

Бета-электрические элементы из аморфного кремния

© Э.Н. Воронков,¹ Ю.В. Ануфриев,¹ Е.И. Теруков²

¹ Национальный исследовательский университет „МЭИ“,
111250 Москва, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: voronkoven@mpei.ru

(Поступило в Редакцию 31 августа 2015 г.)

Рассмотрены основные характеристики элемента, осуществляющего преобразование энергии β -излучения от тритиевого источника в электрическую энергию. Для создания элемента предложено использовать конструкцию и технологию, нашедшие применение при изготовлении солнечных панелей на основе a -Si:H.

Введение

Бета-электрический элемент (БЭЭ) по структуре и принципу работы близок к солнечному элементу (СЭ). Отличие заключается в том, что свободные носители заряда в БЭЭ появляются не в результате поглощения энергии света, а в результате поглощения энергии быстрых электронов (β -излучения), поступающего от радиоактивного источника, находящегося в непосредственном контакте с полупроводником. Поскольку в БЭЭ концентрация электронно-дырочных пар, возбуждаемых β -излучением, значительно ниже, чем возбуждаемых солнечным излучением в СЭ, ток БЭЭ на несколько порядков меньше тока солнечного элемента. Именно этим объясняется тот факт, что, несмотря на то, что БЭЭ и бета-электрические батареи (далее бета-батареи (ББ)) на их основе появилась сравнительно давно [1,2], широкого применения они не нашли. Интерес к ББ, появившийся в последнее время, можно объяснить значительными успехами микроэлектроники и широким распространением портативных устройств, в том числе автономных. Запрос на БЭЭ стимулировал поисковые работы в области новых материалов, конструкций и технологий.

Несмотря на то, что в настоящее время для создания БЭЭ ведутся интенсивные исследования в области таких широкозонных материалов, как, например, алмаз, GaN, SiC и др., по-видимому, все-таки ближайшей перспективой следует считать организацию массового производства БЭЭ на основе Si как наиболее технологичного и универсального материала. Наибольший интерес для изготовления ББ представляют тонкопленочные технологии, поскольку они позволяют усилить такое достоинство ББ, как высокое отношение энергетической емкости к объему и весу батареи, и ослабить такой их недостаток, как малые мощности в нагрузке. Именно способу создания тонкопленочных БЭЭ для бета-батарей посвящена настоящая работа. Предлагается в качестве активной полупроводниковой области использовать гидрированный аморфный кремний (a -Si:H), а в качестве источника β -излучения — тритий, растворенный в пленке a -Si:H.

Конструкция и технология бета-электрического элемента

Идея использования материалов, содержащих тритий, как одну из составляющих прибора, не нова. В литературе имеются сообщения о создании БЭЭ на основе пористого Si [3] с порами, заполненными тритием, а также исследования a -Si:H с тритием [4,5]. Однако работ по БЭЭ на основе a -Si:H с тритием нет. Объясняется это тем, что процесс создания любого прибора, использующего новую технологию, особенно с радиоактивным компонентом, есть процесс длительный и дорогостоящий. Именно поэтому в настоящей работе мы исследовали возможность использования существующей технологии создания СЭ для получения БЭЭ.

Выбор a -Si:H в качестве полупроводникового материала объясняется следующими причинами.

1. Это тонкопленочный материал, следовательно, на его основе можно производить легкие БЭЭ большой площади. Последовательное включение таких БЭЭ позволит поднять выходное напряжение батареи, а большие площади — ток.

2. Рассматриваемая в работе технология производства СЭ на металлической фольге, перематываемой между двумя барабанами, апробирована течение многих лет в полевых условиях [1]. Процесс изготовления СЭ происходит в едином технологическом цикле на линии, состоящей из закрытых металлических камер. Установка исключает утечки любых газов, все отработанные газы собираются и утилизируются. Поэтому производство можно считать безотходным и экологически чистым. Именно выбор этой технологии, с нашей точки зрения, позволит в кратчайшие сроки создать дешевое масштабное производство БЭЭ и ББ. Спрос на ББ будет тем выше, чем выше будет их мощность и ниже цена. Данный процесс является высокопроизводительным и позволяет обеспечить эти условия.

3. Выбор в качестве полупроводникового материала a -Si:H, содержащего до 20% водорода, внедренного в структуру пленки, позволит при замене водорода на тритий оптимальным образом решить проблему размеще-

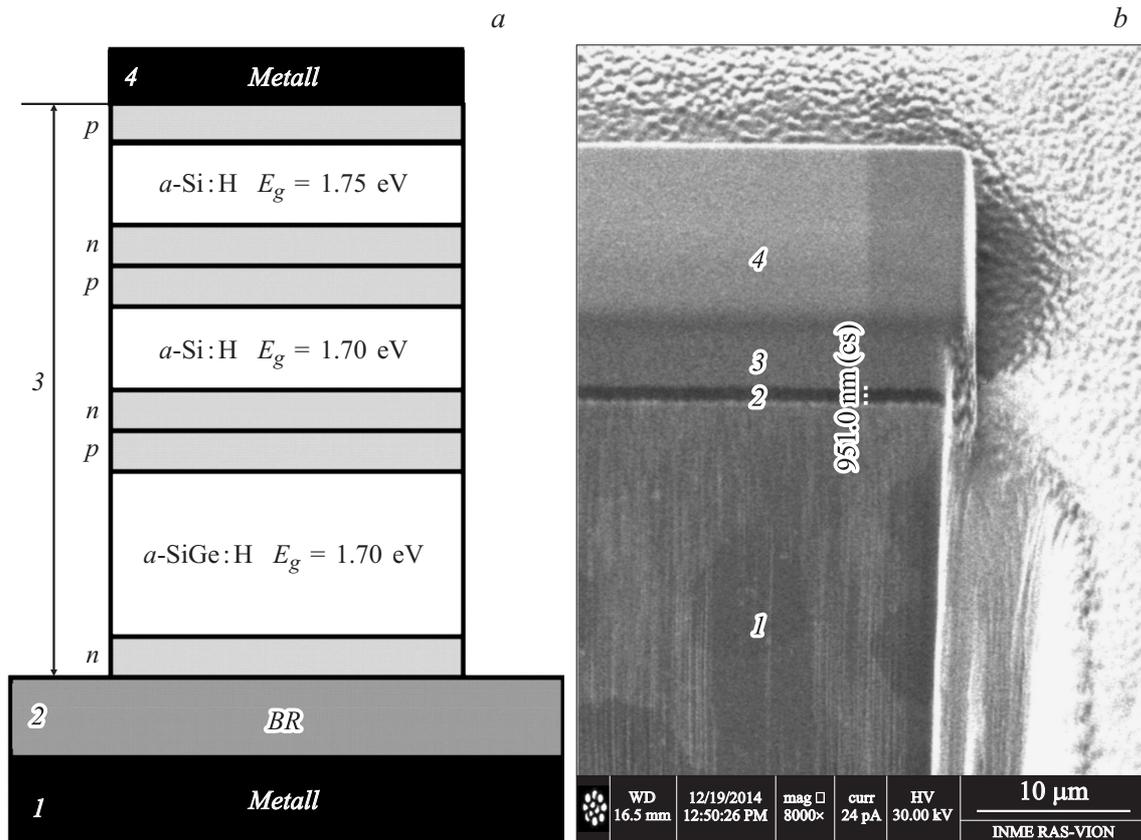


Рис. 1. Структура элемента (а) и ее поперечный срез (b).

ния источника быстрых электронов в БЭЭ. Нахождение источника энергии непосредственно в области барьерного слоя, разделяющего заряды, позволит снизить потери энергии в неактивных областях прибора.

Основные причины выбора трития в качестве источника энергии.

1. Тритий является побочным продуктом при производстве электроэнергии атомными станциями и стоимость его невелика по сравнению с другими изотопами, пригодными в качестве источников β -излучения.

2. Тритий может войти в состав $a\text{-Si:H}$ в качестве одного из функциональных компонентов.

3. Возможное попадание трития в окружающую среду, а вероятность этого существует всегда, может нанести человеку меньший вред по сравнению с другим типом горючего, которое может быть использовано в изотопных генераторах. Действительно, тритий является изотопом водорода, и попадание его в организм человека в небольших количествах, так же как и дейтерия, не приводит к каким-либо серьезным последствиям, поскольку он с водой довольно быстро выводится наружу.

4. Чтобы компенсировать такой недостаток БЭЭ, как невозможность высокой отдачи энергии в течение короткого временного промежутка, в последнее время начали широко использоваться комбинированные батареи. В такой батарее БЭЭ используется для подзарядки электро-

химического аккумулятора. Поскольку предельный срок аккумулятора приближается к времени полураспада трития, то, с точки зрения использования энергии изотопа, такая комбинация является оптимальной.

Тритий — изотоп, замещающий водород в $a\text{-Si:H}$ [4]. Распад трития происходит с испусканием β -излучения (быстрых электронов) в соответствии со следующей реакцией: ${}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He}^+ + \beta^- + \nu$, где β^- — β -частицы, ν — антинейтрино. Время полураспада трития 12.3 года. Максимальная энергия испускаемых электронов составляет 18.6 keV, в то время как их средняя энергия 15.7 keV. При этом кинетическая энергия, поступающая от β -излучения, составляет $33.7 \mu\text{W/Ci}$. Средняя длина торможения электронов с энергией 15.7 keV в Si составляет $0.2 \mu\text{m}$ [5], так что практически вся кинетическая энергия выделяется в полупроводниковой пленке. При условии полного преобразования этой энергии удельная энергетическая емкость ББ в расчете на единицу объема была бы равна примерно $10 \text{ kW}\cdot\text{h/cm}^3$. Даже приближение к таким значениям представляет большой практический интерес.

В качестве прототипа конструкции БЭЭ предлагается использовать конструкцию трехкаскадного СЭ, обладающего КПД преобразования солнечной энергии около 10% [6]. Структура выбранного для анализа прототипа показана на рис. 1, а. На рис. 1, b показана фотография

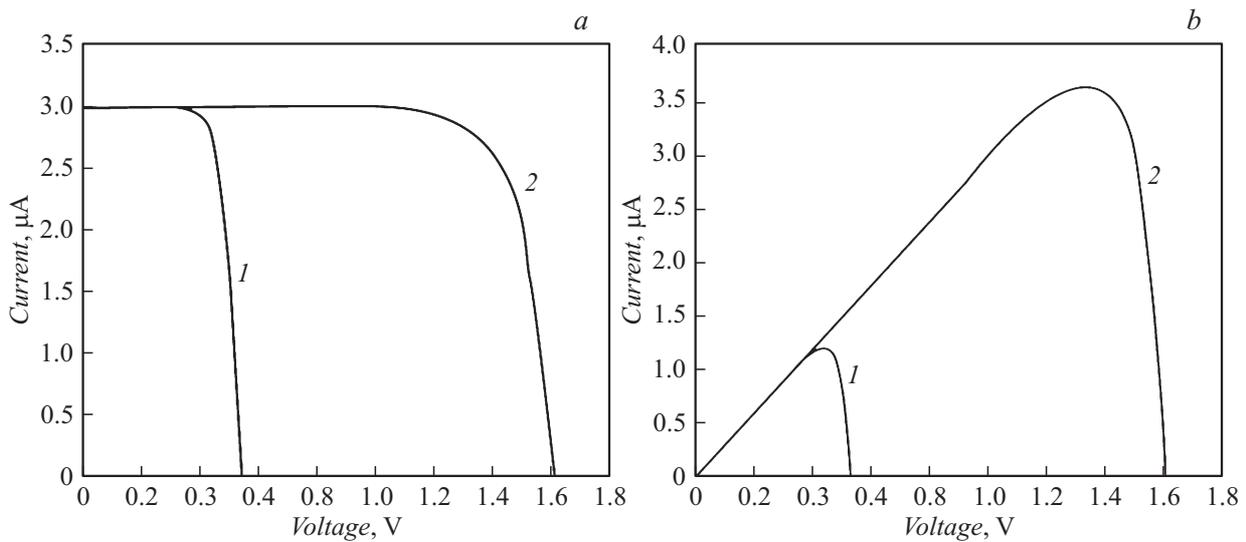


Рис. 2. Расчетные характеристики бета-электрического элемента: *a* — вольт-амперная характеристика без облучения для одно- (1) и трехкаскадного элемента (2); *b* — зависимость мощности в нагрузке от выходного напряжения для одно- (1) и трехкаскадного элемента (2).

поперечного среза этой структуры, прототип которой был изготовлен по технологии ECD [6]. В качестве подложки 1 использовалась лента из нержавеющей стали толщиной $\sim 100 \mu\text{m}$. Как видно из рис. 1, *b*, общая толщина полупроводниковой области, содержащей 3 барьера, составляет примерно $5 \mu\text{m}$. Активная структура оптимизирована для отдачи максимальной мощности при поглощении солнечных фотонов. Прототип получен в тех же режимах, что и СЭ. Однако это не должно привести к значительным отличиям характеристик прототипа от характеристик рассматриваемого трехбарьерного БЭЭ, в котором активные области *a*-Si:H имеют одинаковое значение $E_g = 1.7 \text{ eV}$.

Расчетные результаты

Поскольку каждый слой структуры, показанной на рис. 1, наносится в отдельной камере, целесообразно добавлять третий только в те камеры, в которых создается *i*-слой. При расчетах будем полагать, что все три активных области *a*-Si:H имеют одинаковую толщину, равную ширине барьера, определяемого шириной *i*-слоя ($1 \mu\text{m}$), и одинаковое значение $E_g = 1.7 \text{ eV}$. Толщина каждой из легированных областей не превышает $0.1 \mu\text{m}$.

Глубина слоя, поглощающего все испускаемое тритием излучение, не превышает 500 nm [7–9]. Поскольку все атомы трития, создающие электронно-дырочные пары, находятся внутри *i*-слоя, можно считать, что вся кинетическая энергия излучаемых ими частиц достигает области пространственного заряда, т.е. области, в которой происходит разделение генерируемых электронно-дырочных пар. Таким образом коэффициент собирания энергии β -частиц $\eta_i = 1$. Это одно из важных достоинств рассматриваемой технологии.

Для эффективности преобразования кинетической энергии в энергию электронно-дырочных пар можно записать

$$\eta_\beta = \frac{E_g}{\varepsilon}, \quad (1)$$

где ε — энергия генерации электронно-дырочной пары одной β -частицей. В расчетах принималось, что $\varepsilon = 5.3 \text{ eV}$ (использовалось эмпирическое соотношение $\varepsilon = (2.8E_g + 0.5) \text{ eV}$ [7]). Таким образом, эффективность преобразования кинетической энергии β -частиц в энергию электронно-дырочных пар $\eta_\beta \approx 0.3$. Соответственно для максимально возможного тока БЭЭ при условии, что все рожденные электроны пройдут через нагрузку, можно записать

$$I_{sc} = \frac{qE_\beta N_\beta(\tau)}{\varepsilon\tau}, \quad (2)$$

где q — заряд электрона, E_β — средняя энергия β -частиц, $N_\beta(\tau)$ — число β -частиц, поглощенных за время полураспада τ . Подстановка соответствующих значений дает величину тока $3.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Для напряжения холостого хода можно записать [8]

$$V_{oc} = \alpha kT \ln\left(\frac{I_{sc} - V_{oc}/R_{sh}}{I_0}\right), \quad (3)$$

где α — коэффициент идеальности барьера (для идеального барьера $\alpha = 1$, в расчетах $\alpha = 1.5$), I_0 — темновой ток барьера, R_{sh} — проводимость пути для тока, замыкающегося в обход нагрузки внутри БЭЭ. В расчетах рассматривалась идеализированная конструкция, предполагавшая, что весь не рекомбинационный ток генерированных излучением носителей заряда проходит через нагрузку. При $I_{sc} = 3.0 \mu\text{A}$ и времени жизни носителей заряда в *i*-слое, равном 10^{-7} s , и заданных

значениях E_g и ширины i -слоя величина I_0 составит примерно 10^{-12} А. Допустив, что технологическое шунтирование барьера мало, из (3) получим $V_{oc} \approx 0.54$ В. Соответственно для рассматриваемого трехбарьерного БЭЭ $V_{oc} \approx 1.6$ В. Используя стандартную схему замещения фотоэлектрического элемента [8], можно записать

$$I = I_{sc} - I_0 \left[\exp\left(\frac{V + IR_s}{akT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}, \quad (4)$$

где I — ток нагрузки, V — напряжение на нагрузке, I_{max} — максимальный ток, генерируемый в нагрузке, при поглощении энергии излучения, I_0 — темновой ток барьера, R_s — последовательное сопротивление, обусловленное, главным образом, контактами к барьеру, R_{sh} — шунтирующее сопротивление, зависящее от технологических факторов, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Соответствующие расчетные характеристики (площадь $S = 1 \text{ cm}^2$) приведены на рис. 2, а. На рис. 2, б показана зависимость выходной мощности от напряжения на нагрузке. Из этого графика видно, что максимальная мощность, отдаваемая БЭЭ, должна составить $\approx 1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ на каскад. При этом расчетная удельная энергоемкость в расчете на 1 cm^3 БЭЭ составит примерно $0.5 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$.

Для эффективности преобразования энергии электронно-дырочных пар в электрическую энургию можно записать

$$\eta_{pin} = \frac{I_{mp}V_{mp}}{P_{\beta i}} = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P_{\beta i}}, \quad (5)$$

где V_{mp} и I_{mp} — напряжение на оптимизированной нагрузке и ток через нее, FF — коэффициент заполнения, $P_{\beta i}$ — мощность излучения, генерирующего электронно-дырочные пары в i -слое (примерно $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). Используя данные графиков рис. 2, получим $\eta_{pin} = 0.06$. Эффективность БЭЭ, таким образом, составит: $\eta = \eta_i \eta_{\beta} \eta_{pin} = 1 \cdot 0.3 \cdot 0.06 = 0.018$. То есть общий КПД преобразования энергии будет около 1.8%, что примерно соответствует КПД БЭЭ, изготовленных с помощью других технологий [3,11].

Измерения и обсуждение результатов

По традиционной технологии было изготовлено 20 образцов-прототипов со структурой, показанной на рис. 1, и $S = 10 \text{ cm}^2$. На рис. 3 в логарифмическом масштабе показаны темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) для двух типичных образцов с $S = 10 \text{ cm}^2$ (кривые 1, 2). Измерения показали, что образцы обладают шунтирующими сопротивлениями от нескольких сотен $\text{k}\Omega$ до нескольких $\text{M}\Omega$. Если для СЭ с большой площадью такие значения R_{sh} не оказывают значительного влияния на эффективность преобразования, то для слаботочных БЭЭ наличие шунтирования носит принципиальный характер. Разброс R_{sh} носит хаотичный характер и нелинейно зависит от площади. Показанная на

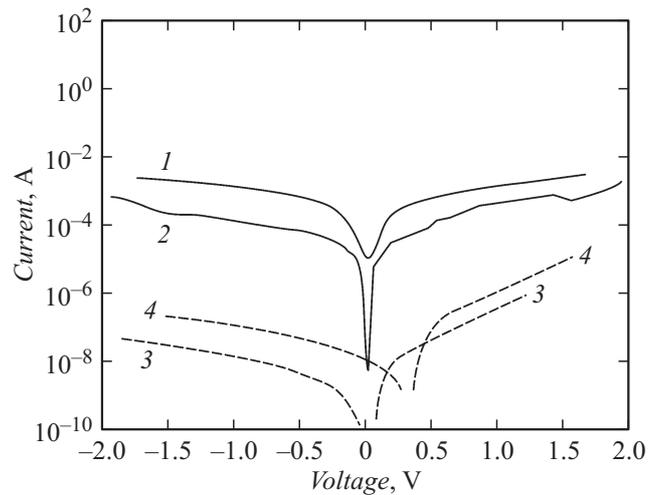


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики трехкаскадных элементов площадью 10 cm^2 (1 и 2), вольт-амперная характеристика трехкаскадного элемента площадью 1 mm^2 (штрихи), после пересчета значений тока к площади 10 cm^2 в темноте (3) и при слабой засветке, имитирующей β -излучение (4).

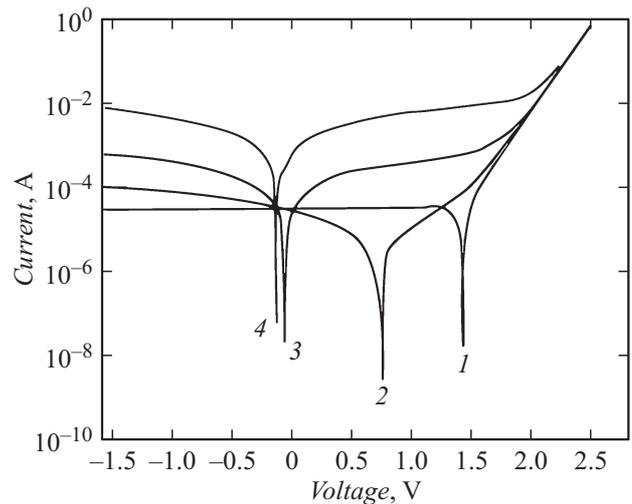


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики БЭБ при разных значениях шунтирующего сопротивления ($S = 10 \text{ cm}^2$): 1 — $R_{sh} \geq 10^7 \Omega$, 2 — $R_{sh} = 10^5 \Omega$, 3 — $R_{sh} = 510^4 \Omega$, 4 — $R_{sh} = 10^4 \Omega$.

рис. 3 штриховая кривая 3 была получена путем пересчета ВАХ, измеренной на одном из образцов $S = 1 \text{ mm}^2$, к площади $S = 10 \text{ cm}^2$. Для этого образца была произведена имитирующая β -облучение световая засветка, генерирующая $10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-2}$ электронно-дырочных пар, как это должно было бы быть при наличии в i -слоях 10% трития. Полученный результат иллюстрирует кривая 4. Таким образом, имитационный эксперимент, аналогичный выполненному в [12], подтверждает работоспособность рассматриваемой технологии и конструкции для создания ББ. Заниженные относительно ожидаемых значения выходного напряжения мы объясняем наличием

утечек тока и в этом образце. Это подтверждается представленными на рис. 4 кривыми, иллюстрирующими влияние шунтирующего сопротивления на характеристики анализируемого БЭЭ ($S = 10 \text{ cm}^2$). Из графиков видно, что для того, чтобы в БЭЭ не было заметного падения выходного напряжения, ток через R_{sh} должен быть примерно на порядок меньше I_{sc} .

С нашей точки зрения, наиболее вероятной причиной шунтирования барьеров является наличие микропор в полупроводниковых пленках. Поэтому реализация исследованной структуры и технологии изготовления БЭЭ требуют определенной доработки. Поскольку существует ряд способов устранения подобных эффектов, это позволяет надеяться на создание beta-батарей рассматриваемого типа в ближайшее время.

Заключение

Показано, что на основе существующей технологии производства $a\text{-Si:H}$ солнечных элементов на гибкой подложке возможно массовое производство beta-электрических элементов большой площади. В работе выполнены расчеты ожидаемых характеристик батарей этого типа, обладающих повышенной электрической емкостью и энергетической отдачей.

Авторы выражают благодарность В.Н. Мурашеву за предложенную тему и полезное обсуждение результатов, А.Н. Коновалову за помощь при измерениях. Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.“, соглашение № 14.575.21.0051 (проект RFMEFI57514X0051).

Список литературы

- [1] *Rappart P.* // Phys. Rev. 1953. Vol. 93. P. 246.
- [2] *Pfan W.G., Van Roosbroeck W.* // J. Appl. Phys. 1954. Vol. 25. P. 1422.
- [3] *Sun W., Kherani N.P., Hircman D.L., Gadeken L.L., Fauchet P.M.* // Adv. Mater. 2006. Vol. 17. P. 1230.
- [4] *Kosteski T., Kherani N.P., Stradins P., Gaspari F., Shmayda W.T., Sidhu L.S., Zukotynski S.* // IEEE Proc. Circuits Devices Syst. 2003. Vol. 150. N 4. P. 274.
- [5] *Evans R.D.* McGraw Hill, New York, USA, 1955. P. 625.
- [6] *Izu M., Ovshinsky S.R., Deng X., Ovshinsky H.C., Jones S.J., Doehler J.* AIP Conference Proceeding 353, 13th NREL Photovoltaics Review, Lakewood, Colorado, 16–19 May, 1995. P. 290–303.
- [7] *Klein F.* // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 39. P. 2029–2038.
- [8] *Revankar S.T., Adams T.E.* // J. Energy Power Sources. 2014. Vol. 1. N 6. P. 321–329.
- [9] *Chen C.* Julian Physics of Solar Energy. Jown Willey & Sons, Inc. 2011.
- [10] *Murashv V.N., Mordkovich V.N., Legotin S.A., Rabinovich O.I., Krasnov A.A.* Peculiarities of Betavoltaic Battery Based on Si 2014. Vol. 6. N 4. P. 04 012.

- [11] *Baojun Liu., Kevin P. Chen, Nazir P. Kherani, Stefan Zukotynski* // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 233 112-1–233 112-4.
- [12] *Поликарпов М.А., Якимов Е.Б.* // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 6. С. 763–766.