



(12) **PATENT**

(11) **342873**

(13) **B1**

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

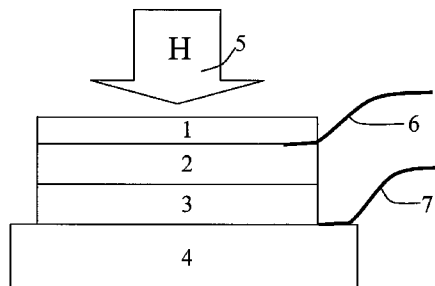
H01L 21/18 (2006.01)

C01B 6/06 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20080769	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2008.02.12	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2008.02.12	(30)	Prioritet	2008.02.11, US, 61/064,004
(41)	Alm.tilgj	2009.08.12			
(45)	Meddelt	2018.08.20			
(73)	Innehaver	Institutt for Energiteknikk, Postboks 40, 2027 KJELLER, Norge			
(72)	Oppfinner	Alexander G Ulyashin, Tennisveien 6C, 0777 OSLO, Norge Smagul Karazhanov, Harald Solbergs vei 2, 1064 OSLO, Norge Arve Holt, Veslefjellet 33, 2015 LEIRSUND, Norge			
(74)	Fullmektig	PROTECTOR INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTANTS AS, Oscars gate 20, 0352 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Halvlederkomponent			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 0233613 A (C. R. DICKSON) 1987.08.26, WO 9927561 A (M. TODD et al.) 1999.06.03, FR 2303385 A (J. MEULEMAN) 1976.10.01, CN 1483724 A (T. UTANG et al.) 2004.03.24			
(57)	Sammendrag				

Denne oppfinnelsen angår en elektronisk halvlederkomponent omfattende minst ett lag av et p- eller n-type materiale der nevnte p- eller n-type materiale utgjøres av en metallhybrid med et valgt doteringsstoff eller doping. Oppfinnelsen angår også metoder for å lage komponenten.



HALVLEDERKOMPONENT

Denne oppfinnelsen angår en halvlederkomponent og en fremgangsmåte for å produsere en slik komponent, mer spesifikt angår den bruk og produksjon av metallhydrider som

5 halvlederinnretninger slik som dioder og transistorer.

Halvlederkomponenter har vanligvis blitt brukt i en stor mengde anvendelser i de siste 50 årene. De fleste av disse er basert på velkjente halvledermaterialer som Si eller GaAs dopet med forskjellige materialer for å tilpasses båndgapene og dermed

10 halvlederegenskapene til materialene, for eksempel for å gi p- eller n-type konduktivitet eller kombinasjoner av disse for å lage dioder, transistorer osv.

Et problem med industrien er at selv det mest vanlige materialet Si er en begrenset ressurs og at prisen for Si-skiver for halvlederproduksjon har vært forholdsvis konstant i

15 mange år. Dermed er store strukturer som solceller dyre, og siden produksjonen av silisium er energikrevende er miljøgevinsten av solceller begrenset.

Dermed er det behov for alternative materialer som kan brukes i halvlederinnretninger, særlig store strukturer som solceller. I det siste har det blitt oppdaget at noen

20 metallhydrider har halvlederegenskaper, som diskutert i artikkelen av S. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, "Hydride Electronics", Phys. Stat. Sol. (a) 204 (2007) p. 3538-3544. Som diskutert i denne artikkelen har metallhydrider hittil vært rettet mot rask absorpsjon eller desorpsjon av hydrogen, hvilket er fordelaktig når det brukes som lagringsmedium for hydrogen, men en ulempe for elektroniske anvendelser

25 der stabilitet er viktig.

Forskjellige komponenter som beskriver hydrider og metallhydrider er blant annet beskrevet i EP0233613, som angår silisium-baserte hydrider og hydratisert amorf silisium i halvlederelektronikk. I WO0027561 beskrives en teknikk for å stabilisere

30 metallhydrider for å gjøre det egnet til bruk i elektroniske komponenter, og omhandler ikke halvledende metallhydrider. FR2303385 beskriver også komponenter basert på

silisium/hydridinnretning der Li-atomer diffunderer inn i silisium, og CN1483724 beskriver en løsning basert på polymerelektronikk der hydridet LiAlH_4 brukes.

Dermed er det et formål med denne oppfinnelsen å gi et billig alternativ til tradisjonelle halvledermaterialer brukt, for eksempel i elektronikk og solcelleindustrien ved bruk av en metode og en komponent som utnytter halvlederegenskapene til metallhydrider ved å oppnå en stabil komponent som kan brukes som elektroniske komponenter slik som dioder og transistorer.

10 Dette formålet oppnås med en metode og en komponent som spesifisert i de vedlagte kravene.

Oppfinnelsen vil bli beskrevet nedenfor med henvisning til de vedlagte tegningene, som illustrerer oppfinnelsen ved hjelp av eksempler.

- Fig. 1 illustrerer en tabell over båndgap (E_g (in eV)) til et antall metallhydrider.
- 15 Fig. 2. illustrerer bånd-dispersjonen for Si, $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$, og $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-m}$. Fermi-nivået er satt ved null energi.
- Fig. 3. illustrerer den totale tettheten til tilstandene (density of states - DOS) for Si, $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$, og $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-m}$. Fermi-nivået er satt til null energi.
- Fig. 4. illustrerer orbital og posisjon (site) projisert DOS for DOS for Si og
- 20 $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$. Fermi-nivået er satt til null energi.
- Fig. 5. illustrerer den totale DOS for $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$ dopet med Al_{Mg} og Li_{Mg} langs med det for bulk $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$. Fermi-nivået er satt til null.
- Fig. 6. illustrerer det optiske spekteret for $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$ dopet med Li_{Mg} og Al_{Mg} sammenlignet med det for udopet $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$.
- 25 Fig. 7 illustrerer et skjematisk tverrsnitt av komponenten ifølge oppfinnelsen..
- Fig. 8 viser en tabell over effektive masser (i enheter av elektronets hvilemasse m_0) for elektronene m_c og hullene m_h for noen hydrider, konvensjonelle halvledere og transparente konduktive oksider (TCOer).
- 30 Analyse av litteratur og våre studier av elektroniske strukturer og optiske egenskaper for hydrider med/uten defekter og urenheter viser at noen hydrider er isolatorer med stort fundamentalt båndgap (se figur 1). Figur 1 viser det fundamentale båndgapet til et antall

- metaller og komplekse hydridar: 1-5. MgH_2 ; BeH_2 ; LiAlH_4 ; NaAlH_4 ; NaAlH_4 ; 6-10. KAlH_4 ; RbAlH_4 ; CsAlH_4 ; LiBH_4 ; NaBH_4 ; 11-15. KBH_4 ; RbBH_4 ; CsBH_4 ; LiGaH_4 ; NaGaH_4 ; 16-20. KGaH_4 ; RbGaH_4 ; CsGaH_4 ; Li_3AlH_6 ; Na_3AlH_6 ; 21-25. K_3AlH_6 ; LiMgH_3 ; NaMgH_3 ; KMgH_3 ; RbMgH_3 ; 26-30. CsMgH_3 ; LiBeH_3 ; NaBeH_3 ; KBeH_3 ;
5 RbBeH_3 ; 31-35. CsBeH_3 ; BeAlH_5 ; MgAlH_5 ; CaAlH_5 ; SrAlH_5 ; 36-40. BaAlH_5 ; MgB_2H_8 ; MgAl_2H_8 ; CaB_2H_8 ; CaAl_2H_8 ; 41-45. $\text{Ba}_6\text{Mg}_7\text{H}_{26}$; BaMgH_4 ; $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_8\text{H}_{54}$; $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$; $\text{Ca}_4\text{Mg}_4\text{FeH}_{63}$; 46-50. CaMgNiH_4 ; Cs_2MgH_4 ; Cs_3MgH_5 ; K_2MgH_4 ; $\text{LiMg}_2\text{RuH}_6$; 51-55. Mg_2RuH_4 ; Mg_3ReH_7 ; Rb_2MgH_4 ; Rb_3MgH_5 ; $\text{Rb}_4\text{Mg}_3\text{H}_{10}$; 56-60. $\text{SrMg}_2\text{FeH}_8$; SrMgH_4 ; SrMgNiH_4 ; $\text{Yb}_4\text{Mg}_3\text{H}_{14}$; $\text{Sr}_2\text{Mg}_3\text{H}_{10}$; 61-66 LiH ; NaH ; KH , RbH ;
10 CsH ; CuH ; 67-70 BaLiH_3 ; CaCaH_3 ; RbCaH_3 ; SrLiH_3 ., 71-76 $\alpha\text{-AlH}_3$, $\beta\text{-AlH}_3$, $\gamma\text{-AlH}_3$. $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-c}$, $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-m}$, Mg_2CoH_5 . Med båndgap på mindre enn omtrent 3 eV er materialene ugjennomsiktige mens de er transparente over 3 eV. Det mest ønskede området er mellom 3 og 4 eV.
- 15 De beregnede båndgapene presentert i figur 1 er underestimerte på grunn av den velkjente avviket i beregningsmetoden, tetthetsfunksjonell teori (density-functional theory - DFT). Dermed er virkelige båndgap forventet å være større enn de som er representert i figur 1. Analyse av figur 1 viser at $\text{Ca}_4\text{Mg}_4\text{FeH}_{63}$, Mg_2RuH_4 , CuH , BaLiH_3 har små båndgap <1.5 eV. Ofte har faste materialer med små båndgap en
20 egenskap innbefattende lett bipolar doping, dvs. å bli dopet med grunne donorer eller akseptorer som gir henholdsvis p- og n-type konduktivitet. En kan derfor konstruere en p-n-overgang (p-n junction). Dispersjonen i det laveste ledningsbåndet og øverste valensbåndene viser at disse materialene forventes å gi god elektrisk ledningsevne. Slike hydridar kan være interessant for bruk i elektroniske innretninger, så som
25 innretninger basert på p-n overganger (solceller, lysmålere, bufferlag osv).

- Studier av båndstrukturer for noen hydridar (figur 2) viser at nederste CB og øverste VB hos Si, $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-c}$, og $\text{Mg}_2\text{NiH}_4\text{-m}$ har god dispersjon. Dermed er bærertransport mellom ledningsbåndet (CB) og/eller valensbåndet (VB) for disse hydridene mulig.
30 Analysen viser at båndstrukturen til hydridene har den egenskapen som kreves for strømtransport som halvleder.

Total tetthet av tilstander (DOS) $N(E)$ har blitt beregnet (Fig. 3). Analyse viser at det øverste VB er tilstrekkelig bred den gir ikke isolerte skarpe topper. Dette trekket indikerer en signifikant grad av kovalens i kjemiske bindinger, hvilket er fordelaktig for strømtransport gjennom disse sammensetningene. Når man kjenner den totale tettheten av tilstander (DOS) $N(E)$ beregnet av DFT, effektiv DOS i ledningsbåndet (CB) N_c og i valensbåndet (VB) har N_v blitt estimert

$$N_c = \frac{1}{V_0} \int_{E_c}^{\infty} e^{\frac{E_c - E}{kT}} N(E) dE, \quad (1)$$

$$N_v = \frac{1}{V_0} \int_{-\infty}^{E_v} e^{\frac{E - E_v}{kT}} N(E) dE, \quad (2)$$

som har blitt brukt for å beregne den intrinsiske bærerkonsentrasjonen n_i

$$n_i = \sqrt{N_c \times N_v} \times e^{-\frac{E_g}{2kT}}. \quad (3)$$

Her er E energien, E_c og E_v er energiene som tilsvarer nederste CB og øverste VB. k er Boltzmanns konstant og T er temperaturen. V_0 er volumet til enhetcellen og $E_g = E_c - E_v$ er det fundamentale båndgapet. Kjennskap til n_i tillater estimering av diffusjonspotensialet til p - n overgangen med konsentrasjon av grunne donorer N_d og grunne akseptorer N_a

$$V_D = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_a N_d}{n_i^2} \right), \quad (4)$$

Som er en av de viktige parametrene til halvledende innretninger basert på p - n overgang.

Bruk av verdiene til $N(E)$ og ligning (1)-(3), effektiv DOS for CB (N_c) og VB (N_v) i tillegg til intrinsikk bærerkonsentrasjon (n_i) har blitt beregnet for Si, $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$, og $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-m}$ for $T=300$ K (Tabell II). Disse verdiene er nær de for Si. Den lille forskjellen kan relateres til særegenhetene til båndstrukturen og det fundamentale båndgapet.

Den orbitale og posisjonsprojiserte tettheten av tilstander (PDOS) og bredt bånd analyse (fat band analysis) har blitt foretatt. Figur 4 representerer PDOS for Si og $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$. Analyse viste at ikke bare det nederste CB, men også øverste VB til de fleste hydrider vanligvis kommer fra s-elektroner. Dette er en særegenhet for hydrider sammenlignet med konvensjonelle halvledere og TCOer der øverste VB vanligvis kommer av p-/d-elektroner og nederste CB fra s-elektroner.

En av parametrene som karakteriserer transportegenskapene til faste stoffer er bærernes effektive masser. Effektive masser har blitt beregnet for Si og $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$, og $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-m}$ som illustrert i tabellen i figur 8. Analyse viser at de effektive massene til hydrider er i samme størrelsesorden som de velkjente halvlederne slik som Si og GaAs, TCOene ZnO og In_2O_3 . Resultatene indikerer at elektrisk konduktivitet for hydrider kan være samme som for halvledere og TCOer.

Bruk av et materiale som elektrisk eller optoelektronisk innretning er svært avhengig av dopbarheten, som kan begrenses av de følgende tre faktorene:

- (i) den ønskede grunne (shallow-level) urenheten kan ha en lav løslarhet (solubility);
- (ii) selv om den har god løslarhet kan dens overgangsenergi være dyp slik at defekten ikke kan ioniseres ved operasjonstemperaturen.
- (iii) selv om grunn-nivå urenheter har god løslarhet kan motsatt ladede komplekser av iboende defekter og defekteneheter dannes ved å skifte Fermi-energien..

I denne spesifikasjonen diskuteres spørsmålet om faktor (ii) om urenheter dannes grunne energinivåer i båndgapene til hydrider.

Siden grunn-nivå-effekter og urenheter kan være opphav for elektrisk ledningsevne i halvledere har vi beregnet elektroniske strukturer og optiske egenskaper for flere hydrider. Figur 5 representerer DOS for $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$ med Al_{Mg} og Li_{Mg} . Vi fant at Al_{Mg} (figur 5) danner tilstander over den nederste delen av CB for $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-c}$. Disse grunne

donortilstandene er ikke isolert fra CB og kan bidra til *n*-type konduktivitet. Defekter som Li_{Mg} gir grunne akseptorer og kan bidra til *p*-type konduktivitet (figur 5).

Doping kan ikke bare påvirke konduktiviteten men også gjennomsiktigheten. For å
 5 bekrefte dette synspunktet har vi studert absorpsjons- og reflektivitets-spektra for Mg_2NiH_4 -c med Al_{Mg} og Li_{Mg} (Fig. 6). Fra figur 5 kan man se at Al_{Mg} og Li_{Mg} dopet Mg_2NiH_4 -c ikke er gjennomsiktig. Grunnen til dette er ikke bare det fundamentale, men også det sekundære båndgapet for hydridet, der energiforskjellen mellom de nærmeste nederste CB ikke er tilstrekkelig stor. For å vurdere disse hydridene som TC-materialer
 10 bør det andre båndgapet være >3.1 eV.

I TCOer er det velkjent at en lett kan bringe inn *n*-type konduktivitet, men introduksjonen av *p*-type-konduktivitet er problematisk. Det følger av våre resultater at høy *p*-dopenivå i hydrider ikke skal tape gjennomsiktighet, men kan gi god
 15 ledningsevne, mens høy *n*-type doping kan gi tap av gjennomsiktighet. Dette er et av trekkene som skiller TCOer fra hydrider. Den beregnede dannelsen av energier for $\text{Li}(\text{Al})$ dopet Mg_2NiH_4 -c er $-0.20(+1.57)$ eV, som viser at konfigurasjonen av Li er stabil, mens Al ikke er stabil.

20 Kjennskap til intrinsikk bærerkonfigurasjon og konsentrasjon av grunne akseptorer og donorer tillater en å beregne med ligning (4) diffusjonspotensialet V_D . Nedenfor utfører vi en slik beregning for Mg_2NiH_4 -c. Antar vi $N_d \sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ og $N_a \sim 10^{15}\text{cm}^{-3}$ kan man finne at $V_D \sim 1.06$ V.

25 Som vist i figur 1 kan et stort antall hydrider ha brede båndgap og derfor brukes som transparente vinduer for en stor variasjon av elektroniske innretninger slik som solceller, lysemitterende dioder osv. Dermed kan hydrider med bredt båndgap anses som et alternativ til slike konvensjonelle transparente mikroelektroniske materialer som SiO_x , SiN_x or $\text{SiN}_x\text{:H}$. I motsetning til disse transparente vinduene kan hydrider ha
 30 fordelene at de gir god passivisering av overganger mellom halvlederinnretninger slik som man får med a-Si:H på grunn av høy konsentrasjon av hydrogen i strukturen. Med systematiske undersøkelser er nødvendige for å bevise denne påstanden.

Selv om hydrider med brede båndgap kan være konduktive, som vist over, er grensen for doping for hvert konkrete hydridmateriale ikke kjent ennå og må studeres systematisk. Hvis et effektivt høyt dopenivå og ledningsevne kan realiseres med noen
5 av disse i tillegg til gjennomsiktighet for den synlige delen av sollyset kan de regnes som alternativ til TCO-materialer. Uansett er det på dette stadiet allerede mulig å hevde at hydrider er mer fleksible materialer enn SiN_x eller TCOer, som ofte brukes som antirefleksbelegg på solceller. Som kjent må de optiske egenskapene til SiN_x og TCOer og passiviseringen av overgangsnivåer kontrolleres av modulasjonen av nitrogen eller
10 oksygen stochiometri, noe som er ganske problematisk. Ved bruk av hydrider kan disse trekkene ganske enkelt kontrolleres av hydrogeninnholdet alene. Dermed kan dannelse av nanopunkter og andre nanostrukturer i hydrider realiseres på en enklere måte enn de i SiN_x og TCOer. Videre kan strukturelle og morfologiske modifikasjoner av hydrider utføres ved mye lavere temperaturer og trykk enn SiN_x og TCOer. Dermed kan hydrider
15 være egnet for lavtemperatur synteseteknologier.

Bruk av TCOer i enkelte innretninger resulterer i dannelsen av mellomliggende oksidlag, stor forskyvning av bånd, og defekttilstander, som kan begrense inneretningens ytelse. Hvis hydridene kunne brukes i stedet for TCOer ville ikke noe
20 oksidlag dannes og det er ikke noe behov for å bruke bufferlag. Stor båndforskyvning kan unngås ved å redusere båndgapet for hydridene, noe som er mye enklere enn for oksider. Videre kan hydrogendiffusjonen fra hydridene inn i halvlederen være nyttig for å passivere defekttilstander ved overgangen og øke deres ledningsevne som er viktig for å bedre innretningens ytelse. Hydrider kan også anses som et naturlig alternativ til
25 SiN_x og TCOer innen lavtemperaturteknologier.

Hydrider med mindre båndgap og godt dispersive nedre ledningsbånd og øvre valensbånd kan være nyttige for å erstatte halvlederinnretninger som, f. eks, solceller. Fra dette synspunktet kan hydrider betraktes som en ny klasse solceller. Den
30 krystallinske strukturen og lave vekten til hydridene, i tillegg til den lave konsentrasjonen av defekter mellom aktive solceller og TCOer er interessant innen tredje generasjon fotovoltaiske løsninger. I hele verden har det i det siste blitt fokusert

mye på miljøvennlige teknologier, alternative energikilder, bedring av solcellenes ytelse osv, og vårt funn er direkte relevant for disse aktivitetene. Det har blitt bemerket at hydrider i de fleste tilfeller er mye lettere enn konvensjonelle halvledere, og hydrogen er det mest vanlige elementet i universet. Dermed er hydrider svært interessant for

5 jordbaserte og rombaserte anvendelser av solceller, og dessuten har hydrider et stort potensiale for anvendelser innen biokompatible halvlederinnretninger.

Komponenten ifølge oppfinnelsen er illustrert i figur 7 og er fortrinnsvis produsert ved å plassere minst ett metallag 2,3 på et substrat 4 og et dekklag 1 på toppen av metallaget

10 2,3. Metallaget er laget av et metall og dopet med et bestemt dope- (rings-) materiale som når det hydrogeniseres vil ha en valgt halvledende egenskap som diskutert i teorien over.

Etter deponeringen av dekklaget 1 blir komponenten hydrogenisert ved å utsette

15 komponenten for en gasstrøm 5 omfattende hydrogen, som vil bli diskutert mer i detalj nedenfor. Dette resulterer i en komponent omfattende et dekklag 1, et dopet metallhydridlag 2,3 og et substrat. I eksempelet illustrert i figur 1 er to metallag 2,3 vist, for eksempel for å gi en p-n-overgang, dvs. ett lag med p-type konduktivitet og et lag med n-type konduktivitet.

20

En prinsipiell fremgangsmåte for å lage individuelle n- og p-type hydridlag eller en p-n- (n-p) overgang basert på metallhydrider kan beskrives som følger:

- (i)
- 25 Deponering av et individuelt metallag med en egnet metallblanding (ko-dopet med noen elementer, se eksempler nedenfor) som gir dannelse av et p-type hydrid etter hydrogenisering/hydridiseringen. Denne prosessen kan realiseres ved bruk av en hvilken som helst såkalt sputtering-metode: magnetron, termisk evaporering, e-stråle evaporering osv i tillegg til kjemiske deponeringsmetoder. I tilfellet med en sputteringmetode kan deponeringen gjøres fra en (et mål består av en ønsket sammensetning)
- 30 eller flere individuelle mål (ko-sputtering-prosess). Deponeringen kan gjøres på et hvilket som helst substrat (metall, keramikk, halvleder, polymer osv) i et temperaturintervall fra romtemperatur opp til

- minimumsverdien for smeltetemperaturen for metallsammensetningen eller substratet. Tykkelsen til laget, avhengig av anvendelsen, kan være forskjellig: fra noen få nm til få μm . I tilfellet med fabrikasjon av metallstrykturer med n-p-overganger må ett metallag i tillegg deponeres som beskrevet over.
- (ii) Den samme sputtering-prosessen kan brukes for deponering av et metallag (ko-dopet) med en passende sammensetning, som gir dannelse av et n-type-lag etter hydrogenisering (se eksempler nedenfor).
- (iii) For dannelse av en transistortype struktur (*n-p-n* eller *p-n-p*), må man deponere et tredje, tilsvarende lag.
- (iv) Etter prosessen beskrevet i (i),(ii) og (iii) legges et dekklag av Pd eller Ni med en tykkelse på 3-20nm på et individuelt metallisk lag (etter prosess (i) eller på en metallstakk (etter prosess (ii) og (iii)). Pd(Ni)-laget tjener som katalysator for å gi en hydrogenisering av metallbaserte strukturer for å konvertere dem til metallhydrid. Dermed virker disse lagene som en membran som tillater passering av hydrogen gjennom dem mot de metalliske lagene med forskjellig sammensetning.
- (v) Hydrogeniseringsprosessen kan utføres ved eksponering av de ferdige filmene til en tørrgasstrøm (ren H_2 eller H_2 inneholdende en formingsgass (en blanding av H_2 med en inert gass)). Noen detaljer omkring tørrhydrogeniseringen er gitt i artikkelen av T.J. Richardson, J.L. Slack, R.D. Armitage, R. Kostecki, B. Farangis, M.D. Rubin, "Switchable mirrors based on nickel-magnesium films", Appl. Phys. Lett. Vol. 78, No 20 (2001) p.3047-3049.
- Hydrogeniseringsprosessen kan gjøres ved temperaturer mellom romtemperatur og stabilitetstemperaturen til et gitt metallhydrid. Videre kan hydrogeniseringen utføres i en elektrolytt-løsning, som beskrevet i en artikkel av E.S. Matveeva, R.J. Ortega Ramiro, A. Sanchez Bolinchez, C. Ferrer Limenez, V.P. Parkhutik, "Design and operational conditions of small electrochemical cell for optical switching employing hydrogenation of Pd/Y structure", Sensors and Actuators B 84 (2002) p.

83-90. I dette tilfellet kan hydrogeniseringen utføres ved temperaturer mellom romtemperatur og 100 °C.

Hydrogeniseringen må utføres før det trinnet der en gitt metallsammensetning eller hele multilagstrukturen av metall konverteres fullstendig til halvleder.

Tiden for konverteringen (hydrogeniseringen) avhenger av sammensetningen til hvert individuelle metall, tykkelsen til metallagene, hydrogeniseringstemperaturen, trykket til hydrogenet (formingsgassen) osv.

10

En alternativ produksjonsmetode kan utføres ved å gro lagene som hydrider, noe som vil redusere spenningene i materialet som oppstår det lastes med hydrogen etter deponeringen. En mer detaljert beskrivelse er gitt i avhandlingen til Ingrid A.M.E.

Giebels "Shining light on magnesium based switchable mirrors" ISBN 90-9018547-X, section 2.2.1 der et GdMg-H₅ lag produseres ved ko-sputtering av metall i en hydrogen/argonatmosfære ved romtemperatur. I dette tilfellet kan også dekklaget utelates under produksjonen. Den ovennevnte avhandlingen nevner også i seksjonene 2.2.2 og 2.2.3 andre produksjonsmetoder som inkorporerer in-situ og ex-situ hydrogenlagring. En kombinasjon av produksjonsmetodene kan også tenkes, der lag gros av metallhydrider og ytterligere hydrogen tilføres senere. Dette er diskutert i seksjon 5.14 i avhandlingen til Ruud Westerwaal, "Growth, microstructure and hydrogenation of Pd-catalyzed complex metal hydride thin films", ISBN-978 90 8659 071 1.

På grunn av muligheten for å lage metallhydrider med et hvilket som helst valgt båndgap, som avhenger av sammensetningen (inklusive hydrogeninnholdet) kan de individuelle n- og p- typemetallhydridlagene brukes for eksempel som bufferlag i heterojunction-innretninger som solceller. I dette tilfeller ser strukturene i innretningene ut som følger:

(i) Antirefleksjonsbelegget/Pd/Ni) 1/ n-(p-type) metal hydrid; 2/ p-(n-type)solcellebase: (Si, In-Ga-Cu-Se(S), osv) 3/ bakside-metallisering 7; eller

- (ii) Antirefleksjonsbelegg/Pd(Ni) 1/n-(p-type) metal hydride; 2/p-(n-type)solcelle-base: (Si, In-Ga-Cu-Se(S), osv); 3/ p-(n-type) metallhydrid (not shown)/Pd(i); 4/ bakside-metallisering 7;

- 5 Denne n-type/p-type metallhydridstakken kan dermed bli brukt som diode, hvilket er en basis-struktur innen flere mikroelektroniske innretninger, inklusive solceller. I det siste tilfellet vil en metallhydrid solcellestruktur se ut som følger: Antirefleksbelegg 1/ n-type (p-type) metallhydrid (emitter) 2/ p-type (n-type) metallhydrid solcellebase 3/ Pd(Ni) 4/ baksidemetallisering.

10

Et antall forskjellige metallhydrider kan også brukes som n- og p-type halvledere. Noen eksempler er nevnt nedenfor:

Mg₂NiH₄-c

- 15 – n-type konduktivitet oppnås ved Al doping, som når den er i en Mg posisjon fører til dannelsen av Mg₂NiH₄-c:AlMg sammensetning. Konsentrasjonen av Al atomer som Mg substitutt dopemateriale kan Mg₂NiH₄-c sammensetningen varieres fra 10¹⁵ til 10²² atom/cm³.
- 20 – p-type konduktivitet gitt av Li plassert i Mg posisjoner. Konsentrasjonen av Li-atomer som H substitutt-dopematerialer for Mg₂NiH₄-c komposisjonen kan varieres fra 10¹⁵ til 10²² atom/cm³.

AlH₃ (se ovennevnte artikkel av S. Karazhanov et al, publisert i Phys. Stat. Sol. “hydride electronics”)

- 25 – n-type konduktivitet gis av gruppe IV/-II atomer (C,Si, osv/Be, Mg, osv.) som erstatter Al.
- p-type konduktivitet gis av Ca atom-doping. I dette tilfellet erstatter Ca Al.
- Konsentrasjonen av alle fremmede atomer, som gir n- og p-type konduktivitet i AlH₃ strukturer kan varieres fra 10¹⁵ til 10²² atom/cm³.

30

Andre kombinasjoner av metaller og dopematerialer kan tenkes, for eksempel kombinasjoner av AlH_x og NgNiH_x materialer som nevnt over, og dermed frembringe

hvilke som helst kombinasjoner av n-p, p-n, p-p or n-n overganger, i tillegg til trelags-komponenter slik som n-p-n and p-n-p som utgjør transistorer. Materialene velges med tanke på deres stabilitet, særlig i forhold til temperatur og båndgap i tillegg til kompatibilitet med andre materialer i komponenter og tilkoblede instrumenter og ledere.

- 5 Det er også mulig å bruke materialer med amorfe egenskaper med valgte konstrasjoner av hydrogen.

- Elektriske koblinger til ledere 6,7 for å bruke komponenter i et elektronisk system kan også være av forskjellige typer avhengig av kompatibilitet. Generelt er det en fordel i
10 forhold til bruk av metallhydrider som halvledere at de kan gi god elektrisk kontakt med andre materialer og ledere. De elektriske koblingspunktene kan velges, for eksempel på toppen av metallhydridets overflate 2 og til substratet 4.

- Substratet 4 er laget av et hvilket som helst materialet som er kompatibelt med
15 materialene i de deponerte lagene, så som metall, kjeramikk, glass, polymerer osv, der valget vil avhenge av behovet for eksempel for et elektrisk ledende substrat eller for å lage elektriske ledere på eller gjennom substratet. Substratet 4 kan også være et metall eller metall til hydrogenisering i produksjonsprosessen, og dermed være en del av den aktive komponenten.

- 20 Dermed involverer komponenten ifølge oppfinnelsen en lagdelt struktur omfattende minst et p- eller n-type metallhydrid. I den foretrukne utførelsen av oppfinnelsen inkorporeres minst to lag, for eksempel for å gi en p-n-overgang eller tre lag som gir n-p-n eller p-n-p overganger, men andre løsninger kan også tenkes, avhengig av
25 anvendelsen, for eksempel en n-n' konfigurasjon.

- Vanligvis vil komponentene inkludere et beskyttende topplag, for eksempel en TCO og et nedre substrat. Mellom lagene kan amorfe lag av metallhydrider eller silisium brukes, for dermed å fungere som avlastninger for spenninger eller bufferlag, men dette behøver
30 ikke å være nødvendig hvis lagene er kompatible. En mulig komponent ifølge oppfinnelsen for bruk i solceller kan dermed omfatte, fra bunn til topp, et ledende metallsubstrat 4, et p-type metallhydridlag 3, et n-type metallhydridlag 2, og en TCO 1

på toppen, med ledere 5,6 koblet til TCO-laget 1 og metallsubstratet 4. Avhengig av tilgjengelige materialer og deres båndgap kan andre strukturer også være mulig, som nevnt over i forhold til p-n-p-strukturer osv.

- 5 For å oppsummere er dermed oppfinnelsen relatert til elektroniske halvlederkomponenter omfattende minst ett lag av et p- eller n-type materiale, der nevnte p- eller n- type materiale utgjøres av et metallhydrid med et valgt dopemateriale/doteringsstoff. Ifølge den foretrukne utførelsen av oppfinnelsen omfatter
- 10 komponenten både et p-type og et n-type materiale som utgjør en p-n-overgang, der minst en av nevnte p- eller n-type materiale utgjøres av et metallhydrid med en valgt doping. Dette utgjør effektivt en diode som kan brukes som solcelle.

- Et antall materialer kan brukes for å lage n-type materialet i komponenten, for eksempel med minst ett av de følgende materialene Mg_2NiH_4 -c med Al-atomdoping i en
- 15 konsentrasjon av 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 , MgH_2 med Al atom-doping i en konsentrasjon av 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 eller MgH_2 med Cs-atom-doping i en konsentrasjon av 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 . Et annet mulig n-type materiale er laget av AlH_3 med atom-doping fra gruppe IV/II atomer, for eksempel C,Si,Be,Mg osv i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 .

20

- Tilsvarende p-type materialer kan for eksempel være frembrakt ved bruk av materialer laget av Mg_2NiH_4 -c med Li atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 , MgH_2 med Li atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 , eller minst ett av de følgende materialene AlH_3 med Ca atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til
- 25 10^{22} atomer/ cm^3 .

I tillegg til p-n-overgangen kan et tredje lag inkluderes, for eksempel for å lage en p-n-p eller n-p-n-innretning.

- 30 Komponenten kan produseres på forskjellige måter for eksempel ved ex-situ og in-situ deponering eller sputtering-teknikker. Ex-situ deponeringsmetoden omfatter trinnene å deponere minst ett lag som utgjøres av et valgt metall med en valgt doping på substratet,

- der doping gir en n- eller p-type ledningsevne etter hydrogeniseringen, tilveiebringe et dekklag på nevnte minst ett lag, og eksponering av lagene og dekklaget med en gasstrøm inneholdende en valgt andel hydrogen. Denne metoden kan også inkludere to metallag, der et av dem gir en n-type halvleder etter hydrogeniseringen og den andre gir
- 5 en p-type halvleder etter hydrogeniseringen, og dermed gir en p-n-overgang, og deponering av et tredje metallag for å lage en andre p-n eller n-p-overgang etter hydrogeniseringen.

- In-situ produksjonsmetoden kan omfatte trinnene å deponere minst ett første lag
- 10 omfattende et valgt metall med en valgt doping på et substrat, der deponeringen skjer ved en sputtering-prosess i en atmosfære som utgjøres av hydrogen og en edelgass, for eksempel Argon, og dermed deponere et hydrogenisert dopet metallag, der doping gir n- eller p-type konduktivitet.

- 15 Som ved ex-situ-metoden kan også dette inkludere et andre trinn med deponering av et andre lag med en annen doping enn den første doping i tillegg til et tredje trinn for å legge til et tredje lag. En kombinasjon av de to metodene kan også inkludere et trinn med deponering av et dekklag og eksponering av komponenten med en gasstrøm inneholdende en andel hydrogen for ytterligere lading av hydrogen i materialet.

P a t e n t k r a v

1. Elektronisk halvledende komponent omfattende minst ett lag av et p- eller n- type materiale
- 5 k a r a k t e r i s e r t v e d at et av nevnte minst ett lag av p- eller n-type materiale utgjøres av en metallhydrid dopet med et valgt dopemateriale.
2. Komponent ifølge krav 1, omfattende et p- eller n-type materiale som utgjør en p-n-overgang, der min et av p- eller n-type materialene utgjøres av et
- 10 metallhydrid med en valgt doping.
3. Komponent ifølge krav 2 også inkluderende et tredje materiale av en p-type som danner en p-n-overgang med nevnte n-type materiale, slik at komponenten er en p-n-p-komponent.
- 15
4. Komponent ifølge krav 1 der materialet er et n-type materiale med minst en av de følgende materialer: Mg_2NiH_4 -c med Al atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 , MgH_2 med Al atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 eller MgH_2 med Cs atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22}
- 20 atomer/ cm^3 .
5. Komponent ifølge krav 1, der materialet er en p-type materiale av minst en av følgende materialer: AlH_3 med Ca atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 , Mg_2NiH_4 -c med Li atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22}
- 25 atomer/ cm^3 , eller MgH_2 med Li atom-doping i en konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 .
6. Komponent ifølge krav 1, der materialet er en n-type materiale laget av Mg_2NiH_4 med en atom-doping med atomer fra gruppe I/III, f.eks Li/Al, og lignende i en
- 30 konsentrasjon på 10^{15} til 10^{22} atomer/ cm^3 .

7. Komponent ifølge krav 1, også inkluderende et tredje materiale av en n-type som gir en p-n-overgang med nevnte n-type materiale, slik at komponenten blir en n-p-n-komponent.
- 5 8. Anvendelse av en komponent ifølge krav 1 som solcelle.
9. Fremgangsmåte for produksjon av en komponent ifølge krav 1 inkluderende et halvledende metallhydrid, omfattende trinnene å deponere minst ett lag som utgjør et valgt metall med en valgt doping på et substrat, der dopingene gir et n- eller p-type konduktivitet etter hydridisering av metallet, påføring av et kledningsmateriale på nevnte minst ett lag, og eksponering av lagene og kledningen for en gass-strøm inneholdende en valgt fraksjon med hydrogen for å utføre hydridiseringen.
- 10 10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, omfattende deponering av to metallag, der et av disse gir en n-type halvleder etter hydridiseringen og det andre gir en p-type halvleder etter hydridiseringen, og dermed tilveiebringer en p-n-overgang.
11. Fremgangsmåte ifølge krav 9, der den inkluderer deponering av et tredje metallag som gir en andre p-n- eller n-p-overgang etter hydridiseringen.
- 20 12. Fremgangsmåte for å produsere en komponent ifølge krav 1 inkluderende en halvledende metallhydrid, omfattende trinnene å deponere minst ett lag som utgjøres av et valgt metall med en valgt doping på et substrat, der deponeringen utføres ved en sputtering-prosess i en atmosfære som utgjøres av hydrogen og en edelgass, for eksempel argon, og deponerer dermed et hydridisert dopet metallag, der dopingene gir en n- eller p-type konduktivitet.
- 25 13. Fremgangsmåte ifølge krav 12, inkluderende et andre trinn for deponering av et andre lag med en annen doping som er forskjellig fra den første dopingene.
- 30

14. Fremgangsmåte ifølge krav 12, inkluderende et trinn med deponering av et kledningslag og eksponering nevnte komponent med en gass-strøm inneholdende en valgt fraksjon med hydrogen for ytterligere lasting av hydrogen inn i materialet.

Forbindelse	E_g	Forbindelse	E_g	Forbindelse	E_g	Forbindelse	E_g
MgH ₂	4.20	Na ₃ AlH ₆	3.00	CaB ₂ H ₈	5.10	SrMgNiH ₄	2.00
BeH ₂	5.51	K ₃ AlH ₆	3.00	CaAl ₂ H ₈	4.60	Yb ₄ Mg ₃ H ₁₄	3.13
LiAlH ₄	4.71	LiMgH ₃	3.98	Ba ₆ Mg ₇ H ₂₆	3.00	Sr ₂ Mg ₃ H ₁₀	3.00
LiBH ₄	6.94	NaMgH ₃	3.45	BaMgH ₄	2.32	LiH	2.98
NaAlH ₄	5.04	KMgH ₃	2.67	Ca ₁₉ Mg ₈ H ₅₄	2.83	NaH	3.79
KAlH ₄	5.50	RbMgH ₃	2.81	Ca ₄ Mg ₃ H ₁₄	3.10	KH	3.40
RbAlH ₄	5.00	CsMgH ₃	2.98	Ca ₄ Mg ₄ FeH ₆₇	1.30	RbH	2.89
CsAlH ₄	4.80	LiBeH ₃	2.26	CaMgNiH ₄	3.72	CsH	2.30
LiBH ₄	7.00	NaBeH ₃	1.79	Cs ₂ MgH ₄	3.77	CuH	0.66
NaBH ₄	6.50	KBeH ₃	3.44	Cs ₃ MgH ₅	1.56	BaLiH ₃	1.23
KBH ₄	6.40	RbBeH ₃	3.27	K ₂ MgH ₄	3.57	CaCaH ₃	3.11
RbBH ₄	5.65	CsBeH ₃	3.22	LiMg ₂ RuH ₇	3.18	RbCaH ₃	3.28
CsBH ₄	5.35	BeAlH ₅	3.12	Mg ₂ RuH ₄	1.18	SrLiH ₃	1.86
LiGaH ₄	4.50	MgAlH ₅	2.48	Mg ₃ ReH ₇	2.75	α -AlH ₃	2.14
NaGaH ₄	4.71	CaAlH ₅	2.72	Rb ₂ MgH ₄	4.00	β -AlH ₃	3.50
KGaH ₄	5.00	SrAlH ₅	3.51	Rb ₃ MgH ₅	3.06	γ -AlH ₃	2.80
RbGaH ₄	5.00	BaAlH ₅	2.73	Rb ₄ Mg ₃ H ₁₀	3.52	Mg ₂ NiH _{4-c}	1.30
CsGaH ₄	5.00	MgB ₂ H ₈	6.20	SrMg ₂ FeH ₈	1.65	Mg ₂ NiH _{4-m}	1.65
Li ₃ AlH ₆	3.50	MgAl ₂ H ₈	4.40	SrMgH ₄	2.83	Mg ₂ CoH ₅	0.20

Fig. 1

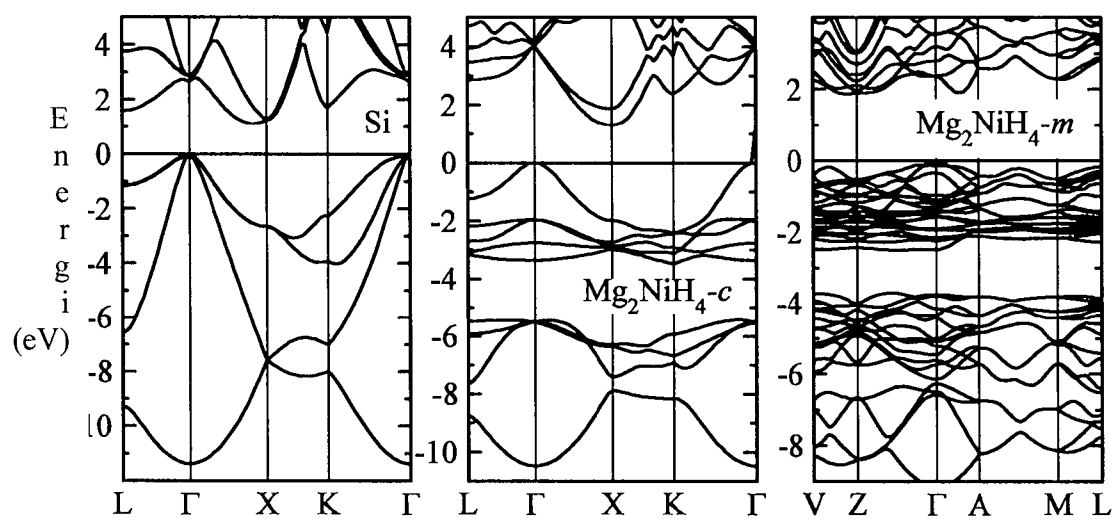


Fig. 2.

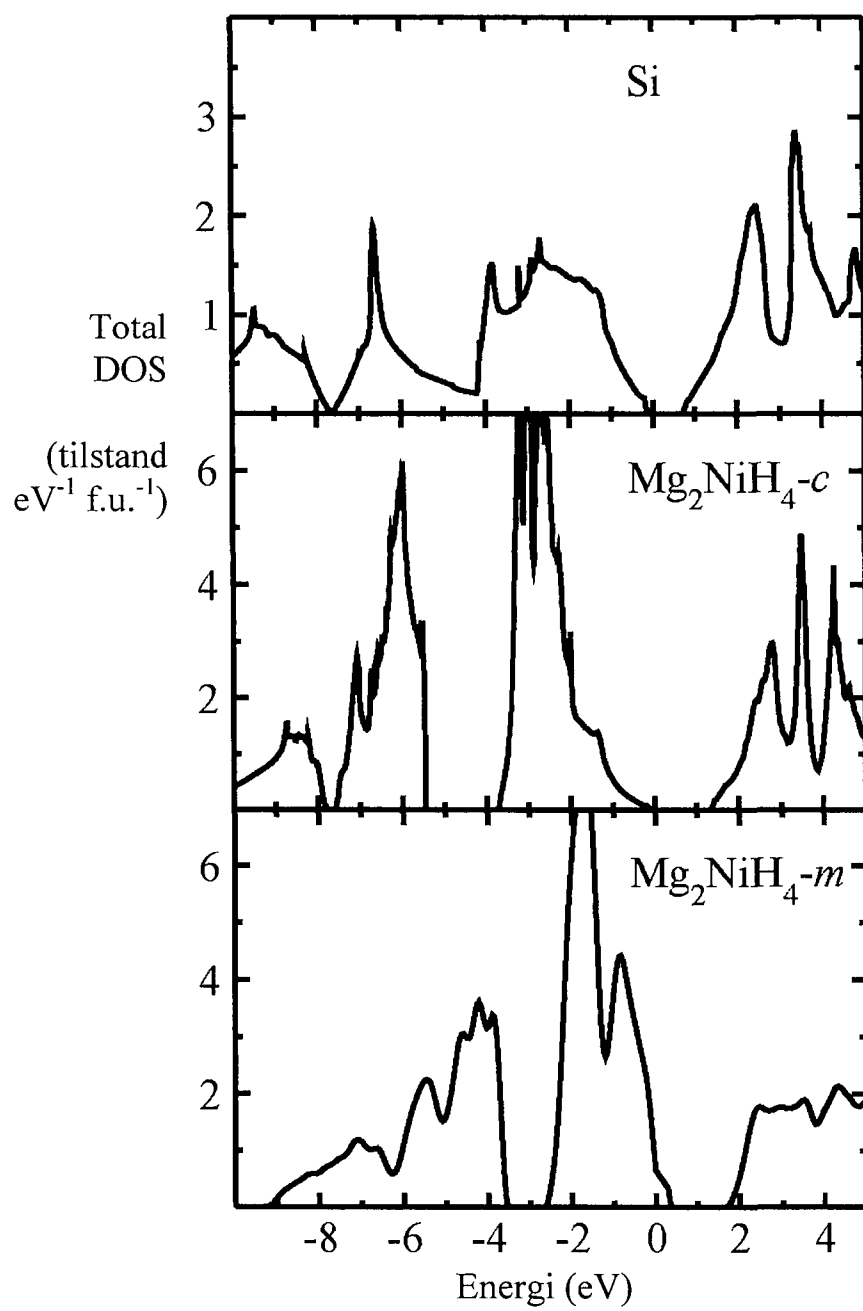


Fig. 3.

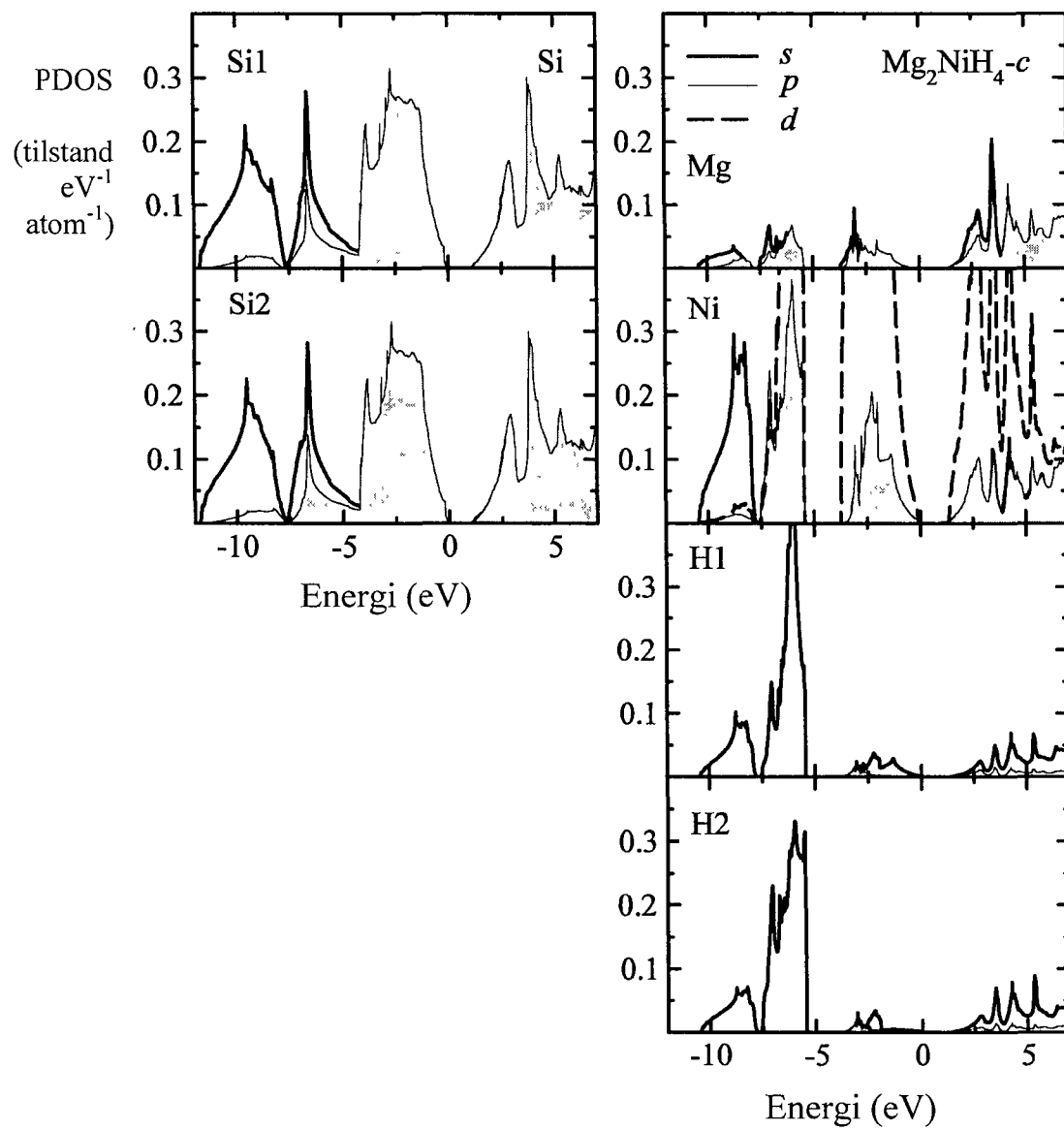


Fig. 4.

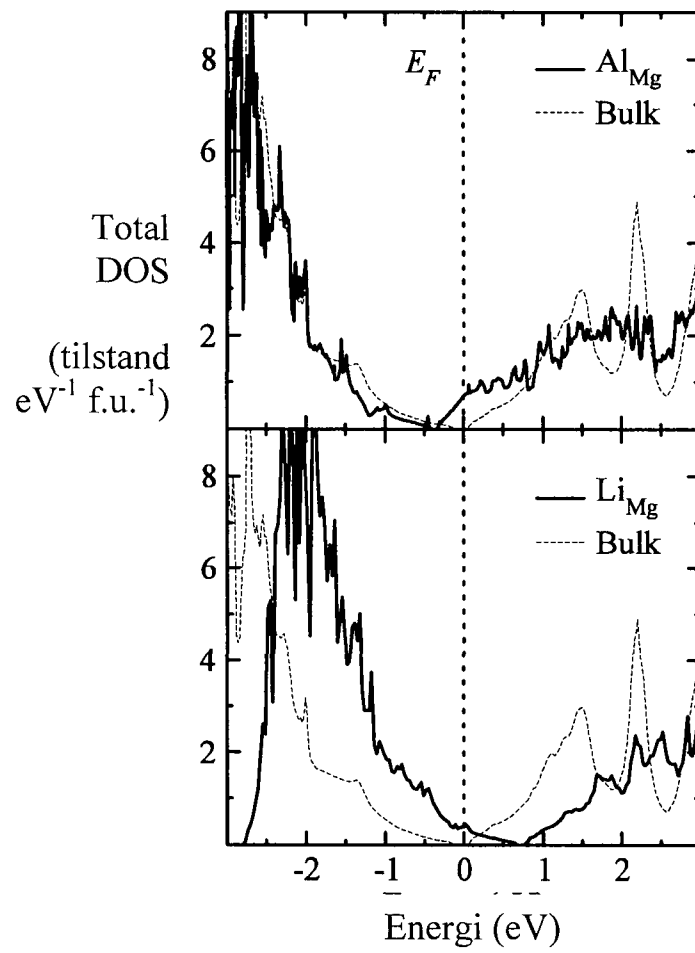


Fig. 5.

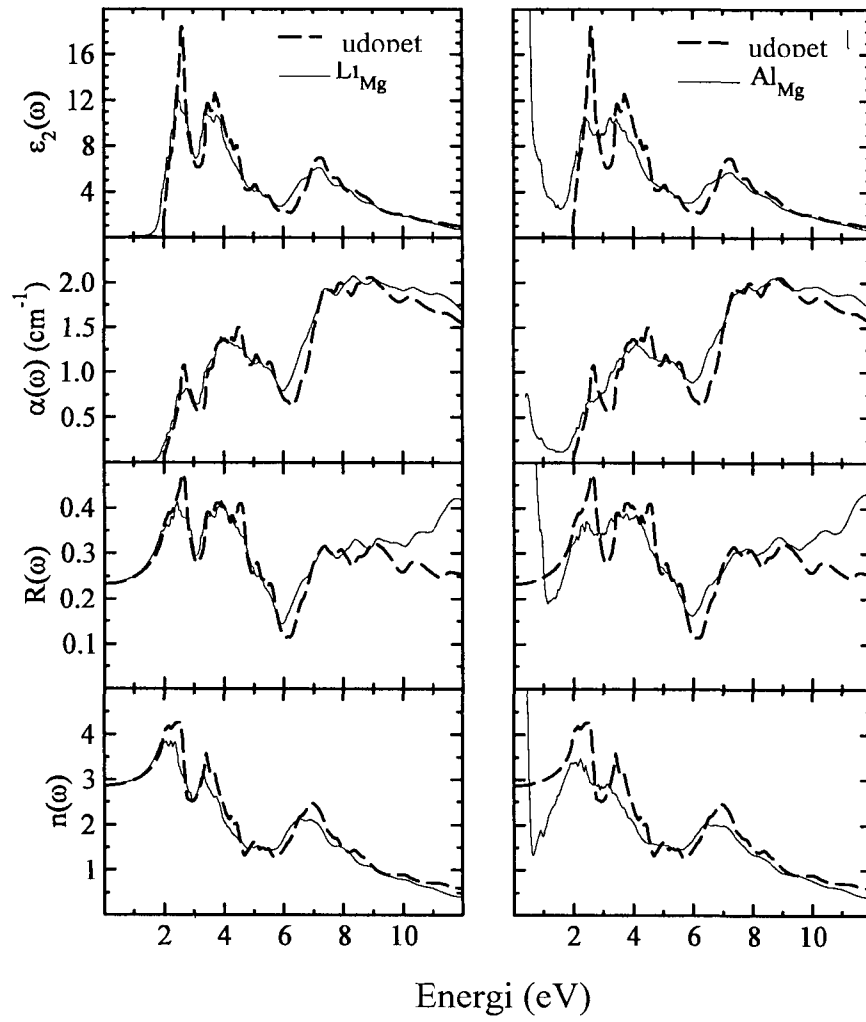


Fig. 6

7

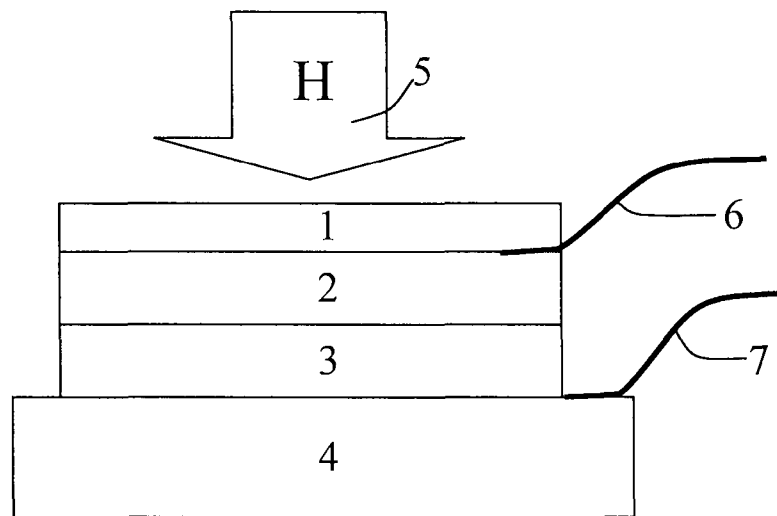


Fig. 7

Forbindelse	E_g	N_c , ($\times 10^{19}$)	N_v , ($\times 10^{19}$)	n_i , ($\times 10^9$)	m_{de}	m_{dh}	m_c	m_h
Mg ₂ NiH ₄ -c	1.3	0.58	0.11	0.03	0.38	0.12	1.02($\Gamma \rightarrow X$) 0.19($X \rightarrow K$)	0.84($\Gamma \rightarrow X$) 0.71($\Gamma \rightarrow L$)
Mg ₂ NiH ₄ -m	1.65	0.02	1.37	0.0002	0.04	0.67		1.12($\Gamma \rightarrow A$) 0.93($\Gamma \rightarrow Z$)
Si, Teori	0.70	0.40	0.06	0.62	0.29	0.08	1.09	0.27($\Gamma \rightarrow X$), 0.79($\Gamma \rightarrow L$)
Si, Eksp	1.12 ^a	2.90 ^a	3.10 ^a	12.00 ^a	1.10 ^a	1.15 ^a	1.08 ^b	0.217 ^c ($\Gamma \rightarrow X$) 0.541 ^d ($\Gamma \rightarrow L$)

^aEksperiment.³

^b) Eksperiment.⁴

^c) Eksperiment.⁵

^d) k.p teori, semiempiriske resultater.⁶

Fig. 8