



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201232891 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100124793

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : *H01M2/14 (2006.01)*

(30)優先權：2010/07/13 美國 61/399,574
2010/07/15 美國 61/399,757
2011/06/17 美國 61/520,960

(71)申請人：史丹佛大學董事會(美國) THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY (US)
美國

(72)發明人：荷米 提摩太 HOLME, TIMOTHY P. (US)；普林茲 佛瑞德瑞奇 PRINZ, FRIEDRICH B. (AT)；依安庫 安卓 IANCU, ANDREI (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：11 共 43 頁

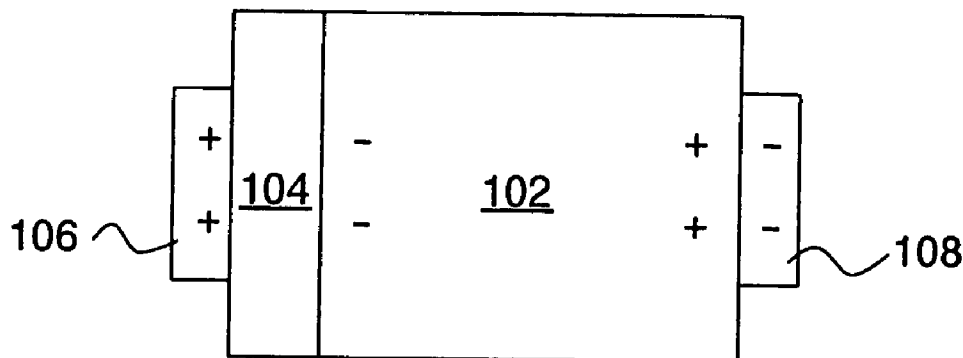
(54)名稱

具大電荷分離之能量儲存裝置

ENERGY STORAGE DEVICE WITH LARGE CHARGE SEPARATION

(57)摘要

高密度能量儲存被提供於半導體裝置內。本發明有兩種主要的態樣。第一態樣是根據半導體內的電漿形成(plasma formation)來提供高密度能量儲存於半導體裝置內。第二態樣是根據在 p-n 接面內的電荷分離來提供高密度能量儲存。



102：第一活性材料體積

104：阻障體積

106：導電電極

108：導電電極



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201232891 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100124793

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : *H01M2/14 (2006.01)*

(30)優先權：2010/07/13 美國 61/399,574
2010/07/15 美國 61/399,757
2011/06/17 美國 61/520,960

(71)申請人：史丹佛大學董事會(美國) THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND
STANFORD JR. UNIVERSITY (US)
美國

(72)發明人：荷米 提摩太 HOLME, TIMOTHY P. (US)；普林茲 佛瑞德瑞奇 PRINZ,
FRIEDRICH B. (AT)；依安庫 安卓 IANCU, ANDREI (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：11 共 43 頁

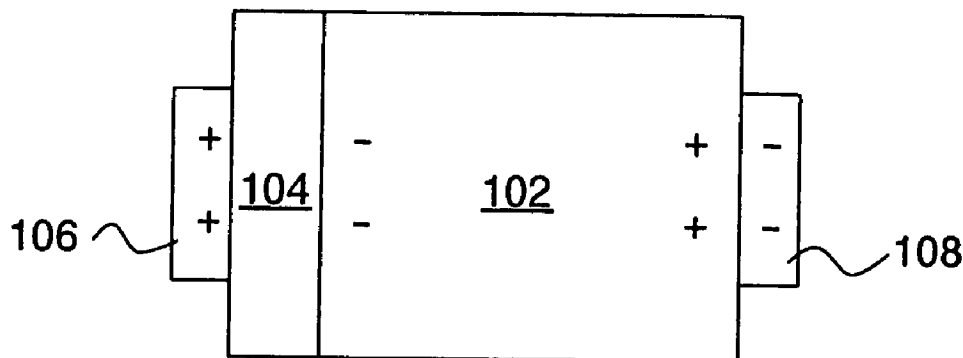
(54)名稱

具大電荷分離之能量儲存裝置

ENERGY STORAGE DEVICE WITH LARGE CHARGE SEPARATION

(57)摘要

高密度能量儲存被提供於半導體裝置內。本發明有兩種主要的態樣。第一態樣是根據半導體內的電漿形成(plasma formation)來提供高密度能量儲存於半導體裝置內。第二態樣是根據在 p-n 接面內的電荷分離來提供高密度能量儲存。



102：第一活性材料體積

104：阻障體積

106：導電電極

108：導電電極

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於能量儲存。

【先前技術】

能量儲存是許多及各式電子裝置，特別是行動裝置與電動車或油電混合車，的關鍵構成。能量儲存裝置係根據各式各樣的物理效應。例如，電場可被用來儲存能量於電容器內，及化學反應（其涉及離子移動）可被用來儲存能量於電池組中。然而，能量儲存於電容器內會受到裝置形狀的限制（如，具有有限的面積之2-D電容器板），及因為離子移動於電化學反應中，所以電池組具有很慢的反應時間。

用電池組提供電力的裝置，譬如油電混合車或電動車的性​​能通常都受限於單位電池重量所儲存的能量很低。電池組具有很低的儲存密度因為電化學反應所產生的電壓很低及儲存於該等電池組內的離子的尺寸及重量很大。在電池組內之低的離子輸送亦造成很慢的充電及放電效能。此外，既有電池組依賴離子輸送，這造成電池組的高衰退。

因此，提供具有比電容器更高的能量密度，比電池組更快的充/放電速率及/或比電池組更長的壽命的能量儲存是所想要的。

【發明內容】

高密度能量儲存被提供於半導體裝置內。本發明有兩種主要的態樣。第一態樣是根據半導體內的電漿形成 (plasma formation) 來提供高密度能量儲存於半導體裝置內。第二態樣是根據在 p-n 接面內的電荷分離來提供高密度能量儲存。

在一實施例中，一種以電漿為基礎的裝置包括至少一具有低能帶隙的半導體層、至少一具有高的崩潰電場強度 (及高的阻抗值及能帶隙) 的阻障層，及陽極與陰極。一與該阻障層的崩潰電壓幾乎一樣高之強的電場被施加在該陽極與陰極之間，將位在它們之間的材料偏極化。該低能帶隙的半導體變成被跨越該能帶隙的電場 (E-field) 偏極化，因為該電場藉由直接激勵將該材料中的電子與電洞分開。

如果該偏極化夠大且非常高的電荷密度被獲得的話，可形成一電子及/或電洞電漿。在此電漿中，該屏蔽長度 (screening length) 隨著該電荷密度增加，藉以降低電荷之間的排斥，允許該電荷密度被進一步增加。與此同時，該電漿的電容率 (permittivity) 提高，且如果該電荷密度很高且該電荷密度幾近均勻的長度很大 (>10 奈米) 的話，則該電容率可達到極高的數值 ($>10^4$)。均勻的平面層可被製造於 $>>100$ 奈米的距離上，所以可用薄膜處理達成大面積上之均勻的電荷分佈。又，半導體的狀態的密度可被設計 (engineered) 以允許一有利於電漿形成的群組速度 (group velocity)。藉由以高電容率及高電荷濃度來完

成一裝置，該裝置將可達到極高的能量密度。用於此電漿方式的半導體材料通常是窄能隙帶的半導體（能隙帶較佳地小於 1.0eV ，更佳地小於 0.3eV ），例如， PbS 、 PbSe 、 InSb 、 InAs 、 PbTe 、 GaSb 、及 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 。

與該半導體內的偏極化結合，會有電荷從電極注入到低能帶隙區域中。這可進一步提高電荷密度，藉以增加能量儲存。低成本可因為該裝置的大部分體積（厚的半導體層）不必以高品質來沉積而被獲得。為了要獲得高 E_{bd} 值，該阻障材料被要求是高品質。

在第二態樣中，在 p - n 接面中的電荷分離被開發利用以提供能量儲存。此方法產生一材料的大的偏極化以施加一電壓跨越在該材料兩側的電極。此方法使用一或多層 p - n 接面，而不是使用介電材料，該 p - n 接面的至少一側被一寬能帶隙絕緣材料所包圍。用於該 p - n 接面方法的 p 及 n 型材料通常是電荷載子密度至少是 $10^{10}/\text{cm}^3$ 之寬能帶隙的半導體（能隙帶較佳地大於 0.5eV ，更佳地大於 1.5eV ），例如 Si 、 Ge 、 GaAs 、 InP 、 InAs 、 TiO_2 、 ZnO 、及 ZnS 。該絕緣材料通常都具有高的崩潰電壓、高的阻抗值、及寬的能帶隙。像是 Al_2O_3 、 SiO_2 、或 HfO_2 等材料即適合用於該絕緣材料。

一具有相對介電常數 ϵ 及 E_{BD} 的崩潰場強度之電容器的能量密度是用 $1/2 * \epsilon * \epsilon_0 * E_{BD}^2$ 來界定，如果 ϵ 是與電場無關的常數，其中 ϵ_0 是自由空間的介電常數。根據本方法，為了要達到高 ϵ 及高能量密度，該材料的偏極性通常很高

。亦即，一被施加的電場將造成一大數量的電荷在大距離上分離。

如果 ϵ 不是具有電場的常數（即， $\epsilon = \epsilon(E)$ ）的話，則電容器的電荷密度是以 $\int_0^{E_M} \epsilon(E) E dE$ 來表示。因此，與具有較低的且固定的電容率的材料相較，一包括具有會隨著電場的增加而增加的電容率的材料介電質將可儲存更多的能量。此方法的態樣體現用來產生一材料的方法，該材料表現出如一介電質般的行爲，該介電質具有一會隨著被施加的電場的增加而增加的電容率，這與天然產生的絕緣體相反，天然的介電質具有一固定值的電容率或會隨著電場強度增加而減小的電容率。

依據本發明的原理，當一電場被施加橫跨電極時，載子流在回應時，分離於與該 p+n 層的厚度相當之相對大的距離上。因此，可提供一大的極化率及高能量密度。p 及 n 層內之高的電荷載子移動性是較佳的，用以在回應一電場時達到大電荷位移。因此，該等半導體層應具有高可移動性，較佳地高於 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。測量載子的可移動性有數種已知的方法，其包括赫爾效應測量（Hall Effect measurement）、及在飽和及/或線性區域中之想效可移動性測量。詳言之，載子可移動性可藉由實施一赫爾效應並找出可移動性 $\mu = -\sigma_n * R_{Hn}$ ，其中 σ_n 是電子導電性，其可查表得知或測量獲得，及 R_{Hn} 是電子赫爾係數。該等電荷載子除了高可移動性之外還應具有低有效質量，使得它們可被電場更有效率地加速，以提供一高的極化率（

polarizability)。該電荷載子有效質量較佳地低於 $0.2m_e$ ，其中 m_e 是一自由電子的質量。

該等電荷載子的可獲得性 (availability) 是該等半導體材料達到高的極化率的另一項重要的特徵，因此該 p 及 n 型材料的載子濃度應很高且相等。達到高載子濃度的另一種方法是具有一接近該原子價或電導帶之費米能階 (Fermi level) 的材料，或一摻雜程度其足以具有一較佳地高於 $10^{19}/\text{cm}^3$ ，更佳地高於 $10^{21}/\text{cm}^3$ 的載子濃度。該載子濃度可被測量，例如藉由光學方式或藉由赫爾效應測量。

該 p-n 接面方式的變化例可包括具有數層 (ipn) 層被包括在一列中 (如，電極/ipn ipn ipn i/電極) 的裝置。在此等裝置中，會發生橫跨位在中間的該等絕緣層的額外效應。因為它們用一 1-10 奈米的薄絕緣層來分隔 n 及 p 層，所以會產生兩個交互作用效應橫跨該層。首先，該交互作用是吸引性的，因為它發生在兩個不同符號的電荷載子之間。該吸引性的交互作用讓該極化更容易，因而提高該材料的有效 ϵ 。該絕緣層愈薄，在該絕緣體相反側上的電子與電洞之間的吸引性交互作用就愈大，因此在該介電質的每一側上的電荷密度就會愈大。該能量密度因而會被增加，因為有更多在相同的電壓的電荷被儲存在該裝置內。本發明的一實施例可包括在整個裝置上有不同厚度的絕緣層，譬如整個裝置上持續增加的絕緣體厚度 (或持續減小的絕緣體能帶隙)，使得電荷載子要穿隧 (tunnel) 橫跨該等絕緣區域變得愈來愈困難，使得在靠近電極處某些電荷穿

隧是被允許的，但電荷最終被阻擋穿透過整個裝置，這將造成一被電短路的裝置。

橫跨該絕緣體的第二個交互作用效應是發生在形成橫跨該阻障物的激子（exciton）的時候。當這些激子被保持一相當長的時間時（大於復合時間（recombination time）的規模），在低溫或高密度下，會發生凝聚（玻色-愛因斯坦凝聚（BEC））。爲了要改善BEC形成（BEC formation）的機會，該等半導體材料的激子波耳半徑（bohr radius）應很大，較佳地大於5奈米，更佳地大於10奈米，最佳地大於15奈米。另一個會被用來增加BEC形成的機會的效應是施加一垂直於該等半導體材料的介面的磁場。當該磁場具有一強度使得蘭道能階（Landau level）被填滿一半（佔滿一材料中的 $1/2$ 電子及另一材料中的 $1/2$ 電洞）時，BEC形成是最佳的。

另一實施例用一穿隧接面（tunnel junction）取代該等絕緣區，該穿隧接面如一具有穿隧接面的太陽能電池般地包括大量地摻雜的n+及p+區域。該等穿隧接面藉由有效地以串聯方式放置數個裝置來提供一種增加單一裝置的電壓的方法。來自一個區域的電子可穿透過該穿隧接面，用以與來自相鄰的區域的電洞結合。因此，在電壓被堆疊的同時可達成一持續的電流。

在反向偏壓中的二極體p-n接面因爲在介面處的載子互斥而具有一接面電容。然而，該電容隨著電壓降低，而在本發明的結構中的該電容則是一種隨著電壓增加的電容

。

本發明提供數項優點，且可廣泛地應用。本發明的實施例的一些優點包括：與其它能量儲存方式相較，材料及製造成本較低、與電容器相較能量密度更高、與電池組相較，安全性、耐用性、充電/放電速率、使用壽命、往返效率（round-trip efficiency）、及/或電力密度更佳。

本發明的應用包括用於可攜式電子裝置、運輸、汽車、電網/公共建設規模的應用、及類此者。又，本發明對於提供用於積體電路的解耦合裝置（decoupling device）是很有用的。

【實施方式】

A) 用於能量儲存的電漿形成

圖1a-c顯示用於儲存能量的半導體電漿裝置的例子。在圖1a的例子中，第一活性材料體積102被設置在導電電極106及108之間。依據上述的原理，當施加一橫跨該等電極的電壓時，一電子電漿或一電洞電漿的一者或兩者被形成在該第一活性材料體積102內。當該材料接受 0.7V/nm 的電場時，該電子電漿及/或電洞電漿獨立地具有一大於約每奈米立方0.5個電子（或電洞）的電荷載子密度。較佳地，這些載子濃度更高（如，大於約每奈米立方1.0個電子（或電洞））。

在此處及整個說明書中，就被施加的電壓及材料厚度等外部變數而言，描述施加一電場至一材料是較方便的。

因此，一 0.7 V/nm 之被施加的電場可藉由提供 0.7 V 橫跨 1 奈米的材料、提供 0.35 V 橫跨 0.5 奈米的材料等等來獲得。典型地，該在一接受此一被施加的電場的材料內的電場將會因在該材料內的位置不同而變化，且此電場在該材料內的任何位置點可等於或不等於該被施加的電場。被施加橫跨該等電極以形成電漿於該第一活性材料體積 102 內的電壓為該裝置產生一大於約 1 Wh/L 的能量密度。

能量密度可用該電壓的固定電流充電-放電測量為電荷狀態的函數（恆電流（galvanostatic）測量）來加以測量。在此測量中，在橫跨該裝置的電壓增加至最高能階的電壓的同時，一極性的固定電流被提供，然後該電流的極性被顛倒，直到該裝置電壓回到零為止。在充電期間的能量密度是從充電循環期間一在電荷 vs. 電壓圖中的曲線下面積來推導獲得（電荷 $q(t) = I(t) * dt$ ），且在放電期間的能量密度係在該循環的放電部分期間以類似方式計算獲得。或者，該能量密度可藉由施加一固定電壓斜坡（ramp）達到該最大電壓並測量該電流，然後施加相反極性的電壓斜坡直到電壓回到零為止並測量該電流。再次地，

$$\text{能量} = \int q(V) dV = \int V(q) dq。$$

較佳地，如圖 1a 所示，一阻障材料體積 104 被設置在該活性體積 102 與一電極之間。該阻障體積 104 的組成及尺寸被較佳地選擇，使得被施加至該裝置的電場有一範圍，致使 a) 一電子及/或電洞電漿形成在該活性體積 102 內，及 b) 在該阻障體積 104 內的電場小於該阻障體積 104 的材

料的崩潰電場強度。較佳地，該阻障體積 104 的材料崩潰電場大於約 0.5V/nm 。適合作為該阻障層 104 的材料包括但不侷限於： SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 Pr_2O_3 、氮化物、氟化物、鑽石、 Zr:HfO_2 、 SiON 、 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 及它們的組合。

在圖 1a 的例子中，電荷可從電極 108 被注入到該活性體積 102 中。電荷注入是較佳的，如果在該活性體積內的屏蔽高於該電極內的屏蔽及/或如果該等阻障體積可承受更大的電場的話。電荷注入到該活性體積內可藉由檢查該活性體積的光學特性，如透射或吸收特性，來加以測量。在其它例子中，防止此電荷注入會是所想要的，如圖 1b 所示。在此處，體積 102 被夾在阻障體積 104a 與 104b 之間。在此例子中，讓電漿是在施加至電極 106 與 108 的電壓係低到足以使崩潰不會發生在阻障體積 104a 及 104b 內之情況下形成在該活性體積 102 內是較佳的。詳言之，回應該被施加的電壓而產生在阻障體積 104a 及 104b 內的電場較佳地是在阻障體積 104a 及 104b 的材料崩潰電場強度以下。較佳地，阻障體積 104a 及 104b 的崩潰電場強度大於約 0.5V/nm 。適合用於阻障層 140a 及 104b 的材料包括但不侷限於： SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 Pr_2O_3 、氮化物、氟化物、及它們的組合。

較佳地，活性體積 102 是半導體材料，其較佳地具有一小於約 1eV 的能帶隙能量（更佳地，小於約 0.3eV 的能帶隙能量）。較佳地，在該活性體積 102 的該電子電漿或電

洞電漿內的電荷載子的有效質量小於約 $0.2m_e$ ，其中 m_e 為電子質量。該有效質量可用迴旋共振或能帶結構測量來予以測量，其中該電子有效質量是由傳導帶的曲率來決定。較佳地，該活性體積 102 具有一小於約 20 的介電常數。適合用於該活性體積 102 的半導體材料包括但不侷限於：PbS、PbSe、InSb、InAs、PbTe、GaSb 及 $Hg_xCd_{1-x}Te$ 。在這些材料中，PbSe、InSb、 $Hg_xCd_{1-x}Te$ 及 InAs 是較佳的，在目前是特別好的。

較佳地，活化體積 102 的所有線性尺寸係大於活性體積 102 的材料內的激子的波耳半徑。其它較佳的實施例中該活性體積 102 的所有線性尺寸係大於約 100 奈米。在一些例子中，該活性體積 102 的形狀是平面的且具有小於約 3 微米的厚度。

多層實施例亦是可能的。例如，圖 1a 中體積 102 與 104 的結合可被視為一單元電池，且此單元電池可在該等電極之間被重複一或多次以形成一多層結構。在此多層結構中，每一活性體積可以是相同的材料及/或不同的材料。相類似地，該等阻障體積的組成可以是相同的及/或不同的。該等半導體材料及阻障材料的厚度可以是相同的及/或不同的。

圖 1c 顯示具有兩個活性體積 102a 及 102b 的實施例，其將一阻障體積 104 夾在中間。較佳地，此例子的活性體積 102a 及 102b 與上文中參考圖 1a 所描述的活性體積 102 相同，及該阻障體積 104 較佳地與上文中參考圖 1a 所描述的阻

障體積 104 相同。在一些較佳的實施例中，圖 1c 的阻障體積的厚度大於約 5 奈米，造成活性體積 102a 及 102b 間一大於約 5 奈米的分離。在一些實施例中，圖 1c 的組態 (configuration) 可具從電極 106 注入到活性體積 102a 及 / 或從電極 108 注入到活性體積 102b 的載子注入以回應一電壓被施加至該等電極。活性體積 102a 及 102b 的費米能階可以是相同的或它們可以是不同的。

任何及所有半導體製造技術都可如本文所述地被用來製造以電漿為基礎的能量儲存裝置。例如，該等層可使用薄膜沉積技術，譬如 MBE、PLD、ALD、濺鍍、CVD、MOCVD、化學浴沉積，或層轉移處理來製造。此製造是在此領域從業者的技藝之內，因此將不在本文中描述。

圖 2 顯示用於半導體電漿裝置的另一形狀。在此例子中，電極 208 是圓筒形並包圍電極 206。一活性體積 202 及一阻障體積 204 被設置在該等電極之間。較佳地，此例子的活性體積與阻障體積與參考圖 1a-c 描述的是一樣的。此方法的一個好處是如圖中的 210 所示地電場線集中，這有助於電漿形成。

圖 3 顯示一用來對一半導體電漿裝置充電的方式。在此例子中，一如圖 1a 所示的裝置係藉由一從電壓源 302 及電磁輻射 304 施加的電壓的結合來予以充電。較佳地，該電磁輻射具有大於該活性體積 102 的能帶隙能量的光子能。此方式有助於載子的產生，及有助於電漿形成。

在一電漿中電子的屏蔽藉由降低導因於載子-載子交

互作用的排斥力量而允許一更大的電荷密度。用於屏蔽的一個模型係由

$$V_s(r) = \frac{e^2}{\epsilon_0 r} e^{-\kappa r}$$

來界定，其中 V_s 為被屏蔽的靜電電位能， e 為電子電荷， ϵ_0 為自由空間的電容率（permittivity）， κ 為屏蔽參數，及 r 為距離。在 3-D 中的屏蔽參數被界定為

$$\kappa_{3D} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{dn}{d\mu}}$$

其中 n 為載子濃度及 μ 為費米能階（亦被稱為化學電位）。在夠低的溫度下， κ_{3D} 可用

$$\kappa_{3D\text{apx}} = \sqrt{\frac{6\pi e^2 n}{\epsilon_0 E_f}}$$

來界定，其中 E_f 為參考真空電位的費米能量。在室溫下，此近似值典型地達到小數點以下數個位數。在 2-D 中，該屏蔽參數是由

$$\kappa_{2D} = \frac{2me^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left(1 - \exp(-\pi \hbar^2 n / mkT) \right)$$

來界定，其中 m 為載子的有效質量。

圖 4a 顯示屏蔽參數 vs. 載子濃度的一些曲線。實線顯示在室溫下被計算出來之用於 2-D 屏蔽的結果。虛線及點線顯示用於兩個不同的 E_f 數值（ $E_f = 5\text{ eV}$ 為虛線及 $E_f = 2\text{ eV}$ 為點線）的 $\kappa_{3D\text{ app}}$ 。

對於一電漿而言，該介電常數係由

$$\epsilon_{2D} = 1 + \frac{\kappa}{q}$$

$$\epsilon_{3D} = 1 + \frac{\kappa^2}{q^2}$$

來界定，其中 ϵ_{2D} 是用於 2-D 的介電常數， ϵ_{3D} 是用於 3-D 的介電常數， k 是如上文所述的屏蔽參數，及 q 是當一微擾動（perturbation）（在此例子中為一電場）被施加時一電子經歷之動量的改變（ $q = k_f - k_i$ ）。藉由設計（engineering）該半導體材料的狀態密度（density of states），吾人即可選擇一小的 q 。吾人可設計一種材料其狀態密度高到足以讓該等狀態衰退且在散射上的動量轉移很小，因此該有效電容率（effective permittivity）很高。該群組速度（group velocity） V_g 可從固體的頻散關係（dispersion relation）得知： $v_g = \partial\omega / \partial k$ 。因此，該群組速度在該等狀態衰退且在散射上的動量轉移很小時趨近於零。

用於該屏蔽長度 ϵ_{3D} 的上述等式的一項有趣的特性為，該屏蔽長度隨著 n （載子密度）增加而增加。因為該電容率隨著該屏蔽長度的增加而增加，且載子密度隨著施加

的電壓的增加而增加，所以這造成了該有效電容率如該電場的一函數般地增加。如上文所述，一隨著電場而增加的電容率對於能量儲存是有利的且在天然發生的材料中是不常見的，因而是本發明的一有吸引力且重要的特徵。

揭露於上文中的電漿原理係關於一電子氣體接受一微擾動。該解絕方案是一基態解決方案，意即其為該被微擾動系統的穩態，因此在此狀態中可被期待有一長的壽命，這是適合能量儲存的。

因為在2D中量子井可被製造具有均勻性 >100 奈米，大面積可被製造具有高介電常數，因此可達成能量儲存。圖4b及4c分別顯示用於不同的 k 及 q 值之被計算出來的3D及2D介電常數。當 k 為 1nm^{-1} 及 q 為 0.01nm^{-1} 時，對於2D及3D兩者而言 ϵ 數值大於100000是可能的。

圖5顯示一實驗性的半導體裝置的組態，其展示出提高的能量儲存。在此例子中，該實驗性裝置包括一蒸鍍的鋁的上電極502（直徑1mm）、一130奈米厚的PbS層504（用PLD製造）、一30奈米的 Al_2O_3 層506（用ALD製造）、p摻雜的矽基材508、及一銅帶下電極510。一控制裝置（未示出）具有相同的組態，但該PbS層被去除掉。電流-電壓測量被實施以回應具有數個不同振幅之0.01秒電壓暫態。這些電壓暫態的形狀是單峰三角波形。

圖6a顯示來自該控制裝置的實驗結果。這些結果與一簡單的RC模型相符，其如一RC模型所產生的點線所示，其中 R 及 C 數值與 Al_2O_3 之被預期的數值相符（8.5的電容率

）。圖 6b 顯示來自圖 5 的樣本的實驗結果。在此處可看到比圖 6a 的控制裝置結果更多的電流流動（即，更多電荷/能量儲存）。圖 7a-b 顯示假設圖 5 的例子的 PbS 層如一絕緣體般地作用（圖 7a）或如一導體般地作用（圖 7b）的模擬結果。在這兩種例子中，模擬結果與實驗結果的數量級（orders of magnitude）不同，這是一驚奇且意外的結果。很明顯地，此樣本能夠儲存比簡單的傳統電容模型被預期的多更多的電荷/能量。一般咸認上述的電漿效應是此結果的原因。圖 5 的樣本展示了一約 7 W/L 的放電能量密度及約 80% 的充電-放電效率。

B) 用於能量儲存之 p-n 接面

在本發明之用來提供能量儲存的另一態樣中，半導體 p-n 接面可被用於能量儲存。圖 8a-c 顯示一用於儲存能量的半導體 p-n 接面裝置的操作。在此例子中，一活性體積被設置在導電電極 106 與 108 之間。該活性體積具有一第一區域 802n 及一第二區域 802p，這兩個區域具有不同的費米能階。較佳地，這兩個區域中的一個區域被摻雜 n 型（802n），另一個區域則被摻雜 p 型（802p）。施加一大於 5V 的電壓橫跨該等電極可產生一大於 1 Wh/L 的能量密度於該裝置內。區域 802n 及 802p 可以是相同材料（同質接面）或不同材料（異質接面）。該活性體積與電極是被阻障體積 804a 及 804b 隔開來。

圖 8a 顯示該裝置的充電。一電壓源 810 如圖所示對電

極 106 及 108 充電。這些充電在該活性體積內誘發一電荷分離（如，在 n 型區域 802n 內的電子向圖 8a 的左邊走，及在 p 型區域 802p 內的電洞往圖 8a 的右邊走）。所得到之該活性體積的結構可在一大的距離上具有大電荷分離，這有利於高的能量儲存。

圖 8b 顯示一開電路，或不接通狀態（即，能量儲存狀態）。因為電子與電洞是在該活性體積的相反側上，所以此組態能夠儲存能量很長一段時間。主要的能量耗損機制被認為是經由阻障體積 804a 及 804b 的漏電，這可根據選擇良好的絕緣體的已知原理藉由適當的阻障體積設計（如，材料及阻障體積厚度的選擇）來降低。圖 8c 顯示該裝置經由一負載 812 的放電。電荷流動及電流流動相對於圖 8a 的充電組態被逆轉，使得被儲存的能量被輸送至該負載 812。

該活性體積可包括任何半導體材料。適合的半導體材料包括但不侷限於：Si、Ge、GaAs、InP、InAs、TiO₂、ZnO、ZnS 及它們的組合。較佳地，高摻雜程度被使用（電荷載子密度較佳地大於約每立方公分 10^{19} 個載子、更佳地大於約每立方公分 10^{21} 個載子）。該等電荷載子的有效質量較佳地小於 $0.2m_e$ ，其中 m_e 是電子質量。較佳地，該等活性體積半導體材料具有相對大的能帶隙能量（能帶隙能量較佳地大於 0.5eV ，更佳地大於 1.5eV ）。在數種不同的材料被使用於該活性體積中的例子中（如，一異質結構），每一種材料獨立地具有如上文所述之載子密度、有效

質量及能帶隙能量是較佳的。在一些較佳的實施例中，該活性體積的形狀是平面的，其所有線性尺寸皆小於約200奈米。

在圖8a的例子中，施加一足以產生一大於約1Wh/L的能量密度的電壓於該裝置內用以在該等崩潰體積804a及804b內產生小於該等阻障體積材料的各別崩潰電場強度的電場是較佳的。任何適合的絕緣材料都可被用於該阻障體積。該阻障體積材料較佳地具有約6eV或更大的能帶隙能量，且較佳地具有一大於約0.5V/nm的崩潰電場強度。適合的材料包括但不侷限於： SiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 Li_2O 、 SiON 、 Zr:HfO_2 及氟化物。

任何及所有已知的半導體製造技術都可被用來製造本文所述之以p-n接面為基礎的能量儲存裝置。例如，該等層可使用薄膜沉積技術，譬如MBE、PLD、ALD、濺鍍、CVD、MOCVD、化學浴沉積，或層轉移處理，來製造。在上述方法的任何一者中，摻雜可用離子佈植來實施或用先驅物、靶材或來源材料來形成。此製造是在此領域從業者的技藝之內，因此將不在本文中描述。

在一些實施例中，該裝置更包括一修飾體積（*modifying volume*）其被設置靠近該活化體積且改變該活化體積的費米能階。當兩個同費米能接的本體相鄰接時，或接近到足以建立一平衡時，兩個本體之間會發生電子及/或離子轉移以達到電化學平衡。例如，電子從一低功函數的材料轉移至一高功函數的材料用以將能量最小化，如

果它們是有能力的材料的話。因而建立的新狀態讓該等材料以具有經過修飾的電化學電位，或費米能階為其特徵。此技術可被用來改變上文所描述之本發明的實施例中的該等層的電結構，以提高使用本發明所製造的該等裝置的能量儲存容量、效率、電力密度、或其它特性。

圖 9a-b 顯示用於儲存能量的半導體 p-n 接面裝置的其它例子。這兩個例子可被視為多層裝置結構的實例。在圖 9a 的例子中，一第一活性體積（包括區域 802n1 及 802p1）及一第二活性體積（包括區域 802n2 及 802p2）被一阻障體積 804b 隔開。此次組件被夾設在電極 106 及 108 之間，且與該等電極之間被阻障體積 804a 及 804c 隔開。圖 9b 的例子與圖 9a 的例子類似，只是沒有中間阻障體積 804b。相反地，一穿隧接面被設置在第一活性體積的區域 802p1 與第二活性體積的區域 802n2 之間。此穿隧接面包括一薄的重度摻雜的 p 型層 902 及一薄的重度摻雜的 n 型層 904。這些結構可在該等電極之間被重複任何次數。例如，讓 E 代表電極，A 代表活性體積，B 代表阻障體積，及 T 代表穿隧接面，則可能的結構可包括但不侷限於：EBABABE、EBATABE、EBABATABE、EBABABABE 等。一中間阻障體積可防止電流的流動，使得此一阻障體積產生一電荷分離，如圖 9a 所示。相反地，一穿隧接面允許電流的流動，所以它在不阻擋電流的流動下提供電壓串聯式的累積。在此一多層結構中，每一活性體積可以是相同材料及 / 或不同材料。相類似地，該等阻障體積及穿隧接面的組成可以是相同的及 /

或不同的。

在圖9a的例子中，施加一足以產生一大於約1Wh/L的能量密度的電壓於該裝置內用以在該等阻障體積804a、804b及804c內產生小於該等阻障體積材料的各別崩潰電場強度的電場是較佳的。較佳地，在該等多層結構內的該等活性體積及阻障體積與上文中參考圖8a-c所描述的相同。適合用來形成歐姆接觸於被相反地摻雜的半導體層之間的穿隧接面在此技藝中是習知的（如，多接面太陽能電池），且此等技術可被應用在此處。如上文所述，激子可形成及凝聚在該等中間阻障體積（如，圖9a的804b）。較佳地，該第在圖9a的例子中的第一及第二活性體積之間的分離大於5奈米且更佳地大於約10奈米。阻障層比需夠厚以實質地阻擋電流流動，例如，導因於量子穿隧的電流流動（這會穿過薄層發生）。

以上的描述係以舉例的方式而不是以限制的方式被提出。該等被提出的例子的許多變化亦可被用來實施本發明的實施例。例如，該p-n接面方法可用該活性體積的兩側具有阻障體積（如圖8a所示），或用該活性體積的一側有阻障體積來實施。圖10顯示此組態的一個例子，其與圖8a的例子相類似，只是沒有圖8a的阻障體積804b。

另一個變化例是與被儲存的能量如何從一p-n接面能量儲存裝置被釋出有關。在圖8c的例子中，被儲存的能量藉由電流流動通過一電的附載812而被釋出。或者，在此一裝置中之被儲存的能量可藉由電磁輻射的發射而被釋出

，如圖 11 的例子所示。在此例子中，該裝置的放電需要電子-電洞在介於區域 802n 與 802p 之間的接面結合，這可導致電磁輻射 1102 的發射。非必要地，一光伏打裝置 1104 可被設置來接受該輻射 1102 並提供電力作為輸出。在被儲存的能量將被提供作為電能而不是輻射能的情況中，使用光伏打裝置 1104 是較佳的。輻射 1102 可被具有高效率的光伏打裝置轉變成電能，因為（與太陽光相較）輻射 1102 是具有波長範圍相對小的能帶隙輻射。因此，光伏打裝置 1104 被調至用於輻射 1102 的波長頻帶的最大效率。

【圖式簡單說明】

圖 1a-c 顯示用於儲存能量的半導體電漿裝置的例子。

圖 2 顯示用於半導體電漿裝置的另一形狀。

圖 3 顯示用來對一半導體電漿裝置充電的方法。

圖 4a-c 顯示用於一數值例子之被計算出來的屏蔽參數及介電常數。

圖 5 顯示一實驗性的半導體裝置的組態，其展示出提高的能量儲存。

圖 6a 顯示來自一控制裝置的實驗結果。

圖 6b 顯示來自一半導體能量儲存裝置樣本的實驗結果。

圖 7a-b 顯示假設圖 6b 的半導體例子作為一絕緣體（7a）或作為一導體（圖 7b）的模擬結果。

圖 8a-c 顯示一用於儲存能量之半導體 p-n 接面裝置的操

作。

圖 9 a-b 顯示用於儲存能量之半導體 p-n 接面裝置的另一個例子。

圖 10 顯示用於儲存能量之半導體 p-n 接面裝置的又一個例子。

圖 11 顯示用於儲存能量之半導體 p-n 接面裝置的一個例子，其中被釋放的能量是被光學地發射。

【主要元件符號說明】

102：第一活性材料體積

106：導電電極

108：導電電極

104：阻障體積

104a：阻障體積

104b：阻障體積

102a：活性體積

102b：活性體積

202：活性體積

204：阻障體積

206：導電電極

208：導電電極

302：電壓源

304：電磁輻射

802n：第一區域

802p：第二區域

804a：阻障體積

804b：阻障體積

812：負載

802n1：區域

802p1：區域

802n2：區域

802p2：區域

904：n型層

902：p型層

A：活性體積

B：阻障體積

T：穿隧接面

804c：阻障體積

1102：電磁輻射

1104：光伏打裝置

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100124793

※申請日：100 年 07 月 13 日

※IPC 分類：H01M 2/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

具大電荷分離之能量儲存裝置

Energy storage device with large charge separation

二、中文發明摘要：

高密度能量儲存被提供於半導體裝置內。本發明有兩種主要的態樣。第一態樣是根據半導體內的電漿形成 (plasma formation) 來提供高密度能量儲存於半導體裝置內。第二態樣是根據在 p-n 接面內的電荷分離來提供高密度能量儲存。

三、英文發明摘要：

High density energy storage in semiconductor devices is provided. There are two main aspects of the present approach. The first aspect is to provide high density energy storage in semiconductor devices based on formation of a plasma in the semiconductor. The second aspect is to provide high density energy storage based on charge separation in a p-n junction.

七、申請專利範圍：

1.一種以電漿為基礎的能量儲存裝置，包含：

間隔開的第一及第二導電電極；

一第一活性材料體積，其被設置在該等電極之間；及

一第一阻障材料體積，其被設置在該第一活性材料體積與該第一電極之間；

其中當施加一橫跨該等電極的電壓時，一電子電漿或一電洞電漿的一者或兩者被形成在該第一活性材料體積中；

其中當該第一活性材料體積接受 0.7V/nm 的電場時，該電子電漿及/或電洞電漿獨立地具有一大於每 nm^3 約 0.5 個載子的電荷載子密度；及

其中該被施加橫跨該等電極以形成該電漿於該第一活性材料體積內的電壓為該裝置產生一大於約 1Wh/L 的能量密度。

2.如申請專利範圍第1項之裝置，

其中在該第一阻障材料體積內的阻障材料具有第一崩潰電場強度，及

其中該被施加橫跨該等電極以形成該電漿於該第一活性材料體積內的電壓產生一小於該第一崩潰電場強度的電場於該第一阻障材料體積內。

3.如申請專利範圍第1項之裝置，其中當施加該橫跨該等電極的電壓時，電荷載子從該第二電極被注入到該第一活性材料體積內。

4.如申請專利範圍第1項之裝置，其更包含一第二阻障材料體積，其被設置在該第一活性材料體積與該第二電極之間；

其中在該第二阻障材料體積內的阻障材料具有第二崩潰電場強度；及

其中該被施加橫跨該等電極以形成該電漿於該第一活性材料體積內的電壓產生一小於該第二崩潰電場強度的電場於該第二阻障材料體積內。

5.如申請專利範圍第1項之裝置，其中該第一活性材料體積的所有線性尺寸係大於在該第一活性材料體積的活性材料內的激子的波耳半徑（bohr radius）。

6.如申請專利範圍第1項之裝置，其中該第一活性材料體積的所有線性尺寸大於約100奈米。

7.如申請專利範圍第1項之裝置，其中該第一電極是圓筒形且該第二電極被設置在該第一電極內。

8.如申請專利範圍第1項之裝置，其更包含一第二活性材料體積，其被設置在該第一阻障材料體積與該第一電極之間，其中介於該第一與第二活性材料體積之間的距離大於約5奈米。

9.如申請專利範圍第1項之裝置，其更包含一第二活性材料體積，其被設置在該第一阻障材料體積與該第一電極之間，其中當施加一電壓橫跨該等電極時，電荷載子從該第二電極被注入到該第一活性材料體積內及從該第一電極被注入到該第二活性材料體積內。

10.如申請專利範圍第1項之裝置，其更包含一第二活性材料體積，其被設置在該第一阻障材料體積與該第一電極之間，其中該第一活性材料體積具有一第一費米能階（Fermi level）及該第二活性材料體積，其具有一不同於該第一費米能階的第二費米能階。

11.一種將申請專利範圍第1項的裝置充電的方法，該方法包含：

提供一電壓至該等電極；及

用電磁輻射照射該裝置，該電磁輻射具有一比該第一活性材料體積的活性材料的能帶隙能量大的光子能量。

12.一種能量儲存裝置，包含：

間隔開的第一及第二導電電極；

一第一活性材料體積，其被設置在該等電極之間；

一第一阻障材料體積，其被設置在該第一電極與該第一活性材料體積之間；

其中該第一活性材料體積是一半導體材料，其包含一具有第一費米能階的第一區域及一第二區域，其具有一不同於該第一費米能階的第二費米能階；及

其中施加一大於5V的電壓橫跨該等電極產生一大於約1Wh/L的能量密度於該裝置內。

13.如申請專利範圍第12項之裝置，其更包含：

一第二活性材料體積，其被設置在該第二電極與該第一活性材料體積之間。

14.如申請專利範圍第13項之裝置，其更包含：

一第二活性材料體積及一第三阻障材料體積，其被設置在該第一與第二活性材料體積之間；

其中該第二活性材料體積包含一具有第三費米能階的第三區域及一第四區域，其具有一不同於該第三費米能階的第四費米能階；

其中在該第三阻障材料體積內的阻障材料具有第三崩潰電場強度，及

其中施加該電壓橫跨該等電極以產生一大於約 1 Wh/L 的能量密度於該裝置內可產生一小於該第三崩潰電場強度的電場於該第三阻障材料體積內。

15.如申請專利範圍第14項之裝置，其中介於該第一與第二活性材料體積之間的距離大於約5奈米。

16.如申請專利範圍第14項之裝置，其中介於該第一與第二活性材料體積之間的距離大於約10奈米。

17.如申請專利範圍第12項之裝置，其更包含一或多個額外的阻障材料體積及一或多個額外的活性材料體積，其中該等阻障材料體積及活性材料體積係交替地設置在該等電極之間，及其中每一額外的活性材料體積具有兩個具有不同費米能階的區域。

18.如申請專利範圍第12項之裝置，其更包含一或多個活性材料體積及一或多個穿隧接面，其中每一額外的活性材料體積具有兩個具有不同費米能階的區域，及其中該等活性材料體積及該等穿隧接面係交替地設置在該等電極之間。

19.如申請專利範圍第12項之裝置，其中該裝置被建構來藉由發射電磁輻射來釋出被儲存的能量。

20.如申請專利範圍第12項之裝置，其中該裝置被建構來藉由流經一電負載的電流的流動來釋出被儲存的能量。

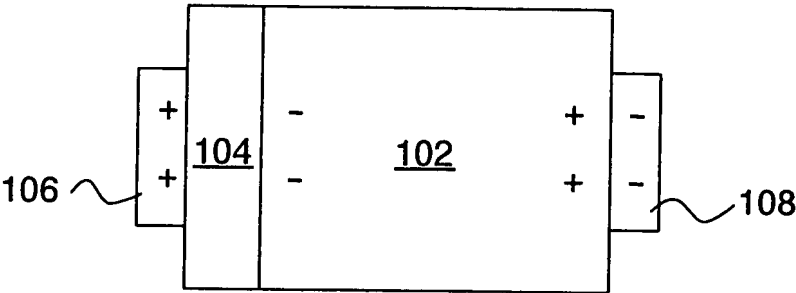


圖 1a

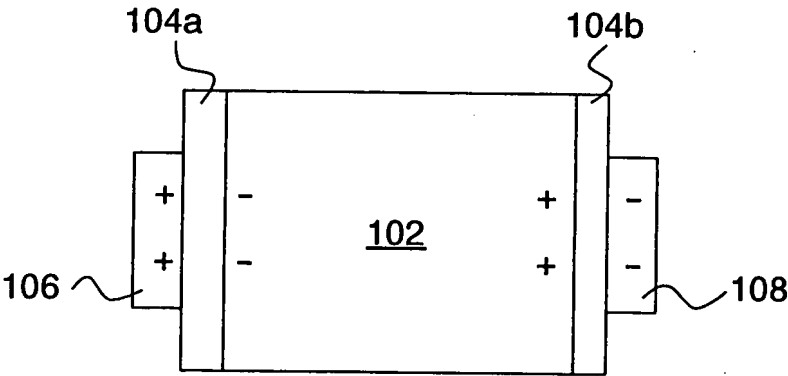


圖 1b

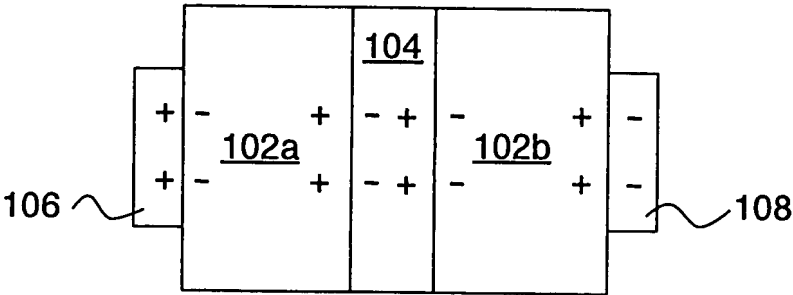


圖 1c

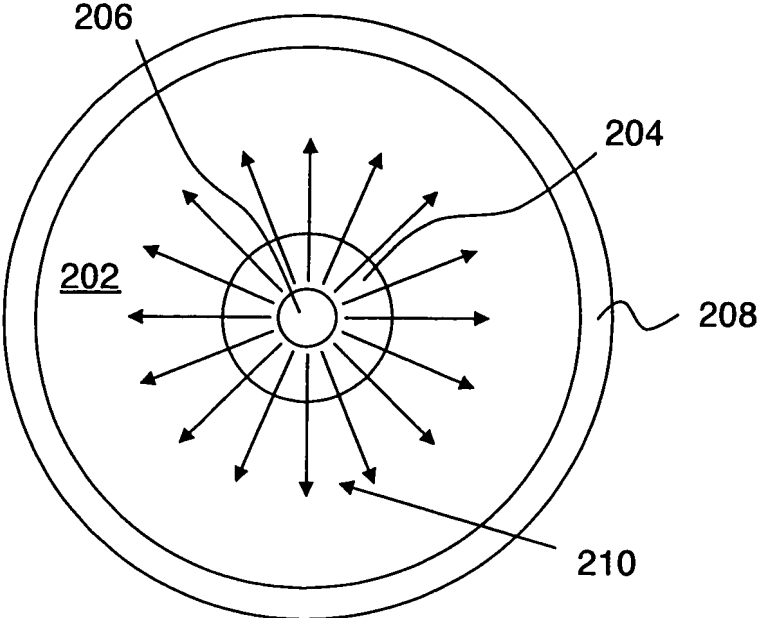


圖 2

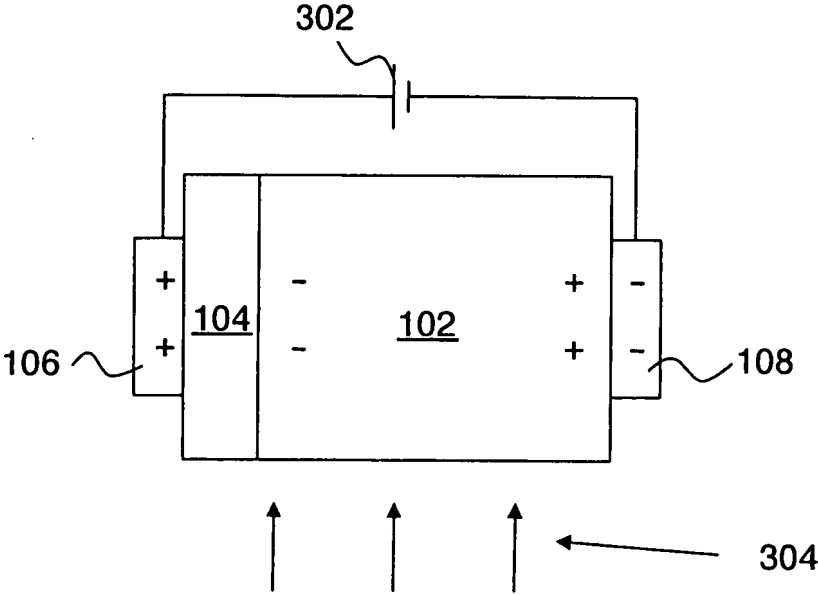


圖 3

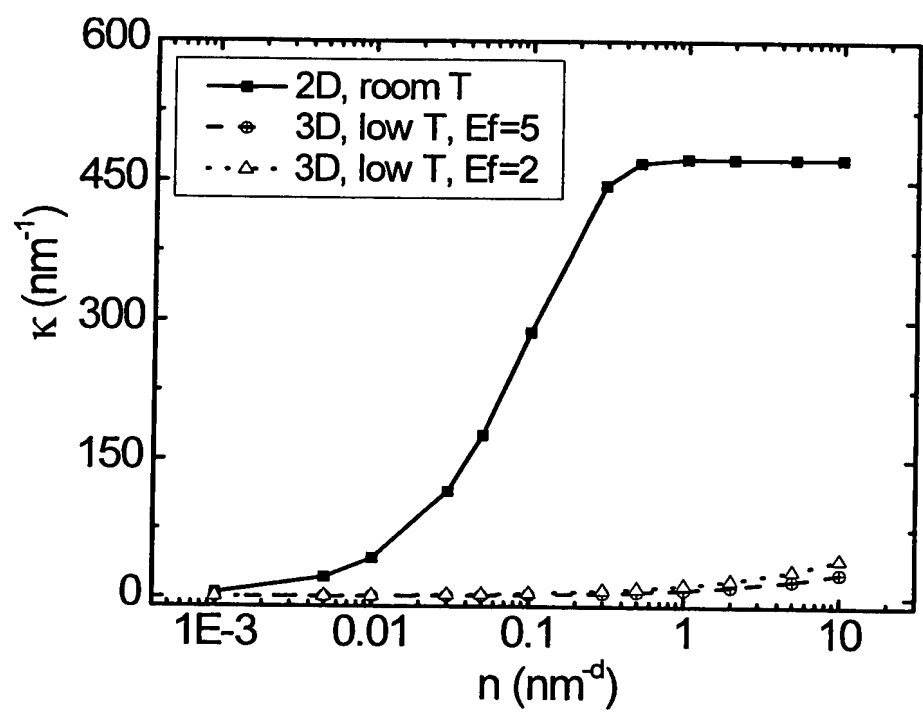


圖 4a

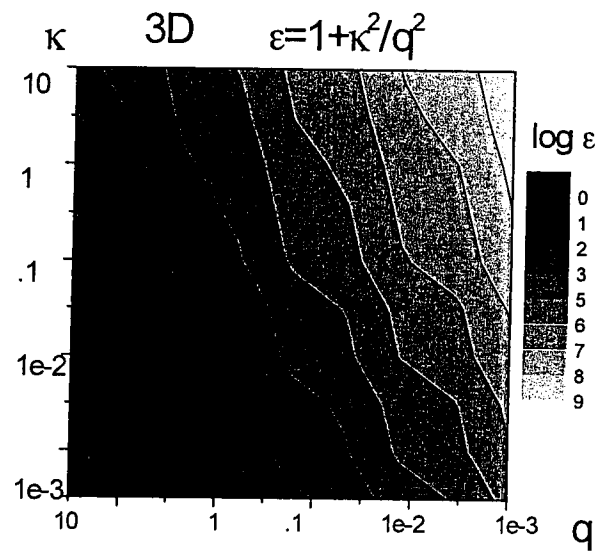


圖 4b

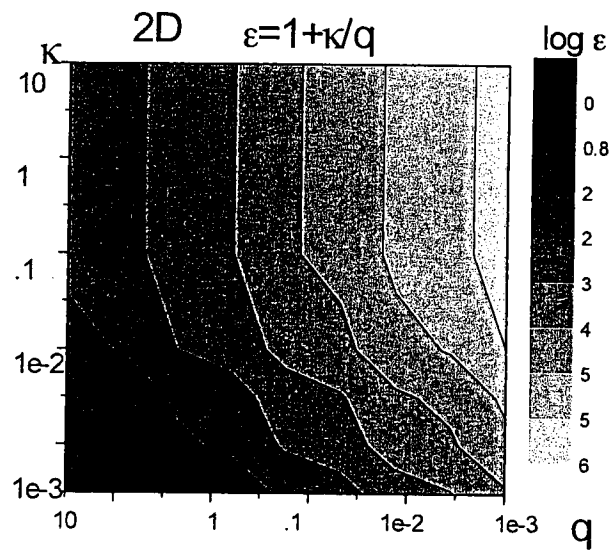


圖 4c

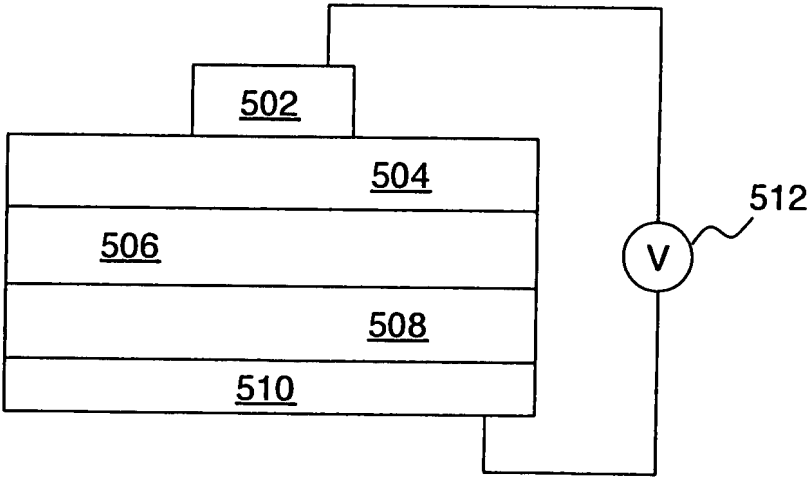


圖5

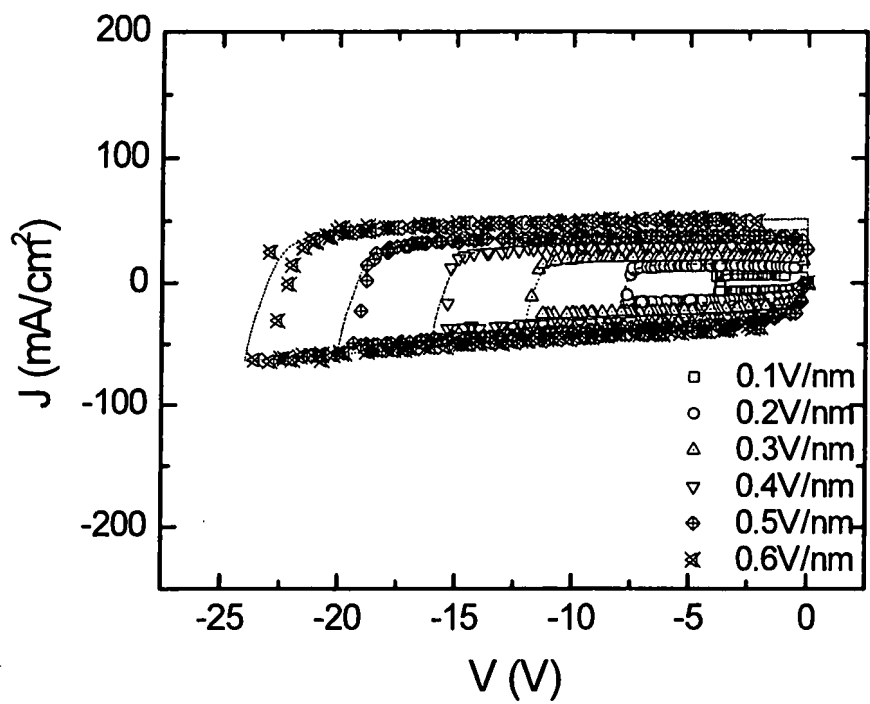


圖 6a

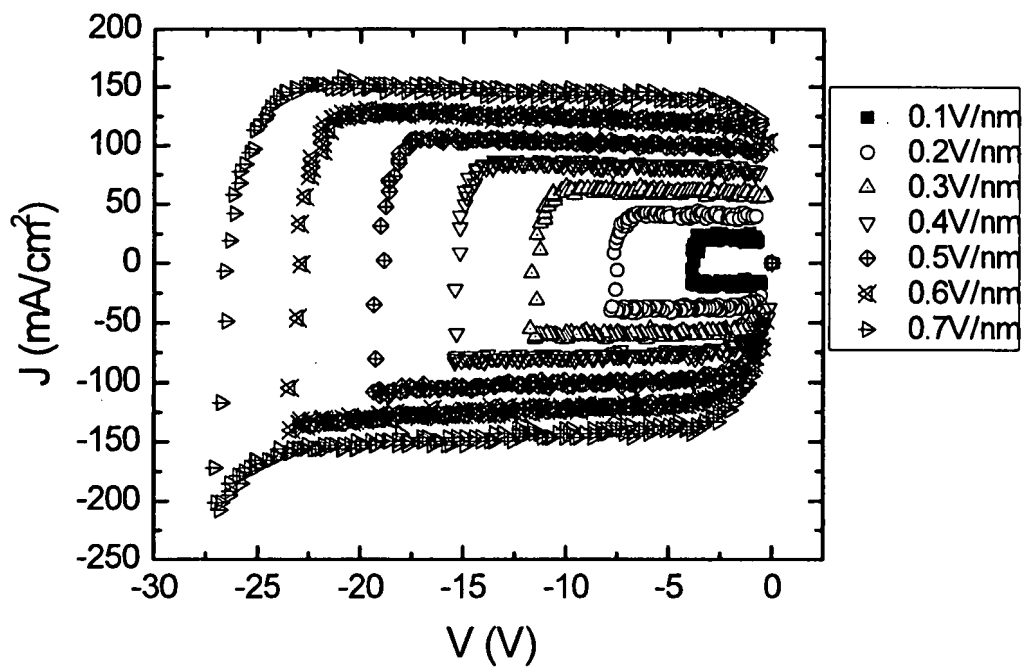


圖 6b

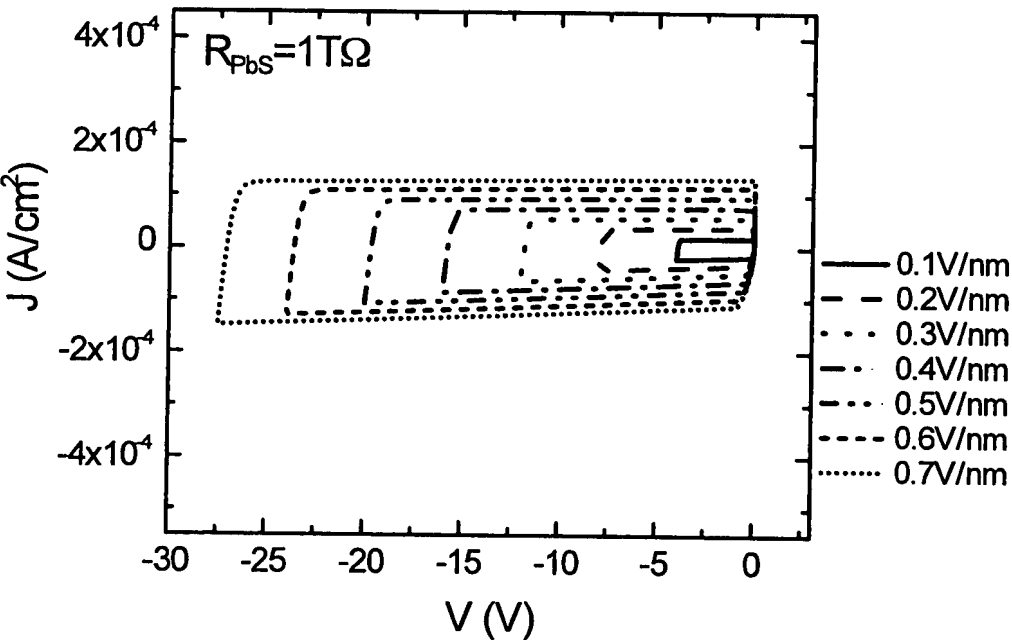


圖 7a

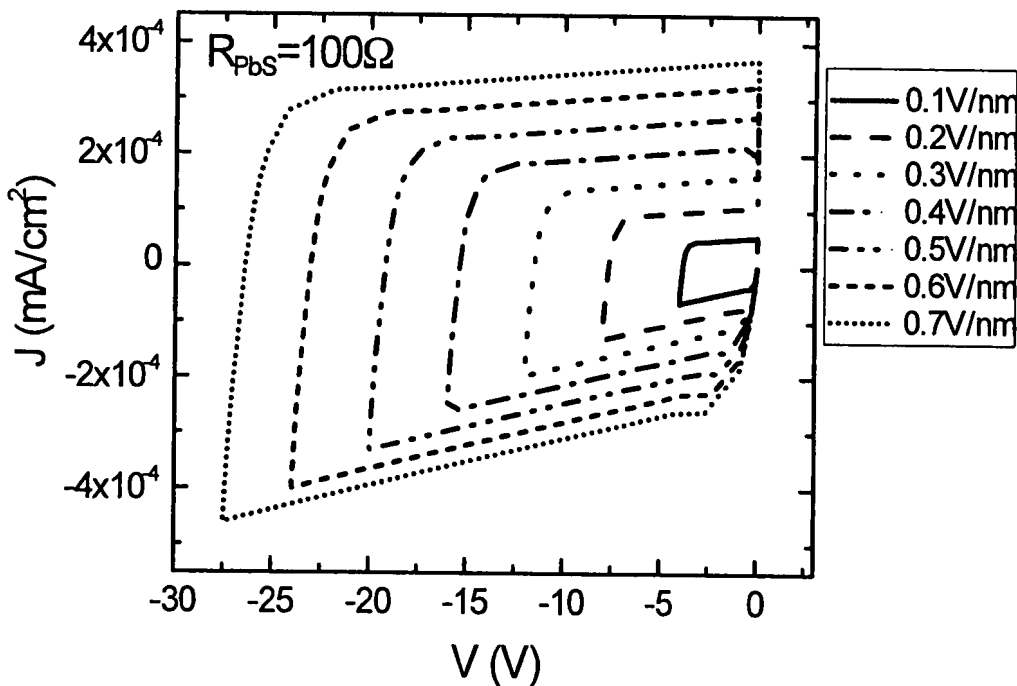
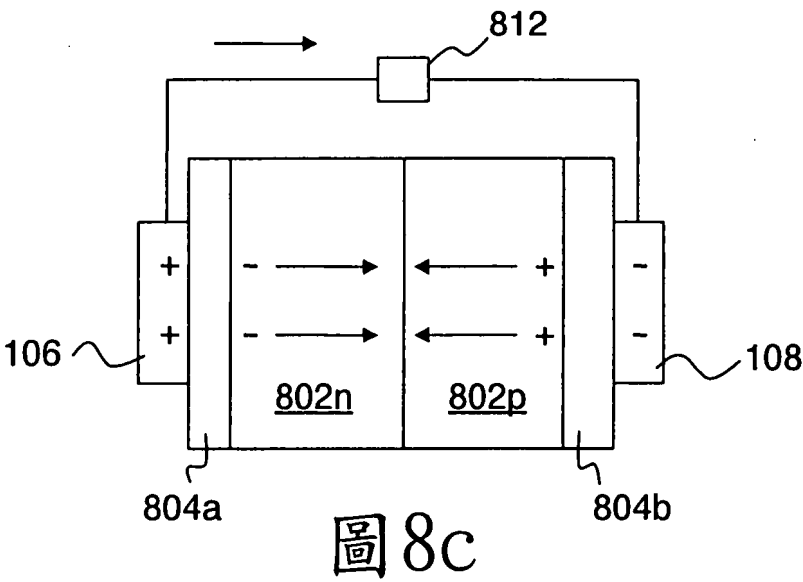
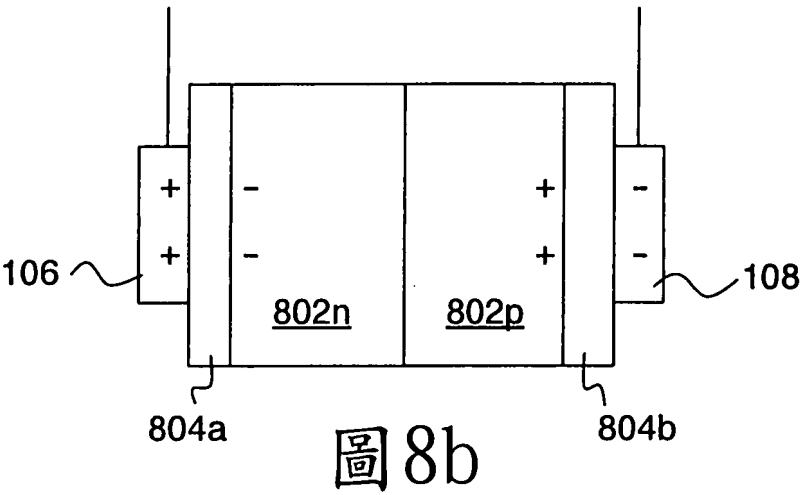
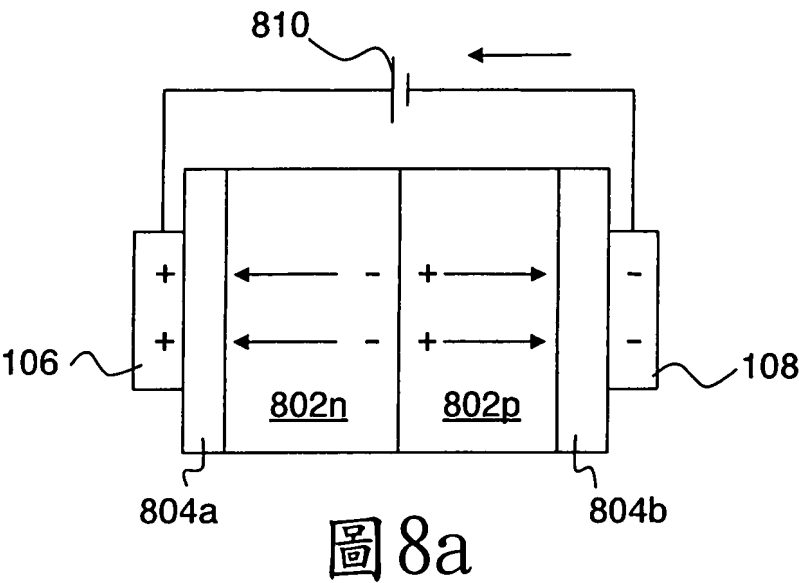


圖 7b



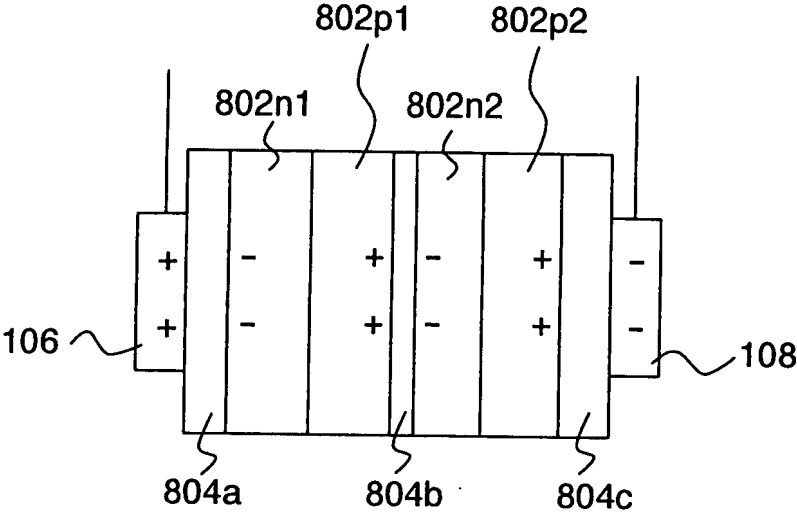


圖 9a

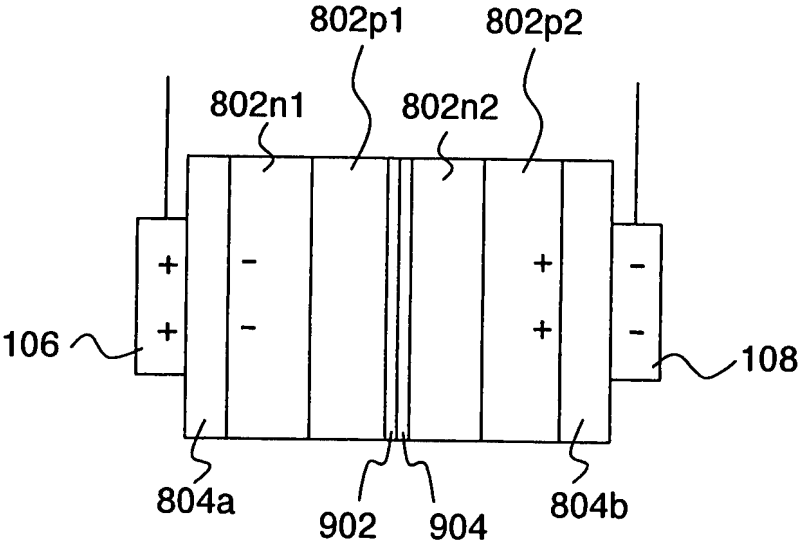


圖 9b

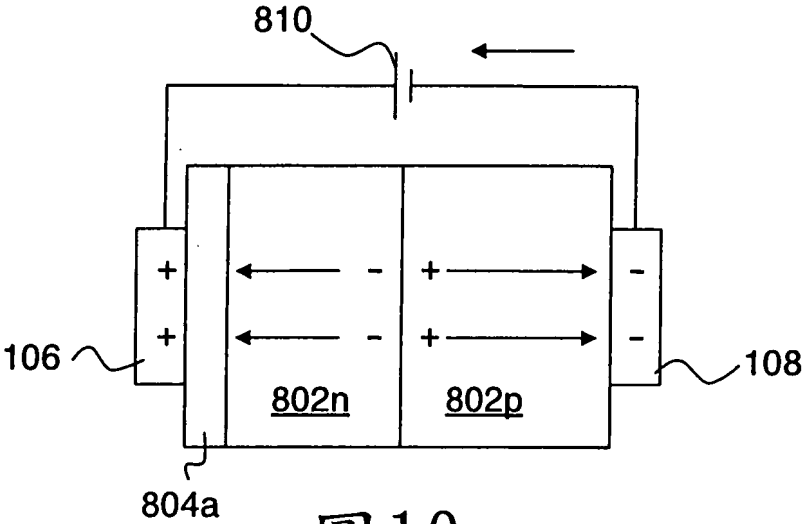


圖 10

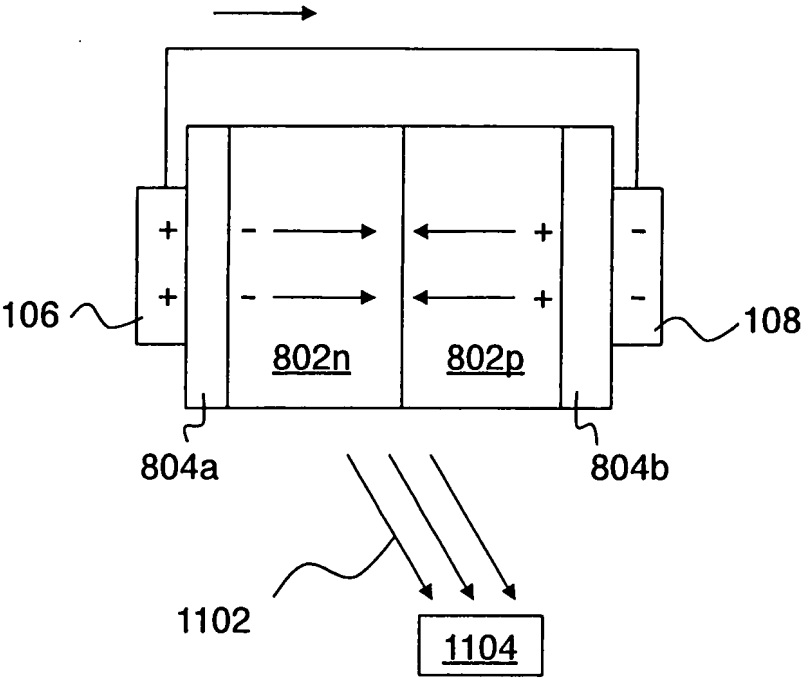


圖 11

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1a)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

102：第一活性材料體積

104：阻障體積

106：導電電極

108：導電電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無