electrical transport data with respect to different stages of the annealing process for sample S2 ($T_{\text{sintering}} = 975\text{ °C}$) and S8 ($T_{\text{sintering}} = 1125\text{ °C}$)

Rapid thermal annealing step	Charge carrier density [cm^{-3}]			Mobility [$\text{cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$]			Electrical conductivity [S cm^{-1}]		
	Without	1000 °C	1200 °C	Without	1000 °C	1200 °C	Without	1000 °C	1200 °C
Sample S2	3.8	3.3	4.5	4.4	7.7	7.7	175	235	560
Sample S8	4.2	4.1	4.4	9.8	11	11	705	670	910

in Table 2 refer to the room temperature measurements after different annealing steps.

In Figure 5a it can be seen, that the electrical conductivity of sample S2 (sintered at 975 °C) strongly increases after the annealing step at 1200 °C , whereas the annealing step at 1000 °C only had little effect on the electrical conductivity. The increase caused by the 1200 °C RTA step can be explained by an improvement of the electrical mobility, combined with an additional activation of dopants (compare Table 2). Furthermore, it can be seen that the overall electrical conductivity of sample S8 (sintered at 1125 °C) is higher than the electrical conductivity of sample S2 (sintered at 975 °C), even after applying the RTA. Although the charge carrier concentration of sample S2 and S8 is almost identical after the last annealing step, the electrical conductivity is still higher for sample S8 ($T_{\text{sintering}} = 1125\text{ °C}$). The reason is that the overall mobility of

sample S8 is higher, confirming that higher sintering temperatures results in higher mobility values.

The Seebeck coefficient shown in Figure 5b increases linearly with increasing measurement temperature. This is a usual behavior for a degenerately p-doped semiconductor. From the calculated power factor it is obvious, that RTA only had a positive effect at sufficiently high temperature and for the low-temperature-sintered sample S2. Sample S8 shows no significant change in the power factor after the RTA process. Furthermore, RTA does not affect the thermal conductivity considerably as can be seen in Figure 5d. In Figure 5e the highest \mathcal{ZT} value obtained are slightly above 0.3 at $T = 730\text{ °C}$, and very similar for S2 and S8 after the 1200 °C RTA step. The obtained \mathcal{ZT} values are highly competitive for p-type doped nanocrystalline silicon, especially since they were obtained using as raw material from a technical synthesis plant.

Bux *et al.*^[12] observed a maximum σT value of about 0.51 at $T = 730$ °C for ball-milled, phosphorus-doped nanocrystalline silicon, currently the highest σT of nanocrystalline bulk silicon. In *ref.*^[13], a maximum σT value of 0.36 at $T = 750$ °C for nanocrystalline silicon made from phosphorus-doped nanoparticles from a lab-scaled plasma reactor were reported. Generally, n-type doped silicon has a higher electrical mobility than p-type doped silicon, which typically results in slightly higher σT values of n-type silicon than p-type silicon.

3. Conclusions

Highly doped silicon nanoparticles were synthesized via a continuous gas phase process in a pilot plant scale hot wall reactor with a production rate of ca. 0.5 kg h⁻¹. By adjusting the synthesis pressure in the hot wall reactor, it is possible to tailor silicon nanoparticles with respect to particle size and morphology. For the investigation of their applicability for thermoelectrics, silicon nanoparticles with a specific surface area of 39 m² g⁻¹ and doped with 1 at% of boron were synthesized and subsequently compacted by direct current assisted sintering. By varying the sintering temperature, it was found, that the thermoelectric figure of merit σT can be enhanced with increasing sintering temperature. This is mainly attributed to an increased electrical mobility while the lattice thermal conductivity is found to be less affected by a variation of the sintering temperatures. This may be attributed to the fact that most heat in silicon is carried by phonons with a mean free path higher than the maximum crystallite size of the investigated samples. Additionally, a subsequent RTA step had a positive influence on the performance in case of low sintering temperatures. At 730 °C we found a maximum σT of 0.32 for the sample sintered at the highest temperature (sintering temperature at 1125 °C). The demonstrated scalable continuous gas phase synthesis process of highly doped silicon nanoparticles therefore proved to provide large quantities of raw material for thermoelectric applications.

Received: July 4, 2012
Final Version: November 19, 2012
Published online: December 20, 2012

- [11] J. R. Soodenun, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8768.
- [12] K. Nielsch, J. Bachmann, J. Kimling, H. Böttner, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 713.
- [13] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105.
- [14] N. F. Hinsche, J. Mertly, P. Zahn, *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, *23*, 253502.
- [15] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Stramoll, K. Kurosaki, A. Chiroevskii, S. Yamamoka, G. J. Snyder, *Science* **2008**, *321*, 551.
- [16] W.-S. Liu, L.-D. Zhao, B.-P. Zhang, H.-L. Zhang, J.-F. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 42169.
- [17] W. Kim, I. Zide, A. Gossard, D. Kimony, S. Stemmer, A. Shakouri, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 043501.
- [18] B. A. Cook, J. L. Harrington, S. H. Han, C. B. Vining, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 5474.
- [19] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 466.
- [10] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Liu, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaev, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, *Z. Phys.* **2008**, *320*, 624.
- [11] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, *Z. F. Ren, Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 183121.
- [12] S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogoi, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner, *J.-F. Fleurial, Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2445.
- [13] S. K. Bux, J.-F. Fleurial, R. B. Kaner, *Chem. Commun.* **2010**, 46: 8311.
- [14] Z. Muzar, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 753.
- [15] C. Kortbelegm, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 113001.
- [16] M. T. Swihart, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 127.
- [17] A. A. Onischuk, V. N. Panfilov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 321.
- [18] F. E. Krus, H. Fassin, A. Fokid, *J. Atmos. Sci.* **1998**, *20*, 511.
- [19] T. Huelser, S. M. Schürre, H. Wiggers, C. Schulz, *Nanotechnology* **2010**, *1*, 330.
- [20] R. Körner, M. Janik, H. Rysal, H.-J. Schmid, W. Peitzert, *J. Atmos. Sci.* **2010**, *41*, 998.
- [21] R. Körner, H.-J. Schmid, W. Peitzert, *J. Atmos. Sci.* **2010**, *41*, 1008.
- [22] A. Onischuk, A. Lovykin, V. Stramin, M. Ushakov, R. Samoilova, K. Sabelfeld, V. Panfilov, *J. Atmos. Sci.* **2000**, *31*, 879.
- [23] B. Gessen, H. Wiggers, A. Kuwailk, P. Roth, *J. Nanoparticle Res.* **2005**, *7*, 29.
- [24] L. Hillertmann, *Silicium/Multiterritoxidologie*, Vol. 4, Teubner, Wiesbaden **2004**, Ch. 6.
- [25] M. Cutler, I. F. Leavy, R. L. Flepaterick, *Phys. Rev.* **1964**, *133*, A1143.
- [26] M. A. Green, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 2944.
- [27] T. Hülser, S. M. Schürre, H. Wiggers, C. Schulz, *KONA Powder Particle J.* **2011**, 29.
- [28] S. M. Seo, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd edition, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ **2007**, 790.
- [29] C. Dames, G. Chen, in: *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, Vol. 1 (Ed. D. M. Rowe), CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL **2006**, Ch. 12.
- [30] G. Schüring, R. Thüssmann, N. Steu, N. Petermann, A. Reclor, M. Engenhorst, V. Kessler, M. Geller, A. Reclor, H. Wiggers, R. Schmechuel, *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 113515.

G8 CENIDE Best Paper Award 2013 (8.11.2013)

CENIDE Best Paper Award 2013

Urkunde

Für ausgezeichnete Publikationsleistung
im Rahmen der Veröffentlichung

“Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Silicon from a
Scaled-Up Synthesis Plant“
Adv. Eng. Mater. 15, 379 (2013)

wird

Dipl.-Ing. Victor Keßler

ein „CENIDE Best Paper Award 2013“ verliehen.

Duisburg, 8. November 2013



Prof. Dr. Christof Schulz
Wissenschaftlicher Direktor CENIDE



CENIDE Best Paper Award 2013

Urkunde

Für ausgezeichnete Publikationsleistung
im Rahmen der Veröffentlichung

“Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Silicon from a
Scaled-Up Synthesis Plant“
Adv. Eng. Mater. 15, 379 (2013)

wird

Dipl.-Phys. Tim Hülser

ein „CENIDE Best Paper Award 2013“ verliehen.

Duisburg, 8. November 2013



Prof. Dr. Christof Schulz
Wissenschaftlicher Direktor CENIDE

