

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 161**

51 Int. Cl.:

**H01L 35/08** (2006.01)

**H01L 35/32** (2006.01)

**H01L 31/04** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2008 E 08011099 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2009709**

54 Título: **Elemento termoelectrico**

30 Prioridad:

**29.06.2007 AT 10092007**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**11.03.2015**

73 Titular/es:

**SPAN, GERHARD (100.0%)  
HIMMELREICHWEG 4  
6112 WATTENS, AT**

72 Inventor/es:

**SPAN, GERHARD**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 531 161 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Elemento termoelectrico

5 La presente invención se refiere a un generador termoelectrico con un elemento termoelectrico con al menos un par termoelectrico y una zona pn, presentando el par termoelectrico un primer material con un coeficiente Seebeck positivo y un segundo material con un coeficiente Seebeck negativo.

10 El estado actual de la técnica se descompone en diferentes campos, que presentan distintas etapas de desarrollo.

15 El efecto termoelectrico ya se conoce desde hace más de 100 años. Existe un amplio espectro de materiales que pueden ser usados para la transformación directa de una diferencia de temperaturas en corriente eléctrica (generador termoelectrico) o para el enfriamiento al conectar una fuente externa de tensión (refrigerador termoelectrico). La conversión técnica del efecto generador se basaba hasta ahora siempre en una estructura básica común (figura 6). Dos metales diferentes o dos semiconductores dopados diferentes (n- y p-) son conectados, en el caso normal en el extremo caliente por medio de un conductor metálico, y en el otro extremo, normalmente frío, es posible entonces tomar la corriente. La energía para la superación de las diferencias en el potencial electrostático entre los materiales en los puntos de contacto se obtiene del calor ambiente (efecto Peltier).

20 Para conseguir una transformación a ser posible, efectiva, del gradiente térmico en corriente eléctrica, los elementos termoelectricos se ensamblan de tal manera para obtener un módulo, que los diferentes elementos están conectados en serie eléctricamente, pero térmicamente en paralelo. Estos módulos se pueden agrupar nuevamente en unidades mayores (figura 7). Un dispositivo de este tipo se desprende, por ejemplo, del documento EP 339 715 A1.

25 La selección de los materiales usados se hace desde el punto de vista del mayor grado de eficiencia posible en el intervalo de temperatura pretendido. Por lo general, el grado de eficiencia es caracterizado mediante el factor de mérito  $Z = S^2/\rho\kappa$  (S ... coeficiente Seebeck o fuerza térmica diferencial absoluta, factor de mérito  $Z = S^2/\rho\kappa$ . Un grado de eficiencia elevado se consigue con un material de un elevado coeficiente Seebeck con una simultánea resistencia específica y conductividad térmica reducida.

30 En este caso, los elementos termoelectricos que se basan en pares de bloques de materiales del tipo n- y p- están desarrollados al máximo, pero al cabo de 50 años de desarrollo apenas presentaron avances. Tales elementos termoelectricos se consiguen como producto desde hace decenas de años y se usan, primordialmente, para el enfriamiento (enfriamiento termoelectrico, módulos de Peltier).

35 La ventaja esencial de este estado actual de la técnica es los procedimientos de fabricación son conocidos desde hace decenios y han sido perfeccionados.

40 Desventajas:

45 La propiedades importantes de un material para la termoelectricidad (S ... coeficiente Seebeck,  $\rho$ ... resistencia específica,  $\kappa$ . conductividad térmica) sólo pueden ser influenciados independientemente uno de otro en un grado muy restringido.

50 La curva del gradiente térmico no tiene ninguna influencia sobre el grado de eficiencia, por que en los elementos termoelectricos convencionales, debido a la relación lineal entre fuerza térmica y diferencia de temperaturas solamente tiene importancia la diferencia total de temperaturas entre el lado caliente y el lado frío. La densidad de potencia es demasiado reducida para poder realizar potencias mayores de manera técnica y económicamente sensata.

55 Otra rama de desarrollo muy prometedora en la zona límite de la termoelasticidad y efecto termoiónico es transitada por Eneco, Inc. en Salt Lake City, Utah, USA (Yan R. Kucherov y Peter L. Hagelstein) con el perfeccionamiento de un convertidor termoiónico y un diodo térmico.

60 Un convertidor termoiónico (figura 8) se compone de una placa metálica calentada y una placa metálica enfriada, separadas por un vacío y un circuito de corriente externo. Mediante la temperatura más elevada en la placa metálica caliente, más electrones tienen allí suficiente energía para superar la barrera de potencial en el sentido a la placa metálica que en el sentido contrario. Con ello se puede ganar corriente a partir de la diferencia de temperaturas. No obstante, debido a la elevada barrera de potencial se produce este proceso solamente a temperaturas muy elevadas.

Los diodos térmicos tienen los mismos componentes funcionales, si bien el vacío es reemplazado por un semiconductor. Una estructura esquemática de un diodo térmico del tipo n de Eneco, Inc. se muestra en la figura 9.

El semiconductor asegura en lugar del vacío una barrera de potencial más reducida, motivo por el cual el diodo térmico también funciona a temperaturas más bajas.

5 Con una disposición correcta de otras barreras de potencial entre colector y semiconductor GaP se previene el flujo de retorno de electrones. De esta manera se acumulan electrones y es posible conseguir una mayor tensión de trabajo.

Ventajas de este estado de la técnica:

10 El grado de eficiencia de la transformación de calor en corriente es mayor.

Contrariamente a los elementos termoeléctricos de clase genérica, los diodos térmicos pueden ser conectados en serie sin con ello afectar la eficiencia. Con ello es más sencillo alcanzar la eficiencia máxima teórica.  
Desventajas de este estado de la técnica:

15 Esta estructura funciona solamente con electrones, para huecos no existen diodos térmicos, por este motivo el circuito de corriente debe ser cerrado por medio de un conductor eléctrico por el cual también fluye calor y, de este modo, reduce el grado de eficiencia.

20 El efecto aprovechado se produce solamente cuando los espesores de las barreras se encuentran en el intervalo de las longitudes de difusión y, con ello, en algunos 100 nanómetros (en el InSb usado 1,5 micrómetros). A altas temperaturas, la difusión de materiales es mayor, por ello las barreras de potencial se redondean con el tiempo y las longitudes para mantener el efecto ya no se sostienen. Por este motivo, las temperaturas útiles para la generación de electricidad están muy limitadas hacia arriba.

25 Para aprovechar la generación de pares de electrón-hueco, en los elementos termoeléctricos conocidos se puede aprovechar una zona pn con gradiente térmico (AT 410 492 B).

30 En la estructura mostrada en la figura 10 se producen pares de electrón-hueco en el extremo caliente, gracias a que mediante la deriva de portadores de carga, debido al gradiente térmico el equilibrio térmico entre generación y recombinación se desplaza a favor de la generación. La zona pn es en este caso una parte de la estructura total que no puede estar separada constructivamente del lugar del gradiente térmico.

Ventajas de este estado de la técnica:

35 Las temperaturas de trabajo pueden ser extremadamente elevadas, según sea el material.

Estructura sencilla similar a una célula solar.

40 Desventajas de este estado de la técnica:

No es posible evitar completamente la recombinación de portadores de carga, con lo cual disminuye el grado de eficiencia.

45 Para el transporte de los portadores de carga se requieren capas gruesas que hacen necesarios métodos constructivos más exigentes.

El documento DE 101 36 667 A1 muestra la integración de un diodo en un brazo de un elemento de Peltier.

50 Del documento GB 953 339 A1 surge una unión constructiva de un elemento de Peltier con un diodo.

El objetivo de la invención es crear un generador termoeléctrico perfeccionado.

Este objetivo se consigue mediante un generador termoeléctrico con las características de la reivindicación 1.

55 La idea fundamental novedosa consiste en usar una zona pn (por ejemplo un diodo) como centro de generación de electrones y huecos como ampliación de un par termoeléctrico conocido.

60 Sin la generación de pares de electrón-hueco, el par termoeléctrico actúa sólo como bomba portadora de carga cuyas características están determinadas por la selección del material. Las dimensiones y otras características externas sólo tienen una influencia limitada. Mediante la generación de nuevos pares de electrón-hueco, estos límites se evitan y son posibles eficiencias ostensiblemente mayores.

Con la aplicación del elemento termoeléctrico según la invención en un generador termoeléctrico con las

características de la reivindicación 1, la idea inventiva consiste en que la tensión termoeléctrica de un par termoeléctrico generada por una diferencia de temperatura es usada para polarizar en sentido hacia atrás (sentido de bloqueo) una zona pn conectada con el lado caliente. En dicha zona pn se producen pares de electrón-hueco mediante excitación térmica. La extensión de esta excitación térmica depende de la temperatura, de la banda prohibida y del número de centros de generación:

$$I_{\text{reivindicación}} \approx G \approx N_i \exp\left(-\frac{E_i - E_f}{kT}\right)$$

En una zona pn con polarización en sentido de bloqueo fluye corriente debido a la generación de pares de electrón-hueco que son separados inmediatamente mediante el campo eléctrico instalado y, consecuentemente, aparecen como electricidad neta.

Ventajas de la invención:

Mediante la generación de pares de electrón-hueco pueden producirse más portadores de carga que las especificadas por el dopado. Con ello se alcanza una densidad de potencia y eficiencia mayores.

La generación de pares electrón-hueco está espacialmente separada de la creación de tensión termoeléctrica y, consecuentemente, puede ser optimizado, independientemente de la conducción térmica, por la selección de materiales u otro proceso de fabricación. Tampoco es necesario un gradiente térmico.

Debido al uso de un material con una banda prohibida reducida en comparación con el par termoeléctrico pueden ser optimizados tanto el transporte como la generación de portadores de carga. Otras realizaciones ventajosas de la invención se han definido en las reivindicaciones dependientes.

El conductor que contacta selectivamente el primer material con el lado p de la zona pn y el conductor que contacta selectivamente el segundo material con el lado n de la zona pn pueden ser, por ejemplo, conductores metálicos.

Separados espacialmente entre sí, el par termoeléctrico y el diodo sólo pueden ser conectados mediante un conductor eléctrico. El par termoeléctrico y el diodo también pueden ser de materiales diferentes, para poder optimizar separadamente la generación de portadores de carga y el transporte de los mismos. Para la generación térmica son de importancia decisiva tanto los centros de generación como también la relación de energía térmica (temperatura) y brecha energética. El transporte de portadores de carga en el par termoeléctrico debe ser optimizado separadamente, por ejemplo mediante el uso de diferentes materiales, procesos de fabricación y estructuras de materiales (nanotecnología para la modulación de la conductividad térmica por medio de multicapas, puntos cuánticos, etc.).

Para la optimización de la corriente y con ello para la generación de portadores de carga, la concentración intrínseca  $n_i$  (con ello, la temperatura y la banda prohibida) y la vida útil de generación  $T_g$  (con ello, el número de centros de generación, la sección transversal de eficiencia y la temperatura) son las magnitudes físicas determinantes:

$$I \approx G = \frac{n_i}{\tau_g} S$$

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \cdot e^{\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)}$$

$$\tau_g = \frac{2 \cosh\left(\frac{E_f - E_i}{kT}\right)}{\nu_{th} \sigma_0 N_T}$$

Para la invención son importantes los mismos parámetros físicos como en el estado actual de la técnica. No obstante, con la invención se pueden reblandecer entre sí las dependencias de los parámetros, porque la modificación lateral de los parámetros tiene influencia sobre el grado de eficiencia de la estructura total.

Adicionalmente, la invención abre un sinnúmero de nuevos candidatos para buenos materiales termoeléctricos.

Los materiales preferentes para el ejercicio de los derechos inherentes a la patente son semiconductores, siendo la selección de los materiales determinada por el intervalo de temperaturas.

Debido a la reducida conductividad térmica, los semiconductores compuestos son los materiales preferentes para los módulos termoeléctricos. Algunos ejemplos de buenos materiales termoeléctricos son:  $Bi_2Te_3$ ,  $PbTe$ ,  $SiGe$ , clatratos y materiales con estructura de perovskita y polímeros semiconductores.

Para la estructura de la zona pn, los materiales pueden ser usados sin tener en cuenta la baja conductividad térmica, gracias a que no es necesario ningún gradiente térmico.

Se prefieren dopados elevados hasta muy elevados para mantener baja la resistencia específica, a ser posible. Los valores para los dopados dependen, por supuesto, del material. Como ejemplo: En el caso del  $PbTe$  se necesitan dopados de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y mayores.

Aplicación de la invención:

Generadores termoeléctricos para la transformación directa de una diferencia de temperaturas en corriente. Mediante dicho concepto es posible aprovechar, eventualmente, un calor remanente producido que de otra manera quedaría desaprovechado.

Otros detalles y ventajas de la invención resultan mediante las figuras 1 a 5 y la descripción de figuras correspondiente.

Para una mejor comprensión de la invención, en las figuras 6 a 10 se muestra el estado actual de la técnica.

La figura 1 muestra un elemento termoeléctrico con un par termoeléctrico que presenta un primer material 1 con un coeficiente Seebeck positivo y un segundo material 2 con un coeficiente Seebeck negativo. Además, en un diodo 8 está configurada una zona pn 3. El primer material 1 está conectado selectivamente por medio del conductor eléctrico 6 con el lado p 4 de la zona pn 3. El segundo material 2 está conectado selectivamente por medio de un conductor eléctrico 7 con el lado n 5 de la zona pn 3.

En el caso en que a los polos 11, 12 se conecten los polos de una fuente de tensión externa (no mostrada), el elemento termoeléctrico mostrado trabaja como refrigerador termoeléctrico. En este caso, en una de las polarizaciones posibles la zona pn 3 es polarizada eléctricamente en el sentido de bloqueo mediante la fuente de tensión externa. En este proceso se enfría uno de los extremos ( $T_{\text{cold}}$ ) de los materiales 1, 2. El otro extremo ( $T_{\text{hot}}$ ) de los materiales 1, 2 se calienta.

En cambio, si el elemento termoeléctrico es usado como generador termoeléctrico, un extremo ( $T_{\text{cold}}$ ) de los materiales 1, 2 es contactado con un disipador térmico (no mostrado), mientras que el otro extremo ( $T_{\text{hot}}$ ) de los materiales 1, 2 es contactado con una fuente de calor. De esta manera se produce en los materiales 1, 2 respectivos una tensión eléctrica (en el primer material 1, el lado de frente al conductor eléctrico 6 se carga negativo; en el segundo material 2, el lado de frente al conductor eléctrico 7 se carga positivo). De esta manera, la zona pn 3 es conectado en el sentido de bloqueo. El campo eléctrico realizado en la zona pn 3 separa espacialmente los pares de electrón-hueco generados en este proceso que, consecuentemente, pueden aparecer como electricidad neta. Una tensión puede ser tomada por medio de los contactos 11, 12, siendo el contacto 11 el polo negativo y el contacto 12 el polo positivo.

Otro ejemplo de realización de la invención está representado en la figura 2. En este ejemplo de realización, la zona pn 3 está configurada en una capa intermedia 13. La zona pn 3 y el primer material 1 y el segundo material 2 (aquí semiconductores dopados p o n) están, en este caso, en conexión térmica con una fuente de calor 9. Además, el primer material 1 y el segundo material 2 están con su otro extremo en contacto térmico con un disipador térmico 10.

El primer material 1 está conectado por medio del conductor eléctrico 6 con el lado p 4 de la zona pn 3. El segundo material 2 está conectado por medio de un conductor eléctrico 7 con el lado n 5 de la zona pn 3.

En el respectivo otro extremo de los materiales 1, 2 se ha previsto un ánodo 12 respectivamente un cátodo 11, mediante el cual, en el caso ilustrado de uso del elemento termoeléctrico como generador termoeléctrico puede ser tomada una tensión eléctrica.

En el ejemplo de realización de la invención mostrado en la figura 3, la zona pn 3 está dispuesta separada espacialmente del par termoeléctrico y conectada con el mismo solamente por medio de conductores eléctricos 61 a 63 o bien 71 a 73.

En este caso, el diodo 8 está conectado con fuentes de calor 14, 15 separadas, mientras que el par termoeléctrico está conectado térmicamente con una fuente de calor 9 propia. Además, el par termoeléctrico está conectado térmicamente con un disipador térmico 10.

Un elemento termoeléctrico de construcción similar se muestra en la figura 4. El ejemplo de realización mostrado en la figura 5 se diferencia del de la figura 4 en que, por un lado, se ha previsto una fuente de calor común 9 y, por otro lado, una capa aislante 16 gracias a la construcción espacialmente compacta.

5 La figura 6 muestra un generador termoeléctrico según el estado actual de la técnica, en el cual el primer material 1 y el segundo material 2 están en el sector de la fuente de calor 9 conectados entre sí por medio de un conductor eléctrico 17. En el sector del disipador térmico 10 se ha previsto un ánodo 12 y un cátodo 11. Mediante la diferencia de temperaturas fluye una corriente eléctrica I.

10 Las figuras 7 a 10 muestran otro estado actual de la técnica, concretamente por un lado un diagrama esquemático de un módulo termoeléctrico (figura 7) compuesto de elementos termoeléctricos individuales según la figura 6. En la figura 8 se muestra un diagrama esquemático de un convertidor termoiónico. La figura 9 muestra un diodo térmico. La figura 10 muestra un elemento termoeléctrico cuya zona pn 3 presenta un gradiente térmico.

15 En todas las descripciones de figuras, las mismas referencias designan los mismos componentes.

**REIVINDICACIONES**

1. Generador termoeléctrico con:  
- al menos un elemento termoeléctrico, con al menos un par termoeléctrico y una zona pn (3), presentando el par termoeléctrico un primer material (1) con un coeficiente Seebeck positivo y un segundo material (2) con un coeficiente Seebeck negativo, y estando el primer material (1) conectado selectivamente mediante un conductor (6) con el lado p (4) de la zona pn (3) y el segundo material (2) conectado selectivamente mediante un conductor (7) con el lado n (5) de la zona pn (3),  
- al menos una fuente de calor (9) y  
- al menos un disipador térmico (10),  
estando el par termoeléctrico del elemento termoeléctrico para la generación de una tensión termoeléctrica acoplado con la al menos una fuente de calor (9) y el al menos un disipador de calor (10) y en la cual la tensión termoeléctrica polariza la zona pn (3) eléctricamente por medio de los conductores (6, 7) en el sentido de bloqueo.
2. Generador termoeléctrico según la reivindicación 1, caracterizado por que el primer material (1) es un semiconductor dopado p.
3. Generador termoeléctrico según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el segundo material (2) es un semiconductor dopado n.
4. Generador termoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la zona pn (3) está configurada en un diodo (8).
5. Generador termoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el par termoeléctrico y la zona pn (3) se componen de materiales diferentes.
6. Generador termoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el par termoeléctrico y la zona pn (3) están dispuestos separados espacialmente entre sí.
7. Generador termoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el par termoeléctrico y la zona pn (3) solamente están conectados entre sí mediante los conductores (6, 7).
8. Generador termoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la zona pn (3) está configurada texturizada para el aumento de la superficie interna.
9. Generador termoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la zona pn (3) está dopada.
10. Generador termoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la zona pn (3) presenta defectos cristalinos.
11. Thermoelektrischer Generator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Querschnitt des Thermopaars verschieden vom Querschnitt des pn-Übergangs (3) ist.
12. Generador termoeléctrico según la reivindicación 1, caracterizado por que la zona pn (3) está acoplada a al menos una fuente de calor (9).
13. Generador termoeléctrico según la reivindicación 12, caracterizado por que la temperatura de la zona pn ( $T_{pn}$ ) es diferente de la temperatura ( $T_{hot}$ ) del lado caliente del par termoeléctrico.
14. Generador termoeléctrico según una de las reivindicaciones 1, 12 o 13, caracterizado por que la zona pn (3) está acoplada con al menos un disipador térmico (10).

Fig.1

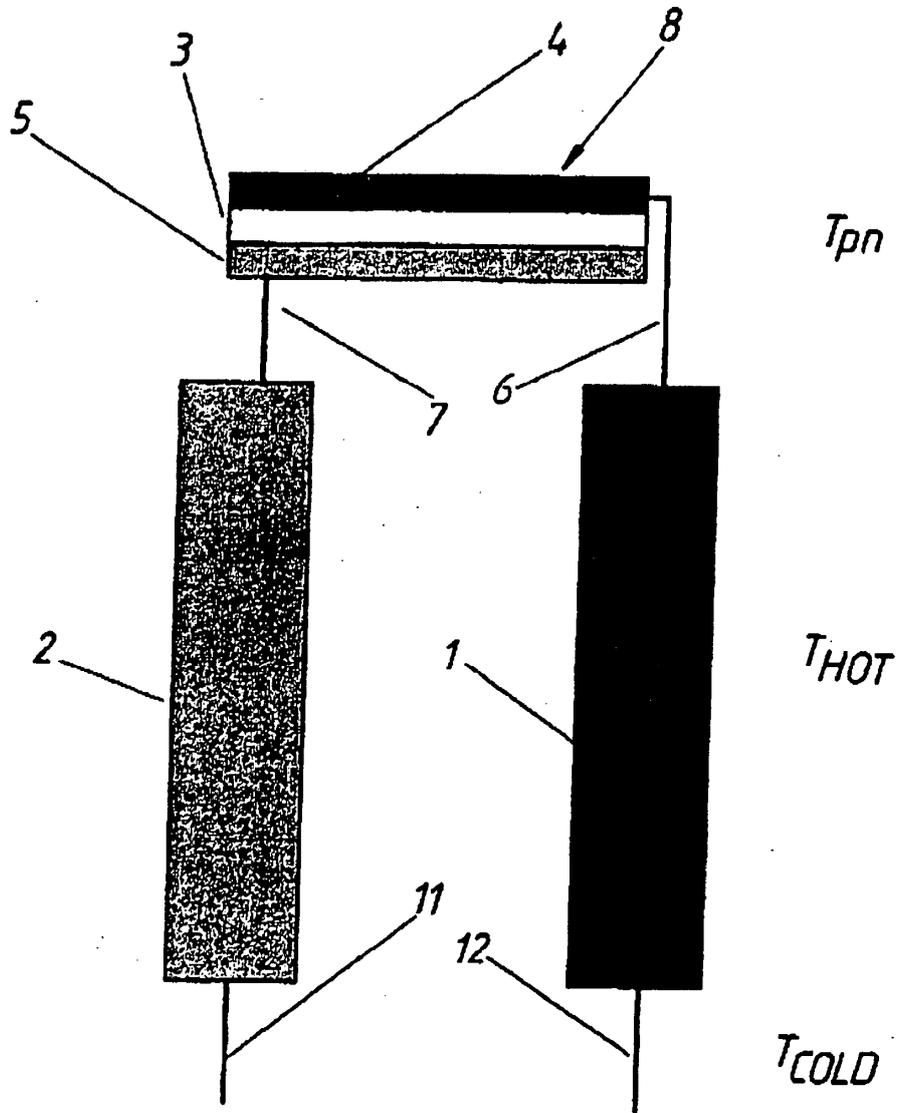


Fig. 2

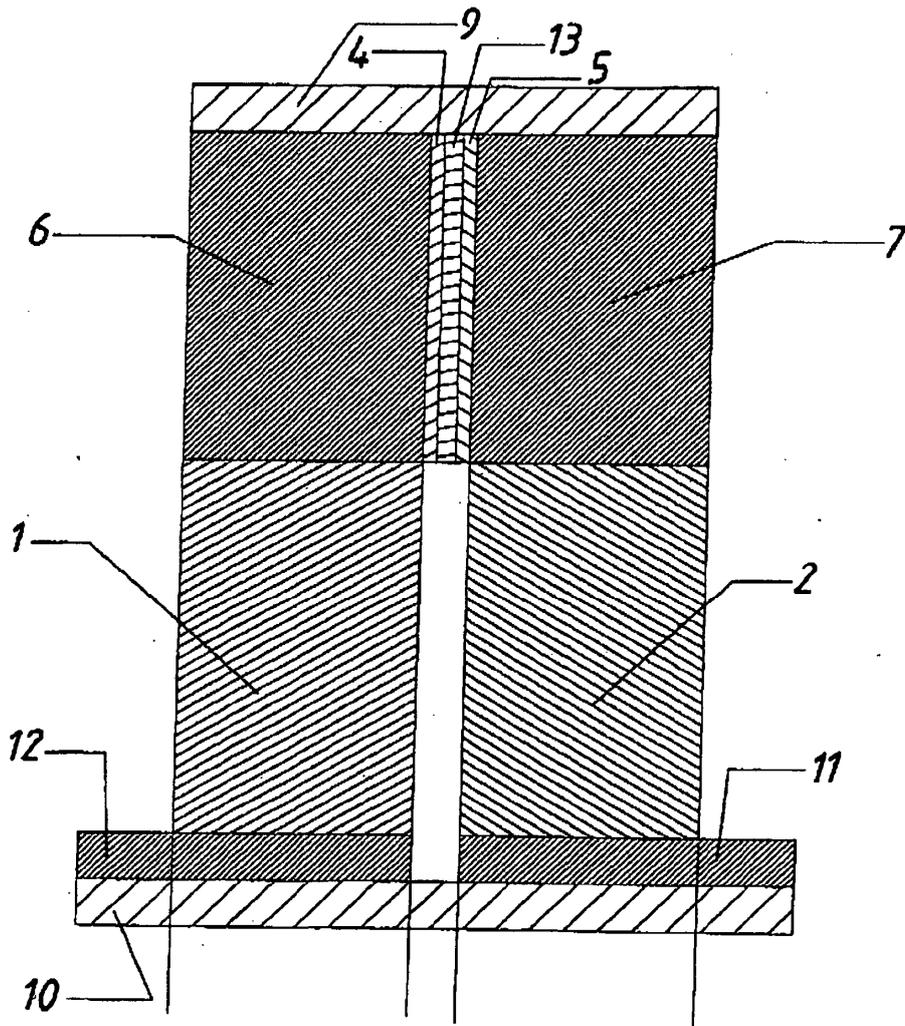


Fig. 3

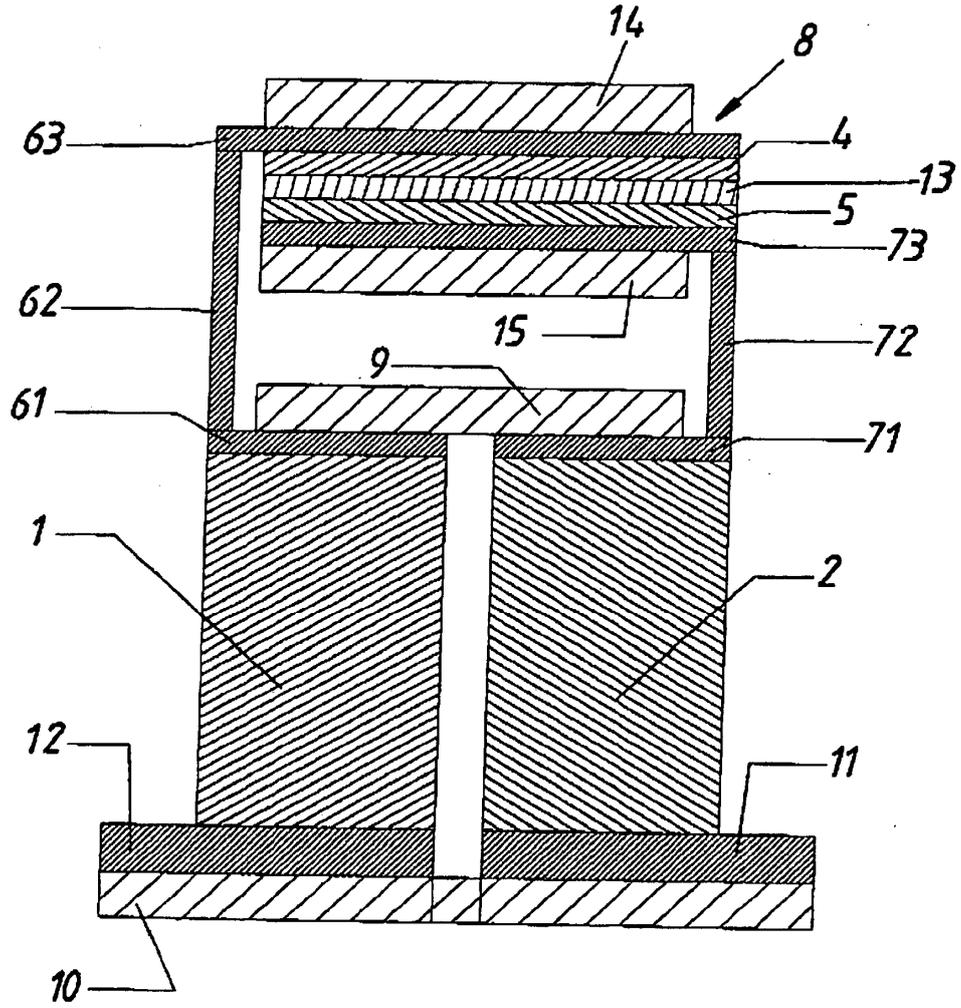


Fig. 4

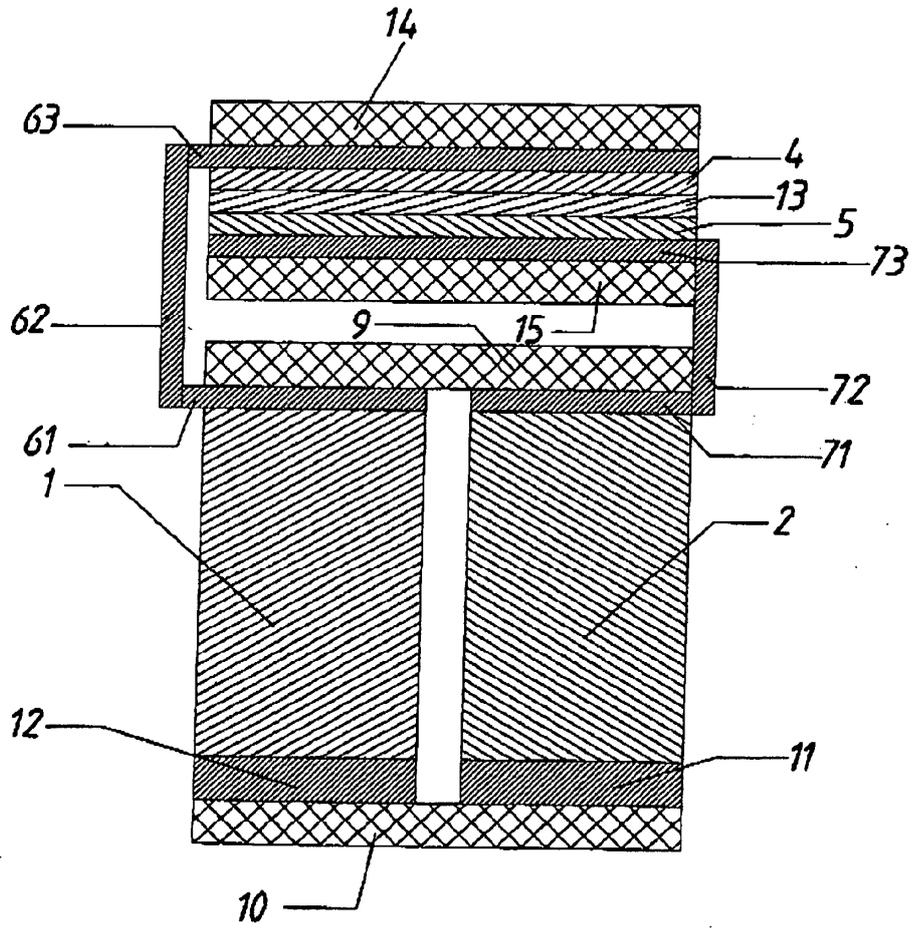


Fig. 5

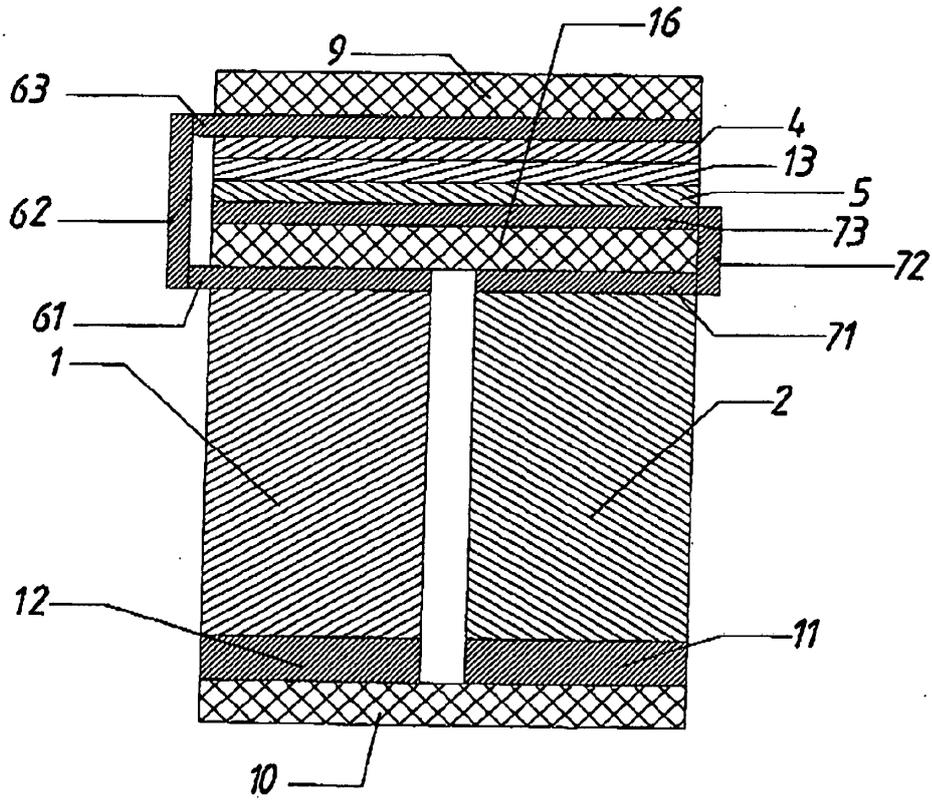
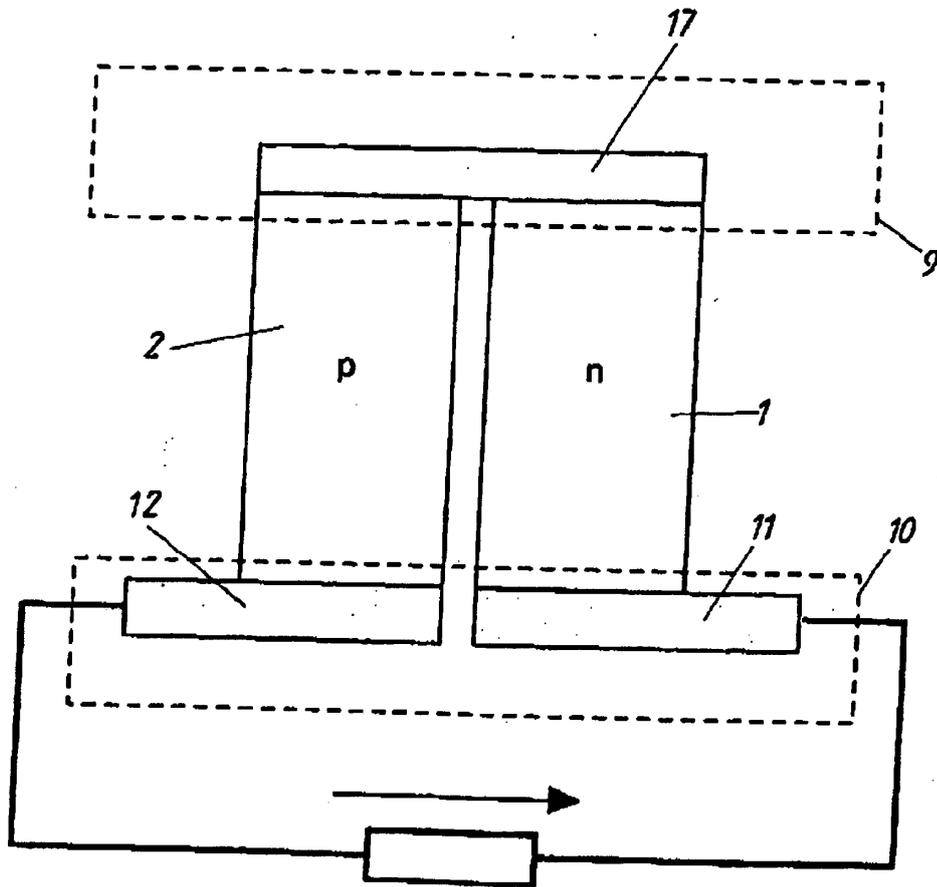


Fig. 6



*Fig. 7*

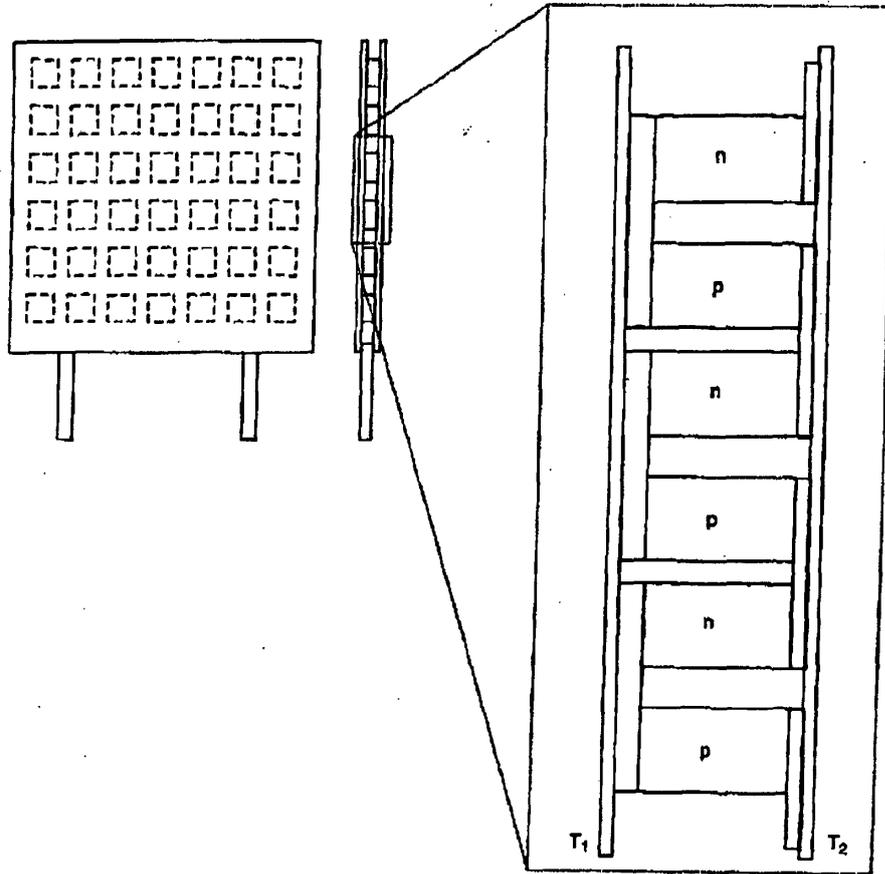
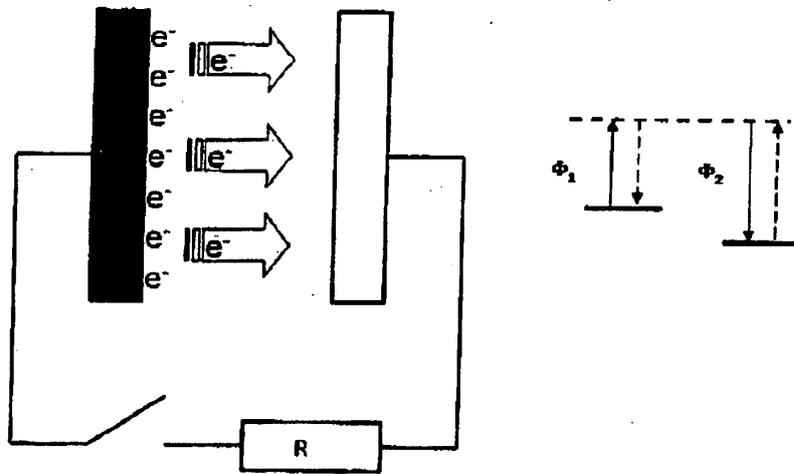


Fig.8



*Fig.9*

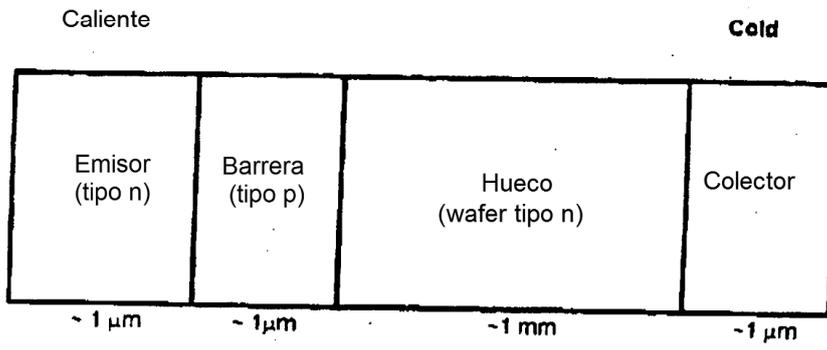


Fig.10

