

ИНДУСТРИЯ НАНОСИСТЕМ NANOSYSTEMS INDUSTRY

УДК 621.384.2: 544.643.076.2

Наноструктурированные источники тока, возбуждаемые β -излучением, на основе углеродных нанотрубок

*А.Н. Сауров^{1,2}, С.В. Булярский², В.Д. Рисованный³, А.А. Павлов²,
И.Е. Абанин¹, Е.П. Кицюк¹, А.А. Шаманаев¹, Е.А. Лебедев⁴*

¹НПК «Технологический центр» (г. Москва)

²Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (г. Москва)

³ЗАО «Наука и инновации» (г. Москва)

⁴Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Nanostructured Current Sources Excited by β -Radiation Based on Carbon Nanotubes

*A.N. Saurov^{1,2}, S.V. Bulyarskiy², V.D. Risovaniy³, A.A. Pavlov²,
I.E. Abanin¹, E.P. Kitsyuk¹, A.A. Shamaev¹, E.A. Lebedev⁴*

¹SMC «Technological Centre», Moscow

²INME RAS, Moscow

³CJSC «Science and innovations», Moscow

⁴National Research University of Electronic Technology, Moscow

Проведен анализ существующих и перспективных разработок в области элементов питания на основе β -распада. Описаны возможные технологии создания и приведены расчеты эффективности сформированных по ним источников питания. Рассмотрена возможность создания самозаряжающегося суперконденсатора на основе углеродных нанотрубок с применением изотопов никель-63 и углерод-14, проведен теоретический расчет, подтверждающий перспективность выбора направлений исследований.

Ключевые слова: β -распад; изотопы; углеродные нанотрубки; суперконденсатор.

The analysis of the current and future developments in the field of the power elements based on the β -decay has been executed. The possible technologies of creation have been described and the calculations of the efficiency for produced by them power sources have been presented. The possibility of creating a self-charging supercapacitor based on CNTs using isotope Ni63 and C14 has been examined. The theoretical calculation, confirming the perspectives of selecting the fields of investigations, has been performed.

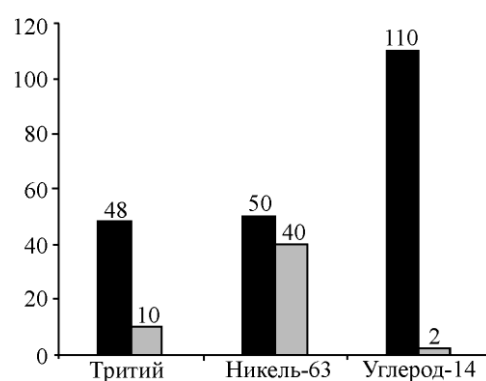
Keywords: beta decay; isotopes, carbon nanotubes; supercapacitor.

Введение. Источники тока на основе β -излучения характеризуются компактностью, долговечностью и длительным периодом работы без подзарядки. В настоящее время в мире, в частности в США, ведутся разработки подобных устройств на основе трития. Однако β -источники на основе трития имеют недостатки, связанные с газообразностью источника излучения электронов, трудностями перевода его в твердотельную форму. Изотопы, находящиеся в твердом состоянии, например никель-63, имеют высокое самопоглощение β -излучения, что приводит к его низкой активности, а следовательно, и к низкой энергетической эффективности источника питания. В 1970-х гг. исследования β -преобразования проводились с использованием прометия-147. Недостатками конструкций с прометием-147 являются непродолжительный срок службы, обусловленный малым периодом полураспада этого радионуклида (2,62 года), трудно преодолимая загрязненность прометия-147 сопутствующими радиоактивными изотопами прометия, что порождает нежелательные дозиметрические проблемы. Возникают трудности и при утилизации устройства. Перспективным является углерод-14, который, с одной стороны, имеет достаточно высокий запас энергии, а с другой – низкую стоимость. Сравнение характеристик изотопов приведено на рисунке.

Новое направление в разработке ядерных элементов питания – использование углеродных нанотрубок (УНТ). В настоящей работе проанализированы перспективы данного направления.

Прямое преобразование энергии распада в электрическую энергию. Среди радиоизотопных источников питания в первую очередь можно выделить две группы приборов: ядерные элементы питания и термоэлектрические преобразователи. Вторая группа приборов хорошо исследована и применяется на практике. Основными недостатками таких источников являются большие габариты и вес. Ядерные элементы питания можно разделить на три группы: самозаряжающиеся конденсаторы, устройства с непрямым преобразованием энергии и устройства с прямым преобразованием энергии в электрическую.

В устройствах с непрямым преобразованием энергии, как правило, используются люминофоры, в которых энергия излучения преобразуется в световую, а затем – в электрическую с помощью фотоэлементов. Наибольший коэффициент преобразования (до 20%) имеет сульфид цинка, легированный серебром [1–3]. Ведутся исследования в области металлоорганических люминофоров. Основной недостаток данного типа элементов питания – снижение КПД за счет введения дополнительной ступени преобразования. Прямое преобразование энергии радиоактивного распада в электрическую заключается в том, что β -электроны генерируют в полупроводнике электронно-дырочные пары, разделяющиеся электрическим полем p - n -перехода или контакта металл-полупроводник [4–11]. β -вольтаический эффект является аналогом фотоэлектрического эффекта с той разницей, что образование электронно-дырочных пар в кристаллической решетке полупроводника происходит под воздействием β -частиц (быстрых электронов), а не фотонов (квантов светового излучения). Единичный элемент β -электрического преобразователя представляет собой полупроводник с p - n -переходом, контактирующий с



Сравнение изотопов по запасу энергии и стоимости: ■ – запас энергии, кВт·ч/кг; ■ – стоимость за 1 Ки активности, тыс. долл.

радиоактивным источником β -излучения. Образование электронно-дырочных пар происходит при кулоновском взаимодействии проникших в объем полупроводника β -частиц с электронами атомов кристаллической решетки. Количество образовавшихся неравновесных носителей заряда пропорционально энергии и интенсивности потока падающих β -частиц. Устройства с прямым преобразованием энергии более предпочтительны.

Вывод о преимуществе изотопов, которые имеют меньший период полураспада, неоднозначен. Безусловно, снижение периода полураспада ведет к увеличению количества электронов, которые вылетают в единицу времени, однако надо принимать во внимание и другие факторы. Повышение плотности вещества ведет к росту самопоглощения, а это приводит к тому, что не удается создать на поверхности p - n -перехода достаточную для элемента питания активность. Таким образом, увеличение плотности вещества приводит к тому же, что и рост периода полураспада. Поверхностная активность изотопа обратно пропорциональна и той, и другой величине. Низкая активность источников с большим периодом полураспада требует эффективного разделения пар электрон-дырка, генерированных β -частицей, а также оптимизации толщины области изотопа и ширины области пространственного заряда p - n -перехода, но это решаемые задачи. Проведенные авторами настоящей работы расчеты показывают, что при оптимизации необходимо учитывать следующие факторы: период полураспада, экспериментальное распределение электронов по энергиям, плотность вещества.

Рассмотрим соотношения, которые необходимо учитывать для оптимизации приборов.

Активность изотопа на поверхности структуры с областью пространственного заряда равна:

$$A_s = A_{0V} S \int_0^d dz \int_0^{E_{\max}} W_c(E) h(z/R_c(E)) dE, \quad (1)$$

где A_{0V} – активность одного кубического сантиметра вещества; S – площадь поверхности; E_{\max} – максимальная энергия электронов β -источника; $W_c(E)$ – нормированное распределение по энергиям электронов, вылетающих из изотопа при β -распаде; $h(z/R_c(E))$ – нормированное распределение β -электронов по области пространственного заряда приемника излучения.

Для практических целей удобно воспользоваться формулой [12]:

$$h(x) = 0,60 + 6,21x - 12,04x^2 + 5,23x^3, \quad x = \frac{z}{R(E)},$$

где z – средняя глубина проникновения электрона в вещество; $R(E)$ – максимальная длина пробега по траектории электрона с энергией E . В материале с плотностью ρ [13]

$$R(E) = \frac{0,0398}{\rho} E^{1,75}.$$

Скорость генерации вторичных электронов на глубине z определяется электронами всех энергий, которые вылетают из источника, поэтому

$$G(Z) = A_s \int_0^{E_{\max}} W_c(E) \cdot \frac{E}{E_i} \cdot h\left(\frac{Z}{R_{ef}(E)}\right) dE, \quad (2)$$

где $E_i = 2,596E_g + 0,714 = 3,62 \text{ эВ} = 0,00362 \text{ кэВ}$ для кремния. Данное выражение определяет количество электронов, которое генерируется в одну секунду на глубине z . С помощью (2) можно рассчитать ток генерации.

Глубина проникновения примерно пропорциональна квадрату энергии β -электронов и обратно пропорциональна плотности вещества, куда электрон внедряется. Важным выводом из (1) является оптимальная величина пленок изотопа, которую следует наносить на подложку при изготовлении β -источников питания. Эта толщина не может превышать предельную глубину проникновения электрона. Более толстый слой изотопа не будет работать из-за самопоглощения. Например, изотоп трития часто готовят в виде гидрида титана. В этом случае толщина рабочего слоя не должна превышать 0,3 мкм. Аналогично при толщине никеля-63 более 0,32 мкм такой слой не работает в силу самопоглощения. Таким же образом можно рассчитать толщину области пространственного заряда кремниевого p - n -перехода. Она должна быть порядка 20 мкм, что обеспечит оптимальное разделение электронов и дырок, возбужденных β -электронами.

Низкая активность источника на основе никеля-63 и высокое самопоглощение β -частиц в слое 0,3 мкм требуют формирования разветвленной поверхности подложки. Это достигается определенными способами ее обработки. С целью создания упорядоченной совместимой с планарной технологией структуры используется плазмохимическое травление кремниевой подложки с определенной кристаллографической ориентацией.

Эффективным методом разветвления поверхности является выращивание на ней массивов УНТ. При росте таких массивов никель является катализатором и, создавая определенные условия, можно добиться инкапсуляции кластеров радиоактивного никеля внутри нанотрубки. Такая технология формирования активной структуры имеет ряд преимуществ. Во-первых, низкий расход никеля-63, который стоит дорого и требует экономии. Во-вторых, инкапсулированные кластеры имеют размеры несколько нанометров, а сама нанотрубка – это поверхность, свернутая вокруг определенного кристаллографического направления. Поэтому проблема рассеяния и неэффективного поглощения β -электронов отсутствует, так как электрон, возникающий при распаде изотопа, обязательно будет генерировать электронно-дырочные пары. В-третьих, ширина зоны полупроводниковой нанотрубки порядка ширины зоны кремния, поэтому можно достаточно эффективно выводить носители заряда в кремниевую структуру. Возможен и иной технологический прием – заполнение УНТ атомами никеля.

Также имеет место зависимость эффективности ядерных элементов питания от ширины зоны полупроводника, в котором происходит генерация электронно-дырочных пар. Эффективность β -элемента питания растет с ростом ширины запрещенной зоны полупроводника. Это связано с ростом высоты потенциального барьера, формирующего область пространственного заряда полупроводника и, соответственно, более высоким значением напряженности электрического поля, которое разделяет электроны и дырки.

Один из путей повышения удельной электрической мощности преобразователя – увеличение площади поверхности диодной структуры, покрытой источником β -излучения. Для этого используется текстурирование пластин кремния. Например, в объеме пластины создается квазитрехмерная пористая структура, состоящая из множества расположенных упорядоченным образом пор («колодцев») [11]. Такая структура называется макропористой и характеризуется тем, что глубина «колодцев» во много раз

больше их поперечного размера. Использование макропористой структуры для изготовления полупроводникового β -преобразователя связано с технологическими сложностями формирования диодной структуры и/или нанесения радиоактивных слоев в узких и глубоких порах (канавках). В результате увеличивается стоимость изготовления β -преобразователя, а неравномерность толщины слоев снижает срок его службы. Разветвление поверхности технологичнее решать, применяя УНТ.

Самозаряжающиеся конденсаторы. Принцип действия самозаряжающейся структуры состоит в том, что источник излучения β -электронов, нанесенный на одну обкладку конденсатора, испускает частицы, которые поглощаются другой обкладкой. В результате этого конденсатор заряжается. Первая конструкция вакуумного самозаряжающегося конденсатора описана в работе [14]. Такие вакуумные конденсаторы создавались как за рубежом, так и в СССР. Разработки СССР на основе празеодима-147 до сих пор занимают лидирующее положение в мире. Источники питания создавали напряжение до 20 кВ и среднюю мощность порядка 500 мкВт. Недостаток вакуумных приборов – большие габариты и вес. В целом это направление не слишком развито, существуют значительные возможности его продвижения и развития на основе суперконденсаторов.

Суперконденсаторы – это электрохимические конденсаторы, имеющие высокую площадь электродов. Такие конденсаторы используются в качестве хранилищ электрической энергии. Разработка подобных конденсаторов в основном ведется за рубежом [15–19]. Конкурентные разработки существуют в НПК «Технологический центр» [20, 21].

Известны два типа суперконденсаторов. Первый тип – суперконденсаторы, основанные на емкости двойного электрического слоя на границе раздела электрод – электролит. В качестве материала электрода обычно используются углеродные материалы, такие как активированный уголь, УНТ и графен. Применение углерода-14 позволяет создавать самозаряжающиеся суперконденсаторы. Увеличение удельной емкости такого типа суперконденсаторов возрастает с увеличением удельной площади поверхности материала за счет увеличения его пористости. Однако уменьшение размеров пор приводит к проблеме их заполнения электролитом. Второй тип – суперконденсаторы на основе УНТ – полых продолговатых цилиндрических структур диаметром порядка от единиц до десятков нанометров и длиной порядка десятков микрон [22].

В научной литературе достигнутые результаты, как правило, приводятся не полностью, что затрудняет сравнение структур между собой. Поэтому сравним изотопы по результатам проведенных расчетов. Расчетные данные, приведенные на 1 см² рабочей площади, для трития, никеля-63, углерода-14 и α -углерода представлены в таблице.

Расчетные характеристики изотопов, приведенные на 1 см² рабочей площади

Изотоп	Период полураспада, с	Эффективная толщина рабочего слоя, мкм	Активность, распад/с	Выделяемая мощность, мкВт
Тритий	$3,9 \cdot 10^8$	0,36	$2 \cdot 10^8$	1,8
Никель-63	$3,2 \cdot 10^9$	1,5	$7 \cdot 10^8$	2,0
Углерод-14	$1,8 \cdot 10^{11}$	50	$5 \cdot 10^7$	0,4
α -углерод	$1,8 \cdot 10^{11}$	45	$4 \cdot 10^8$	3,0

Углерод-14, не уступая никелю-63 и тритию в активности, выделяет примерно ту же мощность и существенно превосходит другие изотопы по запасу энергии. Это позволяет надеяться на его успешное применение в источниках питания.

Также углерод-14, используемый в виде композита аморфного углерода и нанотрубок, имеет еще одно преимущество. Ввиду рыхлости структуры трубок самопоглоще-

ние в них низкое. Нанотрубки разрыхляют слой аморфного углерода, уменьшая самопоглощение. Можно увеличивать толщину слоя и использовать излучение от большего числа атомов углерода.

Таким образом, активный слой целесообразно изготавливать в виде комбинации аморфного углерода и УНТ. Технология при этом остается такой же, изменяются только параметры CVD-процесса – температура и содержание катализатора.

Технология роста углеродных нанотрубок достаточно хорошо отработана. В НПК «Технологический центр» управляемо синтезируют нанотрубки различных конфигураций для создания элементов компонентной базы интегральных схем нового типа.

Заключение. Проведенный анализ показывает, что разработка β -изотопного источника питания требует проработанных конструктивных и технологических решений, которые можно реализовать на основе современных технологий микроэлектроники и микросистемной техники. Новое направление электроники – объединение кремниевых структур с углеродными наноструктурированными материалами – в этом случае имеет определенные перспективы.

Литература

1. **Bril A., Klasens H.A.** Intrinsic efficiencies of phosphors under cathode-ray excitation // Philips Res. Rep. – 1952. – N 7. – P. 401.
2. **Meyer V.D.** Measurements of the absolute radiative efficiency of cathodoluminescent phosphors // J. Electrochem. Soc. – 1972. – N. 119. – P. 920.
3. **Ludwig G.W., Kingsley J.D.** The efficiency of cathode-ray phosphors // J. Electrochem. Soc. – 1970. – N. 117. – P. 348.
4. **Flicker H., Loferski J.J., Elleman T.S.** Construction of a promethium-147 atomic battery // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1964. – N. 2. – P. 2–8.
5. **Kosteski T., Knerani N.P., Stradins P., Gaspari F.** Tritiated amorphous silicon betavoltaic devices // IEEE Proceeding Circuit Devices Systems. – 2003. – N. 150 (4). – P. 274–281.
6. **Guo H., Lal A.** Nanopower betavoltaic microbatteries // IEEE Transducer. – 2003. – N. 36. – P. 36–39.
7. **Sun W., Kherani N.P.** A three-dimensional porous silicon *p-n*-diode for betavoltaics and photovoltaics // Advanced Materials. – 2005. – N. 17 (10). – P. 1230.
8. **Honsberg C.** GaN betavoltaic energy converters // 31th IEEE Photovoltaics Specialist Conference (Orlando, Florida, 3–7 January, 2005). – 2005.
9. **Eiting C.J., Krishnamoorthy V., Rodgers S., George T.** Demonstration of a radiation resistant, high efficiency SiC betavoltaic // Applied Physics Letters. – 2006. – N. 88. – P. 064101.
10. **Chu J., Piao X.** Research of radioisotope microbattery based on beta-radio-voltaic effect // J. Micro/Nanolithograph MEMS MOEMS. – 2009. – N. 8 (2). – P. 021180.
11. Перспективы создания миниатюрного источника тока на бета-вольтаическом эффекте с использованием в качестве активного элемента изотопа никель-63 / **А.А. Резнев, А.А. Пустовалов, Е.М. Максимов и др.** // Наномикросистемная техника. – 2009. – № 3. – С. 14–16.
12. **Everhart T.E., Hoff P.H.** Determination of kilovolt electron energy dissipation versus penetration distance in solid materials // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42. – P. 5837–5846.
13. **Ong V.K.S., Phua P.C.** Junction depth determination by reconstruction of the charge collection probability in a semiconductor device // Semicond. Sci. Technol. – 2001. – N. 16. – P. 691–698.
14. **Moseley H.G.J., Harling J.** The attainment of high potentials by the use of radium // Proc. R. Soc. A. – 1913. – N. 88. – P. 471.
15. **Conway B.E.** Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. N.Y.: Kluwer-Plenum, 1999.
16. **Burke A.** Ultracapacitors: why, how, and where is the technology // J. of Power Sources. – 2000. – N 91(1). – P. 37–50.
17. **Kotz R., Carlen M.** Principles and applications of electrochemical capacitors // Electrochimica Acta. – 2000. – N 45(15–16). – P. 2483–2498.
18. **Aricò A.S., Bruce P.** Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // Nature Materials. – 2005. – N 4. – P. 366–377.

19. **Chu A., Braatz P.** Comparison of commercial supercapacitors and highpower lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles. Initial characterization // *J. of Power Sources*. – 2002. – N 112(1). – P. 236–246.

20. Суперконденсатор на основе УНТ с использованием псевдоёмкости тонких слоев оксидов металлов / **В.А. Галперин, Д.Г. Громов, Е.П. Кицюк и др.** // *Нано- и микросистемная техника*. – 2014. – № 6. – С. 33–36.

21. Ёмкостные свойства конденсаторной структуры с двойным электрическим слоем на основе углеродных нанотрубок и ортофосфорной кислоты / **Д.Г. Громов, В.А. Галперин, А.Е. Миронов и др.** // *Изв. вузов. Электроника*. – 2013. – № 6 (104). – С. 39–44.

22. **Булярский С.В.** Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2012. – 487 с.

Статья поступила
27 мая 2015 г.

Сауров Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор НПК «Технологический центр» (г. Москва), директор Института нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН) (г. Москва). *Область научных интересов:* проектирование и технология интегральных микросхем и интегральной микросистемной техники, разработка методов самосовмещения и самоформирования, материалы и технологии микроэлектроники, МЭМС и НЭМС.

Булярский Сергей Викторович – доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент Татарской АН, начальник лаборатории ИНМЭ РАН (г. Москва). *Область научных интересов:* физика полупроводниковых приборов, нанотехнологии и микроэлектроника, в частности термодинамика и кинетика формирования наноструктур, адсорбция, процессы переноса в наноструктурах.

Рисованный Владимир Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора ЗАО «Наука и инновации» (г. Москва). *Область научных интересов:* реакторное материаловедение, перспективные реакторные материалы, поглощающие материалы и органы регулирования ядерных реакторов.

Павлов Александр Александрович – кандидат технических наук, начальник отдела ИНМЭ РАН (г. Москва). *Область научных интересов:* технологии самосовмещения и самоформирования, CVD/PECVD-процессы в микро- и микроэлектронике.

Абанин Иван Евгеньевич – заместитель директора по специальной технике НПК «Технологический центр» (г. Москва). *Область научных интересов:* микроэлектроника, микросистемная техника, преобразователи и датчики физических величин и микросистемы на их основе, микроэлектроника, нанотехнология, электронная компонентная база.

Кицюк Евгений Павлович – начальник сектора НПК «Технологический центр» (г. Москва). *Область научных интересов:* вторичные элементы питания на основе УНТ, НЭМС на основе УНТ, процессы кластерообразования.

Шаманаев Артемий Андреевич – младший научный сотрудник НПК «Технологический центр» (г. Москва). *Область научных интересов:* вакуумные системы, устройства синтеза углеродных структур методами CVD и PECVD, исследование эмиссионных свойств различных материалов.

Лебедев Егор Александрович – аспирант кафедры материалов функциональной электроники МИЭТ. *Область научных интересов:* процессы формирования наноструктур и нанокompозитов, технологии микро- и микроэлектроники, псевдоконденсаторы. **E-mail:** dr.beefheart@gmail.com