ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



 $(51)^7$

(19) **BY** (11) **9339**

(13) **C1**

(46) 2007.06.30

(51)⁷ H 01L 35/28, 31/04

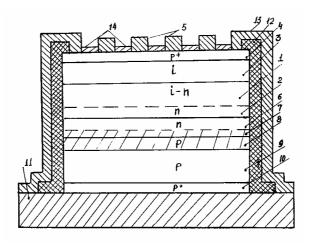
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(54) СОЛНЕЧНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ХОЛОДИЛЬНИК

- (21) Номер заявки: а 20040991
- (22) 2004.10.26
- (43) 2006.04.30
- (71) Заявители: Белорусский национальный технический университет; Сычик Василий Андреевич (ВҮ)
- (72) Автор: Сычик Василий Андреевич (BY)
- (73) Патентообладатели: Белорусский национальный технический университет; Сычик Василий Андреевич (ВҮ)
- (56) BY a20010872, 2003. BY a20020285, 2003. RU 2117362 C1, 1998. RU 2010396 C1, 1994. JP 4280482 A, 1992. US 6555413 B1, 2003. US 4710588 A, 1987.
 - US 2003/0066554 A1, 2003.

(57)

Солнечный термоэлектрический холодильник, содержащий термоэлектрический элемент, который содержит p- и n-полупроводниковые области с омическими контактами, внешние электрические выводы, резкий p-n гетеропереход типа n-узкозонный полупроводник - p-широкозонный полупроводник, отличающийся тем, что термоэлектрический элемент содержит металлическое основание, плавный i-n-n гетеропереход типа i-n широкозонный полупроводник - n-узкозонный полупроводник, при этом на i-области широкозонного полупроводника, толщина которой составляет (0,5-0,9)Ld, где Ld –диффузионная длина свободных электронов, сформирован p⁺-слой широкозонного полупроводника и решетчатый омический контакт с просветляющим слоем, а на n-слое узкозонного полупроводника, толщина которого составляет (0,7-0,9)Ld, последовательно сформированы



резкий гетеропереход, суммарная ширина обедненных n- и p-областей которого составляет (0,1-0,5)Ld, p-область широкозонного полупроводника, толщина которого составляет (2-5)Ld, с сильнолегированным p^+ -слоем для обеспечения омического контакта с металлическим основанием, причем металлическое основание и решетчатый омический контакт соединены внешним электрическим выводом.

Изобретение относится к полупроводниковым термоэлектрическим холодильникам, функционирующим на эффекте Пельтье, и может быть использовано в холодильных агрегатах бытовых и специальных холодильных аппаратов.

Известен термоэлектрический холодильник [1], который содержит несколько термоэлектрических модулей, каждый из которых составлен из множества объединенных попарно термоэлектрических элементов. На одной стороне каждого модуля имеется рабочий канал, на другой стороне модуля размещен теплообменник, в модуле имеются полупроводниковые р-п структуры. Такой термоэлектрический преобразователь обладает сложной конструкцией и невысокими техническими параметрами.

Также известен термоэлектрический холодильник [2], включающий термоэлектрические преобразователи термопарного типа с радиаторными пластинами, вентиляционный блок и источник питания. Указанный электрохолодильник обладает небольшой температурой охлаждения и сложной конструкцией.

Близким техническим решением является термоэлектрический холодильник [3], который содержит ленту с проводящей полоской, из которой формируют матрицу контактов для первой стороны термоэлектрического холодильника. Матрица контактов прикреплена к изолирующей пластине, представляющей плату термопреобразователя. Термоэлектрические элементы p-n-типа проводимости, расположенные между контактами платы и выводами, включают p-n-переход с примыкающими p- и n-полупроводниковыми областями и омическими контактами.

Недостатками прототипа являются:

- а) возможность преобразования солнечной энергии в эндотермический тепловой процесс с конструктивной его доработкой;
- б) сложная конструкция термоэлектрического холодильника, содержащая множество элементов кроме полупроводникового p-n преобразователя;
- в) невысокая стабильность работы термоэлектрического холодильника из-за большого числа коммутирующих соединений;
- г) поскольку используется узкозонный p-n переход, например из германия, и высота его потенциального барьера незначительна (десятые доли эВ), термоэлектрический холодильник обладает небольшой температурой охлаждения.

Техническим результатом изобретения является преобразование солнечной энергии в эндотермическую термоэлектрическую энергию и повышение температуры охлаждения.

Поставленная задача достигается тем, что в солнечном термоэлектрическом холодильнике, содержащем термоэлектрический элемент, который содержит р- и п-полупроводниковые области с омическими контактами, внешние электрические выводы, резкий р-п-гетеропереход типа п-узкозонный полупроводник - р-широкозонный полупроводник, термоэлектрический элемент содержит металлическое основание, плавный i-n-п гетеропереход типа i-n широкозонный полупроводник - n-узкозонный полупроводник, при этом на i-области широкозонного полупроводника, толщина которой составляет (0,5-0,9)Ld, где Ld - диффузионная длина свободных электронов, сформирован р⁺-слой широкозонного полупроводника и решетчатый омический контакт с просветляющим слоем, а на n-слое узкозонного полупроводника, толщина которого составляет (0,7-0,9)Ld, последовательно сформированы резкий гетеропереход, суммарная ширина обедненных n- и p-областей которого составляет (0,1-0,5)Ld, p-область широкозонного полупроводника, толщина кото-

рого составляет (2-5)Ld, с сильнолегированным р⁺-слоем для обеспечения омического контакта с металлическим основанием, причем металлическое основание и решетчатый омический контакт соединены внешним электрическим выводом.

При использовании термоэлектрического холодильника-прототипа в качестве солнечного термохолодильника возможно снижение температуры на 2-4 °C относительно температуры окружающей среды. Температура охлаждения предлагаемого устройства на плавном i-n-n гетеропереходе типа iGaAs-nGaAs-nGe достигает -10 °C и выше при сильном солнечном излучении, причем благодаря существенному упрощению конструкции более чем в 2 раза повышается стабильность его работы.

В известных технических решениях признаков, сходных с заявляемым, не обнаружено. Поэтому предложенное устройство солнечный термоэлектрический холодильник (СТХ) обладает существенными отличиями.

На фиг. 1 изображена конструкция СТХ, а на фиг. 2 - его зонная диаграмма.

Конструктивно солнечный термоэлектрический холодильник состоит из плавного i-n-n гетероперехода, включающего обедненные i-n-области 1 широкозонного полупроводника и обедненную п-область 2 узкозонного полупроводника, являющейся продолжением плавного i-n-n гетероперехода. На i-области 3 широкозонного полупроводника сформирован сильнолегированный р⁺-слой 4 широкозонного полупроводника, на котором размещен решетчатый омический контакт 5. Слой 6 п-узкозонного полупроводника является продолжением обедненной п-области 2 плавного і-п-п-гетероперехода и продолжением обедненной п-области 7 резкого p-п гетероперехода, включающего p-обедненную область 8 широкозонного полупроводника. Р-область 9 из однотипного с обедненной областью 8 широкозонного полупроводника соединена посредством сильнолегированного р⁺-слоя 10 из того же широкозонного полупроводника с металлическим основанием 11, являющимся омическим контактом к р⁺-слою 10 широкозонного полупроводника. На торцевую сторону солнечного термоэлектрического холодильника по периметру нанесен защитный диэлектрический слой 12, поверх его по периметру нанесен внешний электрический вывод 13, электрически соединяющий решетчатый омический контакт 5 с металлическим основанием 11.

і-область 3 солнечного термоэлектрического холодильника изготавливается из широкозонного полупроводника, обладающего высокой подвижностью носителей, большим временем их жизни и возможностью создавать в его объеме сильнолегированные слои, например из арсенида галлия. В нем под воздействием солнечного излучения генерируются пары электрон-дырка. Ширина і-области определяется максимумом генерации носителей заряда и минимумом потерь электронов, достигающих плавного і-n-n гетероперехода. Обедненная п-область 2 узкозонного полупроводника выбирается с величиной постоянной решетки, идентичной постоянной решетки і-п-области широкозонного полупроводника, с целью исключения появления на границе этих областей поверхностных состояний и обеспечения максимального коэффициента переноса электронов через плавный і-п-п гетеропереход. Толщина плавного i-n-n гетероперехода, который обладает линейным распределением примеси, выбирается из условия плавного монотонного снижения энергии экстрагируемых через него электронов до энергии свободных электронов в слое 6 п-узкозонного полупроводника без повышения в нем температуры. Как показали результаты эксперимента, толщина плавного і-n-n гетероперехода с линейным распределением примеси составляет 1,0...5 микрон в зависимости от разности энергий свободных электронов в і-области 3 и в слое 6. Толщина слоя 6 п-узкозонного полупроводника обусловлена переносом путем диффузии и дрейфа через него максимального числа экстрагированных электронов и составляет (0,7...0,9)Ld, где Ld - диффузионная длина свободных электронов в слое 6 п-узкозонного полупроводника.

Суммарная толщина резкого p-n гетероперехода, включающего n-обедненную область 7 и p-обедненную область 8, выбирается с учетом минимума потерь энергии диффунди-

рующих через него электронов и составляет, как показали результаты эксперимента, 0,3...0,8 микрона, причем для получения высокого коэффициента передачи электронов n-обедненная область 7 и p-обедненная область 8 согласуются по постоянным кристаллических решеток. P-область 9 широкозонного полупроводника изготавливается из материала с большим временем жизни носителей, например из арсенида галлия, ее толщина определяется полным поглощением в ней тепловой энергии решетки электронами, экстрагируемыми из слоя 6 n-узкозонного полупроводника через анизо-типный резкий p-n гетеропереход, и, как показали результаты эксперимента, составляет (2...5)Ld. Сильнолегированный p^+ -слой 10 представляет часть p-области 9, который сформирован путем введения высокой концентрации акцепторной примеси $N_A \cong 10^{20}$ см⁻³, обладает малым сопротивлением и обеспечивает омический контакт с металлическим основанием 11. Его толщина составляет (0,1...0,2)Ld. Аналогичной толщиной и концентрацией легирующей примеси обладает сильнолегированный p^+ -слой 4.

Для контакта невырожденных полупроводников количество поглощаемой тепловой энергии в р-области 9 от инжектированных в нее электронов из і-области 3 зависит от соотношения концентрации электронов в этих областях (ni/np) с учетом того, что через плавный і-n-n гетеропереход инжектированные из і-области 3 электроны практически проходят в побласть 6 без потерь. Для повышения высоты потенциального барьера резкого p-n гетероперехода, определяющей разность энергий электронов на его границах, узкозонная n-область 6 легирована донорной примесью с концентрацией примеси $N_D \cong 10^{17} \dots 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, а широкозонная p-область 9 легирована акцепторной примесью $N_A \cong 10^{16} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Поскольку концентрация электронов в n-области 6 при инжекции электронов из і-области 3 достигает 10^{19} cm^{-3} и выше, а концентрация собственных электронов p-области 9 широкозонного полупроводника составит $n_p \cong 10^7 \dots 10^8 \text{ cm}^{-3}$, то соотношение $n_n / n_p \ge 10^{10}$. Количество поглощаемого инжектированными электронами тепла в p-области 9 также зависит от разности энергий инжектированных из n-области 6 электронов и энергии электронов в

р-области 9, то есть от
$$A = \frac{W_2}{W_1} \cong \frac{E_{g2}}{E_{g1}}$$
, где A - коэффициент, учитывающий соотношение

энергий электронов в узкозонном W_1 и широкозонном W_2 полупроводниках; E_{g1} , E_{g2} - ширина запрещенной зоны узкозонного (-области 6) и широкозонного (р-области 9) полупроводников. Для структуры солнечного термоэлектрического холодильника, включающей последовательно соединенные плавный i-n-GaAs-nGe и анизотипный nGe-p-GaAs гетеропереходы коэффициент A = 1,43/0,66 = 2,2.

Для обеспечения максимальной инжекции электронов из n-области 6 узкозонного полупроводника в p-область 9 широкозонного полупроводника через резкий n-p гетеропереход и минимизации потерь энергии электронов в его обедненных областях суммарная ширина объединенных n- и p-областей резкого n-p гетероперехода составляет, как показали результаты эксперимента, (0,1...0,5)Ld. Повышение эффективного отбора тепла из охлаждаемой p-области 9 широкозонного полупроводника осуществляется путем установки солнечного термохолодильника на радиатор.

Для повышения коэффициента поглощения фотонов воздействующего солнечного света на поверхность p^+ -слоя 4 широкозонного полупроводника в области решетчатого омического контакта 5 нанесен просветляющий слой 14 (прозрачный антиотражательный элемент), оптическая плотность которого выше, чем у p^+ -слоя 4. В качестве материала просветляющего слоя обычно используются окислы кремния SiO или SiO₂, а оптимальная толщина просветляющего слоя 14 составляет 0,08-0,15 мкм. Толщина металлического слоя решетчатого омического контакта 5 соответствует 1-5 мкм, а занимаемая им площадь составляет 5 % ...12 % от всей площади p^+ -области 4 устройства.

Солнечный термоэлектрический холодильник работает следующим образом. При воздействии квантов солнечного света, либо фотонов от других источников излучений на рабо-

чую поверхность (p⁺-область 4) солнечного термоэлектрического холодильника со стороны решетчатого омического контакта 5 фотоны с энергией $E_i = h v_i \ge E_{\rm g2}$ проходят просветляющий слой 14, p⁺-область 4 и достигают i-области 1 широкозонного полупроводника и поглощаются в нем, а фотоны с энергией $E_i \ge E_{g1}$ поглощаются в n-области 6 узкозонного полупроводника, создавая в поглощающих фотоны слоях избыточную концентрацию электронов и дырок в соответствии с зависимостями:

$$\Delta n = \beta \eta I_{\nu} \tau_{n}, \quad \Delta p = \beta \eta I_{\nu} \tau_{n}, \tag{1}$$

где β - квантовый выход; η - коэффициент поглощения света; I_{ν} - интенсивность солнечного излучения; τ_n , τ_p - время жизни избыточных электронов и дырок. Избыточные носители устремляются к плавному і-п-п гетеропереходу, разделяются его полем, причем электроны дрейфуют в п-область узкозонного полупроводника, а дырки - в і-р-область плавного гетероперехода.

Вследствие разделения зарядов на i-n-n плавном гетеропереходе возникает фотоЭДС Ud, максимальное значение которой при холостом ходе

$$E_0 = Ud_m = \frac{kT}{e} ln(I_\phi / I_s), \qquad (2)$$

и течет через плавный гетеропереход ток, обусловленный оптически генерированными электронами и дырками

$$I_{a} = I_{s} \left[exp \left(\frac{eUd}{kT} \right) - 1 \right] - I_{\phi}. \tag{3}$$

Здесь I_{ϕ} - максимальная плотность фототока, соответствующая данной освещенности; I_s - ток насыщения плавного гетероперехода; Ud - сформированное на переходе напряжение. В общем случае при заданной интенсивности света фототок, обусловленный избыточными носителями с концентрациями Δn и Δp , определяется выражением: $I_{\varphi}=e\big(\!\Delta n\mu_n+\Delta p\mu_p\big)\!Ed.$

$$I_{h} = e(\Delta n \mu_{n} + \Delta p \mu_{n}) Ed.$$
 (4)

Поскольку структурой солнечного термоэлектрического холодильника активно поглощается широкий спектр фотонов с энергиями от Eg2 до Eg1, то избыточные концентрации Δ n и Δ p имеют высокие значения.

Нагрузкой фотоЭДС, формируемой при поглощении солнечного излучения, является резкий р-п гетеропереход, внешний электрический вывод которого 13 закорочен на металлическое основание, причем это напряжение Ud является прямым напряжением, прикладываемым к резкому гетеропереходу.

Напряжение Ud прямой полярности и градиент концентрации носителей в n-области 6 узкозонного полупроводника обеспечивают инжекцию электронов из слоя 6 п-узкозонного полупроводника через резкий п-р гетеропереход, причем плотность тока через него описывается зависимостью:

$$I_{a} = I_{s} \left[exp \left(\frac{eUd}{nkT} \right) - 1 \right], \tag{5}$$

где I_s - ток насыщения; e, k, T - соответственно заряд электрона, постоянная Больцмана, температура; n = 0,5...1 - поправочный коэффициент. При последовательном соединении плавного и резкого гетеропереходов их ток является общим, то есть $I_a \cong I_{\varphi}$.

Инжектирующие в р-область 9 широкозонного полупроводника через резкий n-р гетеропереход электроны на расстоянии диффузионной длины Ld поглощают из кристаллической решетки этой области энергию и повышают ее до величины энергии электронной р-области 9. В результате отбора энергии инжектированными электронами от кристаллической решетки р-области 9 ее температура и соответственно температура солнечного термоэлектрического холодильника понижается. Величина поглощаемой тепловой энергии определяется зависимостью:

$$Q = \Pi It, \tag{6}$$

где Π - коэффициент Пельтье, $I = I_a \cdot S$ - ток, протекающий через резкий n-p гетеропереход сечением S; t - время протекания тока. Коэффициент Пельтье для n-p гетероперехода из невырожденных полупроводников определяется из зависимости

$$\Pi = A \frac{kT}{e} \ln \frac{n_n}{n_p},\tag{7}$$

где A - коэффициент, учитывающий соотношение энергии электронов в p- и п-областях; n_n и n_p - концентрация собственных электронов в n- и p-областях.

Повышение диапазона рабочих отрицательных температур в предложенном солнечном термоэлектрическом холодильнике обусловлено высоким значением коэффициента Пельтье. Для предлагаемой структуры i-n-n плавный гетеропереход - n-p резкий гетеропереход коэффициент A = 2,2, а соотношение $\ln(n_n/n_p) \ge 6$. Поэтому с учетом (7) поглощаемая тепловая энергия солнечным термоэлектрическим холодильником по сравнению с устройствами-аналогами при одинаковых значениях I и t возрастает в $n = 2,2 \cdot \frac{10}{6} \ge 3$ раза.

Повышение стабильности работы предложенного устройства в сравнении с аналогами заключается в существенном упрощении его конструкции и использовании в качестве теплопоглощающей области широкозонного полупроводника.

Создано экспериментальное устройство - солнечный термоэлектрический холодильник, выполненный структурой i-nGaAs-nGe плавный гетеропереход - nGe - pGaAs резкий гетеропереход с омическими контактами, электрически соединенными с металлическим основанием. p^+ -слой на основе GaAs легирован кадмием до концентрации $N_A \cong 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³. i-область представляет собственный GaAs толщиной 0,8 мкм, плавный nGaAs-nGe гетеропереход выполнен шириной 2,8 мкм, на которой снижается энергия фотоэлектронов до уровня энергии электронов в n-слое узкозонного полупроводника - германия. Этот слой легирован донорной примесью - мышьяком до $N_D \cong 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и сформирован толщиной 0,8 мкм. Суммарная толщина резкого n-Ge-pGaAs гетероперехода составляет 0,5 микрон. P-область широкозонного полупроводника сформирована на базе GaAs путем легирования кадмием с концентрацией $N_A \cong 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, ее толщина выбрана с учетом полного поглощения инжектированными из n-области узкозонного полупроводника электронами энергии ее решетки и составляет 3,5 мкм. Металлическое основание выполнено из алюминия толщиной 0,5 мм и покрыто в месте контакта со слоем p^+ -широкозонного полупроводника прослойкой кадмия толщиной 0,1 микрон.

Экспериментальный солнечный термоэлектрический холодильник при интенсивности солнечного излучения с энергией $P_{\Sigma} = 65 \text{ мBT/cm}^2$ позволяет получать предельную температуру охлаждения -3 °C, расчетная надежность безотказной работы устройства составляет - 10^5 часов. Для прототипа эти параметры соответственно составляют + 10 °C и $2 \cdot 10^4$ часов.

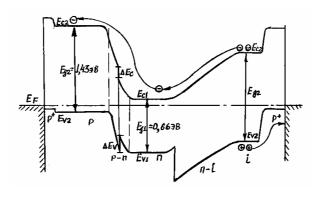
На базе предлагаемого устройства при использовании матрицы элементов может быть создан солнечный термоэлектрический холодильник требуемых объемов охлаждения и температур.

Технико-экономические преимущества предлагаемого солнечного термоэлектрического холодильника в сравнении с базовым устройством-прототипом и другими аналогами:

- 1. Более чем в 3 раза возрастает предельная температура охлаждения.
- 2. Более чем в 4 раза повышается стабильность работы солнечного термохолодильника.

Источники информации:

- 1. Патент США 4134803, МКИ⁴ Н 01L 35/28 // ИСМ. № 21. 1987.
- 2. A. c. СССР 1791874, МКИ⁵ H 01L 35/28 // БИ. № 4. 1993.
- 3. Патент США 5064476, МКИ⁵ H 01L 35/34 // ИСМ. № 12. 1993.



Фиг. 2