
DISS. ETH No. 17766

**DEVELOPMENT OF FLEXIBLE
MICRO THERMOELECTRIC
GENERATORS**

A thesis submitted to the
ETH ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCE

presented by
Wulf Glatz

Dipl. Ing. Technische Universität Braunschweig, Germany
born november 6th 1974
Citizen of Germany

Prof. Dr. C. Hierold, examiner
Prof. Dr. G. Tröster, co-examiner

Zurich, 2008

Abstract

Despite all advances in the miniaturization of microsystems most of these systems still depend on a central power source or bulky batteries with limited lifetime. Autonomous microsystems or wearable electronics urgently look for microscale power generators. One possible solution is to convert waste heat into electrical power with a thermoelectric generator, which is based on the Seebeck effect. To build a generator, a high number of thermocouples (pair of two different conductors or semiconductors) are interconnected electrically in series and thermally in parallel.

Analysis of existing devices and thorough modeling of the generators reveals that a micro thermoelectric generator (μ TEG) ideally should exhibit a vertical heat flow and should have vertically fabricated thermocouples. Assuming state of the art material the length of the thermocouples should be in the range of 100-300 μm in order to achieve maximum power output. Up to now this range is below of what may be fabricated by manufacturers of macroscopic modules, and above the dimensions other researchers have achieved with micromachining technology. In addition low cost and resource saving fabrication is crucial for commercial success in mass market applications.

This work presents a new approach for μ TEGs which fulfills all of above requirements. The novel device is based on electrochemical deposition of thermocouples into a photolithographically patterned polymer mold. The thickness and the good mechanical properties of the polymer mold allow its usage as supporting element whereby the outer packaging layers are eliminated. This results in a flexible device and enables application to non planar surfaces. Thermal contact is improved and redundant thermal losses by the packaging layers are avoided.

The feasibility of the concept and the envisioned fabrication process could be verified by manufacturing demonstrator devices with Ni-Cu thermocouples. Ni and Cu were chosen because they are common materials for electrochemical deposition in micromachining technology hence their deposition is comparatively easy to master. Although Ni and Cu are not appropriate materials for efficient thermoelectric conversion the achieved performance of the devices was up to $7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ for a measured temperature difference of 51 K, which corresponds to a thermoelectric efficiency factor of $2.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{K}^2$. This value is 35 times larger than previously reported performances for μ TEGs possessing thermocouple of equal material. Furthermore model predictions with respect to the influence of thermocouple length and the ratio of the cross section areas of inactive to active material could be experimentally verified. Ni-Cu based generators with TC-length in the fabrication range of 100-300 μm generate more power per area if the above ratio is high, i.e. the density of active material is low.

Abstract

In the second phase of this work the electrochemical deposition of Bi_2Te_3 , the material that is best suited for thermoelectric conversion around room temperature, was investigated. A novel method for the deposition of p- and n-type Bi_2Te_3 was developed, which allows the exact control of the composition during the deposition process. Such precise control is necessary to achieve the desired thermoelectric behavior and performance. Uniform composition through layers with a thickness of up to 1 mm have been achieved by combining potential controlled deposition pulses with current controlled resting pulses. ECD of p-type Bi_2Te_3 could be showed for the first time. Furthermore the achieved deposition rate of up to 73 $\mu\text{m}/\text{h}$, 3.6 times higher than previously reported, allows fast and economic fabrication of thermocouples.

Finally μTEGs with p- and n-type Bi_2Te_3 were fabricated. Only few adaptations to the process flow were necessary for the substitution of the TC material, due to the modular fabrication concept. The functional devices delivered up to 750 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ for a temperature difference of 51 K. This is about twice as much as the maximum power output reported for any other μTEG . In comparison with the best Ni-Cu based μTEG the power output could be improved by a factor of 100. This significant increase may be mainly attributed to the fact that the TC length is optimized for Bi_2Te_3 based generators. According to model calculations further significant improvement may be expected when the Bi_2Te_3 material is optimized with respect to its stoichiometric composition. In terms of influence of the density of active material on power output the model predicts reversed behavior compared to Ni-Cu based devices. For Bi_2Te_3 based μTEGs with TC length between 100 and 300 μm the maximum power output increases when the ratio of inactive to active material is low. This statement could be verified by first experiments. The presented Bi_2Te_3 based μTEGs ma be considered optimized with respect to thermocouple length, thermal flow and thermal interfaces.

Zusammenfassung

Ein Grossteil aller Mikrosysteme ist trotz anhaltender Miniaturisierung immer noch abhängig von einer zentralen Stromversorgung oder von vergleichsweise voluminösen und schweren Batterien mit beschränkter Lebensdauer. Aus diesem Grund besteht, besonders auf dem Gebiet der autarken Sensoren und der tragbaren Elektronik, ein dringender Bedarf an Generatoren mikroskopischer Grösse. Eine mögliche Lösung wäre die Energiegewinnung aus Abwärme mittels eines auf dem Seebeck-Effekt basierenden, thermoelektrischen Generators. Ein solcher Generator besteht aus einer Vielzahl von Thermopaaren (TCs), welche elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltet sind. Ein Thermopaar besteht aus zwei einseitig in Kontakt stehenden Leitern oder Halbleitern, genannt Thermoschenkel, unterschiedlichen Materials.

Die Analyse existierender thermoelektrischer Mikrogeneratoren (μ TEGs) sowie die mathematische Modellierung solcher Generatoren ergab, dass ein vertikaler Aufbau optimal ist. Das bedeutet, der Wärmefluss sollte vertikal durch den Generator verlaufen und die Thermopaare sollten ebenfalls vertikal gefertigt sein. Unter der Annahme, die Thermopaare bestünden aus Materialien, welche dem Stand der Technik entsprächen, ergibt sich zur Erzielung maximaler Ausgangsleistung eine optimale Länge der Thermopaare im Bereich zwischen 100 und 300 μ m. Zum augenblicklichen Zeitpunkt ist dieser Bereich technologisch nicht erschlossen. Während die Hersteller konventioneller, makroskopischer thermoelektrischer Module Thermoschenkel nicht unter 300 μ m fertigen können, liegen die erzielten Thermoschenkellängen der meist auf Dünnschichttechnik basierten mikrotechnischen Fertigungsverfahren weit unter 100 μ m. Des Weiteren ist eine kostengünstige und Ressourcen schonende Fertigung ausschlaggebend für den wirtschaftlichen Erfolg solcher Generatoren, insbesondere für Massenanwendungen z.B. in der Automobil-Branche.

In dieser Arbeit wird ein neuer Ansatz zur Herstellung von μ TEGs vorgestellt, welcher alle oben genannten Anforderungen erfüllt. Der neuartige Generator basiert auf der elektrochemischen Abscheidung der Thermopaare in eine fotolithographisch strukturierte Polymerform. Die Dicke und die guten mechanischen Eigenschaften der Polymerschicht erlauben ihre Verwendung als Trägermaterial, wodurch zusätzliche äussere Packungsschichten wegfallen. Die Generatoren sind dadurch flexible, was den thermischen Kontakt zu gewölbten Oberflächen vereinfacht und verbessert. Zusätzlich werden thermische Verluste durch den Wegfall der äusseren Packungsschichten vermieden.

Die Umsetzbarkeit des vorgesehenen Herstellungsprozesses konnte durch die Fabrikation von Mikrogeneratoren mit Ni-Cu Thermopaaren nachgewiesen werden. Die Auswahl der Materialien Ni und Cu beruhte dabei weniger auf deren Eignung zur thermoelektrischen

Wandlung, als vielmehr darauf, dass es sich dabei um in der mikrotechnischen Fertigung gebräuchliche Materialien zur galvanischen Abscheidung handelt, deren Abscheidung vergleichsweise einfach zu beherrschen ist. Trotz der sehr begrenzten Eignung von Ni und Cu für thermoelektrische Anwendungen konnte eine maximale Ausgangsleistung von ca. $7\mu\text{W}/\text{cm}^2$ bei einer gemessenen Temperaturdifferenz von 51K erzielt werden, was einem thermoelektrischen Effizienz Faktor von $2.6 \cdot 10^{-3} \mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{K}^2$ entspricht. Dieser Wert übertrifft die Leistung bisheriger Ni-Cu basierter μTEGs um den Faktor 35. Ausserdem konnten an Hand der durchgeführten Messungen an Ni-Cu Generatoren Modellvorhersagen hinsichtlich der Abhängigkeit der Ausgangsleistung von der Thermoschenkellänge und des Verhältnisses von inaktiver (polymer, Luft) zu aktiver (Thermopaar) Querschnittsfläche bestätigt werden. Für Ni-Cu basierte Generatoren ist es dabei im betrachteten Thermoschenkellängenbereich von 100-300 μm von Vorteil, wenn das obige Verhältnis gross ist, d.h. die Dichte an aktivem Material gering ist.

In der zweiten Phase der Arbeit wurde die elektrochemische Abscheidung von Bi_2Te_3 untersucht, welches bei Raumtemperatur am besten für thermoelektrische Umwandlung geeignet ist. Dafür wurde eine neue Methode zur stöchiometrisch kontrollierten, elektrochemischen Abscheidung von p- bzw. n-halbleitendem Bi_2Te_3 entwickelt. Eine exakte Abscheidungskontrolle ist notwendig, um das gewünschte thermoelektrische Verhalten einstellen und die Güte optimieren zu können. Durch die Kombination von strom- und spannungskontrollierten elektrischen Pulsen gelang die Abscheidung bis zu 1mm dicker, stabiler Schichten mit gleichmässiger Zusammensetzung über die gesamte Dicke. Zum ersten Mal konnte dabei die elektrochemische Abscheidung von Bi_2Te_3 Schichten mit positiven Seebeck Koeffizienten gezeigt werden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit war mit 73 $\mu\text{m}/\text{h}$ 3.6-mal höher als die bis dato publizierte Werte. Dadurch wird eine schnelle und wirtschaftliche Herstellung ermöglicht.

Abschliessend konnten Mikrogeneratoren mit n- und p- Bi_2Te_3 hergestellt werden. Auf Grund des modularen Fabrikationskonzepts waren nur wenige Anpassungen beim Austausch der Thermopaarmaterialien notwendig. Die funktionstüchtigen Generatoren lieferten eine Leistung von bis zu 750 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ bei einer Temperaturdifferenz von 51K. Dieser Wert ist doppelt so hoch wie die bisher höchste veröffentlichte maximale Ausgangsleistung für mikrothermoelektrische Generatoren. Im Vergleich zu dem besten Ni-Cu basierten Generator konnte die Leistung um das 100-fache gesteigert werden. Diese beachtliche Verbesserung kann grösstenteils darauf zurückgeführt werden, dass für die Bi_2Te_3 basierten Generatoren die Thermoschenkellänge optimiert ist. Modellberechnungen zur Folge kann die bisher erzielte Leistung noch wesentlich gesteigert werden, wenn das Bi_2Te_3 in seiner stöchiometrischen Zusammensetzung optimiert wird. Hinsichtlich des Einflusses der Verhältnisse von inaktiver zu aktiver Fläche auf die Generatorleistung sagt das Modell ein im Vergleich zu Ni-Cu basierten Generatoren umgekehrtes Verhalten voraus. Erste Messungen haben diese Voraussage bestätigt. Bi_2Te_3 Generatoren mit Thermoschenkellängen im Bereich zwischen 100 und 300 μm generieren eine höhere Leistung wenn das Verhältnis von inaktiver zu aktiver Fläche klein ist. Die hier vorgestellten thermoelektrischen Mikrogeneratoren auf Bi_2Te_3 Basis können hinsichtlich

ihrer thermischen Übergänge, des thermischen Aufbaus und ihrer Thermoschenkellänge als optimiert betrachtet werden.