

Микроминиатюрные полупроводниковые охладители для приемников излучения

Л. П. Булат

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий, Санкт-Петербург, Россия

Приведен обзор новых результатов в области пленочных технологий, связанных с созданием микроминиатюрных термоэлектрических охладителей для микро- и фотоэлектроники. Представлены теоретические результаты нелинейной и нелокальной теории термоэлектрических явлений в микроминиатюрных охладителях. Установлены критерии применимости традиционного подхода к расчету охладителей, выявлены пути улучшения их энергетических характеристик.

Известно, что наилучшие параметры большинства приемников излучения могут быть получены при пониженных температурах. Вообще фотоэлектронные устройства, такие как приемники излучения, светодиоды и лазерные источники, нуждаются в тщательном управлении рабочей температурой. Так, термостабилизация является необходимым условием работы фотоэлектронных систем телекоммуникационных сетей, причем современные приемники излучения даже не всегда требуют существенного охлаждения, бывает достаточно произвести термостабилизацию при температуре, близкой к комнатной [1].

Тенденция микроминиатюризации электронных элементов непосредственно связана с миниатюризацией охладителей: для соответствия охлаждаемому объекту размеры охладителя также должны быть уменьшены. Поскольку современные интегральные схемы становятся все меньшими по размерам и содержат все большее число элементов, отвод тепла оказывается все более проблематичным. Это обстоятельство определяет предел миниатюризации наравне со сложностью изготовления подобных сверхмалых элементов.

Из-за малых размеров фотоприемников обычные методы получения низких температур, такие как использование сжиженных газов и криогенной техники, становятся трудноосуществимыми и малоэффективными. В данных условиях термоэлектрический метод как нельзя лучше подходит для охлаждения фотоприемников с точки зрения стоимости и эффективности. К неоспоримым преимуществам данного метода относятся как угодно малые габаритные размеры охладителя, большой ресурс работы, долговечность, отсутствие движущихся частей, произвольная ориентация в пространстве, технологическая гибкость конструкции, простота управ-

ления и абсолютная экологическая чистота. Однако из-за сложности включения объемного (хоть и миниатюрного) термоэлектрического охладителя в фотоэлектронное устройство стоимость совокупного изделия заметно возрастает. Возникают также проблемы с надежностью и ресурсом работы устройств.

Итак, возникает проблема создания микроминиатюрных термоэлектрических охлаждающих устройств, которые должны быть способны осуществлять точечное охлаждение, при этом придется отводить потоки тепла огромной плотности (до 100–1000 Вт/см²) [1–8]. Современные пленочные технологии [1–6] позволяют вплотную приблизиться к решению данной задачи.

Достижения последних лет в термоэлектрическом охлаждении

Квантовые сверхрешетки

Известно, что энергетические параметры любого термоэлектрического устройства определяются безразмерной эффективностью используемого материала ZT , где T — абсолютная температура, а $Z = \sigma\alpha^2/k$ — термоэлектрическая добротность (здесь σ , α и k — соответственно, коэффициенты электропроводности, термоЭДС и теплопроводности).

До настоящего времени лучшими термоэлектрическими материалами (их называют термоэлектриками) с точки зрения эффективности оставались твердые растворы на основе теллурида висмута. С конца 1950-х и до конца 1990-х гг. удалось увеличить безразмерную эффективность ZT лучших термоэлектриков при комнатных температурах со значений $ZT = 0,75$ лишь до $ZT = 1,0$.

Определенный перелом в этом направлении произошел во второй половине 1990-х гг. после

опубликования работы [9] и последующих работ группы Дрессельхауз и других исследователей. Ими теоретически установлено, что в структурах, называемых квантовыми сверхрешетками, должно иметь место существенное возрастание термоэлектрической добротности. Сверхрешетки — это наноструктуры, которые образуются чередованием тонких пленок двух полупроводниковых материалов с близкими свойствами. В сверхрешетках образуется последовательность “квантовых ям” — областей, в которых средняя потенциальная энергия носителей заряда ниже, чем вне этих областей.

Характерные свойства квантовой сверхрешетки в направлении, поперечном слоям, уменьшаются до нанометров, поэтому электронные свойства такой структуры изменяются благодаря квантовым эффектам и существенно отличаются от свойств исходных трехмерных материалов. Если в трехмерных структурах плотность состояний, а значит, и эффективная масса изменяются мало, то в двумерной среде зависимость плотности состояний от энергии в направлении поперек барьеров становится очень сильной. Следовательно, эффективная масса, от которой существенно зависит термоэлектрическая добротность, также будет сильно изменяться, что и приводит к росту добротности. Данное возрастание становится существенным за счет квантовых эффектов, когда толщина пленки (ширина потенциальной ямы) a уменьшается до 5 нм. Теоретически ZT может превысить значение 10 при $a \approx 1$ нм.

Другая причина, которая должна увеличивать добротность квантовых сверхрешеток, — это уменьшение теплопроводности за счет дополнительного рассеяния фононов на границах слоев.

Именно эти теоретические оценки послужили главным толчком к резкому возрастанию активности в термоэлектрических исследованиях во второй половине 1990-х гг.

Надежной экспериментальной проверкой теории представляются результаты Хармана [10]. Измерения выполнялись на сверхрешетке на основе пленок $PbTe$, разделенных барьерными слоями другого материала. Барьерные слои должны предотвращать туннелирование электронов из одной квантовой ямы в другую, что “размыло” бы квантовый эффект. Измерения показали, что сверхрешетка имеет эффективность $ZT = 2,0-2,5$ при температурах несколько сотен градусов Цельсия.

Результаты калифорнийской группы

Важный рывок в области термоэлектрического охлаждения связан с циклом работ [2—6], в которых предложена технология создания

микроминиатюрных полупроводниковых охладителей. Идея состоит в изготовлении твердотельного пленочного термоэлектрического охладителя в едином технологическом процессе с микроэлектронным или фотоэлектронным устройством, т. е. охладитель и электронный чип представляют собой монолитное единое изделие. Такой метод позволяет снизить стоимость изделия и повысить его надежность и ресурс работы. В качестве активных термоэлектриков использовались квантовые сверхрешетки на основе p - $InGaAsP$ [3], $SiGe$ или $SiGe/Si$ [4, 5] и $SiGeC/Si$ [6].

Размеры основания основной части микроохладителя — сверхрешетки варьировались в интервале от 150×150 до 30×30 μm^2 , а высота сверхрешетки составляла 2—3 μm . Наилучшие результаты по эффективности были достигнуты на сверхрешетке с площадью основания 40×40 μm^2 и высотой 2 μm (содержащей 100 слоев $Si_{0,89}Ge_{0,10}C_{0,01}/Si$ по 10 нм каждый). В такой структуре удалось добиться охлаждения на $2,8$ $^{\circ}C$ при внешней температуре 25 $^{\circ}C$ и на $6,9$ $^{\circ}C$ — при 100 $^{\circ}C$.

Исключительная важность полученных результатов состоит в том, что метод позволяет селективно охлаждать или термостабилизировать требуемые точки элементов фотоэлектроники или микроэлектроники, а не охлаждать весь элемент целиком. Данная технология позволяет резко уменьшить энергопотребление охладителей, при этом удается добиться огромных плотностей отводимого тепла — до 1 кВт/ cm^2 [2—6].

Результаты группы из Северной Каролины

Этой американской группе удалось получить высококачественные сверхрешетки на основе теллурида висмута [11]. Использовался метод низкотемпературного выращивания, причем толщины отдельных слоев сверхрешетки не превышали 1 нм. Столь малая толщина сверхрешетки позволила существенно повысить подвижность носителей в плоскости слоев, возросло также рассеяние фононов на границах слоев. Эти факторы позволили добиться значения $ZT = 2,4$ при $T = 300$ К в материале Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 p -типа. Микроминиатюрный термоэлектрический холодильник на основе данной сверхрешетки позволил добиться снижения температуры на $32,2$ К от температуры окружающей среды (комнатной 298 К) без использования любых видов принудительно-конвекционного теплообмена. Для внешней температуры $T = 353$ К снижение температуры составило 40 К. Плотность потока отводимого тепла достигала 700 Вт/ cm^2 . Кроме того, что данное устройство способно осуществлять точечное охлаждение, оно является практи-

чески безынерционным — процесс охлаждения или нагрева протекает в 23 тыс. раз быстрее, чем в обычных охладителях, и составляет микросекунды.

В работе [11] исследовался также термоэлектрический генератор на основе такой же сверхрешетки толщиной 5,2 мкм, при этом в ней достигался градиент температуры $1,34 \cdot 10^5$ К/см.

Теория миниатюрных термоэлектрических охладителей, постановка задачи

Традиционная теория термоэлектрического охлаждения должна быть пересмотрена для микроохладильников, изготовленных с использованием пленочных технологий. Здесь нами представлены некоторые теоретические результаты нелинейной и нелокальной теории термоэлектрических явлений в микроминиатюрных охладителях.

Из физических соображений ясно, что отклонения от обычных кинетических закономерностей в микроминиатюрных термоэлектрических охладителях станут заметными, если толщины полупроводниковых слоев (высоты термоэлектрических ветвей) h станут соизмеримыми с характерными длинами задачи. Можно указать два класса таких характерных длин:

- микроскопические длины, которые характеризуют используемый материал — длины свободного пробега электронов, дырок, фононов, длины релаксации энергии носителей и фононов и т. п. Для наших целей наиболее важной является длина релаксации энергии носителей, ибо это — практически наибольшая микроскопическая длина. Она определяется формулой $L_E \approx V_T \sqrt{\tau_e \tau_p}$, где V_T — тепловая скорость носителей, τ_e и τ_p — соответственно, времена релаксации их энергии и импульса;

- длины, которые характеризуют изменение физических полей. В нашей задаче основным полем является тепловое поле, поэтому важной длиной является характерная длина изменения температуры

$$L_T = T / |\text{grad } T|. \quad (1)$$

Относительная величина трех длин h , L_E и L_T (1) обеспечивает разнообразие физических ситуаций в термоэлектрических охладителях. Указанное обстоятельство должно привести к изменению физических процессов в термоэлектрических охладителях. Некоторые из этих процессов рассматривались в работе [12].

Метод решения

Будем считать задачу одномерной — тепловой поток и электрический ток протекают вдоль оси x . Пусть однородный полупроводник (для определенности n -типа) имеет стандартную зонную структуру. Наложим следующее ограничение на градиент температуры

$$g = (L_E/L_T)^2 \ll 1. \quad (2)$$

Ограничим также перепад температур между горячей и холодной сторонами термоэлектрических ветвей (полупроводниковой пленки)

$$\gamma = \Delta T/T = h/L_T \ll 1, \quad (3)$$

где T_1 и T_2 — температуры на противоположных сторонах ветвей,

$$\Delta T = T_2 - T_1; \quad T^* = (T_2 + T_1)/2.$$

Неравенства (2) и (3) дают возможность использовать обычную неравновесную термодинамику и статистическую физику для решения задачи. В противном случае в сильно неравновесных процессах не выполняется гипотеза локального равновесия, а для такой ситуации необходима новая (неразработанная) статистическая физика (данная проблема обсуждается в работе [12]).

Основными уравнениями задачи являются кинетические уравнения для электронов и фононов. Будем предполагать, что выполнены известные условия, позволяющие ввести температуры электронов и фононов. В этом случае можно использовать уравнения баланса энергии, которые вытекают из соответствующих кинетических уравнений

$$\text{div } \vec{q}_e = \vec{j} \vec{E} - P(T_e - T_p); \quad (4)$$

$$\text{div } \vec{q}_p = P(T_e - T_p),$$

где \vec{E} — градиент электрохимического потенциала с обратным знаком;

T_e и T_p — температуры электронов и фононов;

член $P(T_e - T_p)$ ответственен за энергетическое электрон-фононное взаимодействие.

Уравнения (4) следует дополнить граничными условиями, которые запишем в виде

$$\begin{aligned} T_e |_{x=-a} &= T_{ph} |_{x=-a} = T_1; \\ T_e |_{x=a} &= T_{ph} |_{x=a} = T_2, \end{aligned} \quad (5)$$

здесь $h = 2a$.

Система уравнений (4) с граничными условиями (5) была решена методом теории возмущений по параметрам (2), (3), а также путем непосредственного приближенного интегрирования дифференциальных уравнений.

Обсуждение результатов, добротность

Одним из основных результатов теории является тот факт, что в каждой точке термоэлектрических ветвей имеет место рассогласование температур электронов и фононов

$$\Theta = T_e - T_p \neq 0. \quad (6)$$

Рассогласование увеличивается с уменьшением высоты ветвей h и с увеличением длины релаксации энергии L_E . Оно зависит от температуры, рода полупроводника, силы тока и градиента температуры.

Причина этого рассогласования понятна. Действительно, если бы коэффициенты теплопроводности электронов k_e и фононов k_p не зависели от температуры, то при граничных условиях (5) зависимость температур электронов T_e и фононов T_p от координаты была бы линейной. Предположим теперь, что k_e и k_p зависят от температуры, причем эта зависимость различна, но энергетическое взаимодействие между электронами и фононами отсутствует. Тогда зависимости T_e и T_p от координаты будут различными и не совпадающими между собой. Если теперь "включить" электрон-фононное взаимодействие, то рассогласование несколько уменьшится, но обратиться в ноль оно не может, так как в противном случае различие температурных зависимостей k_e и k_p вновь вызвало бы рассогласование, т. е. благодаря наличию двух противоборствующих факторов (различия температурных зависимостей k_e и k_p и энергетического электрон-фононного взаимодействия) установится некоторое стационарное состояние, при котором будет наблюдаться отрыв T_e от T_p в каждой точке образца, что можно трактовать как разогрев электронного газа при больших градиентах температуры.

Рассогласование T_e и T_p пропорционально квадрату градиента температуры, и оно становится заметным, если градиент температуры достаточно велик.

Поскольку практически всегда в термоэлектриках $k_p \sim T^{-1}$, а температурная зависимость k_e при всех механизмах рассеяния содержит показатель степени, больший единицы, рассогласование (6) имеет положительный знак. Следовательно, температура электронов превышает фононную температуру. А поскольку все явления

переноса носителей определяются именно электронной температурой, рассогласование вызовет изменение всех кинетических коэффициентов.

Используя полученные распределения электронов и фононов, можно вычислить плотности тока и потока тепла. Плотность тока удобно представить в виде

$$j = j_0 + j_1 + j_2, \quad (7)$$

где

$$j_0 = \sigma E - \sigma \alpha \frac{dT}{dx} - \quad (8)$$

обычные линейные и локальные члены;

$$j_1 = a_{11} \left(\frac{dT}{dx} \right)^3 + a_{12} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 E + a_{13} \frac{dT}{dx} E^2 + a_{14} E^3 - \quad (9)$$

нелинейные члены, т. е. они содержат нелинейные комбинации градиентов температуры и химического потенциала;

$$j_2 = b_{11} \frac{d^2 T}{dx^2} \frac{dT}{dx} + b_{12} \frac{d^2 T}{dx^2} E + b_{13} \frac{dT}{dx} \frac{dE}{dx} + b_{14} \frac{dE}{dx} E + b_{15} \frac{d^3 T}{dx^3} + b_{16} \frac{d^3 E}{dx^3} - \quad (10)$$

нелокальные члены, содержащие высшие производные от температуры и электрохимического потенциала по координате.

Кинетические коэффициенты σ и α — это коэффициенты электропроводности и термо-ЭДС, a_{nm} и b_{nm} — соответственно, нелинейные и нелокальные коэффициенты. Формулы для этих коэффициентов громоздки, поэтому они здесь не приводятся.

Выражения для плотности потока тепла также содержат нелинейные и нелокальные члены и имеют ту же структуру, что и плотность тока (7)–(10). Отметим, что подобная нелинейность и нелокальность потоков известна в сильных электрических полях (в теории горячих электронов).

Оценки показывают, что характерные значения градиента температуры, при котором начинают наблюдаться отклонения от стандартных соотношений кинетической теории, в полупроводниках имеют порядок $(10^5 \div 10^6)$ К/см, а в металлах — $(10^6 \div 10^7)$ К/см. Такие значения градиентов температуры вполне достижимы и могут реализоваться в миниатюрных термоэлектрических охладителях и генераторах [11].

Уравнения переноса тока и тепла полностью определяют все кинетические процессы в электронной подсистеме с учетом нелинейных и нелокальных явлений. Естественно, нелинейность и нелокальность кинетических коэффици-

ентов приводят к существенным отклонениям от обычной теории термоэлектрического охлаждения.

Отметим, что нелинейность и нелокальность кинетических коэффициентов вызывают некоторый произвол в выборе определений (дефиниций) для кинетических коэффициентов, т. е. можно выбрать разные дефиниции для, например, коэффициента термоЭДС, причем все эти различные формулы переходят в традиционное определение термоЭДС в линейном и локальном пределах.

Традиционное определение термоэлектрической добротности

$$Z_0 = \sigma\alpha^2/k, \quad (11)$$

как и других кинетических коэффициентов, вообще говоря, не может быть использовано в нашем случае. Нелинейный и нелокальный характер кинетических коэффициентов приводит к изменению и добротности. Покажем, что относительное изменение средней термоэлектрической добротности можно представить в виде

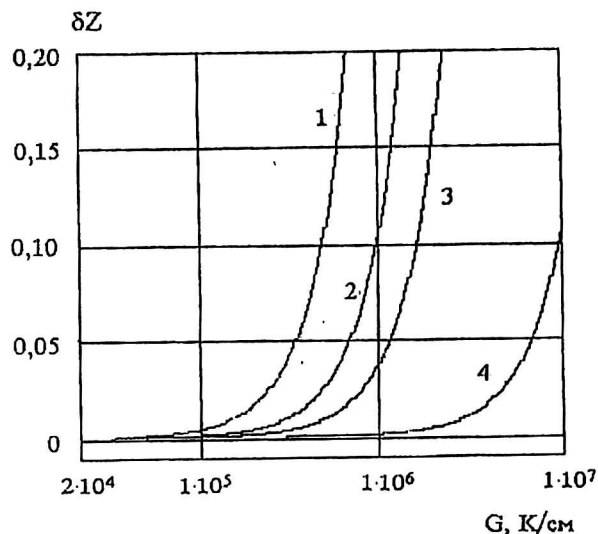
$$\delta Z = (Z - Z_0) / Z_0 = c_1 G^2 + c_2 G j + c_3 j^2,$$

где $G = \langle \text{grad } T \rangle = \Delta T/h$ — средний градиент температуры, c_i — известные коэффициенты, которые зависят от температуры и свойств материала.

Анализ показывает, что в практически важных для термоэлектричества ситуациях добротность возрастает с уменьшением высоты ветвей. Это возрастание обусловлено увеличением температуры электронов по отношению к температуре решетки, связанным с тем, что электроны не успевают термализоваться на длине h . А поскольку в типичных термоэлектрических материалах термоЭДС возрастает с ростом температуры, то возрастает обычно и подвижность носителей заряда, рассогласование температур вызывает увеличение добротности согласно формуле (11).

Теоретическая зависимость добротности от градиента температуры для некоторых полупроводников представлена на рисунке.

Возрастание добротности должно приводить к увеличению холодильного коэффициента в микроминиатюрных охладителях. Это согласуется с экспериментальными данными [13]: так, в миниатюрных охладителях с $h < 0,3$ мм фактическое значение холодопроизводительности превышает то значение, которое следует из стандартной теории. Например, холодопроизводительность увеличивалась в 1,5 раза при $h < 0,1$ мм, при этом градиент температуры достигал значения $6 \cdot 10^3$ К/см.



Относительное увеличение добротности как функция градиента температуры в некоторых полупроводниковых материалах:
1 — HgTe; 2 — GaAs; 3 — Ge; 4 — Bi₂Te₃

Заключение

1. В последние годы получен ряд важных экспериментальных результатов по созданию эффективных микроминиатюрных термоэлектрических охладителей для фото- и микроэлектронных устройств с использованием квантовых сверхрешеток.

2. Микроминиатюризация термоэлектрических охладителей приводит к возникновению ряда новых физических явлений. Так, проявляются нелокальность и нелинейность плотностей тока и потока тепла. Вследствие этого изменяются все кинетические коэффициенты в активных элементах охладителя, изменяется также термоэлектрическая эффективность устройств.

3. Конкретная величина изменения кинетических коэффициентов и термоэлектрической эффективности определяется множеством факторов, таких как свойства полупроводниковых материалов и контактов, толщины пленок, температура и температурный перепад и др. В практически важных для термоэлектричества ситуациях добротность возрастает с уменьшением высоты ветвей.

4. Необходимые (но недостаточные) условия, позволяющие использовать традиционную теорию термоэлектрического охлаждения, — это одновременное выполнение трех неравенств: $(L_E/L_T)^2 \ll 1$; $h/L_T \ll 1$ и $(h/L_E)^2 \gg 1$. Как правило, эти неравенства не выполняются в микроминиатюрных термоэлектрических охладителях.

Л и т е р а т у р а

1. Piotrowski J., Musca C.A., Dell J. M., Faraone L.: In Proc. Conf. on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 1998. Perth, WA, Australia. P. 124.
2. LaBounty C., Shakori A., Abraham P. et al.//Opt. Eng. 2000. V. 39(11). P. 2647.
3. Yashaee D., LaBounty C., Fang X. et al.//Photonic West. 2001. San Jose, CA.
4. Fan X., Zeng G., LaBounty C. et al.: In Proc. Int. Conf. on Thermoelectrics, 2001. P. 405.
5. Fan X., Zeng G., LaBounty C. et al.//Electronics Letters. 2001. V. 37. № 2. P. 126.
6. Fan X., Zeng G., LaBounty C. et al.//Appl. Phys. Letters. 2001. V. 78. № 11. P. 1580.
7. Vandersande J. W., Fleurial J. P. In Proceeding of XV Intern.: Conf. on Thermoelectrics, 1996. Pasadena, California. P. 252.
8. Fleurial J. P. et. al. In Proceeding of XVI Intern.: Conf. on Thermoelectrics, 1997. Dresden, Germany. P. 641.
9. Hicks L. D., Dresselhaus M. S.//Phys. Rev. 1993. V. B47. P. 12727.
10. Harman T.C. et al.//J. Electron. Mats. 1999. V. 28. P. L1.
11. Venkatasubramanian R., Silvota E., Colpitts T., O'Quinn B.//Nature, 2001. V. 413. P. 597.
12. Анатыйчук Л. И., Булат Л. П. Полупроводники в экстремальных температурных условиях. — С-Пб.: Наука, 2001. — 224 с.
13. Семеток В. А., Пилипенко Т. В. Миниатюрные термоэлектрические охладители для полупроводниковых устройств квантовой электроники: Дсп. рук./УКРНТИИТИ 02.01.91. № 51-UK91.

Microminiature semiconductor coolers for radiation detectors

L. P. Bulat

St.-Petersburg State University of Refrigeration and Food Engineering, St.-Petersburg, Russia

A review of new results in the area of film technologies for development of microminiature thermoelectric coolers for micro- and photo-electronics is given. The theoretical results of the nonlinear and non-local theory of thermoelectric phenomena in microminiature coolers are presented. The criteria of applicability of the traditional approach to the coolers calculation are suggested; the ways of improvement of their power characteristics are shown.