

Корисна модель належить до технології виготовлення омичних контактів на основі напівпровідникових матеріалів, зокрема широкозонних сполук. Дослідження перовськітів є зараз однією з найбільш затребуваних тем у матеріалознавстві завдяки їхнім універсальним властивостям, оскільки вони можуть бути використані як сонячні елементи, датчики випромінювання різного типу, світловипромінюючі діоди, каталізатори та ін.

Перспективність перовськітів для створення різноманітних приладів функціональної електроніки стимулює дослідження, що спрямовані на вирішення низки актуальних технологічних задач. Одна з них стосується технології отримання якісного омичного контакту з кристалами CsPbBr_3 , які є невід'ємною частиною структур з випрямляючим бар'єром - фотодіодів, детекторів іонізуючого випромінювання, фотоелементів сонячної енергетики. Омичний контакт також потрібен для визначення питомого опору напівпровідникового матеріалу та для проведення інших електрофізичних вимірів.

Аналіз літератури [1-4] засвідчує, що створення якісного омичного контакту з CsPbBr_3 є непростю задачею. Одна з труднощів отримання хорошого омичного контакту до CsPbBr_3 полягає в тому, що цей перовскіт має велику роботу виходу - 5.1 еВ. Друга складність - для монокристалів CsPbBr_3 не існує ефективних методів хімічного травлення. Третя складність полягає в тому, що на поверхні напівпровідника присутні електронні стани, які фіксують рівень Фермі на межі розділу, і висота бар'єру слабо залежить від типу металу [1].

Для подолання цих складнощів при створенні омичного контакту модифікацію поверхні проводять шляхом обробки ультрафіолетовим випромінюванням ксенонової лампи [2] або наносять сплави індію-галію [3].

Найближчим аналогом є спосіб створення омичного контакту, який полягає у наступному [4]. Поверхню напівпровідника шліфували, полірували і виготовляли два типи структур: з несиметричними контактами $\text{Ga/CsPbBr}_3/\text{Au}$ та з симетричними - $\text{Au/CsPbBr}_3/\text{Au}$. Металеві контакти наносили осадженням золота методом розпилювання у вакуумі.

Запропонований спосіб за корисною моделлю призводить до суттєвого покращення параметрів омичного контакту і є суттєво простішим і дешевшим, ніж запропонований в прототипі. З аналізу результатів, які отримано у найближчому аналозі, питомі опори для структур $\text{Au/CsPbBr}_3/\text{Au}$ (омичний контакт) та $\text{Ga/CsPbBr}_3/\text{Ga}$ (бар'єрний контакт) відрізняються тільки в 10 разів. Це свідчить про те, що в прототипі для структури $\text{Au/CsPbBr}_3/\text{Au}$ отримано скоріше квазіомичні контакти, опір яких майже в 10 разів більший, ніж в нашому способі виготовлення. Для структури $\text{Ag/CsPbBr}_3/\text{Ag}$ (омичний контакт), контакти для якої виготовлені згідно із заявленим способом, питомий опір майже в 100 разів менший, ніж для структури $\text{In/CsPbBr}_3/\text{In}$ (бар'єрний контакт).

Задачею даної корисної моделі є не тільки здешевлення та спрощення технології, але і покращення якості омичних контактів типу метал-напівпровідник до кристалів CsPbBr_3 р-типу провідності за рахунок створення на поверхні напівпровідника тонкого модифікованого шару p^+ -типу провідності. Це має особливе значення для визначення реального рівноважного питомого опору напівпровідникового матеріалу, оскільки утворення потенціального бар'єру на межі метал-напівпровідник суттєво змінює цей дуже важливий електрофізичний параметр за рахунок утворення збідненого шару, опір якого суттєво більший.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі виготовлення омичного контакту метал-напівпровідник до перовскіту CsPbBr_3 , що включає механічне та хімічне полірування підкладинок CsPbBr_3 та нанесення металу, згідно з корисною моделлю, поверхню підкладки перед нанесенням металу обробляють не менше 20 хвилин в аргонівій плазмі при напрузі не менше 500 В та при температурі не менше 100 °С.

Таким чином створюється p^+ -р-структура, яка є оптимальною для утворення якісного омичного контакту при нанесенні металу, оскільки p^+ - CsPbBr_3 шар має більшу роботу виходу (6,0 еВ), ніж р- CsPbBr_3 (~ 5,1 еВ) та менший питомий опір.

На кресленні представлена ВАХ структур $\text{Ag/CsPbBr}_3/\text{Ag}$ та $\text{In/CsPbBr}_3/\text{In}$. Зафарбовані та незафарбовані кружки - різні полярності прикладеної напруги для структури $\text{Ag/CsPbBr}_3/\text{Ag}$. Зафарбовані та незафарбовані ромби - різні полярності прикладеної напруги для структури $\text{In/CsPbBr}_3/\text{In}$. Площа контактів $S=0.12 \text{ см}^2$, товщина кристалів $d=0.1 \text{ см}$.

Апробація запропонованого способу проводилась на підкладках CsPbBr_3 з дірковою провідністю. Перед процесом виготовлення контактів пластинки $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ проходили механічне полірування алмазними порошками М10, М5, М1 з послідовним зменшення розміру зерна, ретельну відмивку в етилацетаті та висушування. Далі напівпровідникову пластинку обробляли протягом 20 хвилин в аргонівій плазмі в технологічній установці ВУП-5 при напрузі не менше 500 В та температурі не більше 100 °С. Відповідну обробку проводили з обох сторін пластини. У результаті цього на поверхні напівпровідникової пластини утворювався шар модифікованої поверхні p^+ - CsPbBr_3 . Модифікованої шар володів p^+ -типом провідності та мав опір, принаймні, в 10 раз менший за опір об'єму напівпровідника. Саме на цю поверхню наносили шар срібла методом термічного розпилювання у вакуумі через маску розміром $3.5 \times 3.5 \text{ см}^2$. Таким чином створювався омичний контакт на одній поверхні. Для контролю якості омичного контакту методом виміру вольт-амперної характеристики

(ВАХ) на протилежну поверхню напівпровідникової пластини наносили шар срібла через таку ж маску. ВАХ створених таким чином контактів $\text{Ag/CsPbBr}_3/\text{Ag}$ демонстрували лінійність, починаючи з напруг $U \sim 0,1$ В. Для контролю та порівняння ми виготовляли також структуру з симетричними індієвими контактами $\text{In/CsPbBr}_3/\text{In}$. На межі поділу метал-напівпровідник індій створює бар'єрний контакт, тому ВАХ таких структур мають суттєво відрізнятися від ВАХ структур $\text{Ag/CsPbBr}_3/\text{Ag}$ з омичним контактом, що і продемонстровано на кресленні.

Креслення наглядно демонструє, що правильний вибір відповідних контактів до перовськіту суттєво зменшує похибку при визначенні питомого опору. Для чистоти експерименту, ми виготовляли структури на тих самих кристалах, щоб зменшити похибку, яка, наприклад, може виникнути через їх неоднорідність. Результати, в межах похибки, були аналогічними.

Застосований спосіб приводить до суттєвого покращення параметрів омичного контакту і є суттєво простішим і дешевшим, ніж запропонований в прототипі. Для структури $\text{Ag/CsPbBr}_3/\text{Ag}$, контакти для якої виготовлені згідно із заявленим способом, питомий опір майже в 100 разів менший, ніж для структури $\text{In/CsPbBr}_3/\text{In}$. З аналізу результатів, які отримано в прототипі, питомі опори для структур $\text{Au/CsPbBr}_3/\text{Au}$ (омичний контакт) та $\text{Ga/CsPbBr}_3/\text{Ga}$ (бар'єрний контакт) відрізняються тільки в 10 разів. Це свідчить про те, що в прототипі для структури $\text{Au/CsPbBr}_3/\text{Au}$ отримано скоріше квазіомичні контакти, опір яких майже в 10 разів більший, ніж в нашому способі виготовлення. Слід зауважити, щоби полегшити порівняння отриманих нами результатів в корисній моделі та в прототипі, товщину кристалу та площу контактів ми зробили однаковою з прототипом.

Джерела інформації:

1. J. Endres, M. Kulbak, L. Zhao et al. Electronic structure of the $\text{CsPbBr}_3/\text{polytriarylamine}$ (PTAA) system. *J. Appl Phys.*, 2017, 121(3), 035304.
2. J. Ding, Y. Zhao, J. Duan et al. Alloy-Controlled Work Function for Enhanced Charge Extraction in All-Inorganic CsPbBr_3 Perovskite Solar Cells, *ChemSus Chem*, 2018, 11(9), pp. 1432-1437.
3. L. Su. Growth of a Sub-Centimeter-Sized CsPbBr_3 Bulk Single Crystal Using an Anti-Solvent Precipitation Method. *Symmetry* 2024, 16, 332. <https://doi.org/10.3390/sym16030332>
4. He, Y., Matei, L., Jung, H.J. et al High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr_3 single crystals. *Nat. Commun* 9, 1609 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04073-3>.

