

^{14}C БЕТА-ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ

А. В. Гурская *, М. В. Долгополов **, В. И. Чепурнов ***

Самарский государственный университет, Самара, Россия

Представлены перспективы создания низковольтных источников питания. Использование в качестве топлива β -изотопов дает большие преимущества для применения в области автономной бесперебойной работы приборов в местах удаленного доступа, что интенсифицирует развитие бетавольтаики. В качестве изотопного энергопреобразователя здесь, в основном, выступают гомо- и гетероструктуры карбида кремния. Авторы предлагают собственную технологию изготовления изотопного преобразователя на гетероструктуре карбида кремния и ^{14}C в качестве топлива.

This is a review of energy conversion methods in semiconductors and ideas to create a low-power current sources. It is presented that the use of β -isotopes fuel is of great advantages for power supplies in the field of autonomous uninterrupted operations of devices in locations of remote access. This gives the impetus for the rapid development of betavoltaics. Silicon carbide homo- and heterostructures are the main structures for the manufacture of isotope power converters. The authors propose a new fabrication technology of isotope converter by using the silicon carbide heterostructure and ^{14}C as an active substance.

PACS: 85.85.+j; 77.55.df; 68.35.bg; 73.63.Nm

ВВЕДЕНИЕ

Первые работы по бетавольтаике появились в 60-х гг. XX в. Вначале для создания источников питания на бетавольтаическом эффекте использовались изотопы тяжелых элементов, таких как ^{90}Sr , ^{197}Pm [1–4]. Далее были обозначены перспективы использования бетавольтаического эффекта для создания маломощных батареек для микроэлектроники. За последнее десятилетие в области данной тематики уже оформлены патенты [5–11] и опубликовано достаточное количество статей [12–16]. Необходимо отметить, что в 90-х гг. XX в. были коммерческие проекты бетавольтаического источника питания

*E-mail: a-gurska@yandex.ru

**E-mail: mvdolgopolov@mail.ru

***E-mail: chvi44@yandex.ru

в США [17, 18]. Но тогда производство таких батареек не приобрело широкого масштаба по простой причине: не было приборов, нуждавшихся в таком источнике питания.

XXI век — век развития электроники по пути уменьшения габаритов устройств и их энергопотребления. Кроме того, большинство устройств сегодня требует автономной работы в местах удаленного доступа. Это датчики мониторинга объектов, кардиостимуляторы, датчики систем «умный дом» и «умный автомобиль» и т. п. Таким образом, нужна батарейка нового вида: с одной стороны, низковольтная, а с другой — работающая дольше всех известных батареек в несколько раз. В таких условиях развитие бетавольтаических источников питания приобретает важное значение.

1. ВЫБОР ИЗОТОПА В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ БЕТАВОЛЬТАИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

Не все изотопы подходят для создания ядерной батарейки. Первая причина — наличие радиоактивных отходов у тяжелых изотопов. Другая причина — наличие сопутствующих излучений помимо β -распада, которые могут оказывать влияние даже на саму структуру полупроводника. Имеются также сложности в технологии получения радиоактивных изотопов, которые, в частности, могут приводить к удорожанию конечных устройств с их использованием. Рассмотрим, какие изотопы могут быть использованы в качестве активного элемента ядерной батарейки (таблица).

Свойства некоторых β -изотопов

Изотоп	Энергия β -распада, МэВ	Период полураспада, лет
^3H	0,019	12,3
^{63}Ni	0,067	100,1
^{42}Ar	0,600	33
^{85}Kr	0,687	10,6
^{35}S	0,167	0,24
^{33}P	0,249	0,07
^{14}C	0,156	5730

Наиболее распространенным является тритий — источник без побочных излучений, испускающий β -лучи с низкой энергией, что делает его привлекательным с точки зрения незначительности радиационного поражения. В бетавольтаике тритий используется и в виде газа, и в твердом сплаве, в виде металлических гидридов [19]. В виде газа ^3H встречается в природе. Он

образуется в верхних слоях атмосферы при соударении частиц космического излучения с ядрами атомов, например, азота. Второй источник трития — атомные электростанции. ^3H является побочным продуктом распада тяжелых элементов, например, урана. Твердотельный β -источник на тритии можно получить, например, так, как описано в работе [20], в виде тритида скандия. Технология изготовления энергопреобразователя заключается в осаждении скандия на кремниевую подложку толщиной 300 нм и обработке образца в течение 10 ч в камере с радиоактивным тритиевым газом при температуре 250°C и давлении 10 бар [21]. Тритий является наиболее доступным изотопом для использования в бетавольтаике. Однако срок службы тритиевых приборов ограничен периодом полураспада данного химического элемента.

Источники питания на ^{63}Ni могут проработать в 8 раз дольше. В таблице представлены максимальные значения энергии β -распада. Средняя же энергия распада ^{63}Ni составляет всего 0,017 МэВ, что сопоставимо с соответствующим значением для трития. Но, в отличие от ^3H , изотоп никеля не существует в свободной форме в природе. На атомных станциях его получают при облучении нейтронными потоками изотопа ^{62}Ni , в год не более нескольких сотен грамм с низким обогащением, т. е. содержание ^{63}Ni в конечном продукте заключено в пределах 18–25 %. По этой причине использование изотопа никеля в качестве активного вещества для ядерной батарейки сопряжено с созданием новой технологии обогащения данного изотопа. При использовании радионуклида ^{63}Ni с чистотой (степенью обогащения) $\sim 80\%$, а также при выборе в качестве энергопреобразователя макропористого кремния можно получить бетавольтаический источник питания с выходным напряжением до 3 В.

Несмотря на популярность радионуклидов трития и ^{63}Ni , для создания ядерной батарейки вполне подойдут такие изотопы, как ^{42}Ag и ^{85}Kr , которые за счет высокой энергии β -распада смогут улучшить вольт-амперные характеристики бетавольтаического источника питания. ^{35}S и ^{33}P имеют сравнительно малый период полураспада, поэтому исследования с их использованием вряд ли можно назвать прикладными.

Далее рассмотрим изотоп ^{14}C , который на фоне остальных выделяется высоким значением периода полураспада, но сегодня не используется нигде в бетавольтаических разработках. ^{14}C образуется в природе в верхних слоях тропосферы и стратосферы при поглощении атомами ^{14}N нейтронов, которые, в свою очередь, являются результатом воздействия космических лучей на вещество атмосферы. Кроме того, ^{14}C вырабатывается на атомных электростанциях. Способ получения — облучение нейтронами атомов азота ^{14}N или азотистых соединений, например, нитрида алюминия AlN [22]. ^{14}C , как и в случае с изотопом ^{63}Ni , может иметь низкое процентное содержание в конечном продукте, поэтому технология получения радионуклида по-прежнему важна. В этом плане интересен способ получения изотопа ^{14}C из нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, который перед облучением расплавляют при температуре

250–500 °С и помещают в алюминиевый контейнер [23]. ^{14}C извлекают из контейнера, прокалявая в последнем крышку и подавая через образованные отверстия порциями азотную кислоту, подогревая до 150–200 °С и периодически выдувая образующиеся продукты в систему переработки потоком газа, не содержащим соединений углерода. По мнению авторов, полученный таким способом радиоизотоп может составить конкуренцию тритию и ^{63}Ni , а также другим радионуклидам.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ

До сих пор мы не конкретизировали материал полупроводника. Стоит отметить, какие виды подложек пригодны для создания бетавольтаических источников питания. Прежде всего, следует обратить внимание на то, что мы не рассматриваем вопрос об использовании α -излучения, хотя α -частицы, попадая в область пространственного заряда p – n -перехода, также приводят к появлению дополнительных носителей заряда и, следовательно, вызывают электрический ток. Но α -излучение значительно разрушает кристаллическую решетку полупроводников, поэтому созданный на таком эффекте источник питания не будет отличаться долгим сроком службы.

Среди полупроводниковых материалов для создания приборов силовой, СВЧ- и оптоэлектроники преимущественно применяются нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), карбид кремния (SiC), арсенид галлия (GaAs). Помимо широкой запрещенной зоны, эти полупроводники обладают достаточно высокой температурой Дебая, которая определяет стойкость материала к внешним воздействиям. Наиболее же устойчивыми являются карбидокремниевые структуры, пригодные для эксплуатации в области температур более 400 °С в агрессивных средах, в том числе и в радиоактивных условиях [24].

Пороговая энергия дефектообразования в кремниевых структурах 0,17 МэВ, поэтому SiC вполне подходит на роль энергопреобразователя β -излучения радионуклидов, таких как ^3H , ^{63}Ni и ^{14}C . Собственно говоря, для первых двух изотопов карбидокремниевая структура уже применяется. Проблема заключается в технологии получения SiC, которая может стать причиной удорожания конечных продуктов на его основе. Наиболее распространенным методом выращивания полупроводниковых монокристаллов карбида кремния является метод сублимации, т. е. испарения и конденсации. Данная технология осваивалась постепенно [25–27], формируя основу подхода к синтезу монокристаллических слитков SiC и возможности создания полупроводниковых пластин, которые изготавливаются из монокристалла путем нарезки. Сейчас пластины карбида кремния достигают в диаметре 100 мм и широко используются в электронике.

В последнее время в связи с миниатюризацией электроники и ухода в область микроваттных диапазонов мощности возникла необходимость в так называемой кубической структуре карбида кремния на кремниевой подложке. Такие структуры хорошо подходят для изготовления датчиков, которые могли бы использоваться в области высоких температур. Известен способ получения 3C-SiC -пленок на кремниевой подложке химическим газофазным разложением при атмосферном давлении с использованием газообразных SiH_4 и C_3H_8 при температурах 1350 и 1400 °С [28]. Недостатком известного технического решения является зависимость качества пленок от соотношения углерода к кремнию в газовой фазе. Этим соотношением управляют с помощью газовых потоков водорода, пропана, силана SiH_4 высокой чистоты классификации ОСЧ (причем силан потенциально опасный исходный компонент). Расход водорода диффузионной очистки при этом нерационально высок.

Кроме того, для получения монокристаллической структуры 3C-SiC может быть использована в качестве исходных веществ система $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{HCl}_3\text{-H}_2$ при температуре 1100 °С [29]. Недостатком данного технического решения является большой расход водорода на типовом оборудовании. Недостатками также следует считать использование в качестве исходных компонентов пропана и хлорсилана, которые можно отнести соответственно к пожароопасным и токсичным продуктам. При условии массового производства процесс необходимо отнести к категории, требующей доработки.

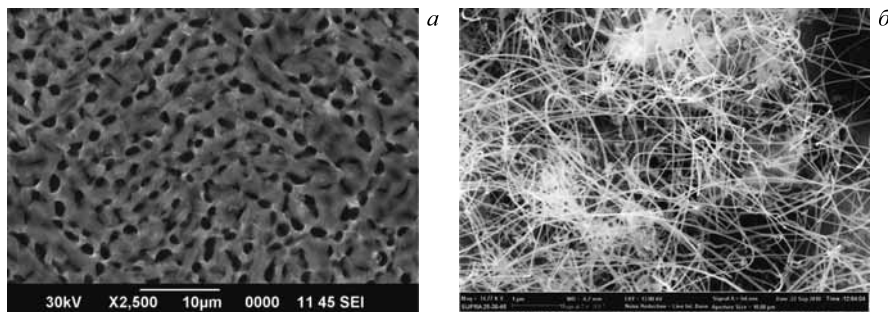
К ресурсосберегающим технологиям можно отнести использование реагентов высокой чистоты, например, в работе по получению эпитаксиального $\beta\text{-SiC}$ -слоя конверсией монокристаллического кремния реакцией с C_2H_2 [30]. Рост фазы $\beta\text{-SiC}$ осуществляется по механизму диффузии кремния через дефекты в виде пор в растущей пленке $\beta\text{-SiC}$. Недостатком данного технического решения является использование в качестве исходного компонента углеводорода, что обуславливает низкую скорость эпитаксии.

Интересно также отметить технологию формирования буферного $\beta\text{-SiC}$ -слоя между подложкой кремния и эпитаксиальным слоем $\beta\text{-SiC}$ в реакторе с индуктивным нагревом [31]. Данную технологию можно отнести к ресурсосберегающим.

Одним из авторов (В.И. Чепурновым) предложен способ самоорганизующейся эндотаксии моно- 3C-SiC на кремниевой подложке, целью которого является использование ресурсо- и энергосберегающей технологии при выращивании гетероструктур $\beta\text{-3C-SiC}$ [32]. Например, формирование карбидокремниевой пленки осуществляют химическим транспортом атомов углерода в потоке водорода, в который не примешивается пропан, как это происходит в других предлагаемых технологиях. Требования к качеству кремниевых подложек в данном методе ниже, чем в случае эпитаксии, когда дефекты из подложки прорастают в пленку. В предлагаемом техническом решении

одновременно с ростом пленки осуществляется процесс очистки подложки кремния, так как в процессе роста имеющиеся дислокации движутся перед фронтом роста новой фазы β -SiC и выполняют роль внутреннего геттера, на котором сорбируются дефекты и примеси. В методе эндотаксии работает диффузионный механизм формирования 3C-SiC-фазы, поэтому в процессе легирования используют диффузионные зависимости скорости легирования, а не коэффициент распределения легирующей примеси между газовой и растущей фазой, как в случае эпитаксии. Таким образом, и в методе эндотаксии осуществляют управляемое легирование гомогенной фазы 3C-SiC. По мнению авторов, данная технология актуальна для бетавольтаических исследований [33,34].

По данной технологии получена пористая структура карбида кремния por-SiC/Si (рис. *a*). Данная структура исследована на наличие пор на электронном микроскопе при напряжении 30 кВ при различном разрешении. Размер пор и расстояния между порами имеют значения порядка 1 мкм, минимальный размер пор — до 10–50 нм. Таким образом, ^{14}C предпочтительно ввести в состав молекулы пористого карбида кремния вместо изотопа ^{12}C , что обеспечивает более интенсивное облучение p - n -перехода и разделение зарядов. Кроме того, на поверхности структуры por-SiC/Si можно сформировать нанонити карбида кремния (рис. *б*), механизм появления которых до конца не изучен. Потенциально их можно использовать в качестве токосъемных контактов.



a) Пористая гетроструктура SiC/Si; *б*) нанонити карбида кремния на поверхности пористой структуры SiC/Si

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Хотя идея создания радиоизотопных источников электроэнергии на основе прямого преобразования не является новой, в мире только начинают появляться источники мощностью порядка микроватт, которые были бы наи-

более подходящими в качестве элемента питания для МЭМС- и НЭМС-устройств. Задача может быть решена при правильном подборе источника β -излучения, геометрии и свойств полупроводниковой пластины, среди которых предпочтение отдается карбидокремниевым структурам ввиду их радиационной стойкости по сравнению с другими видами используемых сегодня полупроводников. Кроме того, авторы разработали свою собственную технологию получения структуры 3C-SiC на подложке кремния, которая отличается, в частности, экономным подходом в использовании ресурсов и более эффективным процессом изготовления в плане дефектообразования.

В настоящее время радионуклид ^{14}C не используется ни в одной из работ ядерной батарейки, хотя, по мнению авторов, он имеет явное преимущество в значении энергии распада ^{14}C , которая находится ниже пороговой энергии дефектообразования, но выше имеющихся значений у аналогов: ^3H и ^{63}Ni .

На основе полученных данных можно сделать вывод о перспективе создания новой разновидности бетавольтаического источника питания — ядерной батарейки с использованием в качестве активного вещества ^{14}C . Дополнительные преимущества такой источник питания может получить в карбидокремниевой структуре, полученной на основе разработанной авторами технологии [35].

Благодарность. М. Долгополов выражает благодарность организаторам Международной сессии-конференции секции ядерной физики ОФН РАН, состоявшейся 12–15 апреля 2016 г. в ОИЯИ (Дубна), за возможность представить и обсудить результаты исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rappaport P. I., Loferski J. J., Lindery E. G.* A Study Program of Possible Uses New Principle // *Nucleonics*. 1957. V. 15. P. 99.
2. *Olsen L. C., Seeman S. E., Griffen B. I.* Betavoltaic Nuclear Electric Power Sources // *Trans. Electron Devices*. 1969. V. 2. P. 481.
3. *Гусев В. В. и др.* Особенности преобразования энергии радиоактивного распада в электрическую с использованием кремниевых полупроводников с p - n -переходом // *Радиационная техника*. 1975. Вып. 11. С. 61–67.
4. *Лазаренко Ю. В., Пустовалов А. А., Наповалов В. П.* Малогабаритные ядерные источники электрической энергии. М.: Энергоатомиздат, 1992.
5. Ядерная батарейка. Патент РФ № 2461915 МПК. H01L31/04.
6. Полупроводниковый преобразователь бета-излучения в электроэнергию. Патент РФ № 2452060 МПК. H01L31/04 G01H 1/00.
7. Nuclear Batteries. Patent US 8866245.
8. Betavoltaic Battery with a Shallow Junction and a Method for Making Same. Patent US 8802456.

9. High Power Density Betavoltaic Battery. Patent US 8487392.
10. Betavoltaic Power Converter Die Stacking. Patent US 20110291210.
11. High-Energy Beta-Particle Source for Betavoltaic Power Converter. Patent US 20120186637.
12. *Резнев А. А. и др.* Перспективы создания миниатюрного источника тока на бета-вольтаическом эффекте с использованием в качестве активного элемента изотопа никеля-63 // Нано- и микросистемная техника. 2009. №3. С. 14–16.
13. *Нагорнов Ю. С.* Расчет эффективности элементов питания на основе микроканального кремния и бета-источника никель-63 // Изв. вузов. Поволж. регион. Физ.-матем. науки. 2013. №3(27). С. 136–145.
14. *Нагорнов Ю. С.* Современные аспекты применения бетавольтаического эффекта. Ульяновск: УлГПУ, 2012. 113 с.
15. *Eiting C. J., Krishnamoorthy V., Rodgers S.* Demonstration of Radiation Resistant, High Efficiency SiC Betavoltaic // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 064101-1–064101-3.
16. *Ануфриенко В. Б. и др.* Использование сверхмногослойных наноструктур для прямого преобразования ядерной энергии в электрическую // Нано- и микросистемная техника. 2008. №8. С. 30–38.
17. CityLabs. <http://www.citylabs.net>.
18. BetaBatt. www.betabatt.com.
19. *Lee S-K. et al.* Development of Nuclear Micro-Battery with Solid Tritium Source // Appl. Rad. Isotopes. 2009. V. 67, Nos. 7–8. P. 1234–1238.
20. *Liu B. K. et al.* Betavoltaics Using Scandium Tritide and Contact Potential Difference // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 083511-1–083511-3.
21. *Liu B. K. et al.* Tritium Locked in Silica Using 248 nm KrF Laser Irradiation // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 134101.
22. Способ выделения радионуклида углерод-14 из облученного нейтронами нитрида алюминия. Патент РФ № 2084979 МКИ.6 G21G1/06.
23. Способ получения радионуклида углерод-14. Патент РФ № 2172533 МПК. G21G1/06.
24. *Лучинин В., Таиров Ю.* Отечественный полупроводниковый карбид кремния: шаг к паритету // Современная электроника. 2009. №7. С. 4.
25. *Lely J. A.* Darstellung von Einkristallen von Siliciumcarbid und Beherschung von Art und menge Eingebauten Verunreinigungen // Ber. Dt. Keram. 1955. V. 32. P. 229.
26. *Кальнин А. А. и др.* Закономерность эволюции кристаллической структуры при синтезе веществ, обладающих множеством структуроустойчивых состояний // ЖТФ. 1984. Т. 54, вып. 7. С. 1388–1390.
27. *Tairov Yu. M., Tsvetkov V. F.* Investigation of Growth Processes of Ingots of Silicon Carbide Single Crystals // J. Cryst. Growth. 1978. V. 43. P. 209.
28. *Hernander M. J.* Study of Surface Defects on 3C-SiC Film Grown on Si (III) by CVD // J. Cryst. Growth. 2003. V. 253. P. 95–101.
29. *Зубрилов А. С.* Электрические свойства гетеропереходов 3C-SiC/Si // Физика и техника полупроводников. 1994. Т. 28, вып. 10. С. 1742–1746.
30. *Mogab C. J., Leamy H. J.* Conversion of Epitaxial SiC by Reaction with C₂H₂ // J. Appl. Phys. 1974. V. 45, No. 3. P. 1075–1084.

31. *Addamiano A., Spragye J.A.* “Buffer-Layer” Technique for the Growth of Single Crystal SiC on Si // *J. Appl. Phys. Lett.* 1974. V.44, No. 1. P. 525–527.
32. Способ самоорганизующейся эндотаксии моно 3C-SiC на Si-подложке. Патент РФ № 2370851 МПК. H01L21/205.
33. *Гурская А.В., Чепурнов В.И., Долгополов М.В.* Энергопреобразователи бета-распада C-14 // 22 Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых, Ростов-на-Дону, Россия, 21–28 апр. 2016 г. С. 183.
34. *Долгополов М.В. и др.* Гетероструктура p-p-SiC/Si для прикладных целей // Междунар. конф. «Электроника-2015», 19–20 ноября 2015 г. М., 2015. С. 13.
35. *Akimchenko A. et al.* Betavoltaic Device in Por-SiC/Si C-Nuclear Energy Converter // *Eur. Phys. J. Web Conf.* 2017. V.158. P.06004; doi.org/10.1051/epjconf/201715806004.