

(11) Patento numeris: **6836** (51) Int. Cl. (2021.01): **H01L 31/00**

(21) Paraiškos numeris: **2019 085**

(22) Paraiškos padavimo data: **2019-12-17**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2021-06-25**

(45) Patento paskelbimo data: **2021-08-10**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Steponas AŠMONTAS, LT
Jonas GRADAUSKAS, LT
Konstantinas LEINARTAS, LT
Laurynas STAIŠIŪNAS, LT
Algirdas SUŽIEDĖLIS, LT
Aldis ŠILĖNAS, LT

(73) Patento savininkas:

Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras,
Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-
04328 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Mažos sąlyčio varžos įrenginys ir jo gamybos būdas

(57) Referatas:

Išradimas skirtas elektronikos sričiai, susijusiai su puslaidininkinių įtaisų, kuriuose reikalingas ominis mažos varžos sąlytis tarp titano dioksido (TiO_2) ir skylinio laidumo (p-tipo) puslaidininkio, projektavimu ir gamyba. Pasiūlytas įrenginys apima sluoksniuotą darinį iš skylinio laidumo puslaidininkinio sluoksnio ir ant jo išdėstyto elektroninio laidumo titano dioksido (TiO_2) sluoksnio, kur tarp minėtų sluoksnių yra suformuota tunelinė sandūra. Siekiant sumažinti technologinių operacijų skaičių, laiko ir medžiagų sąnaudas ant skylinio laidumo puslaidininkio sluoksnio yra tiesiogiai užaugintas ALD būdu TiO_2 sluoksnis, kur TiO_2 sluoksnio dalis, esanti prie minėto skylinio laidumo puslaidininkio (1) paviršiaus auginimo metu yra papildomai legiruota niobio (Nb) donorine priemaiša, tokiu būdu suformuojant tunelinę sandūrą tarp elektroninio laidumo sluoksnio TiO_2 (3) ir skylinio laidumo puslaidininkio (1).

Technikos sritis

Išradimas skirtas elektronikos sričiai, susijusiai su puslaidininkinių įtaisų, kuriuose reikalingas ominis mažos varžos sąlytis tarp titano dioksido (TiO_2) ir skylinio laidumo (p-tipo) puslaidininkio, projektavimu ir gamyba.

Technikos lygis

Pasiūlyme aprašytas mažos varžos ominis sąlytis tarp TiO_2 ir p-tipo puslaidininkio ir jo gamybos būdas. Toks sąlytis gali būti naudojamas tandeminiuose puslaidininkiniuose įtaisuose, pavyzdžiui, saulės spinduliuotę naudojančiuose vandens elektrolizės fotoelektroduose, dviejų išvadų daugiasandūriniuose perovskitas/silicis saulės elementuose ar kituose įtaisuose, kuriuose reikalingas optiškai skaidraus ir elektrai laidaus titano dioksido ir p-tipo puslaidininkio mažos varžos sąlytis. Kuo mažesnė sąlyčio varža, tuo mažesni elektros energijos nuostoliai.

Elektronikoje titano dioksidas yra žinomas kaip plataus draudžiamosios energijos tarpo (virš 3 eV) puslaidininkis, todėl yra skaidrus matomosios šviesos spektro ruože. Dažniausiai būna elektroninio (n-tipo) laidumo. Užauginus TiO_2 ant p-tipo laidumo puslaidininkio, susidaro elektroninė skylinė n-p sandūra, kuriai yra būdinga didelė, kelių $\Omega \cdot \text{cm}^2$ savitoji kontaktinė varža.

Vienas iš būdų sumažinti TiO_2 /p-puslaidininkis sąlyčio varžą yra suformuoti mezoakytąjį TiO_2 tarpsluoksnį tarp kristalinio TiO_2 ir puslaidininkio (patentas WO2019210263). Taip puslaidininkio paviršiuje sukuriama paviršiniai lygmenys, kurie, būdami tiesioginės bei tunelinės elektronų ir skylių rekombinacijos centrais, palankiai veikia elektros srovės tekėjimą per sąlytį.

Kitas būdas. Prieš auginant TiO_2 , ant puslaidininkio užgarinamas plonas Ti metalo sluoksnis, ir taip puslaidininkio paviršiuje sukuriamas siauras Šotkio (Schottky) barjeras, per kurį elektronai gali pratuneliuoti [B. Mei, T. Pedersen, P. Malacrida, D. Bae, R. Frydendal, O. Hansen, P. C. K. Vesborg, B. Seger, I. Chorkendorff, Crystalline TiO_2 : A generic and effective electron-conducting protection layer for photoanodes and -cathodes. J. Phys. Chem. Rev. 119, 15019–15027 (2015)]. Kuo aukštesnis p-puslaidininkio legiravimo laipsnis, tuo Šotkio barjeras siauresnis, tuo stipresnė tunelinė srovė gali tekėti per sąlytį, taigi, tuo mažesnė jo varža.

Artimiausias analogas yra darinys su puslaidininkine tuneline n-p sandūra suformuota stipriai legiruojant donoriais (10^{19} - 10^{20} cm⁻³) skylinio laidumo tipo puslaidininkio paviršių, kuris po to yra dengiamas TiO₂ sluoksniu (patento US20160163904 sudedamoji dalis). Tunelinė sandūra pasižymi maža varža, o TiO₂/n-puslaidininkis sąlytis tarp dviejų n-tipo laidumo puslaidininkių yra ominis ir mažos varžos. Analogo trūkumas yra tas, kad jis reikalauja papildomos technologinės operacijos – puslaidininkio paviršiaus legiravimo, papildomų medžiagų – puslaidininkio donorinių priemaišų, papildomo laiko ir sąnaudų.

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama sumažinti technologinių operacijų skaičių, laiko ir medžiagų sąnaudas formuojant mažos varžos TiO₂/p-puslaidininkio sąlytį.

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad mažos varžos sąlyčio įrenginyje, apimančiame sluoksniuotą darinį iš aukšto legiravimo lygio p-tipo puslaidininkinio sluoksnio ir ant jo išdėstyto n-tipo titano dioksido (TiO₂) sluoksnio (2), kur tarp minėtų sluoksnių yra suformuota tunelinė sandūra, kuriame ant minėto p-tipo puslaidininkio sluoksnio (1) yra tiesiogiai atominių sluoksnių nusodinimo (ALD) būdu užaugintas TiO₂ sluoksnis, kur TiO₂ sluoksnio dalis (3), esanti prie minėto p-tipo puslaidininkio paviršiaus, auginimo metu yra papildomai legiruota niobio (Nb) donorine priemaiša, tokiu būdu suformuojant tunelinę sandūrą (4) tarp n-tipo sluoksnio TiO₂ ir p-tipo puslaidininkio.

Mažos varžos sąlyčio įrenginio gamybos būde, kur įrenginys apima sluoksniuotą darinį iš aukšto legiravimo lygio p-tipo puslaidininkinio sluoksnio ir ant jo išdėstyto n-tipo titano dioksido sluoksnio, tarp kurių suformuota tunelinė sandūra, kuriame ant minėto p-tipo puslaidininkio sluoksnio paviršiaus, tiesiogiai ALD būdu augina TiO₂ sluoksnį, kur tunelinei sandūrai suformuoti ant p-tipo puslaidininkio sluoksnio paviršiaus augina keletą TiO₂ vienasatominių sluoksnių pakaitomis su vienas atomiu niobio (Nb) sluoksniu, kartojant pakaitinį auginimą numatytą skaičių kartų reikalingą aukštam TiO₂ legiravimo lygiui gauti, ir baigiant auginimą TiO₂ sluoksniu, po to, auginimo metu gautą sluoksniuotą darinį kaitina vandenilio atmosferoje ne žemesnėje kaip 500°C temperatūroje dideliame TiO₂ laidumui pasiekti ir tunelinei sandūrai gauti.

Formuojant tunelinę sandūrą ant p-tipo puslaidininkio sluoksnio paviršiaus

užaugina pirmuosius tris vienatomius TiO_2 sluoksnius, ant jų užaugina vienatomį Nb sluoksnį, ant kurio augina penkis vienatomius TiO_2 sluoksnius, po to vėl užaugina vienatomį Nb sluoksnį, taip kartojant vienatomių TiO_2 sluoksnių ir vienatomio Nb sluoksnių pakaitinį auginimą numatytą skaičių kartų.

Išradimo naudingumas

Pagal išradimą pasiūlytas mažos varžos sąlytis tarp p-tipo (skylinio laidumo) puslaidininkio ir ant jo išdėstyto n-tipo (elektroninio laidumo) titano dioksido (TiO_2) palyginus su analogais neturi tarpinių sluoksnių tarp n-tipo TiO_2 sluoksnių ir p-tipo puslaidininkio sluoksnių, o būdas jam gaminti apima mažesnę technologinių operacijų skaičių bei reikalauja mažiau medžiagų. Tokios konstrukcijos sąlytyje suformuota tunelinė sandūra pasižymi maža varža ir tiesine elektros srovės priklausomybe nuo įtampos mažų įtampų srityje.

Išradimas detaliau paaiškinamas brėžiniais, kur

Fig. 1 pavaizduotas mažos sąlyčio varžos (n- TiO_2 /p-puslaidininkis) įrenginio skerspjūvis;

Fig. 2 pavaizduotas TiO_2 sluoksnių skerspjūvis iškart po auginimo ALD būdu, iki atkaitinimo;

Fig. 3 pavaizduotas mažos sąlyčio varžos (n- TiO_2 /p-puslaidininkis) įrenginio gamybos būdas.

Vienas iš išradimo realizavimo pavyzdžių

1 – stipriai legiruotas p-tipo (skylinio laidumo) puslaidininkis, 2 – n-tipo titano dioksido (TiO_2) sluoksnis, 3 – stipriai legiruota TiO_2 sritis, 4 – tunelinė sandūra; 5 – pirmieji trys TiO_2 vienatomiai sluoksniai, 6 – niobio vienatomis sluoksnis, 7 – penki TiO_2 vienatomiai sluoksniai.

Mažos sąlyčio varžos įrenginys apima p-tipo puslaidininkio sluoksnį 1, kuris yra stipriai legiruotas, ne mažiau kaip iki 10^{19} cm^{-3} . Ant p-tipo puslaidininkio sluoksnių 1 išdėstyti ALD būdu tiesiogiai užauginti n-tipo titano dioksido (TiO_2) sluoksniai. TiO_2 sluoksnių dalis 3, esanti prie p-tipo puslaidininkio sluoksnių 1 paviršiaus, auginimo metu yra papildomai legiruota niobio (Nb) donorine priemaiša, tarp jos ir p-tipo puslaidininkio sluoksnių 1 suformuojant tunelinę sandūrą 4.

Mažos sąlyčio varžos įrenginio, apimančio sluoksniuotą darinį iš p-tipo

laidumo puslaidininkio sluoksnio 1 ir ant jo išdėstyto n-tipo titano dioksido sluoksnio 2, tarp kurių suformuota tunelinė sandūra 4, gamybos būdas apima šią operacijų seką. Ant stipriai legiruoto, ne mažiau kaip iki 10^{19} cm^{-3} , p-tipo laidumo puslaidininkio 1 paviršiaus užaugina pirmuosius tris vienatomius TiO_2 sluoksnius 5, ant jų užaugina vienatomį Nb sluoksnį 6, ant kurio augina penkis vienatomius TiO_2 sluoksnius 7, po to vėl užaugina vienatomį Nb sluoksnį 6. Vienatomių TiO_2 sluoksnių 7 ir vienatomio Nb sluoksnio 6 pakaitinį auginimą kartoja numatytą skaičių kartų, reikalingą aukštam legiravimo lygiui gauti. Minėtą pakaitinį sluoksnių 6 ir 7 auginimą užbaigia TiO_2 sluoksniu 2. Po to visas darinys yra patalpinamas į vandenilio atmosferą ir kaitinamas joje ne žemesnėje kaip 500°C temperatūroje, tokiu būdu n- TiO_2 srityje apimančioje Nb sluoksnius suformuojama didelio laidumo n- TiO_2 sritis 3, kuri su šalia esančia stipriai legiruota p-tipo puslaidininkio sritimi 1 sudaro tunelinę sandūrą 4.

Tokiu būdu TiO_2 sluoksnis atominių sluoksnių nusodinimo būdu yra tiesiogiai auginamas ant stipriai legiruoto (ne mažiau kaip 10^{19} cm^{-3}) p-tipo puslaidininkio paviršiaus, auginimo metu į jį įterpiančios niobio Nb atominius sluoksnius, kurie, atkaitinus darinį aukštoje temperatūroje, būdami donorine priemaiša titano dioksido, nedaro įtakos jo skaidrumui, bet padidina jo laidumą dėl jo aukšto legiravimo lygio, ir tokiu būdu yra suformuojama n- TiO_2 /p-puslaidininkis tunelinė sandūra pasižyminti maža omine varža mažų įtampų intervale.

Išradimo apibrėžtis

1. Mažos varžos sąlyčio įrenginys, apimantis sluoksniuotą darinį iš aukšto legiravimo lygio p-tipo puslaidininkinio sluoksnio (1) ir ant jo išdėstyto n-tipo titano dioksido (TiO_2) sluoksnio (2), kur tarp minėtų sluoksnių yra suformuota tunelinė sandūra (4), b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ant minėto p-tipo puslaidininkio sluoksnio (1) yra tiesiogiai atominių sluoksnių nusodinimo (ALD) būdu užaugintas TiO_2 sluoksnis (2), kur TiO_2 sluoksnio dalis (3), esanti prie minėto p-tipo puslaidininkio sluoksnio (1) paviršiaus, auginimo metu yra papildomai legiruota niobio (Nb) donorine priemaiša, tokiu būdu suformuojant tunelinę sandūrą (4) tarp n-tipo sluoksnio TiO_2 (3) ir p-tipo puslaidininkio sluoksnio(1).

2. Mažos varžos sąlyčio įrenginio gamybos būdas, kur įrenginys apima sluoksniuotą darinį iš aukšto legiravimo lygio p-tipo puslaidininkinio sluoksnio (1) ir ant jo išdėstyto n-tipo titano dioksido (TiO_2) sluoksnio (2), tarp kurių suformuota tunelinė sandūra (4), b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ant minėto p-tipo puslaidininkio sluoksnio (1) paviršiaus, tiesiogiai ALD būdu augina TiO_2 sluoksnį (2), kur tunelinei sandūrai suformuoti ant p-tipo puslaidininkio sluoksnio (1) paviršiaus augina keletą TiO_2 vienasatominių sluoksnių pakaitomis su vienas atomiu niobio (Nb) sluoksniu, kartojant pakaitinį auginimą numatytą skaičių kartų, reikalingą aukštam TiO_2 legiravimo lygiui gauti ir baigiant auginimą TiO_2 sluoksniu, po to auginimo metu gautą sluoksniuotą darinį kaitina vandenilio atmosferoje ne žemesnėje kaip 500°C temperatūroje dideliu TiO_2 laidumui pasiekti ir tunelinei sandūrai gauti.

3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad formuojant tunelinę sandūrą ant p-tipo puslaidininkio sluoksnio (1) paviršiaus užaugina pirmuosius tris vienasatomius TiO_2 sluoksnius (5), ant jų užaugina vienasatomį Nb sluoksnį (6), ant kurio augina penkis vienasatomius TiO_2 sluoksnius (7), po to vėl užaugina vienasatomį Nb sluoksnį (6), taip kartojant vienasatominių TiO_2 sluoksnių (7) ir vienasatomio Nb sluoksnio (6) pakaitinį auginimą numatytą skaičių kartų.

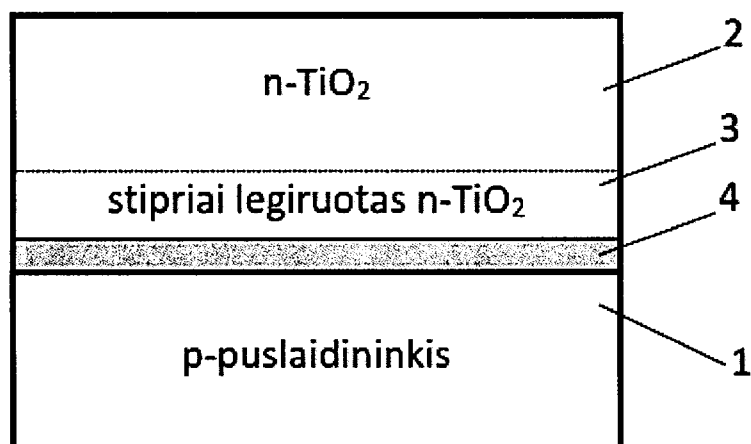


Fig. 1

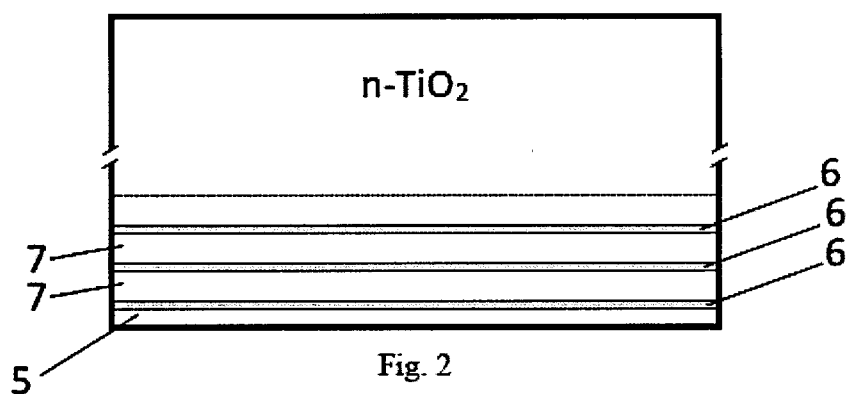


Fig. 2

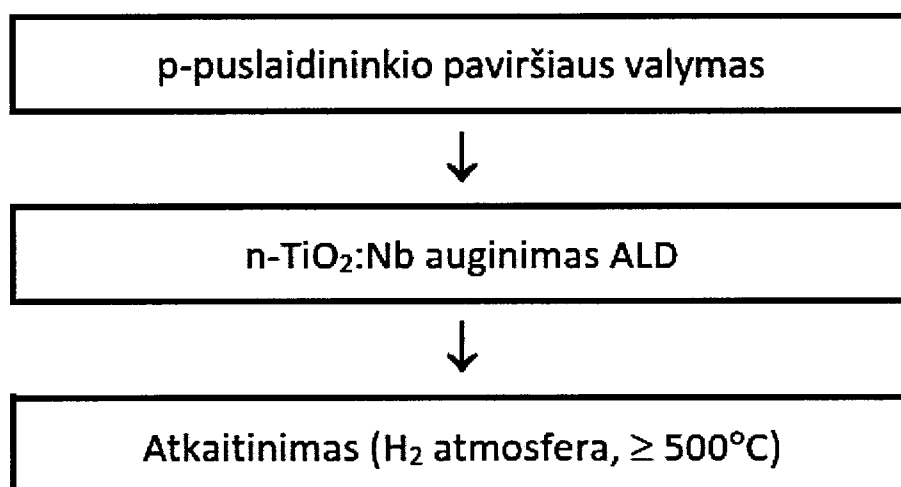


Fig. 3