

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи



Краснов Андрей Андреевич

Разработка и исследование преобразователя бета-излучения на основе
кремниевой *p-i-n* МОП структуры

Специальность 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор В.Н. Мурашев

Москва 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Литературный обзор. Типы бетавольтаических преобразователей	12
1.1 Принцип работы	12
1.2 Конструкции бетавольтаических преобразователей	16
1.2.1 Преобразователь оптических и радиационных излучений	34
1.2.2 Планарный преобразователь ионизирующих излучений	35
1.2.3 Высоковольтный преобразователь ионизирующих излучений	37
1.3 Свойства различных материалов для изготовления бетавольтаического преобразователя	40
Глава 2. Теоретическая оценка работы бетавольтаического элемента	47
2.1 Базовая система уравнений	47
2.2 Взаимодействие быстрых электронов с полупроводником	54
2.3 Моделирование вольт-амперных характеристик БВП	61
2.3.1 Зависимость вольт-амперных характеристик от глубины залегания p - n перехода	64
2.3.2 Зависимость вольт-амперных характеристик от концентрации в слаболегированном n слое	66
2.3.3 Зависимость вольт-амперных характеристик от активности источника излучения	69
Глава 3. Изготовление образцов БВП и исследование их характеристик	72
3.1 Конструкторско-технологические решения и методика изготовления БВП	72
3.2 Изготовление экспериментальных образцов БВП	77
3.3 Экспериментальные результаты	81
3.3.1 Исследование структур методом наведенного тока	82
3.3.2 Исследование структур при облучении радиоизотопом ^{63}Ni	87
3.4 Сравнение полученных результатов	102
Глава 4. Некоторые аспекты оптимизации характеристик и функциональных возможностей	108

4.1 Вертикально-интегрированная объемная конструкция БВП	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	128
БЛАГОДАРНОСТИ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Электронные приборы, используемые в космосе и в других удаленных системах, труднодоступны и практически не подлежат профилактике и ремонту, но при этом не требуют гигантских мощностей. Микроэлектронным системам необходимы миниатюрные источники энергии, которые можно интегрировать в малом объеме бортовых компонентов. Малоразмерные химические батареи не могут обеспечить необходимую мощность для таких устройств. Энергия химических батарей экспоненциально спадает с уменьшением их размера. В отличие от них радиоизотопные источники энергии могут быть изготовлены и интегрированы в малые объемы.

Бетавольтаические источники питания могут произвести прорыв в микроэлектронике, используя их в микроэлектромеханических системах (МЭМС). В случае их применения отпадет необходимость в использовании проводов и трансформаторов для нового поколения микроприборов. Радиоизотопные источники питания преобразовывают энергию радиоактивных источников в электрическую энергию.

Среди всех способов преобразования энергии β -изотопов, бетавольтаические преобразователи (БВП) являются одними из самых оптимальных элементов для реализации источника питания.

Бетавольтаические источники питания не зависят от условий окружающей среды и могут работать в большом диапазоне температур [1,2]. Особенно хорошо БВП подходят для применения в тех областях техники, где основными требованиями является длительное время работы, автономность, надёжность и малые габариты. Плотность энергии БВП сопоставима с литиевыми аккумуляторами [3], однако они обладают значительно большей продолжительностью работы. БВП могут использоваться в трех основных направлениях:

- в автономном режиме для слаботочных приборов;

- в паре с аккумулятором или конденсатором для приборов, работающих в импульсном режиме;

- в паре с химической батареей для больших токов, выступая в качестве дополнительного зарядного устройства, повышая тем самым надежность и срок использования.

Другое преимущество заключается в том, что технология изготовления бетавольтаических батарей является масштабируемой, и источники могут быть использованы для питания МЭМС устройств и датчиков с низким энергопотреблением. Эти датчики могут осуществлять мониторинг и защиту конфиденциальных данных, хранящихся в электронном оборудовании.

БВП могут найти применение в космических экспедициях в качестве аварийного источника питания, что даст возможность пользоваться системами связи, такие источники могут работать длительное время и срабатывать при чрезвычайных ситуациях, когда солнечные панели длительное время находятся в тени.

Другое направление использования бетавольтаических батарей это медицина. Они могут быть внедрены в медицинские имплантаты для физиологического наблюдения за состоянием здоровья человека и кардиостимуляторы [3]. Литиевые батареи необходимо менять каждые 3 - 6 лет, а долговечный источник питания, может удвоить время переустановки, что предоставит очевидные плюсы для здоровья и денежных средств.

Перспективным направлением развития также является расположение БВП на кристалле интегральных микросхем, это позволит создать новое поколение энергонезависимой памяти, в которых отсутствует необходимость во внешних источниках питания.

На сегодняшний день актуальными являются задачи по созданию высокоэффективных бетавольтаических преобразователей на основе радиоизотопа ^{63}Ni . Максимальная энергия испускаемых им β -частиц (67 кэВ) ниже порога дефектообразования в полупроводниковых материалах при

достаточно большом периоде полураспада (100,1 лет), что позволяет создавать источники питания со сроком службы не менее 50 лет.

В связи с этим **основная цель диссертационной работы** заключалась в разработке конструктивно-технологических методов создания БВП на основе кремния и радиоизотопа ^{63}Ni и изготовлении экспериментальных образцов.

Достижение поставленной цели обеспечивалось решением следующих **задач**:

- анализ современной научно-технической литературы в области разработки бетавольтаических источников питания и обобщением наиболее значимых результатов;
- разработка модели, позволяющей учитывать влияние различных факторов на характеристики БВП с целью оптимизации его конструкции;
- разработка конструкции планарного (2D) и трехмерного (3D) БВП;
- разработка технологии изготовления экспериментальных образцов планарного и 3D БВП на основе кремниевой *p-i-n* структуры и радиоизотопа ^{63}Ni ;
- отработка методики измерения и исследование основных параметров экспериментальных образцов БВП.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований являются планарные и 3D БВП на основе радиоизотопа ^{63}Ni и кремниевой *p-i-n* МОП структуры.

Методами исследования БВП является моделирование вольт-амперных характеристик преобразователя и их экспериментальные исследования с использованием полупроводникового анализатора Agilent B1500A.

Для оценки влияния энергии электронов на эффективность сбора неравномерных носителей тока, возникающих в *p-i-n* структуре при облучении, использовался пучок растрового электронного микроскопа, энергия частиц в котором близка к энергии электронов изотопа ^{63}Ni .

Сканирующая электронная микроскопия использовалась для определения профиля травления и глубины микроканалов 3D структур БВП, а также для

определения глубины проникновения никеля в объем микроканалов. Исследования проводились на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH.

Для определения элементного состава микроучастков 3D структур БВП применялся метод микрорентгеноспектрального анализа. Анализ проводили на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH с приставкой Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy.

Научная новизна работы

1. Разработана модель позволяющая рассчитывать вольт-амперные характеристики БВП, проводить оптимизацию конструкции по энергоэффективности, задавая тип полупроводникового материала, уровень легирования и толщину каждого слоя.

2. Выявлены зависимости электрофизических параметров *p-i-n* МОП структуры БВП от активности радиоизотопа ^{63}Ni , концентрации примеси в подложке и дозы имплантации бора.

3. Экспериментально обнаружен эффект сбора неосновных носителей заряда генерируемых β -излучением с обратной стороны БВП, позволяющий повысить выходную мощность БВП при двустороннем облучении.

Практическая значимость полученных результатов

1. Разработаны технологические маршруты изготовления планарных и 3D БВП на основе кремниевой *p-i-n* МОП структуры и радиоизотопа ^{63}Ni и предложен способ равномерного нанесения радиоизотопа ^{63}Ni на поверхность БВП структур.

2. Изготовлен макет бетавольтаического источника питания, обладающего напряжением холостого хода $U_{xx} = 1 \text{ В}$ и током короткого замыкания $I_{кз} = 75,5 \text{ нА}$, который может быть использован как компенсатор утечек в емкостных и аккумуляторных источниках питания.

3. Предложены новые конструктивно-технологические решения изготовления элементов бетавольтаического источника питания, на которые получены патенты на изобретения Российской Федерации (№ 2608313;

№ 2608311; № 2539109; № 2599274), свидетельства о регистрации НОУ-ХАУ (№ 69-035-2015 ОИС; № 20-035-2016 ОИС) и подана заявка на патент (№ 2017103167).

4. На основе комплексного исследования параметров БВП с радиоизотопом ^{63}Ni повышенной активности, показано, что разработанные образцы обладают коэффициентом изменения тока короткого замыкания от активности ($\Delta I_{\text{кз}}$) 7,0 нА/мКи.

Использование результатов работы

1. БВП были выпущены лабораторными сериями и были использованы в ЗАО «РИТВЕРЦ», что подтверждается актом использования результатов диссертационной работы.

2. Полученные в рамках диссертационной работы результаты использованы в учебном процессе кафедры ППЭиФПП НИТУ «МИСиС» и курсе лекций «Полупроводниковые фотопреобразователи», предназначенном для студентов, обучающихся по направлению 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Модель позволяющая рассчитывать вольт-амперные характеристики структур БВП, проводить оптимизацию конструкции по энергоэффективности, задавая тип полупроводникового материала, уровень легирования и толщину каждого слоя.

2. Применение геттерирующего отжига при температуре $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ с медленным охлаждением позволяет получить эффект сбора неосновных носителей заряда генерируемых β -излучением с обратной стороны БВП, снизить обратные токи и увеличить выходную мощность более чем в 4 раза.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния активности радиоизотопа ^{63}Ni на выходные параметры p - i - n МОП структур БВП, которые показали, что зависимость тока короткого замыкания от активности источника является линейной, что определяет линейную зависимость выходной мощности.

4. Экспериментальное исследование зависимостей электрофизических характеристик (тока короткого замыкания, напряжения холостого хода) БВП от конструктивно-технологических параметров.

5. Разработанная автором 3D конструкция БВП отличительными особенностями, которой являются развитая поглощающая поверхность и возможность двухстороннего преобразования ионизирующего излучения (заявка на патент № 2017103167).

Достоверность и обоснованность полученных результатов

В работе использованы эмпирические и теоретические методы исследования. Научная достоверность полученных результатов определяется использованием надежно зарекомендовавших себя методов анализа фотопреобразователей и подтверждается согласованием полученных экспериментальных результатов с соответствующими результатами известных экспериментальных работ и результатами моделирования, выполненного в рамках известных моделей.

Достоверность новизны конструктивно-технологических решений подтверждается четырьмя патентами на изобретения РФ.

Публикации

По материалам диссертации автором опубликовано 12 печатных работ, 10 из которых рекомендованы ВАК и входят в международную реферативную базу данных «Scopus» и 4 патента на изобретения РФ.

Апробация работы

Результаты работ по теме диссертации докладывались и обсуждались на перечисленных ниже конференциях, семинарах и выставках:

1. XIII Научно-техническая конференция "Твердотельная электроника, сложные функциональные блоки РЭА", (г. Дубна, октябрь 2014 г.).

2. 5-ая научно-практическая конференция «Междисциплинарные исследования в области математического моделирования и информатики», (г. Тольятти, январь 2015 г.).

3. 7-ая Международная конференция SPACE-2015 «Космические вызовы XXI века. Новые материалы, технологии и приборы для космической техники», (г. Севастополь, июнь 2015 г.).

4. 8th EEIGM International conference on advanced materials research, (г. Валенсия, июль 2015 г.).

5. XI Международная научная конференция и XI школа-конференция молодых ученых «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», (г. Ялта, август 2015 г.).

6. II Международная конференция «Физика и технология наноматериалов и структур», (г. Курск, ноябрь 2015 г.)

7. 10-ая Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», (г. Санкт-Петербург, ноябрь 2015 г.).

8. Международная научно-практическая конференция «Медицинские импланты» (г. Курск, февраль 2016 г.)

9. XXVI Российская конференция по электронной микроскопии «РКЭМ – 2016», (г. Москва Зеленоград, июнь 2016 г.)

10. 11-ая Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», (г. Санкт-Петербург, ноябрь 2016 г.).

11. Разработка была представлена на XIX Московском международном салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2016», решением международного жюри работа была награждена специальным призом в номинации «Инновационный потенциал молодежи Москвы».

12. На Всероссийском конкурсе научно-технического творчества молодежи НТТМ-2016, проводимого в рамках выставки ММСО-2016, работа была отмечена золотой медалью.

Личный вклад автора

В проведенных работах по теме диссертации, выполненных с соавторами, автору принадлежит идея разработанной трехмерной конструкции бетавольтаического преобразователя и последовательность технологических операций для ее реализации, обработка результатов экспериментов,

моделирование отдельных этапов работы бетавольтаического преобразователя. Автору принадлежат идеи по постановке основных экспериментов и их реализация, создание измерительной оснастки, подготовку образцов к измерениям, сами измерения.

Структура и объем диссертации

Общий объем диссертации составляет 138 страниц, она содержит 63 рисунка, 8 таблиц и 90 используемых источников.

Глава 1. Литературный обзор. Типы бетавольтаических преобразователей

1.1 Принцип работы

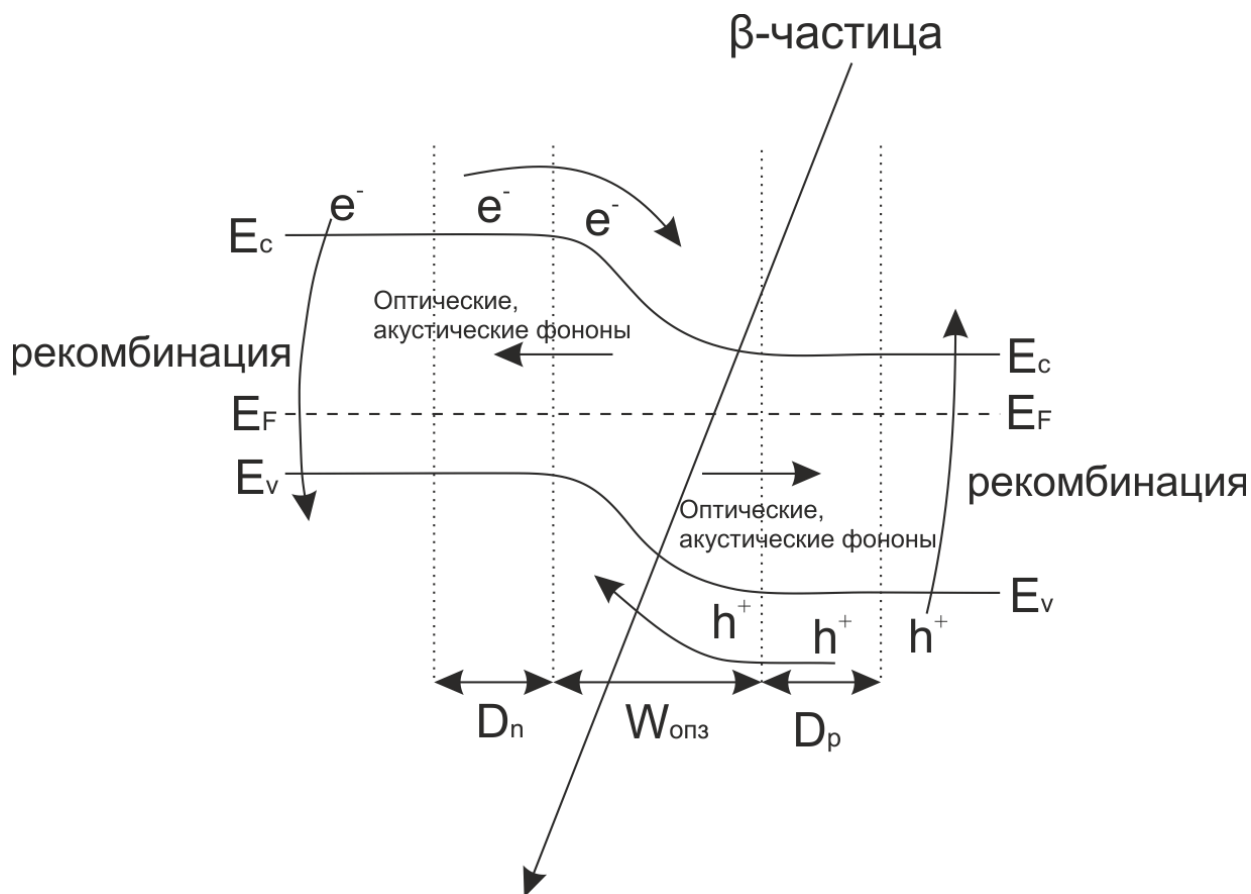
Работа бетавольтаического элемента основана на принципе преобразования энергии β -излучения, возникающего в результате самопроизвольного радиоактивного распада нестабильных изотопов, в электрическую энергию внутри рабочего тела полупроводника. Подавляющее большинство бетавольтаических источников питания состоит из β -эмитирующего материала, соединенного с p - n переходом.

Сравнение с фотоэлементами является наиболее простым путем к объяснению принципа работы бетавольтаических преобразователей. В обоих случаях при работе элемента происходит генерация электрон-дырочных пар (ЭДП) за счет взаимодействия ионизирующего излучения (фотонов в фотоэлементах и электронов в бетавольтаических элементах) с полупроводником, вблизи или внутри области пространственного заряда (ОПЗ) p - n перехода. Дырки ускоряются внутренним полем p - n перехода к p -контакту, электроны к n -контакту, ЭДП за пределами ОПЗ быстро рекомбинируют и практически не вносят вклад в общий электрический ток. Но принципиальная разница заключается в механизме взаимодействия возбуждающего воздействия с материалом.

Оптические фотоны с достаточной энергией возбуждают электроны зоны проводимости. Часть энергии фотона, равной ширине запрещенной зоны полупроводника (E_g), расходуется на образование ЭДП. Другая часть теряется при рассеянии на низкочастотных фононах или колебаниях решетки. Единичный фотон практически никогда не образует две ЭДП, даже если обладает достаточной для этого энергией. Фототок, возникающий в базовом элементе под действием фотонов с энергией, превышающей ширину

запрещенной зоны полупроводника, пропорционален потоку фотонов и не зависит от их энергии.

При попадании в бетавольтаический элемент β -частицы с энергией в диапазоне 1-100 кэВ, происходит ионизация атомов и образуется множество ЭДП вдоль траектории движения β -частицы. В указанном диапазоне энергий (до 100 кэВ) ионизация с последующим образованием ЭДП является доминирующим процессом, поэтому количество генерируемых ЭДП можно с хорошей точностью считать пропорциональным энергии внешней β -частицы. Под действием статического электрического поля полупроводниковой структуры эти пары образуют электрический ток, величина которого пропорциональна произведению потока β -частиц и их энергии, схематично этот процесс показан на рисунке 1.



Теоретически наиболее эффективными материалами для изготовления бетавольтаических преобразователей являются полупроводники с большой шириной запрещенной зоны, такие как SiC, GaN и C (углерод в форме алмаза). Общая эффективность преобразования энергии β -частиц зависит как от эффективности источника электронов, так и от эффективности преобразования приемника излучения. На рисунке 2 показана теоретически рассчитанная зависимость эффективности преобразования энергии β -частиц от ширины запрещенной зоны полупроводника [4]. Эффективность преобразования растет с шириной запрещенной зоны и может достигать значений порядка 30 % для таких широкозонных материалов, как AlN.

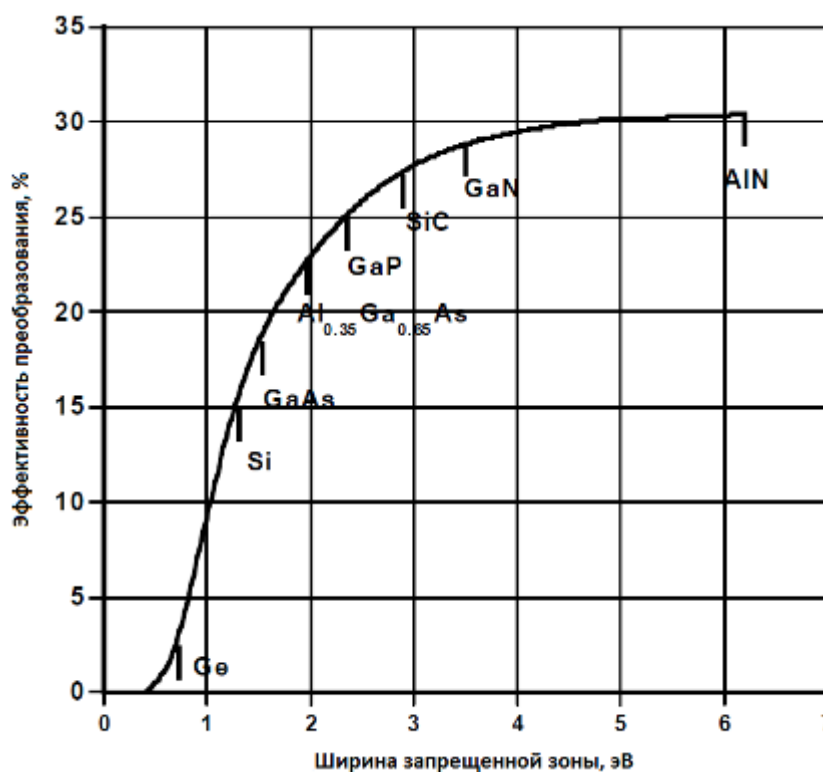


Рисунок 2 – Теоретическая зависимость эффективности преобразования от ширины запрещенной зоны полупроводника [4]

Широкозонные материалы имеют более низкие значения индуцированного тока, так как энергия, необходимая для рождения одной ЭДП, пропорциональна ширине запрещенной зоны полупроводника. Экспериментально было установлено [5, 6], что средняя энергия, затрачиваемая

электроном на образование ЭДП, составляет порядка утроенного значения ширины запрещенной зоны полупроводника. Значения средней энергии ионизации ЭДП для различных полупроводников приведены на рисунке 3.

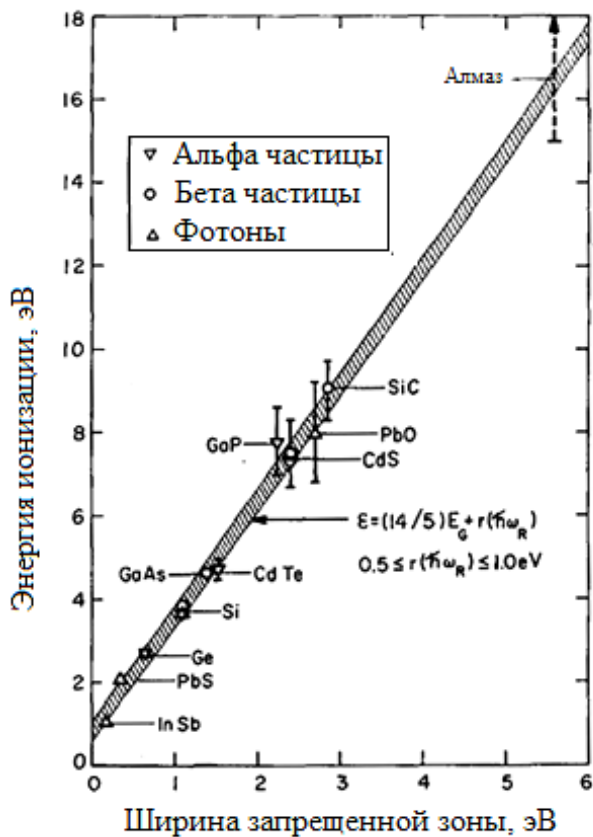


Рисунок 3 – Экспериментальные данные [5], подтверждающие зависимость $E_{ЭДП} \approx 3E_g$

Но за счет большой высоты потенциального барьера эти структуры позволяют достичь более низких значений токов утечки и более высоких значений напряжения и, следовательно, более высокого коэффициента преобразования энергии ионизирующего излучения.

Однако с практической точки зрения значения времени жизни неосновных носителей заряда в доступных в настоящее время кристаллах SiC, GaN и C существенно уступают соответствующим значениям в кремнии. Кроме того, токи утечки, которые оказывают существенное влияние на значение индуцированного напряжения, в кремнии могут достигать значений, близких к теоретическим. В структурах на основе SiC и GaN такого пока не наблюдается,

что связано со сравнительно большей концентрацией структурных дефектов в этих кристаллах. Дефекты структуры и энергетические состояния в середине запрещенной зоны существенно увеличивают скорость рекомбинации носителей заряда в объеме, что приводит к увеличению темнового тока. Например, карбид кремния SiC ($E_g = 3,3$ эВ), должен как нельзя лучше подходить для применения в бетавольтаических преобразователях, однако вырастить *p-n*-переход достаточно большой площадью с малым количеством дефектов, как оказалось, задача крайне трудная [1]. Сегодня технология изготовления кремниевых структур находится на достаточно высоком уровне, что дает возможность производить элементы большой площади, последовательное включение которых позволит поднять выходное напряжение батареи, поэтому внимание ученых к этому материалу довольно высокое.

1.2 Конструкции бетавольтаических преобразователей

Первое сообщение о электрон-вольтаическом эффекте сделал Эйренберг с коллегами в 1951 году [7]. Группа была заинтересована в изучении эффекта усиления тока в селеновых ячейках, подвергнутых бомбардировке электронным пучком. Первым же, кто описал бетавольтаический эффект, был Раппапорт в 1953 году [8]. Он исследовал работу сплавного полупроводникового *p-n* перехода, совмещенного с источником β -излучения $\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$, активность которого составляла 50 мКи. Каждая такая ячейка давала 0,8 мкВт мощности при средней эффективности порядка 0,2 %. Данная величина основывается на общей мощности, которую способен выработать радиоизотопный источник. Спустя 3 года Раппапорт с коллегами опубликовал результаты дальнейших исследований воздействия того же источника β -излучения на кремниевые и германиевые сплавные переходы [9].

Тогда же впервые была сформулирована теория бетавольтаических приборов и отмечено влияние свойств источника и полупроводника на характеристики БВП. Раппапорт и его группа высказали идею использования

прометия (Pm^{147}) в качестве источника β -излучения. Данное предложение было во многом обусловлено плохими результатами стронциево-иттриевых элементов. Было обнаружено, что из-за радиационных повреждений максимальная мощность, которую способен выработать кремниевостронциевый элемент, равна 1/10 мощности элементарного акта распада. При этом работоспособность элемента сохранялась в течение одной недели.

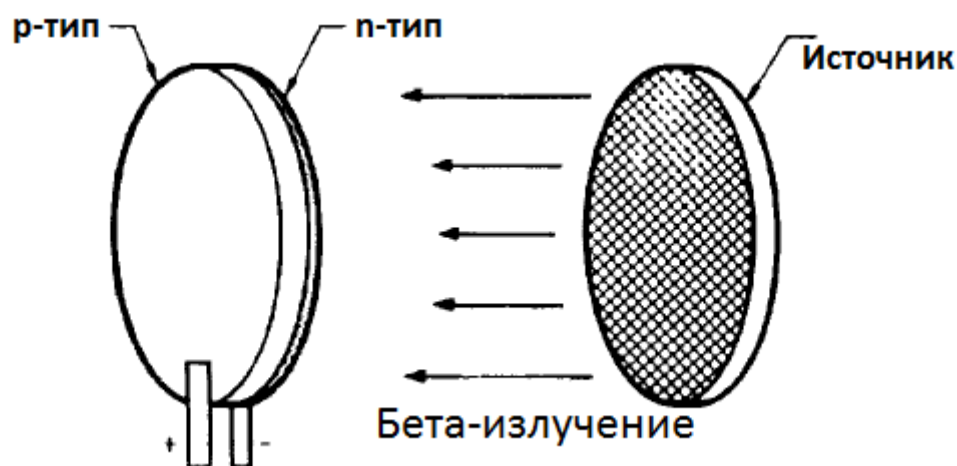


Рисунок 4 – Принципиальная схема бетавольтаического источника питания [4]

В 1964 году Фликер опубликовал результаты исследований диффузионных p - n -переходов на кремнии и арсениде галлия, совмещенных с источником Pm^{147} . Источник β -излучения создавался преципитацией оксида прометия ($\text{Pm}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в полупроводниковой подложке. Однако, исследования структур на основе арсенида галлия дали очень плохие результаты. В рамках изучения кремниевых структур были изготовлены прототипы, содержащие источник β -излучения, соединенные с одной или двумя кремниевыми элементами. При этом средняя эффективность преобразования энергии составила 0,4 и 0,77 %, соответственно.

Ларри Олсен из лаборатории Дональда Дугласа с 1968 по 1974 года проделал обширную работу [10, 11], которая вылилась в создание Betacell - бетавольтаической батарейки для кардиостимуляторов на основе Pm^{147} [3]. Betacell (Рисунок 5) представлял собой чередующиеся слои кремния и Pm^{147} в

виде оксида Pm_2O_3 . Эффективность данной батарейки достигала 4 %, и она была способна вырабатывать до 400 мкВт мощности в начале своего десятилетнего срока службы. Большая часть внутреннего объема батарейки отводилась под экран от гамма-излучения изотопа Pm^{146} , которым был загрязнен Pm^{147} . Этот недостаток, а также высокая стоимость прометия и его ограниченная доступность привели к тому, что с появлением литиевых батареек прибор не смог стать конкурентоспособным.

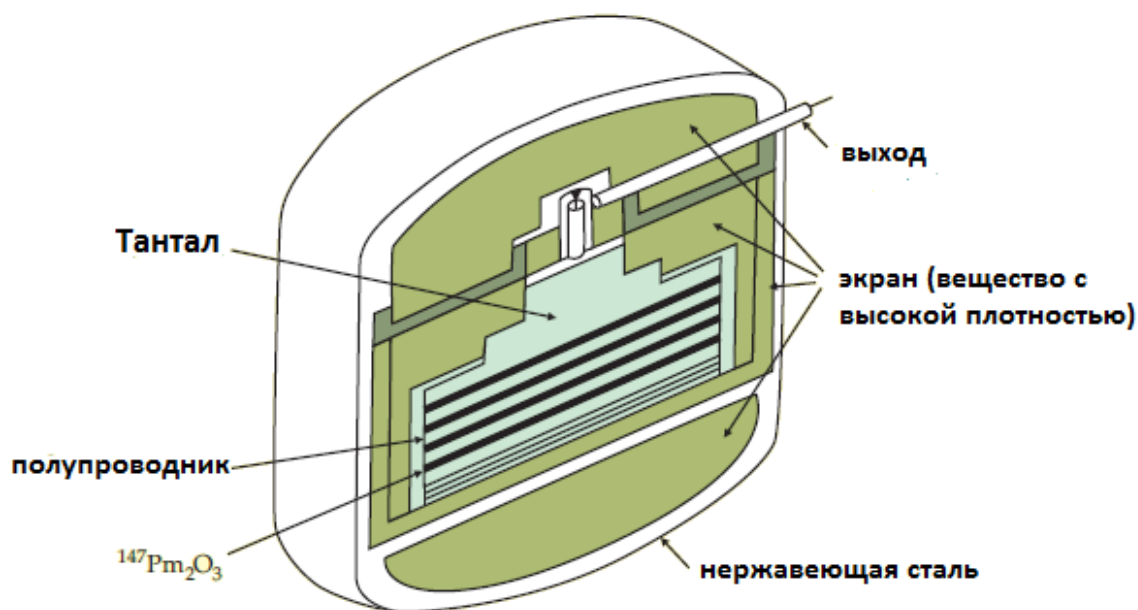


Рисунок 5 – Внутреннее устройство Betacell [3]

Указанные радионуклиды обладают невысоким периодом полураспада и высокой энергией испускаемых электронов, которая превышает порог радиационных повреждений основных классов применяемых в настоящее время полупроводников, что приводит к деградации *p-n* перехода. Хотя БВП и используют радиоактивные материалы в качестве источника питания, важно отметить, что β -излучение имеет низкую энергию и легко останавливается экранированием. При правильно спроектированном экранировании БВП не будут излучать никакой радиации и будут безопасны для окружающей среды.

Технологический уровень бетавольтаических элементов вполне соответствовал уровням развития технологий производства радиоизотопов и

полупроводниковых структур, что не давало возможности достичь приемлемых технических характеристик элементов питания, которые позволили бы применить их в реальных работающих устройствах. В результате проведенных работ исследователи установили, что наиболее оптимальными и приемлемыми для создания источников питания являются радиоизотопы трития и ^{63}Ni . Эти источники обладают «чистым» β -излучением и приемлемой энергией β -частиц, более низкой, чем порог радиационной деградации большинства полупроводников, а также достаточно большим периодом полураспада, обеспечивающим долговременный (несколько десятков лет) стабильный срок эксплуатации.

С той поры, вплоть до середины 10-х годов нашего века, исследования данного вопроса носили, скорее, случайный и единичный характер и были направлены на проверку новых радиоизотопов и полупроводниковых материалов. Улучшение эффективности – ключевая проблема при создании бетавольтаических элементов в условиях высокой стоимости материалов, ограниченности технологического процесса и законов, регламентирующих использование радиоактивных веществ.

Интерес к радиационно-стимулируемым источникам энергии возобновился в начале 21 века и продолжается в настоящее время. Это обусловлено качественным технологическим развитием, позволяющим изготавливать качественные планарные, в том числе тонкопленочные 2D структуры, так и объемные 3D микро- и нано- структурированные полупроводниковые структуры с развитой поверхностью высокого качества и сложной геометрией p - n переходов большой площади. В большинстве современных работ в качестве источников β -частиц применяются в основном тритий и ^{63}Ni в различных агрегатных состояниях. В качестве полупроводниковых преобразователей, кроме кремния также используются широкозонные полупроводники, такие как, GaAs, SiC, GaN и т.д. Сегодня исследования, направленные на создание бетавольтаических источников, широко ведутся как за рубежом, так и в России. При этом разработчики

вынуждены конкурировать с бурно развивающейся индустрией дешевых литиевых батарей, уже сегодня способных обеспечивать более чем 10 летний срок эксплуатации. Тем не менее, бетавольтаические элементы обладают несомненными преимуществами по сравнению с литиевыми батареями при необходимости эксплуатации при экстремальных температурах [12].

С целью увеличения эффективной площади p - n перехода, и как следствие пропорциональное увеличение вырабатываемой электроэнергии, создаются сложные структурированные 2D и 3D многослойные полупроводниковые структуры. Для оптимизации электрофизических параметров полупроводниковых преобразователей исследуются различные диодные полупроводниковые структуры: с простым p - n переходом, диоды Шоттки, p - i - n структуры и гетероструктурные полупроводники. В последних работах на планарных кремниевых структурах эффективность преобразования не превышает 2 % [13]. Низкая эффективность может быть обусловлена рядом причин, в первую очередь, рекомбинацией неравновесных носителей заряда при малом времени их жизни, неупругим рассеянием β -частиц, поглощением β -частиц вне ОПЗ полупроводника и т.д.

Авторы работы [14] использовали простейшую конструкцию бетавольтаического элемента осуществленную по планарной технологии с одной «lift-off» литографией. В качестве подложки использовался кремний p -типа с удельным сопротивлением 160-240 Ом·см, p - n переход формировался жидкостной диффузией фосфора при температуре 1000 °C в течение 10 минут, затем магнетронным напылением к структуре формировались омические контакты с обеих сторон. На рабочую сторону, используя стандартную трех-электродную установку, наносился слой радиоизотопа ^{63}Ni активностью 4 мКи.

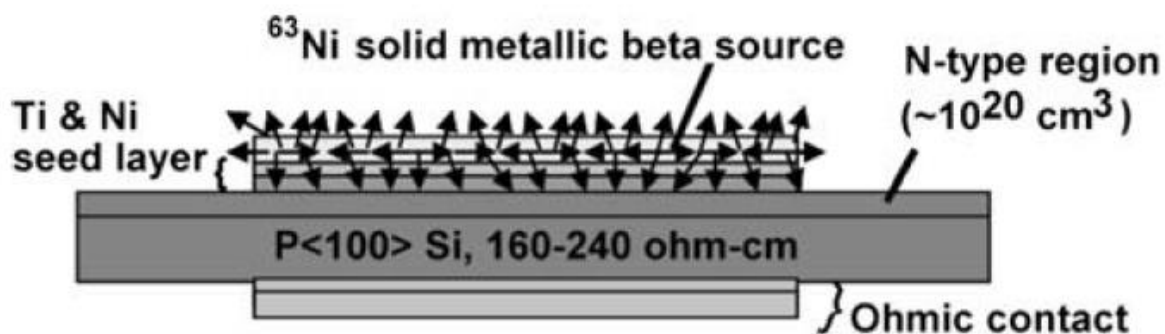


Рисунок 6 – Планарная структура БВП [14]

Полученный образец обладал следующими характеристиками: $U_{xx}=0,8$ мВ, $I_{кз}=11$ нА, $P_{max}=2,5$ пВт. Следует отметить, что эта простая и дешевая технология достаточна для создания бетавольтаического преобразователя, однако не защищенный $p-n$ -переход, выходящий на поверхность, приводит к большим обратным токам, что значительно снижает эффективность преобразования β -излучения.

В работе [15] было проведено исследование эффективности преобразования БВП на основе диода Шоттки (Au-Si) и БВП на основе планарного $p-n$ перехода при облучении β -частицами, испускаемыми радиоизотопами ^3H и ^{63}Ni . Приборы изготавливались на подложке n -типа с концентрацией легирующей примеси 10^{13} см^{-3} . Толщина металлизации Au составляла 30 нм, а глубина залегания $p-n$ перехода оценивалась как 1,2 мкм. При облучении тритиевым источником, ток короткого замыкания для диода Шоттки более чем в два раза превышал значение тока для $p-n$ перехода, а при облучении радиоизотопом ^{63}Ni значения токов оставались примерно одинаковыми. Однако диод Шоттки имеет большее значение обратного тока, что приводит к снижению напряжения холостого хода БВП 100 мВ для диода Шоттки и 140 мВ для $p-n$ перехода. Кроме того глубину $p-n$ перехода можно сформировать ближе к поверхности, что приведет к увеличению тока короткого замыкания.

Одной из основных причин низкой выходной мощности бетавольтаических элементов является изотропное излучение радиоизотопа,

поэтому следующим шагом для увеличения эффективности сбора и преобразования энергии β -распада стало использование структур с развитой поверхностью. Исследователи из Далианского Технологического Университета (Китай) оптимизировали технологию инвертированных пирамид, которая хорошо зарекомендовала себя в солнечной энергетике, для преобразования β -частиц [16]. Пирамидальные углубления, полученные анизотропным травлением, позволяют увеличить эффективную площадь поверхности, по сравнению с монокристаллическим образцом. В работе по одинаковому технологическому маршруту изготавливались планарная и канальная структуры, а также структура с инвертированными пирамидами. В качестве подложки использовали кремний p -типа с удельным сопротивлением 5-10 Ом·см. Радиоизотоп ^{63}Ni с различной активностью (2.4, 4, 7 и 10 мКи) гальванически наносился на алюминиевую подложку и служил в качестве источника β -частиц.

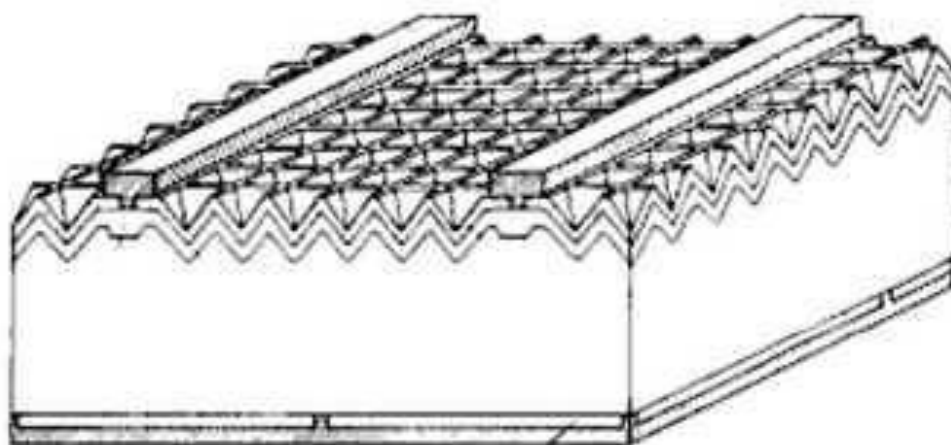


Рисунок 7 – Структура с инвертированной пирамидой [16]

Использование текстурированной конструкции позволило повысить значение плотности тока короткого замыкания элемента на 5 % по сравнению с планарной конструкцией. В работе также экспериментально установлена, зависимость параметров от активности используемого радиоизотопа, увеличивая активность источника в 4 раза, ток короткого замыкания вырос с 10 до 55 нА.

В следующей конструкции [17] для увеличения эффективности сбора и преобразования энергии β -распада использовалась так называемая «сэндвич» структура Si- ^{63}Ni -Si. Кремневые преобразователи изготавливались на высокоомной подложке p -типа с концентрацией легирования $1,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, глубина p - n перехода составляла 0,3 мкм, и формировалась ионным легированием мышьяка с концентрацией 10^{19} см^{-3} . В ходе работы были исследованы зависимости вольт-амперных характеристик (ВАХ) БВП при последовательном и параллельном соединении, а также зависимости выходных параметров от температуры. В итоге, за счет двухстороннего поглощения трехслойная структура имела более высокую выходную мощность ($0,862 \text{ нВт/см}^2$), чем планарная структура ($0,473 \text{ нВт/см}^2$).

Современный тренд разработок БВП многих исследователей направлен на создание трехмерных конструкций и технологий, позволяющих более эффективно осуществлять сбор β -частиц и генерируемых носителей заряда при одинаковом, с планарной конструкцией, занимаемом объеме.

В одних из первых работах по 3D конструкциям [18,19] был предложен трехмерный кремниевый диод, сформированный глубоким анодным травлением (ГАТ). В качестве подложки использовался кремний p -типа с удельным сопротивлением 5-30 Ом·см и ориентацией (100). ГАТ осуществлялось в 4 % растворе плавиковой кислоты (HF) и деметилформамида (ДМФ) при плотности тока 2-4 мА/см² в течение 2,5-4 часов, глубина травления при этом составила 50-80 мкм. Затем на развитой поверхности формировался p - n переход диффузией фосфора из твердого источника P_2O_5 в атмосфере азота. Используя разупорядоченную морфологию пор исследователи добились максимальной площади поверхности, которая составила 116 см², при размере кристалла 2,4 x 2,4 см.

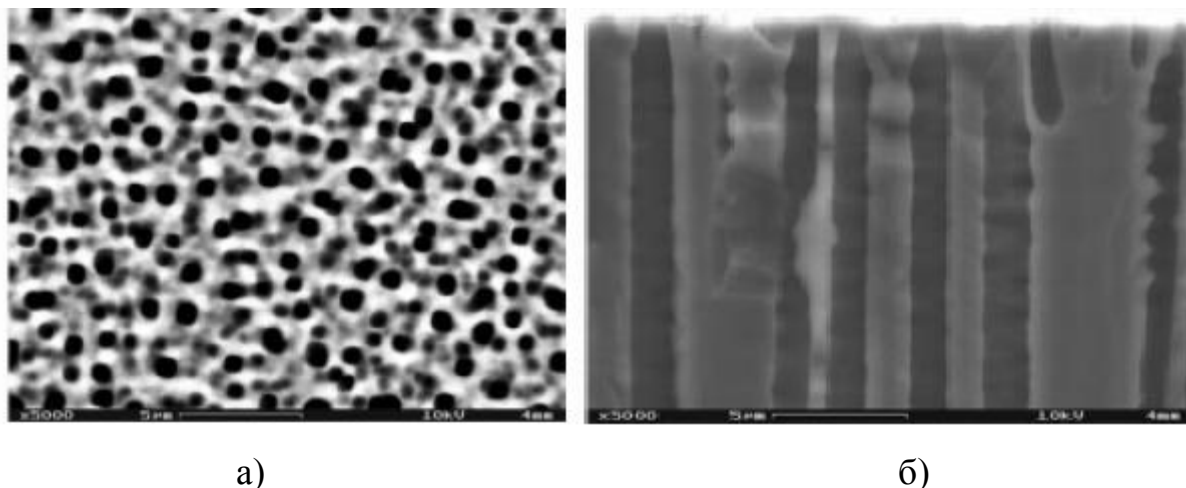


Рисунок 8 – Геометрия и морфология пористого 3D диода, а) СЭМ изображение поверхности (вид сверху), б) СЭМ изображения скола (сечение) [18]

В качестве источника β -частиц использовался газообразный тритий. Данная конструкция, не только увеличила активную площадь структуры, но и позволила избавиться от проблемы, изотропного излучения β -частиц. Так как тритий является газом, то он полностью заполняет микроканалы, и в этом случае, практически все излучение попадает на кремний и преобразуется в электрический ток, что выразилось в увеличении КПД в десять раз по сравнению с плоской конструкцией, однако его номинальное значение составило всего 0,22 %.

В Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники проводятся экспериментальные работы по выбору оптимальных вариантов конструкции изотоп – полупроводник для бетавольтаических источников энергии [20].

3D структура также формировалась ГАТ в кремнии *p*-типа с сопротивлением 12-20 Ом·см и ориентацией (100). В качестве источника β -излучения предполагалось использование изотопа ^{63}Ni , однако, из-за его отсутствия, исследователи применяли в качестве источника электронов электронную пушку с энергиями частиц 15 кэВ, что близко к средней энергии β -частиц ^{63}Ni (17 кэВ). Нанесение никеля в объем структуры осуществлялось с

использованием нерадиоактивной никелевой соли из электролита Уотса, СЭМ изображения структуры приведены на рисунке 9.

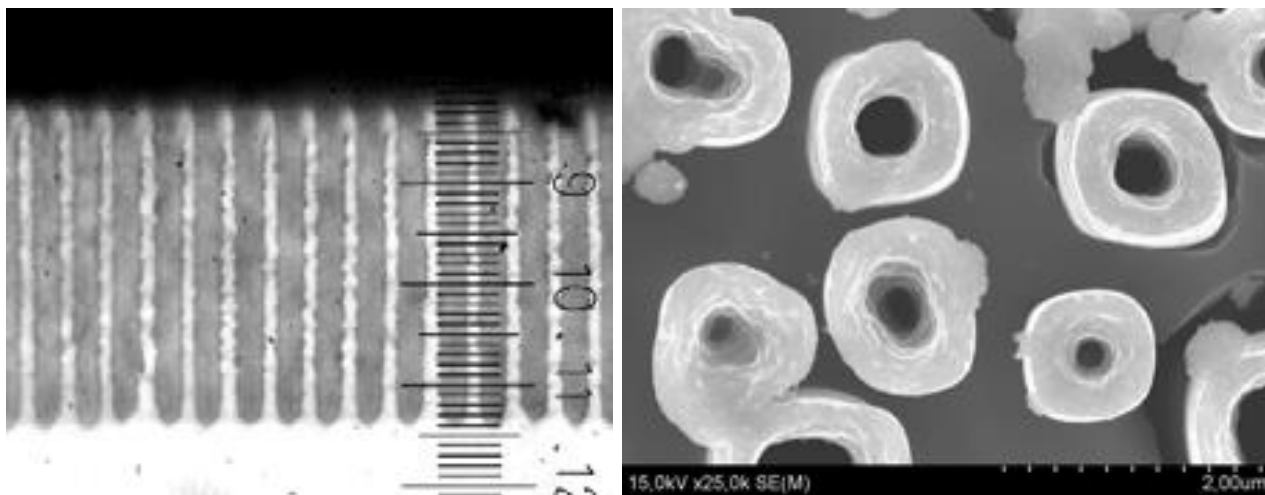


Рисунок 9 – Фотография макропористого кремния металлизированного Ni [20]

Исследовались два типа преобразователей - планарный p - n переход в кремнии p -типа и p - n переход, сформированный в слое макропористого кремния. Установлено, что эффективность устройств на основе макропористого кремния значительно превосходит таковую для планарных конструкций. На электроннолучевой имитации были получены удельные мощности $0,46 \text{ нВт/см}^2$ и $1,5 \text{ нВт/см}^2$ для планарных и трехмерных p - n переходов соответственно. Таким образом, использование слоя макропористого кремния позволяет увеличить активную площадь поверхности, и как следствие, увеличить удельную мощность устройства более чем на 50 %. Ввиду простоты предложенной конструкции исследователи предлагают продолжение проведения исследований, направленных на ее усложнение для увеличения выходной мощности приборов.

Российскими разработчиками для создания БВП также была предложена микроканальная конструкция на основе кремния [21], но практической реализации структуры и заполнения микроканалов радиоизотопом пока не осуществлено.

Таким образом, видно, что трехмерные структуры, не зависимо от использования радиоизотопа позволяют достигать увеличения эффективности преобразования. Однако создание элементов с такой конструкцией представляет ряд сложных и пока до конца не решенных технологических проблем, прежде всего из-за низкого качества p - n переходов в каналах кремниевых пластин, что приводит к недопустимо большим токам утечки через них, а также отсутствия промышленной технологии заполнения щелей или микроканалов радиоизотопом.

Другим способом повышения эффективности преобразования является использование широкозонных полупроводников. Общеизвестно, что преобразователи β -излучения на основе широкозонных полупроводников являются более эффективными, чем преобразователи на основе кремния. Это действительно так, если не учитывать реальные характеристики полупроводниковых материалов. Как показали предварительные исследования [22], в доступных в настоящее время структурах на основе GaN диффузионная длина настолько мала, что преобразователи на его основе будут уступать преобразователям на кремнии. Широкозонные материалы имеют более низкие значения генерируемого тока, но за счет индуцированного напряжения эти структуры имеют более высокий коэффициент преобразования в электрическую мощность.

В работе [23] показано рекордное значение эффективности преобразования β -излучения (6 %) для p - n перехода на основе 4H-SiC и ^{63}Ni в качестве источника β -излучения с активностью 1 мКи. Однако такое большое значение эффективности получено путем пересчета активности источника излучения. Кроме того, следует отметить, что указанные параметры были получены на диодах площадью $500 \times 500 \text{ мкм}^2$, при этом напряжение холостого хода составило 0,72 В, а плотность тока короткого замыкания $16,8 \text{ нА/см}^2$.

На карбиде кремния также разработаны БВП на основе Шоттки (Рисунок 10) [24, 25]. В качестве полупроводникового материала используется подложка 4H-SiC n -типа проводимости с концентрацией легирующей примеси

$5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 3-х микронный рабочий n -слой формировался эпитаксиальным наращиванием с концентрацией примеси $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

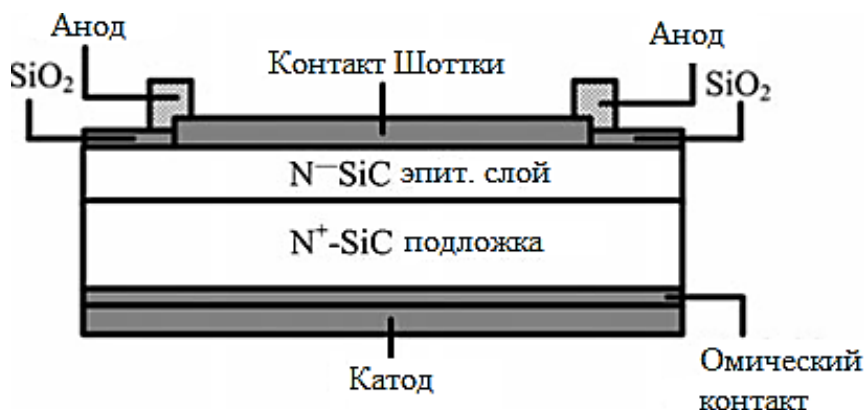


Рисунок 10 - Структура 4H-SiC диода Шоттки [24]

На рабочую сторону химическим осаждением из паровой фазы при низком давлении (LPCVD) наносится толстый слой SiO_2 . На обратную сторону, для образования омического контакта, магнетронным напылением наносятся слои металлов $\text{Ni}/\text{Ti}/\text{Au}$, и затем отжигаются при температуре 1050°C быстрым термическим отжигом (RTA) в течение 2-х минут в окружающей среде N_2 , осаждение Ni толщиной 400 нм также осуществляется магнетронным распылением для формирования диода Шоттки. Разработанные образцы подвергались облучению β -частицами, испускаемыми радиоизотопом Ni^{63} , при этом эффективность преобразования составила 1,01 и 1,2 % соответственно.

Особенностью карбид-кремниевых БВП является значительно сниженное влияние температуры [1]. В диапазоне $25 - 150^\circ\text{C}$ изменение сопротивления составляет всего лишь 20% это очень малое изменение по сравнению с аналогичным показателем равным 200% и даже 300% у кремниевых приборов. Однако для достижения требуемых электронных свойств и большого времени жизни в SiC , необходимо добиться высокой степени структурного совершенства получаемых кристаллов.

Другими перспективными материалами для создания бетавольтаических элементов является полупроводники группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, такие как арсенид галлия (GaAs) и нитрид галлия (GaN). Исследовательская группа Пекинского

технологического университета в своих работах [26, 27, 28] изучала конструктивно-технологические особенности бетавольтаических элементов на основе GaAs и радиоизотопа ^{63}Ni . Слои GaAs выращивались молекулярно-лучевой эпитаксией (MBE), при температуре 580 °C (p и n тип слоев легировались Zn и Si соответственно). Конструкция оптимизировалась в зависимости от характеристик слоев GaAs, поверхностных состояний, диффузионной длины носителей, конструкции контактных электродов и активности источника ^{63}Ni . При удельной активности радиоизотопа ^{63}Ni 10 мКи/см² напряжение холостого хода оптимизированных БВП составило 0,3 В а плотность тока короткого замыкания 36 нА/см².

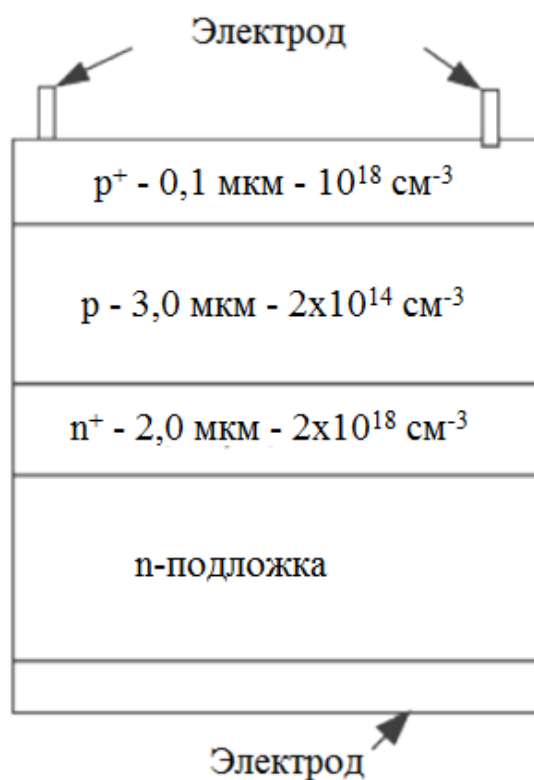


Рисунок 11 - Структура БВП на основе GaAs [26]

Нитрид галлия за счет повышенной радиационной стойкости может использоваться как преобразователь β -частиц испускаемых более мощными изотопами, например ^{147}Pm . В работе [29] показаны результаты разработки бетавольтаического элемента на основе $p\text{-}i\text{-}n$ GaN структуры и радиоизотопов ^{63}Ni и ^{147}Pm с активностью 5 мКи/см² в качестве источников β -частиц.

Эпитаксиальные слои GaN были выращены на сапфировых подложках по MOCVD технологии (металлоорганическая эпитаксия). Напряжение холостого хода и ток короткого замыкания при облучении радиоизотопом ^{63}Ni составили 0,47 В и 4,87 нА/см², а для ^{147}Pm 1,07 В и 6,68 нА/см² соответственно. Коэффициент заполнения в обоих случаях не превышал 25 %. В другой работе этих же исследователей [30] демонстрируется бетавольтаический элемент, изготовленный на основе нитрида галлия с барьером Шоттки. Пленки GaN также выращивались на сапфировых подложках MOCVD методом, в качестве β -частиц использовался ^{63}Ni с активностью 3 мКи/см². Напряжение холостого хода составило 0,1 В, а плотность тока короткого замыкания 1,2 нА/см². Низкая выходная мощность БВП связана в первую очередь с очень низкой эффективностью полупроводникового слоя, толщина которого не превышает 200 нм, что не позволяет поглощать большую часть энергии β -частиц. Авторы считают, что бетавольтаические батареи на GaN, будут оптимизированы при выращивании слоев GaN более высокого качества.

В работе [31] продемонстрирован БВП с напряжением холостого хода, достигающим 1,62 В. Структуры на основе нитрида галлия выращивались на сапфировой подложке (Al_2O_3) С-плоскости, используя метод MOCVD. При низкой температуре формируется атомарный слой зародышеобразования толщиной 20 нм, этот слой является буфером и предотвращает распространение дефектов являющихся результатом рассогласования кристаллической решетки между сапфировой подложкой и эпитаксиальной пленкой нитрида галлия. Затем формировалась высококачественная нелегированная пленка GaN толщиной порядка 600 нм, на ней, выращивается *p-i-n* структура, состоящая из слоев электронного GaN толщиной 1000 нм, легированного Si, 1200 нм *i*-слоя легированного Fe и *p*-слоя толщиной 50 нм легированного Mg. После выращивания пленок, для активации легирующей примеси Mg, пластины отжигались при температуре 750 °С в течение 25 минут в окружающей среде N_2 . Пленка с высоким сопротивлением толщиной 1200 нм достигается технологией компенсации легирующей примеси, в которой акцепторная

примесь Fe добавляется к неконтролируемому процессу легирования, уровни легирования и толщины слоев показаны на рисунке 12.

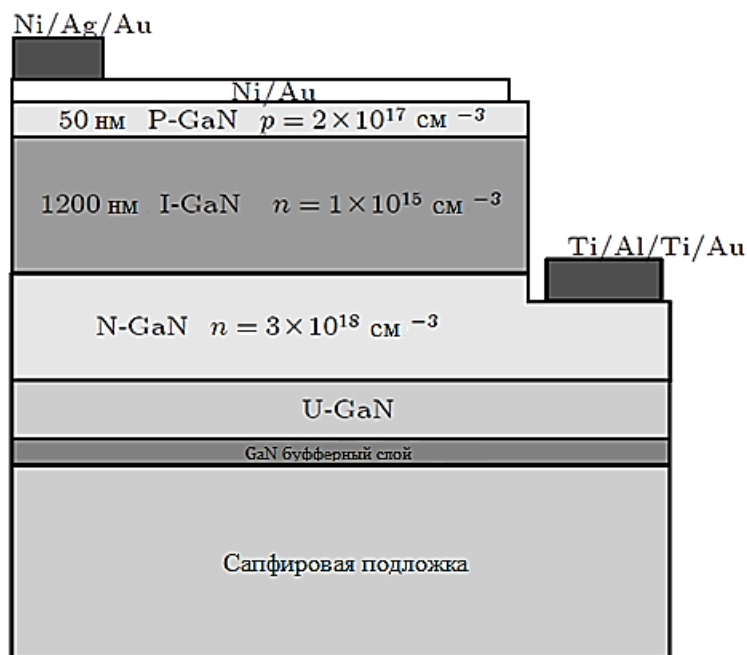


Рисунок 12 – Структура БВП на основе GaN [31]

В эксперименте использовался внешний источник β -частиц – радиоизотоп ^{63}Ni с активностью 2 мКи площадью $4 \times 4 \text{ мм}^2$, при этом ток короткого замыкания составил 640 пА, а эффективность преобразования 1,13%.

Одним из самых важных параметров, которые влияют на работу преобразователя на основе нитрида галлия, является уровень легирования пленки GaN. Низкое значение концентрации примеси в пленке GaN обеспечивает очень высокое сопротивление, которое значительно увеличивает обедненную область, следовательно, коэффициент сбора генерируемых электронно-дырочных пар увеличивается. В настоящее время, MOCVD является основным методом используемым методом для выращивания GaN структур, однако таким методом очень трудно формировать высококачественные, достаточно толстые пленки GaN с высоким удельным сопротивлением. Нелегированные слои GaN, выращенные на сапфировых подложках, из-за остаточных примесей, имеют электронную удельную

проводимость с концентрацией $n > 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, концентрация дырок находится в ограниченном диапазоне $1\text{-}5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [32, 33]. Эти ограничения не позволяют создавать оптимальные, с точки зрения сбора ЭДП, структуры с p - n переходом.

С недавних пор в научной литературе стали появляться публикации об оценке применимости для БВП такого материала как синтетический алмаз. В работе [34] рассматривается перспективность использования полупроводникового алмаза как преобразователя энергии ионизирующего излучения. Алмазные подложки, легированные бором, формируются методом высоких статических давлений и температур (HPHT), затем химическим осаждением из паровой фазы (CVD) осаждается p -слой низколегированного алмаза высокой степени чистоты. Для создания контакта с барьером Шоттки используется тонкий слой платины, толщиной 10 – 20 нм.

Для оценки БВП на основе синтетического алмаза использовалось сразу несколько изотопов: ^{63}Ni , ^{147}Pm , ^{90}Sr , ^{238}Pu . Никелевый источник представлял собой диск диаметром 50 мм с нанесенным слоем радиоизотопа ^{63}Ni активностью 5 мКи/см². Напряжение холостого хода при облучении этим источником составило 1,68 В, а ток короткого замыкания 55 нА, с выходной мощностью 3 нВт/см². Эффективность преобразования β -частиц испускаемых радиоизотопом ^{63}Ni составила 0,6 %. При использовании β -источника ^{147}Pm с активностью 45 мКи/см² выходная мощность достигала значений 167 нВт/см², при этом эффективность преобразования достигала 1 %. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что широкозонные материалы перспективны для создания БВП, при этом эффективность преобразования разработанных структур пока не превышает 1,5 %.

Дальнейший поиск новых и эффективных способов преобразования энергии β -частиц привел к идее встраивания радиоизотопа в структуру преобразователя, так например исследовательская группа из Университета штата Миссури создала миниатюрный БВП, размер которого сравним с размером небольшой монеты [35,36]. В этом устройстве радиоактивный

элемент размещен в объеме жидкого полупроводника. В качестве изотопа использовалась ^{35}S , этот изотоп является чистым β -излучателем со средней энергией частиц 49 кэВ, сера смешивалась с полупроводниковым селеном и встраивалась в объем, образуя диод Шоттки. Встраивание радиоизотопов в объем минимизирует потери связанные с распространением β -частиц. БВП схематично продемонстрирован на рисунке 13.

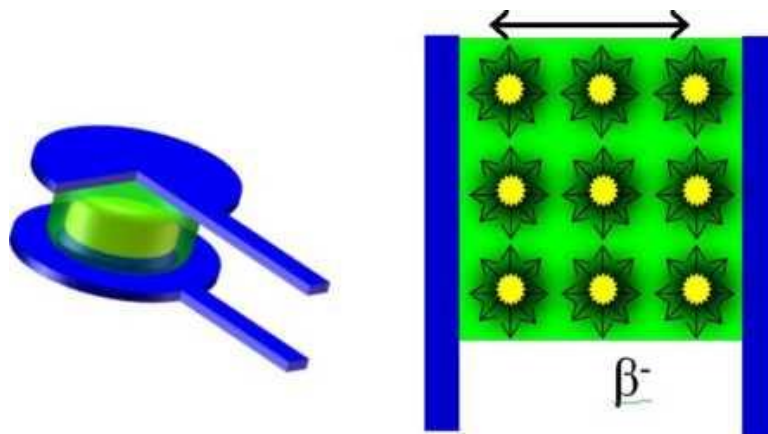


Рисунок 13 – Схема бетавольтаического элемента со встроенным в объем радиоизотопом ^{35}S [35]

Смесь радиоактивной серы и селена помещалась в резервуар глубиной 20 мкм. Полученный элемент имела следующие выходные параметры: ток короткого замыкания 752 нА; напряжение холостого хода 864 мВ. Максимальная выходная мощность составила 76,53 нВт, а эффективность преобразования 2,42%. Единственным и не устранимым недостатком этой конструкции является короткий период полураспада ^{35}S , который составляет 87,2 дня.

Группа исследователей из Корнелльского университета (США) с помощью технологии МЭМС создали элемент питания, который может работать в течение десятков лет [37]. Основная идея состоит в том, что β -частицы, испускаемые тонкой плёнкой радиоактивного материала, поглощаются консолью, которая приобретает отрицательный заряд, при этом никелевая пластина приобретает положительный заряд. Таким образом, между

консолью и пленкой радиоизотопа возникает электростатическая сила. Консоль притягивается к радиоактивной плёнке, на расстояние, при котором может возникнуть электрический ток, уравнивающий заряд. Поскольку заряд снимается, то консоль возвращается в исходное положение и процесс повторяется. Механическая энергия может быть использована для получения электричества.

Над тонким слоем радиоактивного изотопа ^{63}Ni с активностью 1 мКи располагается микроскопическая консоль, изготовленная из меди шириной 4 мм, длиной 5 см и толщиной 60 мкм. Схема устройства условно показана на рисунке 14. Мощность такого преобразователя составляет всего несколько нВт.



Рисунок 14 – Схема микромеханического устройства [37]

В новых конструкциях консоль изготавливалась из кремниевого пьезоэлектрического стержня толщиной 40 мкм и длиной от 4 мм до 8 мм [38].

Помимо энергоснабжения, крошечные консоли могут использоваться как отдельные изолированные сенсоры. Обычно подобные приборы работают в вакууме. Однако можно разработать такие сенсорные датчики, которые были бы способны обнаруживать наличие какого-то конкретного газа, поскольку попадание газа в это устройство изменяет поток электронов между консолью и базой, что, в свою очередь, приводит к изменениям в амплитуде колебаний. Можно также обнаружить перепады в температуре или давлении. Сейчас

исследователи создают и тестируют всевозможные варианты сенсоров и приборов для энергоснабжения, основанные именно на этой концепции.

1.2.1 Преобразователь оптических и радиационных излучений

Существующие конструкции фотопреобразователей и БВП обладают общим недостатком, а именно ограничением области применения из-за использования только одного типа ионизирующего излучения. В связи с этим предложена новая конструкция кремниевого БВП [39], позволяющая расширить область применения преобразователя, добавив оптический диапазон излучений, схематично структура представлена на рисунке 15.

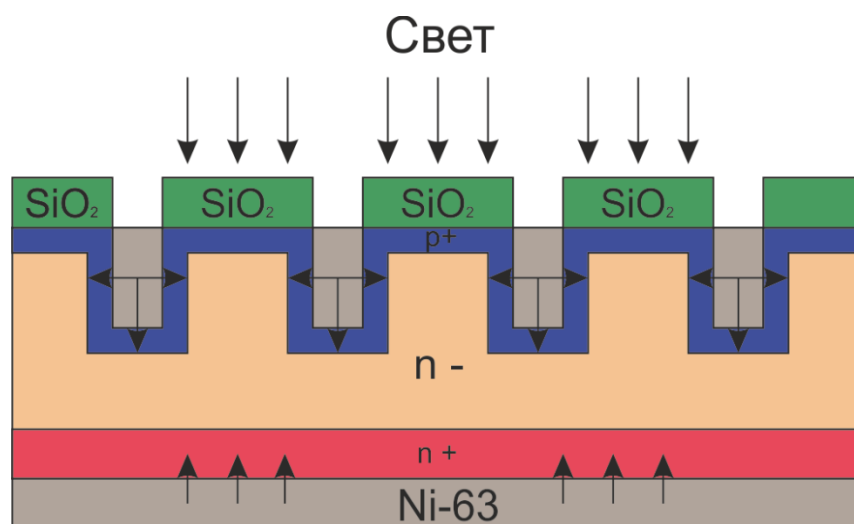


Рисунок 15 – Конструкция преобразователя оптических и радиационных излучений

Технический результат достигается изменением конструкции преобразователя за счет удаления материала изотопа с поверхности горизонтальных *p-n*-переходов, и размещения на их поверхности диэлектрического слоя прозрачного для излучения оптического диапазона.

Технология изготовления предлагаемой структуры состоит из следующей последовательности технологических операций:

- ионным легированием фосфора в обратную сторону пластины n^- -типа с энергией $E = 50$ кэВ, дозой $D = 300$ мкКл с последующей разгонкой примеси в течение 30 минут при температуре 950°C формируется n^+ контактный слой;
- ионным легированием бора в лицевую сторону пластины с энергией $E = 30$ кэВ, дозой $D = 10$ мкКл с последующим отжигом в течение 40 минут при температуре 950°C формируется p^- слой;
- на лицевой поверхности пластины выращивается оксид толщиной $0,3$ мкм, проводится фотолитография и глубокое травление кремния;
- диффузией бора при температуре 900°C в течение 20 минут формируются вертикальные p - n переходы;
- магнетронным напылением наносятся слои Ti-Ni, с толщинами 20-20 нм без последующего отжига и проводится фотолитография по разводке металлизации;
- проводят резку на отдельные кристаллы и их отбраковку;
- электрохимическое нанесение ^{63}Ni толщиной 2-3 мкм.

Следует отметить, что совмещение в единой функционально-интегрированной «гибридной» конструкции преобразователя солнечного и радиационного излучения дает в ряде применений таким источникам Э.Д.С. важные преимущества, а именно:

- возможность обеспечить зарядку аккумулятора при отсутствии солнечного света, что необходимо, например, для питания аппаратов расположенных в труднодоступных местах.
- возможность дополнительного повышения КПД преобразователя энергии по сравнению с эквивалентной по площади обычной кремниевой солнечной батареей.

1.2.2 Планарный преобразователь ионизирующих излучений

В последнее время появились технологии утонения кремниевых пластин до размеров десятков микрон, что соизмеримо с глубиной проникновения

β -частиц, испускаемых ^{63}Ni , в кремний. Эта технология принципиально позволяет создавать планарные «тонкие» конструкции с близкими к оптимальным геометрическим размерам. Однако и «тонкие» планарные конструкции не обладают максимально возможной эффективностью, поскольку сбор носителей заряда имеет односторонний характер, со стороны расположения поверхностного p – n перехода.

В связи с этим предложена новая конструкция БВП [40], отличительной особенностью которой является генерируемая электрическая энергия и более высокая энергоемкость. Технический результат достигается путем создания новой функционально-интегрированной конструкции p – i – n -диода и МОП-конденсатора, состоящей из слаболегированной полупроводниковой пластины n типа проводимости, в которой расположены сильно легированные горизонтальные p^+ области, при этом они соединены между собой вертикальной кольцевой p^+ областью, схематично структура представлена на рисунке 16.

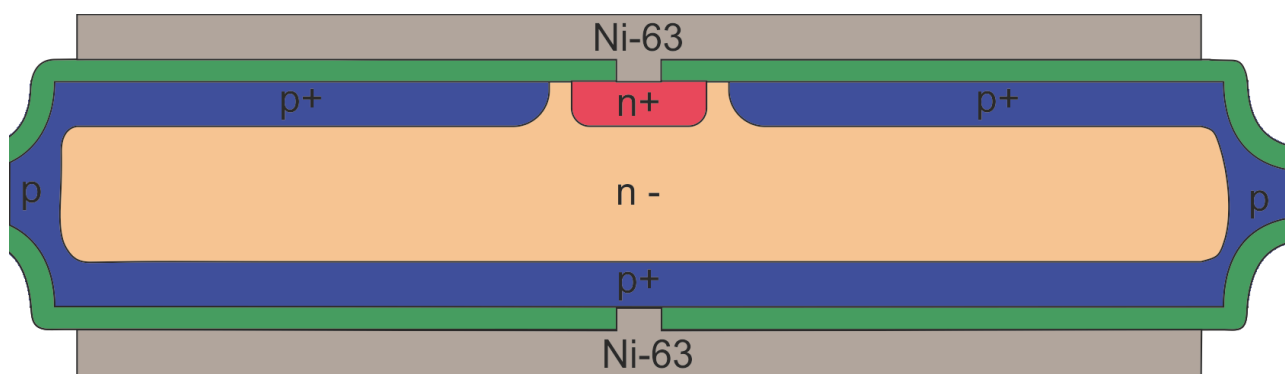


Рисунок 16 – Конструкция планарного преобразователя ионизирующих излучений

Технология изготовления предлагаемой структуры состоит из следующей последовательности технологических операций:

- термическое окисление кремниевых пластин, формирование рисунка и травление пластин по границам кристаллов;

- глубокой диффузией бора, вплоть до смыкания верхнего и нижнего фронтов, проводится формирование вертикального p^+ слоя;
- ионным легированием бора энергией $E = 20$ кэВ и дозой $D = 10$ мкКл формируется p^+ верхняя горизонтальная область и p^+ нижняя горизонтальная область;
- ионным легированием фосфора с энергией $E = 40$ кэВ и дозой $D = 300$ мкКл формируется n^+ контактный слой, осуществляется термический отжиг при температуре $T = 900$ °С в течение $t = 40$ минут;
- проводится термическое окисление поверхности пластин при температуре $T = 860$ °С в течение 20 минут на толщину оксида $\text{SiO}_2 = 20$ нм, и формирование контактных окон к верхней n^+ контактной области и нижней горизонтальной p^+ области;
- магнетронным напылением наносятся слои Ti-Ni, с толщинами 20-20 нм без последующего отжига и проводится фотолитография по разводке металлизации;
- проводят резку пластины на отдельные кристаллы и их отбраковку;
- электрохимическое нанесение ^{63}Ni толщиной 2-3 мкм.

Технические преимущества изобретения:

- предлагаемая конструкция позволяет получить практически в два раза большую выходную мощность, по сравнению с планарной конструкцией;
- генерируемая энергия накапливается в МОП-конденсаторе, что во многих случаях исключает необходимость применения внешних аккумуляторов и конденсаторов;
- современные технологии утонения пластин позволяют получить толщину пластины соответствующей глубине поглощения β -излучения и получить максимальную мощность на единицу объема;

1.2.3 Высоковольтный преобразователь ионизирующих излучений

Существующие планарные и 3D конструкции БВП обладают одним неустранимым недостатком – напряжение холостого хода в них не может быть

больше величины контактной разности потенциалов (0,7 В для Si), что не позволяет получать напряжение необходимое для большинства применений. В связи с этим для получения нужного напряжения необходимо соединять в единую конструкцию множество последовательно-параллельных элементов БВП. Данное обстоятельство сильно усложняет конструкцию и технологию изготовления высоковольтного бетавольтаического источника питания и не позволяет реализовать его в микронных размерах.

В связи с этим предложена новая конструкция БВП [41], отличительной особенностью которой является реализация в одном элементе высоковольтного источника питания, что позволяет отказаться от трудоемкой и нетехнологичной операции последовательной сборки, схематично структура представлена на рисунке 17.

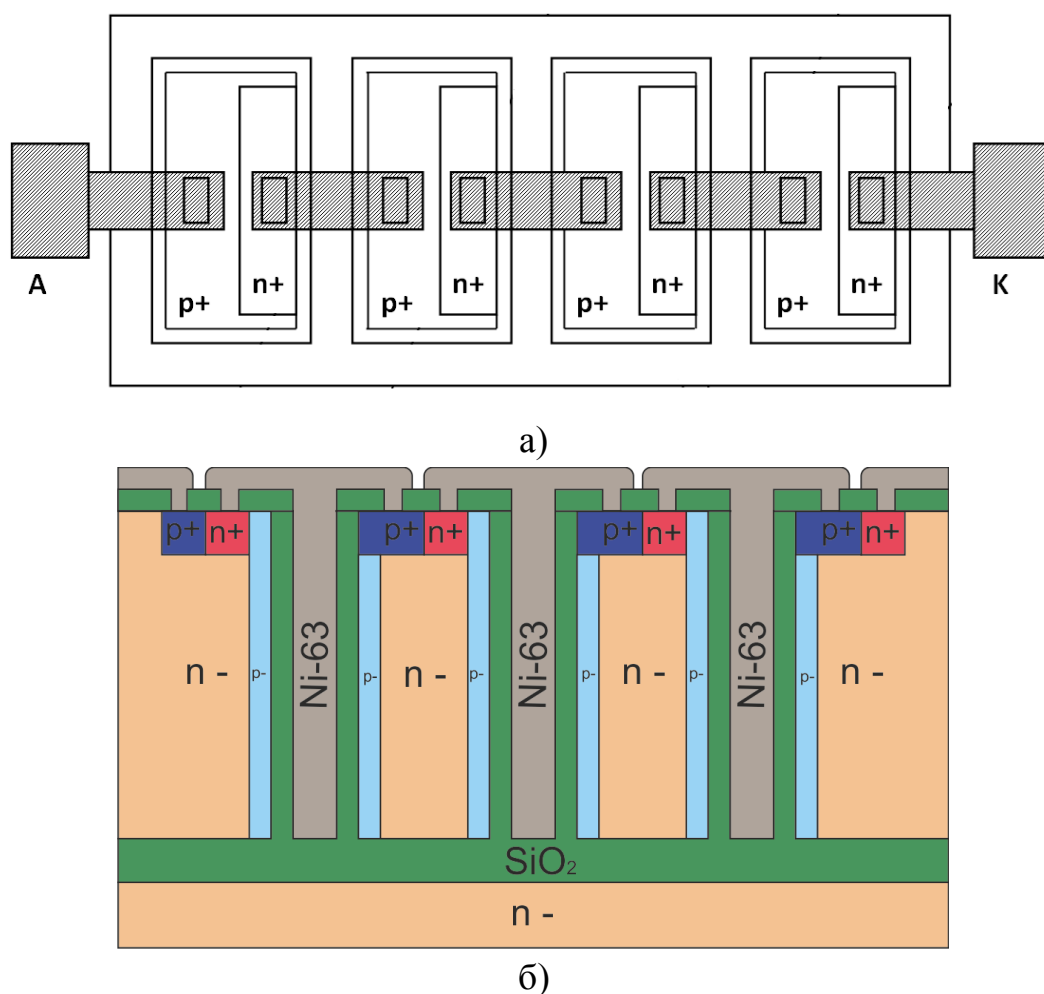


Рисунок 17 – Топология (а) и конструкция высоковольтного БВП (б)

Технический результат достигается созданием конструкции преобразователя на КНИ структуре, состоящей из изолирующей подложки, на которой расположена полупроводниковая часть преобразователя. В полупроводниковой части сформированы микроканалы перпендикулярные к поверхности пластины, при этом их глубина достигает поверхности подложки, образуя полупроводниковые столбики, на боковых поверхностях которых расположены вертикальные p - n переходы. Объем микроканалов заполняется радиоактивным материалом (^{63}Ni). Выходное напряжение БВП повышается за счет последовательно соединенных между собой столбиков металлическими проводниками.

Технология изготовления предлагаемой структуры состоит из следующей последовательности технологических операций:

- выращивание эпитаксиального слоя n типа проводимости с удельным сопротивлением $25 \text{ Ом}\cdot\text{см}$;
- ионным легированием фосфора с энергией $E = 50 \text{ кэВ}$, дозой $D = 300 \text{ мкКл}$ формируется n^+ контактный слой;
- ионным легированием бора с энергией $E = 30 \text{ кэВ}$, дозой $D = 600 \text{ мкКл}$ формируется p^+ контактный слой;
- осуществляется термический отжиг имплантированной примеси при температуре $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 40 минут;
- вскрытие окон в пассивации и формирование микроканалов анодным или плазмохимическим травлением селективно к SiO_2 на всю глубину эпитаксиального слоя;
- диффузией бора в боковые поверхности микроканалов формируются вертикальные p - n -переходы при температуре $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 20 минут;
- проводится окисление поверхности при температуре $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ до толщины SiO_2 20 нм и формирование контактных окон;
- магнетронным напылением наносятся слои Ti-Ni , с толщинами 20-20 нм без последующего отжига и проводится фотолитография по разводке металлизации;

- проводят утонение обратной стороны пластины, резку на отдельные кристаллы и их отбраковку;
- электрохимическое нанесение ^{63}Ni толщиной 2-3 мкм.

Техническими преимуществами предложенной конструкции являются:

- реализация в одном элементе высоковольтного источника питания;
- высокий коэффициент отношения площади p - n переходов к объему материала;
- данная конструкция может обеспечить прямую зарядку аккумуляторов при отсутствии солнечных батарей при минимальном весе и размере;

Следует, отметить, что в качестве радиоактивного изотопа могут быть использованы иные материалы.

1.3 Свойства различных материалов для изготовления бетавольтаического преобразователя

Вопрос использования определенного β -изотопа в конструкции БВП является комплексным. Процесс выбора подходящего источника включает в себя одновременное рассмотрение таких факторов как период полураспада, который определяет максимальную активность источника и эффективный срок эксплуатации БВП, максимальную энергию β -распада, которая наряду с активностью, определяет эффективную плотность мощности источника и возможность дефектообразования в полупроводниковой структуре. Третий фактор состоит в способе получения радиоизотопа, если изотоп формируется естественным образом в ходе распада цепочки ^{238}U или ^{235}U , то его стоимость будет относительно экономичной. Если же радиоизотоп производится при облучении нейтронами в ядерных реакторах через нейтронный захват, то его использование будет не дешевым. Эти факторы совместно с технологическими свойствами самого радиоизотопа определяют возможность использования того или иного радиоизотопа в БВП.

С одной стороны, для создания долго работающих источников предпочтительно использовать радиоактивные материалы с как можно с

большим периодом полураспада, но с другой стороны очевидно, что чем больше время полураспада, тем меньше испускаемый материалом поток β -частиц. Следовательно, максимальный ток и пиковая мощность будут в обратной зависимости от периода полураспада. Кроме того, нужно учитывать максимальную энергию β -частиц, испускаемых радиоизотопом, по отношению к энергии дефектообразования E_{th} для конкретного полупроводникового материала. Для полупроводников эта величина варьируется в широком спектре от 150 до 400 кэВ. Поэтому при разработке бетавольтаических источников питания следует использовать радиоизотоп, испускающий β -излучение с максимальной энергией меньшей, чем E_{th} .

При всем разнообразии радиоактивных веществ, выбор оптимального радиоизотопа для использования в БВП, не является простой задачей, так как абсолютное большинство изотопов испускает несколько видов излучений, включая вредное для здоровья человека, гамма излучение. Поэтому к радиоактивному веществу предъявляется большой комплекс требований:

- радиоактивный материал должен быть чистым β -источником;
- период полураспада не менее 10 лет;
- максимальная энергия ионизирующих частиц не должна превышать энергию дефектообразования в полупроводниковом материале.

В таблице 1 приведены свойства различных типов β -источников.

Таблица 1 – Свойства β -источников [42]

	Средняя энергия частиц, кэВ	Максимальная энергия частиц, кэВ	Период полураспада, г	Удельная мощность, Вт/г
H-3	5,5	18,6	12,3	0,361
Ar-42	310	600	32,9	0,306
Ni-63	17	66,7	100,1	0,0057
Kr-85	220	670	10,75	0,518
Sr-90	196	546	28,8	0,149
Pm-147	66	224,1	2,62	0,412
Sm-151	24	76	90	0,004
Ra-228	13	46	5,75	0,015

Наиболее исследованным и используемым в мире радиоизотопом для радиоизотопных генераторов является ^{90}Sr [43]. Изотоп ^{90}Sr используется для создания атомных батарей, и для генераторов с тепловым циклом [44], однако высокая энергия частиц не позволяет создавать долговечные источники питания на основе β -преобразования. Также по этому критерию не подходят радиоизотопы Ar-42 и Kr-85.

Тритий и Ra-228 наоборот имеют очень низкое значение энергии испускаемых частиц, что приведет к низким значениям выходной мощности. Кроме того тритий это газ, который крайне опасен в своем естественном состоянии, поэтому его целесообразно использовать в составе твердого вещества, примером таких веществ являются тритиды (аналог гидридов) титана или скандия. Данные материалы в прошлом широко использовались в нейтронных генераторах и детекторах электронов. Титан и скандий известны своими свойствами абсорбировать и удерживать молекулы трития в нужном состоянии. Однако поток β -частиц из такого источника ограничивается собственным поглощением: β -частицы трития полностью поглощаются в титане или скандии толщиной меньше 1 мкм [45].

Другим вариантом β -источника является ^{147}Pm , который обладает высокой активностью, что может быть эффективно использовано для повышения мощности генератора тока, но огромным его недостатком является побочное гамма-излучение. Поскольку проникающая способность γ -лучей высокая, вопрос безопасности для ^{147}Pm выходит на первый план. Более того пары прометия являются чрезвычайно ядовитыми, что сдерживает его применение в БВП. Кроме того период полураспада (2,62 года) не позволит создавать источники питания с длительным сроком службы.

В результате анализа для применения в БВП источниках питания на основе полупроводниковых материалов наиболее интересным с технической стороны является ^{63}Ni и ^{151}Sm . Невысокая максимальная энергия β -спектров этих радионуклидов не создает проблем с радиационной защитой, также β -частицы с такими энергиями не способны нанести радиационных

повреждений полупроводниковой структуре, что полностью исключает деградацию p - n переходов. Кроме того, они являются чистыми β -источниками и период полураспада данных веществ достаточен для создания долго действующих элементов питания. Так же эти радиоизотопы являются металлами, что позволяет их интегрировать в полупроводниковую технологию без особых проблем, а проникающая способность составляет десятки микрометров, что обеспечивает свободу в выборе технологии изготовления БВП.

К недостаткам, которые необходимо учитывать при разработке БВП, можно отнести низкую удельную мощность (5,7 мкВт/г и 4 мкВт/г) и чрезвычайно высокую стоимость, так например стоимость 1 Ки ^{63}Ni составляет около 4000 \$ [3]. ^{63}Ni , несмотря на высокую стоимость, по-прежнему востребован для применения в маломощных схемах. Благодаря большому периоду полураспада никелевые источники питания могут обеспечивать такие схемы энергией в течение продолжительного времени.

Необходимость использования β -изотопа ^{63}Ni с максимальной активностью диктуется требованиями получения максимально возможной мощности элемента питания. Поскольку по литературным данным при использовании в качестве материала полупроводниковой структуры кремния и при невысоких активностях изотопа ^{63}Ni (примерно, 1-10 мКи) выходная мощность элемента питания составляет единицы нВт/см². Следовательно, для увеличения выходной мощности элемента питания необходимо кроме конструкционных решений использовать также максимально допустимое значение активности β -источника.

С точки зрения технологии выбор того или иного полупроводникового материала определяется целым комплексом требований. Выбор материала преобразователя, топологической конфигурации, толщины слоев будет обязательно зависеть от определенного радиоизотопа и энергии испускаемых частиц. Кроме того необходимо учитывать ограничения по стоимости, характеристикам материала, доступности и технологичности. К

полупроводниковым материалам можно выделить следующие основные требования:

- полупроводниковый материал должен быть технологичным и использоваться в нано- и микроэлектронике;
- энергия дефектообразования должна быть выше, чем максимальная энергия β -источника;
- ширина ОПЗ должна быть сравнима по размерам с глубиной проникновения β -частиц;

В таблице 2 приведены основные свойства коммерчески доступных полупроводниковых материалов.

Таблица 2 – Свойства некоторых полупроводниковых материалов, применимых для бетавольтаического преобразования [46]

		Ge	Si	GaAs	SiC	GaN	C
Ширина запрещенной зоны (E_g), эВ		0,66	1,12	1,42	2,9	3,4	5,48
Энергия смещения атома из узла кристаллической решетки (E_d), эВ		30	19	10	28	24	43
Энергия ионизации (W), эВ		2,96	3,63	4,13	6,88	8,9	12,4
Время жизни неосновных носителей (τ), с	n	10^{-3}	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-9}$	10^{-9}
	p	10^{-3}	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	10^{-9}
Подвижность (μ), $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	n	3900	1400	8500	800	1000	2200
	p	1900	450	400	120	350	1800
Плотность (ρ), $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$		5,32	2,33	5,32	3,22	6,15	3,51

С практической точки зрения значения диффузионной длины в доступных в настоящее время материалах SiC, GaN и C существенно уступают соответствующим значениям в кремнии. Кроме того, токи утечки, которые оказывают существенное влияние на значение индуцированного напряжения, в кремнии могут достигать значений, близких к теоретическим. В структурах на основе SiC и GaN такого пока не наблюдается, что связано со сравнительно большей концентрацией структурных дефектов в этих кристаллах. Сегодня технология изготовления кремниевых структур находится на достаточно

высоком уровне, что дает возможность производить элементы большой площади, последовательное включение которых позволит поднять выходное напряжение источника питания.

Изложенный сравнительный анализ удельных характеристик, полученных в последнее время с применением ^{63}Ni в качестве источника β -излучения показывает наибольшую перспективность проведения исследований с использованием таких полупроводниковых материалов как кремний, карбид кремния и нитрид галлия. Однако наиболее исследуемым и технологичным остается кремний. С целью увеличения площади p - n перехода, а следовательно выходной мощности, исследуются сложные объемные микро- и наноструктурированные 2D и 3D полупроводниковые структуры, отрабатываются технологии изготовления качественных p - n переходов сложных форм, омических контактов, а также методы микросборки элементарных бетавольтаических ячеек в батарею с заданными электрофизическими и габаритными параметрами вертикальной или горизонтальной архитектуры.

Однако создание элементов с такой конструкцией представляет ряд сложных и пока не решенных технологических проблем, прежде всего из-за низкого качества p - n переходов в каналах кремниевых пластин, что приводит к недопустимо большим токам утечки через них, а также отсутствия промышленной технологии заполнения щелей или каналов радиоизотопом.

Исходя из экономических требований и все большей миниатюризации электронных приборов, материалы должны обладать высоким структурным совершенством и однородностью состава в объемах порядка микрометра и менее. С этой точки зрения разработки новых конструкций бетавольтаических элементов на кремнии представляет несомненный интерес. Несмотря на множество исследований к настоящему моменту в мире отсутствуют технологии создания миниатюрных радиоизотопных источников электроэнергии, выходная мощность которых была бы достаточна для электрического питания микроприборов. В этой связи перспективным

представляется создание новых конструкций БВП с высоким соотношением выделяемой энергии к весу преобразователя, а также разработка технологии реализации таких структур.

Глава 2. Теоретическая оценка работы бетавольтаического элемента

Создание эффективных БВП требует учета целого ряда факторов, влияющих на процесс формирования тока. Возможности компьютерного моделирования позволяют учесть влияние поглощения энергии электронов, переноса генерированных носителей заряда, их рекомбинацию, рекомбинацию на границах слоев, включая и поверхностную рекомбинацию. Определение основных параметров БВП для различных структур, влияющих на выходную мощность и эффективность преобразования БВП, а также расчет наиболее оптимальной структуры являются чрезвычайно актуальными.

С целью оптимизации физико-топологической конструкции кремниевых структур разработана модель, позволяющая послойно создавать моделируемую структуру, задавая количество слоев, материал, тип проводимости, уровень легирования и толщину каждого слоя, а также проводить анализ ВАХ. Для расчетов использованы характеристики полупроводниковых слоев при 300 К из базы данных ФТИ им. А.Ф. Иоффе [46].

2.1 Базовая система уравнений

Моделирование работы кремниевых БВП проводилось с помощью решения базовой системы уравнений [47, 48, 49].

а) Уравнения переноса для электронов и дырок:

Уравнения переноса или уравнения для токов задают абсолютное значение направления и ориентацию электронного и дырочного токов. Токи, протекающие в полупроводнике, обусловлены двумя механизмами — дрейфовым и диффузионным.

$$J_n = -q\mu_n n(x)E + qD_n \frac{\partial n(x)}{\partial x}, \quad (1)$$

$$J_p = q\mu_p p(x)E - qD_p \frac{\partial p(x)}{\partial x}, \quad (2)$$

где J_n и J_p – плотности тока электронов и дырок, соответственно, включающие дрейфовую и диффузионную составляющие;

$n(x)$ и $p(x)$ – концентрации электронов и дырок в данной точке полупроводника;

μ_n и μ_p – подвижности электронов и дырок, соответственно;

D_n и D_p – коэффициенты диффузии электронов и дырок, соответственно;

E – напряженность электрического поля;

q – заряд электрона.

Для упрощения вида уравнений переноса используется соотношение Эйнштейна:

$$D_{p,n} = \frac{kT}{q} \mu_{p,n} \quad (3)$$

б) уравнение Пуассона

Решение уравнения Пуассона позволяет определить распределения потенциала и электрического поля, исходя из распределения подвижных носителей заряда (электронов и дырок) и ионов примесей. Оно должно быть непрерывным внутри рассматриваемой области и удовлетворять граничным условиям на внешней границе многомерной области, где это решение получено. Непрерывность потенциала должна сохраняться везде, чтобы удовлетворялось физически обоснованное требование конечности полной энергии электрического поля.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{Q(x)}{\varepsilon_0} = -\frac{q}{\varepsilon_0} [p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x)] \quad (4)$$

где $\varphi(x)$ – потенциал;

$E(x)$ – напряженность электрического поле;

$Q(x)$ – плотность заряда;

ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;

$N_D(x)$ и $N_A(x)$ – концентрации доноров и акцепторов.

На свободной поверхности полупроводника и при контакте полупроводника с металлом сохраняется условие термодинамического равновесия и сумма зарядов равна нулю [49, 50]:

$$Q = q(p + N_D - n - N_A). \quad (5)$$

Для идеальных омических контактов приняты следующие условия (в предположении, что скорость рекомбинации для электронов и дырок бесконечна):

$$\begin{aligned} n_0 &= \sqrt{N_N^2/4 + n_i^2} + N_N/2, \\ p_0 &= \sqrt{N_N^2/4 + n_i^2} - N_N/2, \\ \varphi &= \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{n_0}{n_i}\right) + V_k, \\ pn &= n_i^2 \end{aligned} \quad (6)$$

где $N_N = N_D - N_A$ – это чистая концентрация легирования и V_k – напряжение k -го контакта.

в) уравнения непрерывности для электронов и дырок

Уравнения непрерывности описывают локальное равновесие между приходом и уходом электронов и дырок, а изменение концентрации подвижных носителей заряда в локальной области обусловлено процессами рекомбинации и генерации.

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} - \frac{n(x) - n_{p0}}{\tau_n}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p(x)}{\partial x} - \frac{p(x) - p_{n0}}{\tau_p}, \quad (8)$$

где τ_n и τ_p – времена жизни электронов и дырок соответственно;

$J_n(x)$, $J_p(x)$ – плотности токов электронов и дырок;

n_{p0} , p_{n0} – равновесные концентрации неосновных носителей заряда в p - и n -областях, соответственно.

Геометрические размеры и конфигурации диффузионных областей и омических контактов учитываются граничными условиями, принимаемыми при решении этой системы уравнений.

Граничные условия для решения уравнения непрерывности описываются следующим образом. На свободной поверхности нормальные составляющие электронного и дырочного токов определяются процессами генерации и рекомбинации (если граница не соприкасается с другим проводящим материалом, то сумма токов через нее должна быть равна нулю). Следовательно, токи электронов и дырок к поверхности должны быть равны числу рекомбинированных подвижных носителей заряда, то есть скорость генерации должна быть меньше скорости рекомбинации.

$$\left(\frac{1}{q}\right) J_0 = R_S - G_S, \quad (9)$$

где индекс s означает, что процессы протекают на поверхности.

Ток через выводы прибора определяется интегралом:

$$I = \int_A J(x, y, z) dA. \quad (10)$$

Равновесные концентрации n_0 , p_0 описываются следующими уравнениями:

$$n_0 = n_i \exp\left(\frac{q\varphi_0}{kT}\right), \quad (11)$$

$$p_0 = n_i \exp\left(-\frac{q\varphi_0}{kT}\right). \quad (12)$$

При изолировании сегментов границы для нормальных составляющих плотностей тока мы имеем:

$$J_{n,v} = q(R - G)_S, \quad (13)$$

$$J_{p,v} = -q(R - G)_S. \quad (14)$$

В стационарном случае уравнение непрерывности видоизменяется с учетом:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = 0, \quad (15)$$

и в общем случае преобразуется к виду [51]:

$$\frac{1}{q} \operatorname{div} J = R - G. \quad (16)$$

В общем случае должны быть рассмотрены все возможные процессы рекомбинации и генерации, основные из них это термическая генерация и

рекомбинация Шокли-Холла-Рида $(R-G)_{ШХР}$, Оже генерация и рекомбинация $(R-G)_{Оже}$:

$$(R-G) = (R-G)_{ШХР} + (R-G)_{Оже}. \quad (17)$$

Термическая генерация и рекомбинация (Шокли – Холла – Рида) описывается выражением [52,53,54]:

$$(R-G)_{ШХР} = \frac{np - n_i^2}{(n + n_i)\tau_p + (p + n_i)\tau_n}, \quad (18)$$

где n и p – концентрации электронов и дырок;

n_i – собственная концентрация подвижных носителей заряда;

$$n_i(T) = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right); \quad (19)$$

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{E_{g\alpha} T^2}{T + E_{g\beta}}, \quad (20)$$

где $E_{g\alpha}$, $E_{g\beta}$ – эмпирические коэффициенты;

$E_g(0)$ – ширина запрещенной зоны при 0 К;

N_C , N_V – плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне;

τ_n и τ_p – времена жизни электронов и дырок:

$$\tau_n = \frac{\tau_{n0}}{A_n + \left(B_n \left(\frac{N}{N_{nref}} \right) + C_n \left(\frac{N}{N_{nref}} \right)^{\alpha_n} \right)}, \quad (21)$$

где A_n , B_n , C_n , α_n – коэффициенты;

N_{ref} – характеристическая концентрация.

Аналогичное выражение записывается для дырок.

Поверхностная рекомбинация – процесс, имеющий место на поверхности полупроводника, вследствие всегда имеющихся разорванных связей, загрязнения и различного рода напряжений. Этот вид рекомбинации необходимо учитывать при моделировании процессов, происходящих на поверхности или вблизи ее. Поверхностная рекомбинация имеет место на границе полупроводник/оксид или на поверхности неидеальных контактов (например, поликремниевых или контактов Шоттки). Скорость рекомбинации описывается выражением [49]:

$$(R-G)_S = \frac{np - n_i^2}{(n + n_i)/v_{sn} + (p + n_i)/v_{sp}}, \quad (22)$$

где v_{sn} , v_{sp} - скорости рекомбинации для электронов и дырок.

Положение уровня Ферми и концентрации электронов и дырок в полупроводнике при заданном уровне легирования определяются методами численного решения уравнения электронейтральности.

$$p + N_d - n - N_A = 0 \quad (23)$$

Концентрации электронов и дырок определяются с помощью выражений:

$$p = N_v \cdot F_{1/2} \left(\frac{E_f - E_v}{kT} \right), \quad (24)$$

$$n = N_c \cdot F_{1/2} \left(\frac{E_c - E_f}{kT} \right). \quad (25)$$

где $F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \eta} + 1}$ - интеграл Ферми.

Такой подход позволяет рассчитывать характеристики полупроводников в общем виде, в т.ч. в случае вырожденных полупроводников. Для сформированной структуры численно решается уравнение Пуассона методом

конечных разностей, с целью получения распределения электрического потенциала и напряженности электрического поля внутри структуры.

2.2 Взаимодействие быстрых электронов с полупроводником

Для формирования оптимальных структур и точного предсказания выходных параметров БВП необходимо иметь представление о взаимодействии β -частицы с полупроводниковым материалом. При взаимодействии электронного пучка с твердым телом, электрон подвергается двум видам рассеивания: упругому и неупругому рассеиванию.

Упругое рассеивание или электронное отражение, происходит на поверхности и определяет количество отраженных электронов, при этом кристаллическая решетка не получает никакой энергии, а падающий электрон изменяет только направление своего движения. Количество обратно рассеянных электронов имеет сильную зависимость от зарядового числа Z [55]. Этот механизм является доминирующим механизмом потерь для материалов с высоким зарядовым числом.

В настоящее время для расчета взаимодействий, носящих вероятностный характер, в частности, ионизации вещества под действием высокоэнергетических электронов, часто используют метод Монте-Карло. Одной из удобных программных реализаций этого метода является среда Casino. Используя эту программную среду, были проведены расчеты коэффициента обратно рассеянных электронов k . На рисунке 18 показано энергетическое распределение обратно рассеянных электронов, при расчете использовалось количество первичных высокоэнергетических электронов равное 5 млн.

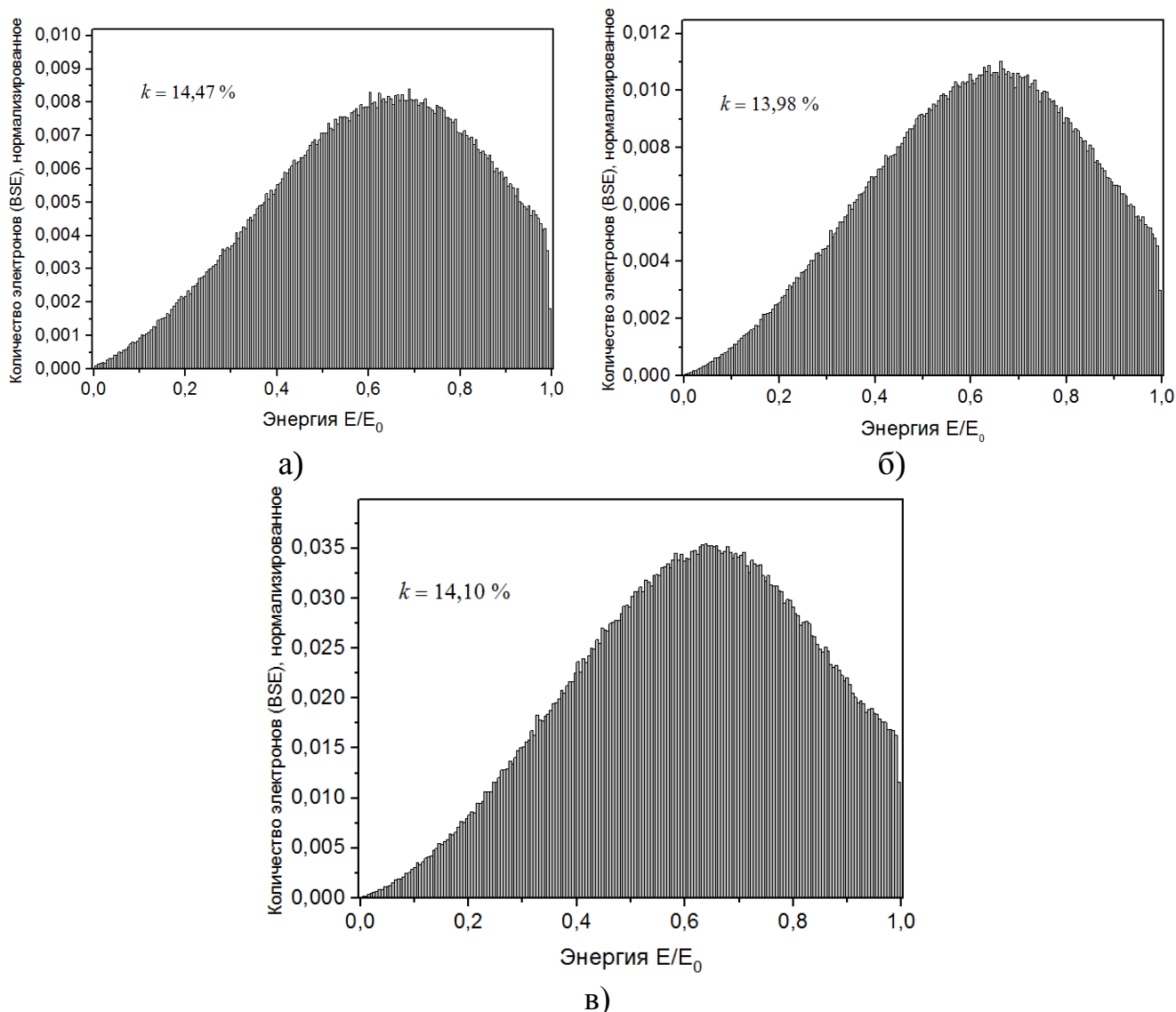


Рисунок 18 – Энергетическое распределение обратнорассеянных электронов при значениях энергии первичного пучка 10 (а), 20 (б) и 30 (в) кэВ

Результат расчета показывает, что коэффициент обратно рассеянных электронов k практически не меняется при изменении энергии пучка и составляет в среднем 14,2 %.

При попадании электрона в объем полупроводника происходит неупругое рассеивание, которое приводит к постепенному снижению энергии падающего электрона, при этом в кристалле возникают различные физические процессы. К ним относятся генерация ЭДП, вторичные электроны, характеристическое и тормозное рентгеновское излучение, Оже-электроны и фононы различных энергий [56].

Исследование и анализ объемного распределения скорости генерации ЭДП в полупроводнике, в первую очередь по глубине, представляют особую важность при разработке конструкции преобразователя.

При рассмотрении различных способов описания распределения энерговыделения электронов для моделирования генерации в полупроводниковой структуре принята аналитическая модель генерации электронно-дырочных пар, предложенная в работе [57]. Выражение для скорости образования ЭДП под действием электронов задавалось следующим образом

$$G(r) = G_0 \cdot F(x, y, z, E) \cdot g(z, E), \quad (26)$$

где G_0 общая скорость генерации, которая задается выражением

$$G_0 = \frac{E \cdot I_b (1 - k)}{q E_i}, \quad (27)$$

где E – энергия электронов;

I_b – ток электронного пучка;

q – заряд электрона;

E_i – энергия, необходимая для образования электрон-дырочной пары;

k – доля электронов, теряемая на обратное рассеяние.

С учетом полученных значений $k = 0,14$ выражение (27) можно переписать в виде:

$$G_0 = 1,6 \cdot 10^{18} \cdot E \cdot I_b. \quad (28)$$

Функция $F(x, y, z, E)$ учитывает боковое распределение скорости генерации электронно-дырочных пар и для кремния описывается выражением:

$$F(x, y, z, E) = \frac{1,76}{2\pi\sigma^2 R} \exp\left[-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}\right], \quad (29)$$

где

$$\sigma^2 = 0,36d^2 + 0,11\frac{z^3}{R}, \quad (30)$$

где d – диаметр электронного пучка;

R – полная глубина пробега электронов.

Глубина проникновения электронов зависит от энергии и может быть описана выражением Канайя-Окаяма [58], рассчитанная зависимость глубины проникновения электронов от энергии представлена на рисунке 19.

$$R_{K-O} = \frac{0,0276 \cdot A \cdot E_0^{1,67}}{Z^{0,89} \cdot \rho}, \quad (31)$$

где R_{K-O} – пробег электронов, определяемый в микрометрах;

A – средний атомный вес образца;

E_0 – энергия пучка электронов (задается в кэВ);

Z – средний атомный номер образца;

ρ – плотность (задается в г/см³), для кремния 2,33 г/см³.

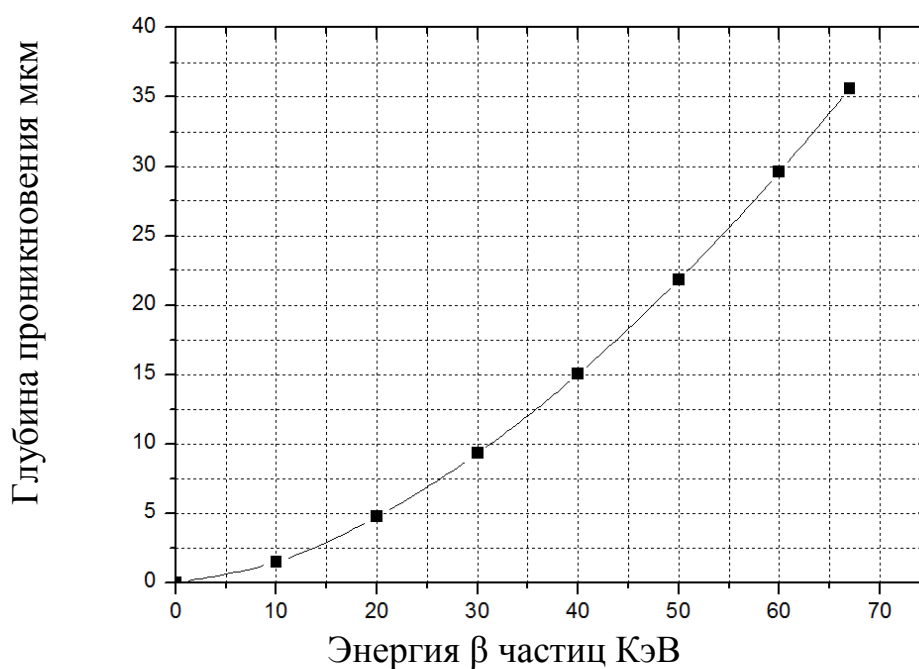


Рисунок 19 – Зависимость глубины проникновения β-частиц в кремнии [59]

Функция $g(z,E)$ - определяет глубину распределения скорости генерации ЭДП и может быть аппроксимирована нормализованным выражением [57]:

$$\Lambda(\zeta) = 0,6 + 6,21 \cdot \zeta - 12,40 \cdot \zeta^2 + 5,69 \cdot \zeta^3, \quad (32)$$

где ζ - глубина, нормализованная к полной глубине проникновения электрона $\zeta = z/R$ в области $0 < \zeta < R$. На рисунке 20 показан вид функции $\Lambda(\zeta)$.

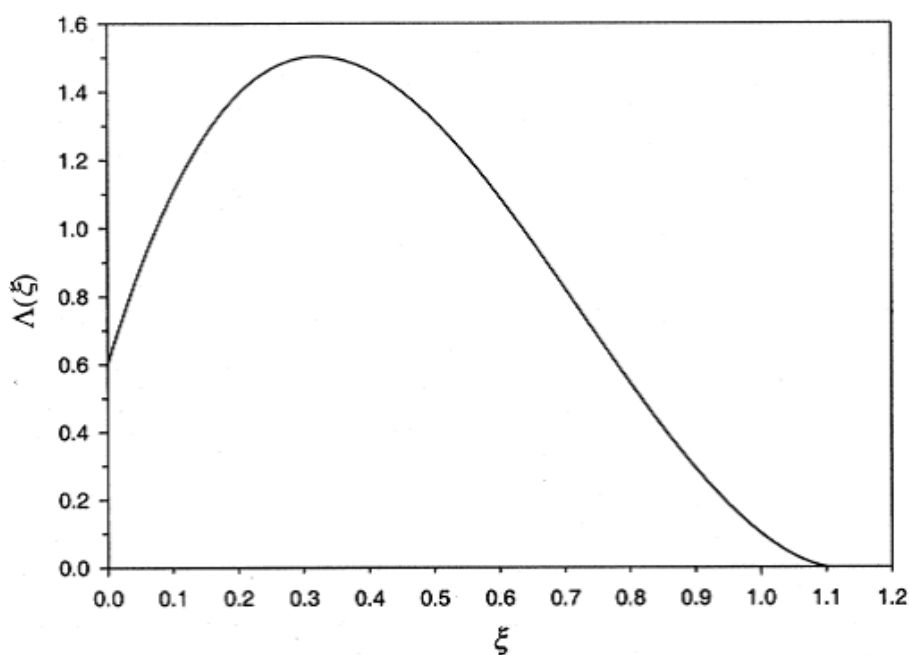


Рисунок 20 – Нормализованная глубина распределения ЭДП, генерированных в кремнии [57]

Для моделирования токов и напряжений БВП требуется знать и использовать при расчетах весь спектр электронов, в том числе и распределение электронов по энергиям. Для предварительной оценки параметров использовался экспериментальный спектр распределения потока электронов по энергиям источника ^{63}Ni представленный в [60] (Рисунок 21).

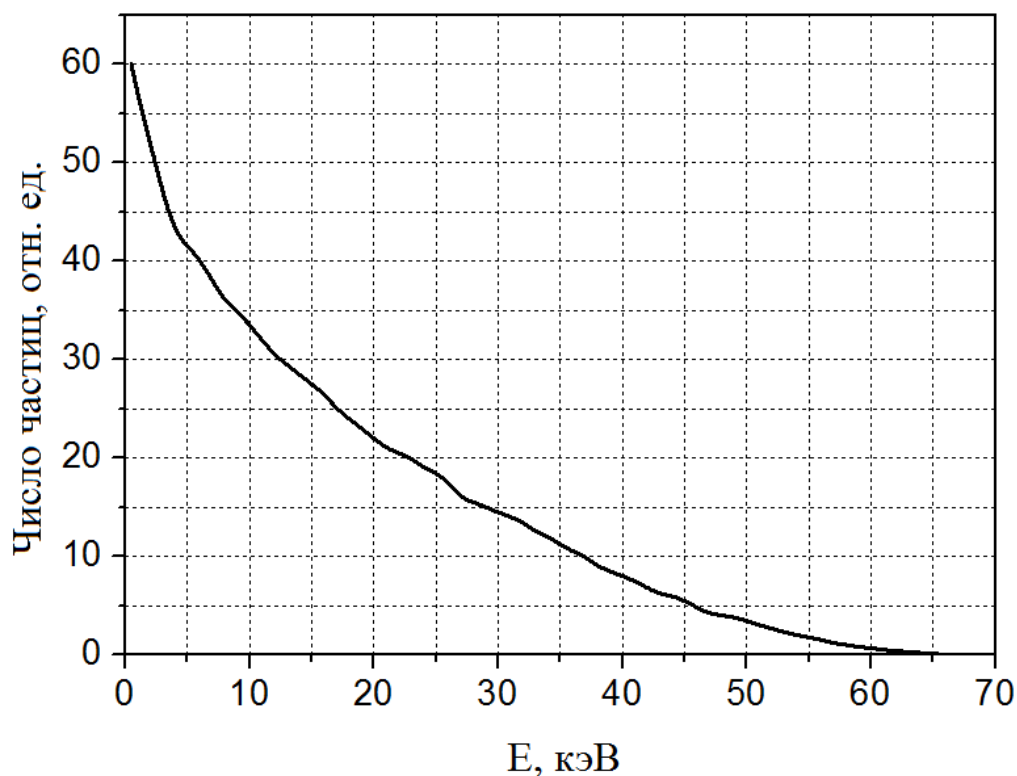


Рисунок 21 – Энергетический спектр распределения электронов β -источника ^{63}Ni

Также известно, что поток β -частиц, испускаемых радиоизотопом ^{63}Ni зависит от толщины источника и это следует учитывать при моделировании. В работе [61] проведена оценка максимальной толщины пленки радиоизотопа ^{63}Ni , с поверхности которой происходит выход электронов. Самопоглощение β -частиц с максимальной энергией источником ^{63}Ni происходит практически экспоненциально, при этом на глубине d поток ослабляется в два раза в соответствии с выражением [62]:

$$d \approx \frac{0,095 \cdot Z \cdot E_{\max}^{3/2}}{A}, \quad (33)$$

Таким образом, принимая во внимание, что самопоглощение для ^{63}Ni равно $d = 0,883$ мкм, а также, что поток β -частиц учитывается вплоть до ослабления примерно в 20 раз, выход β -частиц никеля будет происходить с глубины не более 3 мкм от поверхности [61]. На рисунке 22 представлены

результаты расчетов зависимости удельной поверхностной активности β -источника от его массовой толщины.

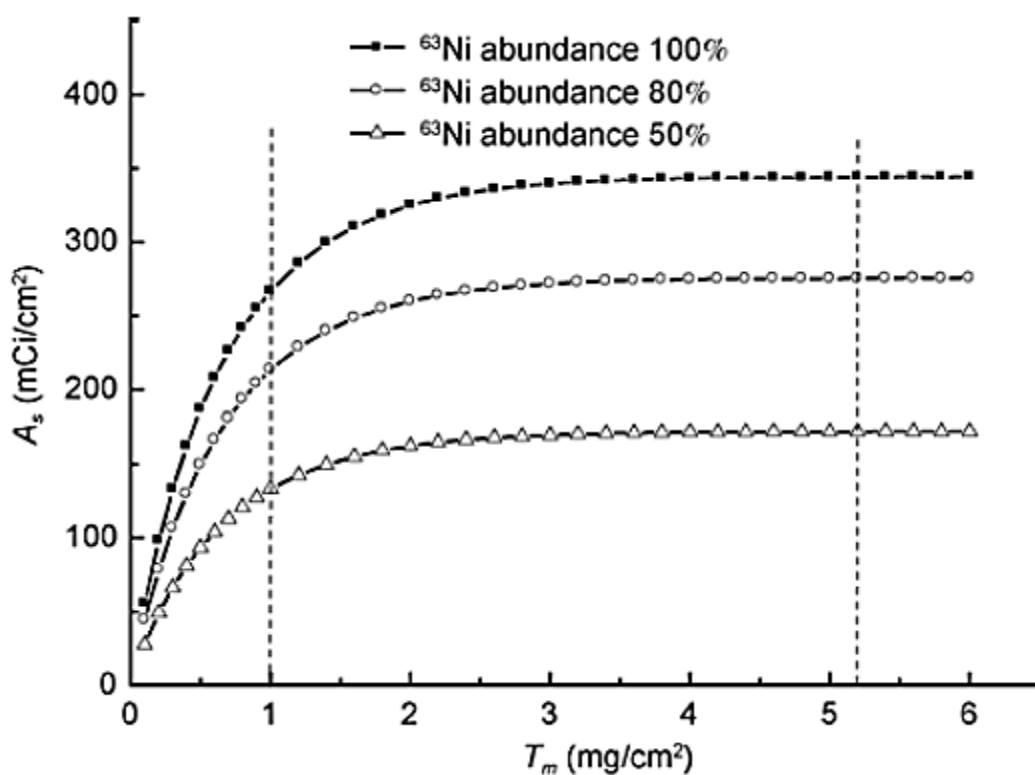


Рисунок 22 – Зависимость удельной поверхностной активности от массовой толщины радиоизотопа ^{63}Ni [61]

Имеющееся экспериментальное распределение потока β -частиц нормировалось к задаваемому интегральному потоку и таким образом определялся поток электронов для каждой отдельной точки спектра (при этом суммарный поток составлял задаваемую величину). Для каждого значения энергии рассчитывался профиль распределения скорости генерации ЭДП. Суммируя все рассчитанные профили, определялось общее распределение скорости генерации ЭДП в структуре. Пример такого распределения представлен на рисунке 23.

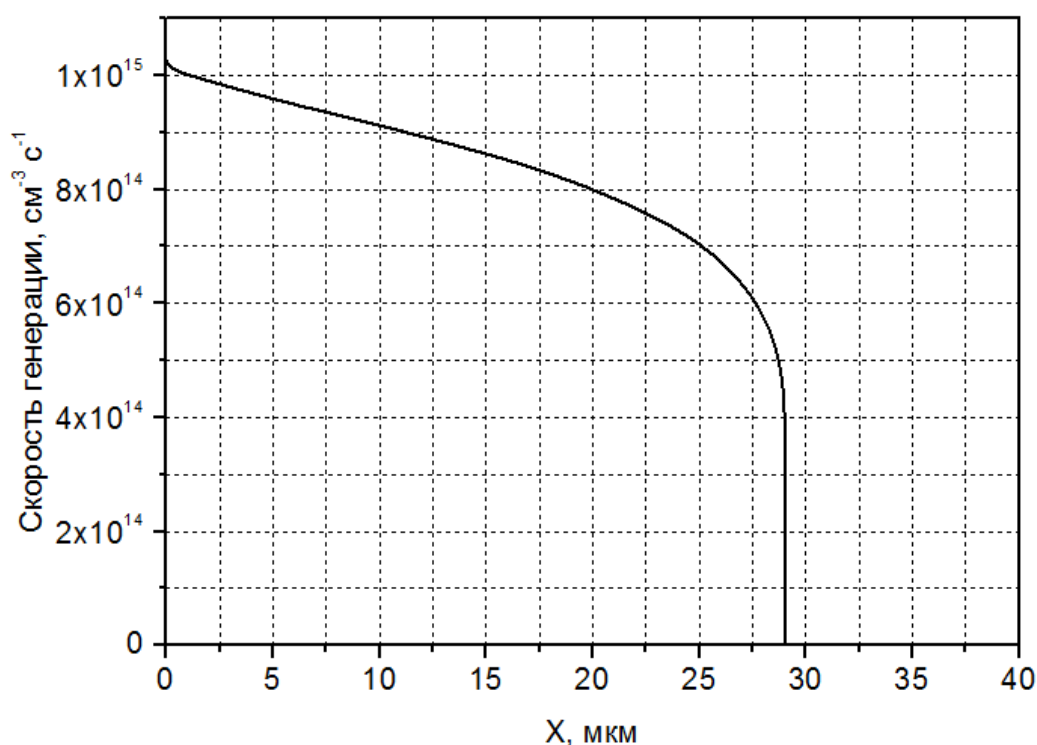


Рисунок 23 – Распределение скорости генерации ЭДП при воздействии источником ^{63}Ni с поверхностной активностью $1,35 \text{ мКи/см}^2$

2.3 Моделирование вольт-амперных характеристик БВП

Исследования параметров кремниевой структуры проводились со следующими параметрами: толщина SiO_2 на поверхности 20 нм, концентрация легирующей примеси в сильнолегированных слоях принята равной 10^{18} см^{-3} , концентрация в слаболегированной области n -типа изменялась от 10^{12} до 10^{16} см^{-3} , время жизни неосновных носителей заряда принималось в соответствии с [46], площадь структуры 1 см^2 . Исходная структура для моделирования показана на рисунке 24.

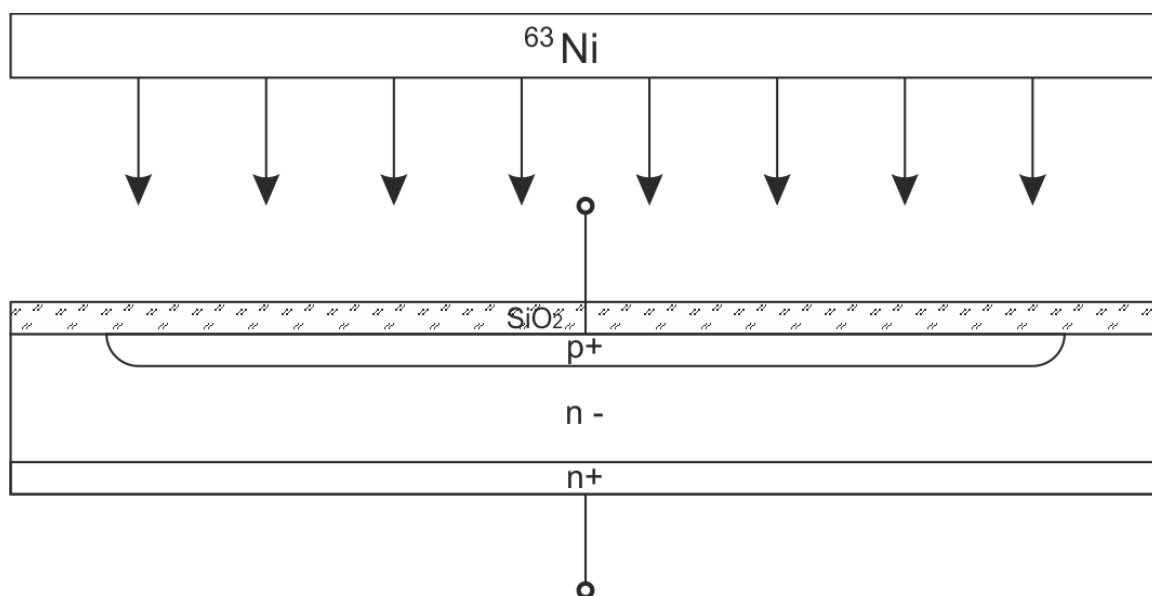


Рисунок 24 – Исходная кремниевая структура

При моделировании характеристик БВП с целью сопоставления их с реальными структурами очень важно точно представлять их физические и электрические характеристики, так как параметры модели, используемые при расчетах, могут оказывать существенное влияние на результаты моделирования: напряжение холостого хода, и коэффициент полезного действия (КПД). Начальное распределение генерированных электронов и дырок задавалось следующим образом:

$$\Delta p(x) = G(x) \cdot \tau_p; \quad (34)$$

$$\Delta n(x) = G(x) \cdot \tau_n. \quad (35)$$

Для установления окончательного распределения избыточных электронов и дырок решалось уравнение непрерывности. Далее рассчитывалось собираемость электронов и дырок областью пространственного заряда и квазинейтральными областями, рассчитывая радиационно-стимулированные токи из уравнения переноса:

$$J_n = q \cdot \mu_n \cdot n_p \cdot E + qD_n \frac{dn_p}{dx}, \quad (36)$$

$$J_p = q \cdot \mu_p \cdot p_n \cdot E - qD_p \frac{dp_n}{dx}. \quad (37)$$

Дрейфовый ток области пространственного заряда рассчитывался с помощью выражения:

$$J_{dr} = -q \int_0^{W_{OПЗ}} G(x) dx. \quad (38)$$

В качестве граничных условий, учитывающих скорость поверхностной рекомбинации, использовались выражения [51]:

$$D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_p (p_n - p_{n0}), \quad (39)$$

$$D_p \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx} = -S_n (n_p - n_{p0}). \quad (40)$$

Решение уравнения непрерывности осуществляется проведением последовательных итераций с контролем сходимости (метод прогонки). В результате расчетов определяется распределение избыточной концентрации электронов и дырок, генерированных β -излучением.

Общий ток структуры определялся как сумма всех токов структуры

$$J = J_{OПЗ} + J_p + J_n. \quad (41)$$

Напряжение холостого хода определялось с помощью выражения:

$$U_{xx} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_S} + 1 \right), \quad (42)$$

где I_L – генерированный ток короткого замыкания, А;

I_S – ток утечки, А.

Ток утечки при теоретических расчетах включает в себя две составляющие диффузионную из квазинейтральных областей и генерационно-рекомбинационную и определяется выражениями:

$$I_{dif} = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \quad (43)$$

$$I_{g-r} = \frac{qn_i W_{онз}}{\tau_e} \quad (44)$$

$$I_S = I_{dif} + I_{g-r} \quad (45)$$

КПД структуры рассчитывается из отношения

$$\eta = \frac{I_m U_m}{P_{in}}, \quad (46)$$

где P_{in} – мощность входящего излучения;

I_m и U_m – получаются из условия максимума мощности

$$dP/dU = 0. \quad (47)$$

$$I_m = I_L \left(1 - \frac{k \cdot T}{q \cdot U_m} \right). \quad (48)$$

$$U_m = U_{xx} - \frac{q}{kT} \ln \left(1 + \frac{qU_m}{kT} \right). \quad (49)$$

2.3.1 Зависимость вольт-амперных характеристик от глубины залегания p - n перехода

Влияние толщины верхнего p -слоя обусловлено несколькими факторами, в первую очередь, распределением падающего излучения. Чтобы принять участие в формировании тока, подвижные носители должны либо образовываться внутри области пространственного заряда, либо достичь этой

области из квазинейтральных областей (электроны из p -области и дырки из n -области). Т.е. эффективность вклада верхнего p -слоя обусловлена тем, какая доля электронов, образованных излучением, достигнет ОПЗ. Это определяется толщиной верхнего слоя, т.е. расстоянием до ОПЗ, подвижностью, временем жизни электронов и скоростью поверхностной рекомбинации.

Наиболее эффективное разделение носителей заряда происходит в ОПЗ p - n перехода, поэтому основная часть β -частиц должна останавливаться в ОПЗ, а не в приповерхностном слое. При увеличении глубины залегания от 0,1 до 0,5 мкм величина силы тока практически не изменяется, так как максимум энерговыделения β -частиц находится глубже этих значений и при достаточно высоких временах жизни происходит лишь перераспределение вклада областей. Существенное снижение характеристик начинается при глубине более 1 мкм. На рисунке 25 показано влияние толщины верхнего p -слоя на зависимость генерированного тока в структуре от напряжения.

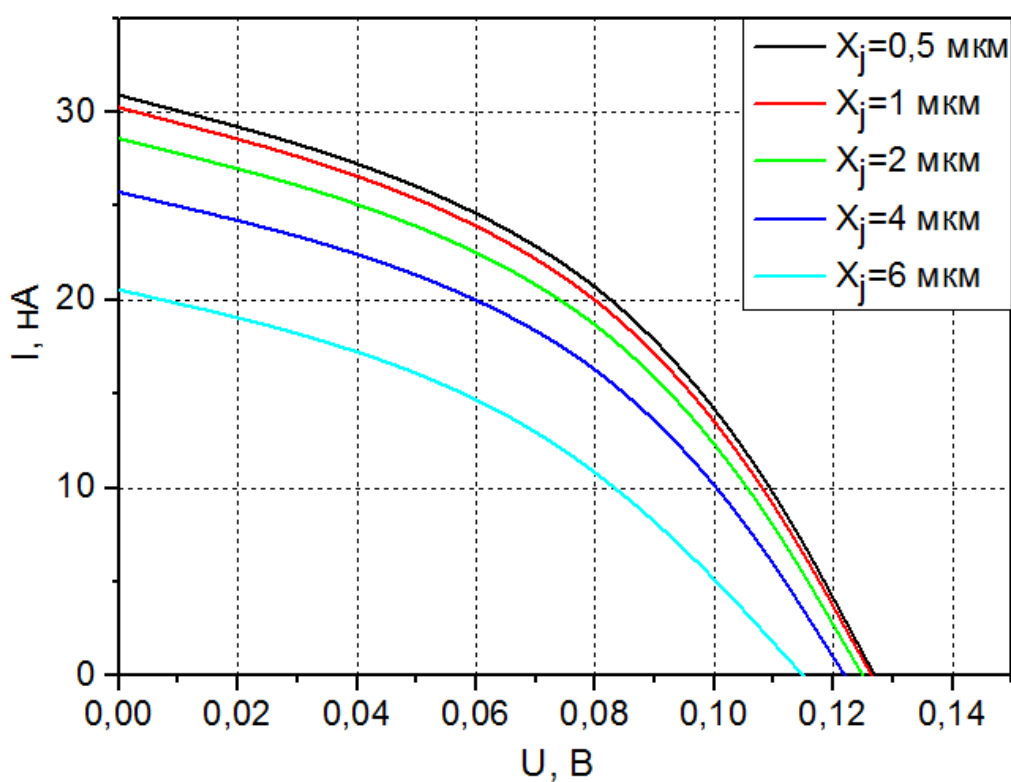


Рисунок 25 – Зависимость генерированного тока в структуре от напряжения. Глубина залегания p - n перехода изменялась от 0,5 до 6 мкм, концентрация в n слое 10^{12} см^{-3} , поверхностная активность радиоизотопа ^{63}Ni 1,35 мКи/см²

Из рисунка 25 видно, что увеличение глубины залегания p - n перехода приводит к снижению тока короткого замыкания и, соответственно, к снижению напряжения холостого хода. Связано это с тем, что электроны с малыми энергиями поглощаются вблизи поверхности, и при увеличении глубины залегания перехода меньшая их часть доходит до области пространственного заряда. Однако увеличивается вклад p -области за счет ее расширения и увеличения числа носителей, генерированных в ней. При этом при достаточно высоком времени жизни н.н.з. и небольшой толщине p -слоя число носителей, дошедших до ОПЗ, можно увеличить.

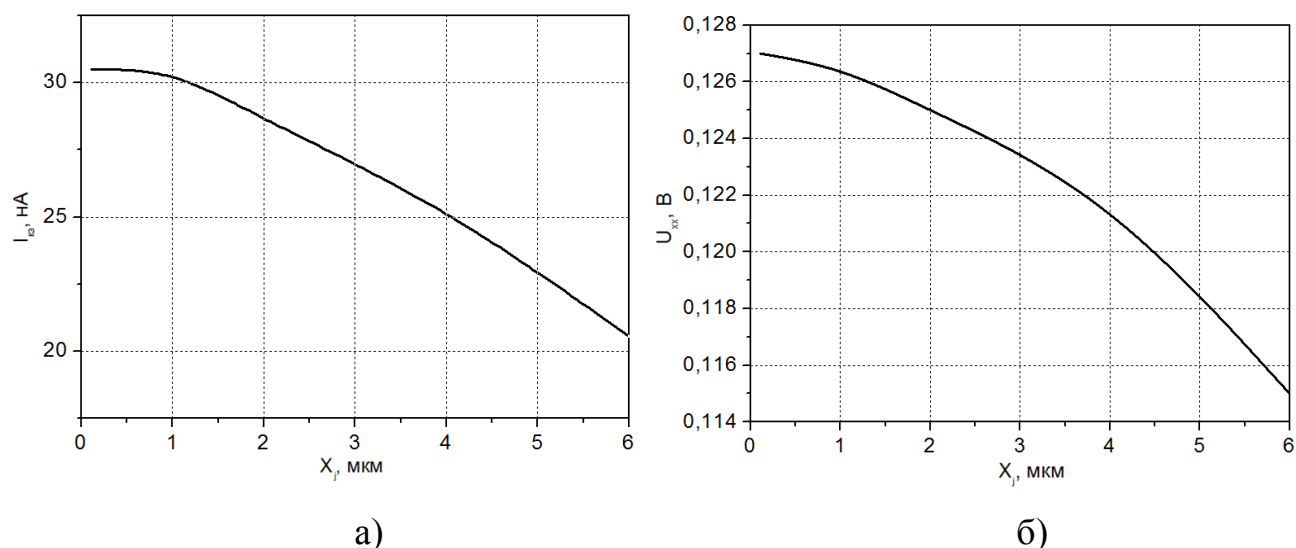


Рисунок 26 – Зависимость тока короткого замыкания (а) и напряжения холостого хода (б) от глубины залегания p - n перехода

2.3.2 Зависимость вольт-амперных характеристик от концентрации в слаболегированном n слое

С целью оптимизации параметров структуры рассмотрено влияние уровня легирования областей, без учета изменения последовательного сопротивления и сопротивления растекания. Влияние уровня легирования областей зависит от двух параметров – изменения ширины ОПЗ и изменения характеристик полупроводникового материала, таких как время жизни и подвижность носителей заряда при увеличении уровня легирования.

Влияние концентрации носителей в n -слое на ВАХ более существенно, чем глубины залегания p - n перехода. Влияние сопротивления подложки на ток короткого замыкания практически не ощутимы, в то время как зависимость напряжения холостого хода имеет форму купола с максимумом при значении концентрации $9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Это вызвано изменением генерационной составляющей обратного тока, при изменении ширины области пространственного заряда.

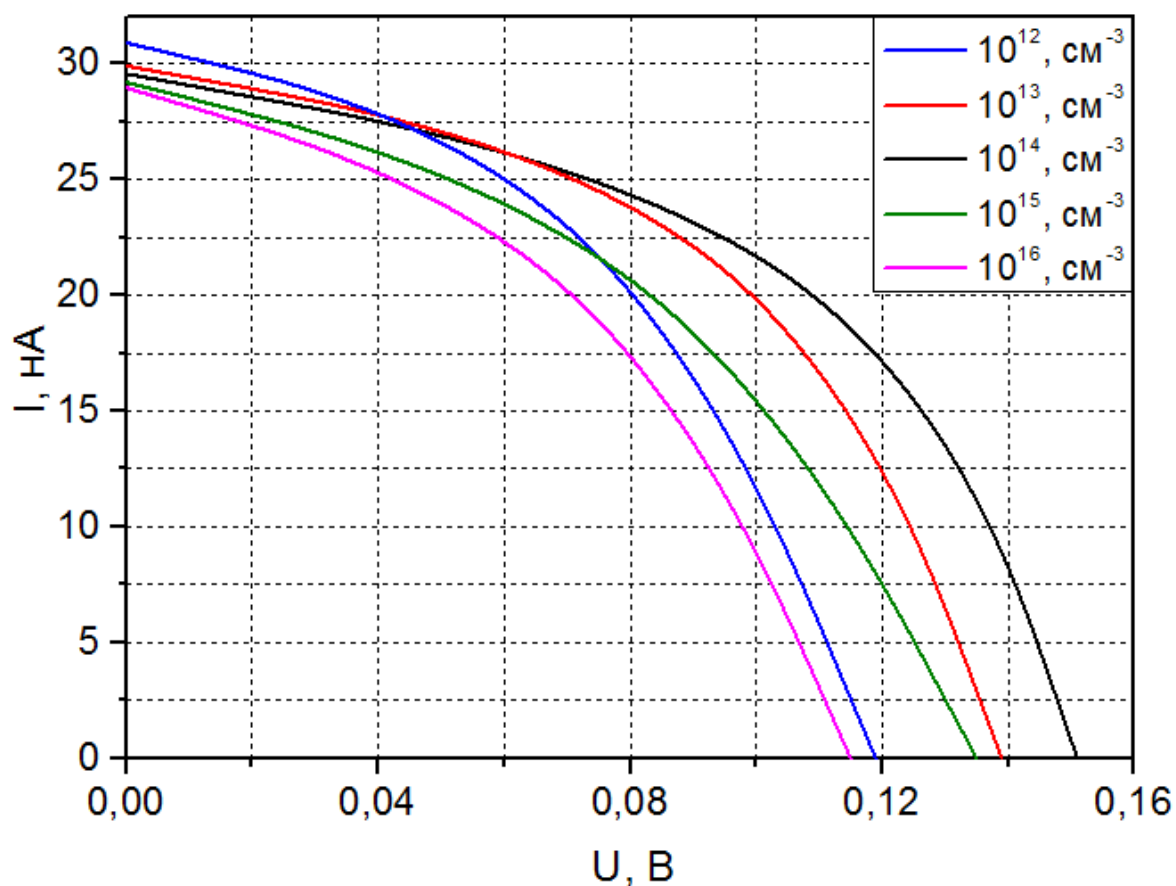


Рисунок 27 – Зависимость генерированного тока в структуре от напряжения. Глубина залегания p - n -перехода 0,5 мкм. Концентрация в n -слое изменялась от 10^{12} до 10^{16} см^{-3} , поверхностная активность радиоизотопа ^{63}Ni 1,35 мКи/см²

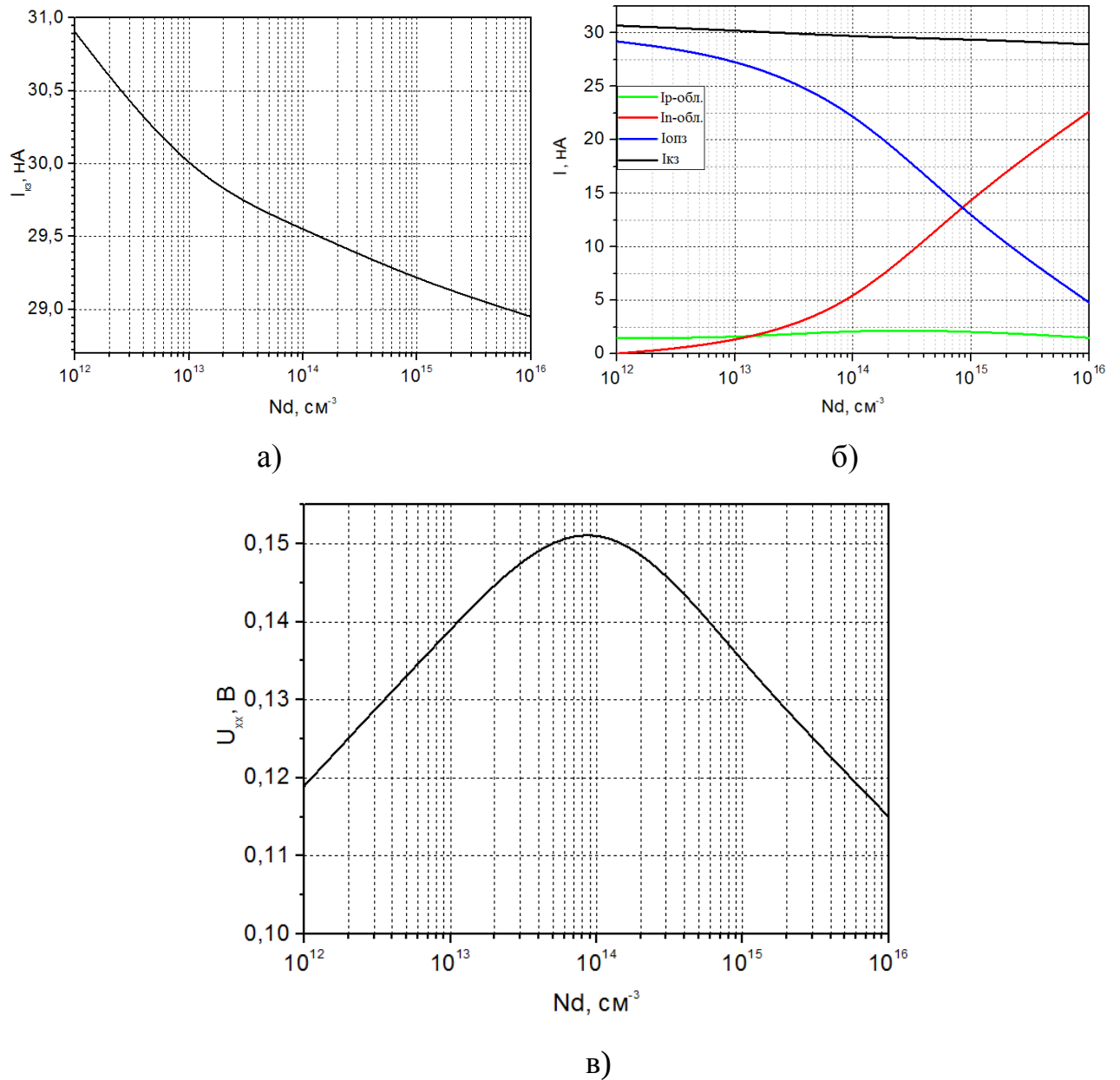


Рисунок 28 – Зависимость тока короткого замыкания (а), вклада областей (б) и напряжения холостого хода (в) от концентрации слаболегированного n -слоя

При концентрациях менее 10^{14} cm^{-3} основной вклад в генерационную составляющую обратного тока вносит ширина ОПЗ, а время жизни меняется незначительно, что приводит к общему снижению генерационной составляющей тока и как следствие, напряжение холостого хода возрастает. При концентрациях более 10^{14} cm^{-3} снижение времени жизни вносит основной вклад в генерационную составляющую обратного тока и напряжение холостого хода начинает существенно снижаться.

2.3.3 Зависимость вольт-амперных характеристик от активности источника излучения

Изменение вольтамперных характеристик при различной поверхностной активности радиоизотопа ^{63}Ni показано на рисунке 29.

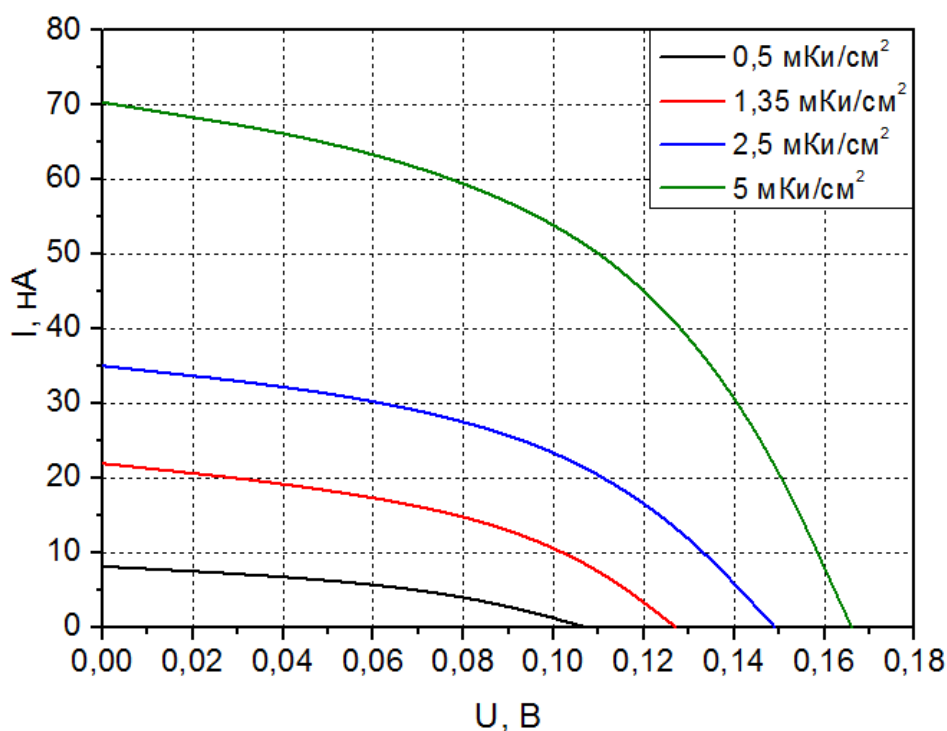


Рисунок 29 – Зависимость генерированного тока в структуре от напряжения.

Глубина залегания p - n -перехода 0,5 мкм, концентрация в n -слое 10^{12} см^{-3} , поверхностная активность радиоизотопа ^{63}Ni изменялась от 0,5 до 5 мКи/см²

Из рисунка 29 видно, что при увеличении активности радиоизотопа заметно изменяется ток короткого замыкания и, как следствие, напряжение холостого хода.

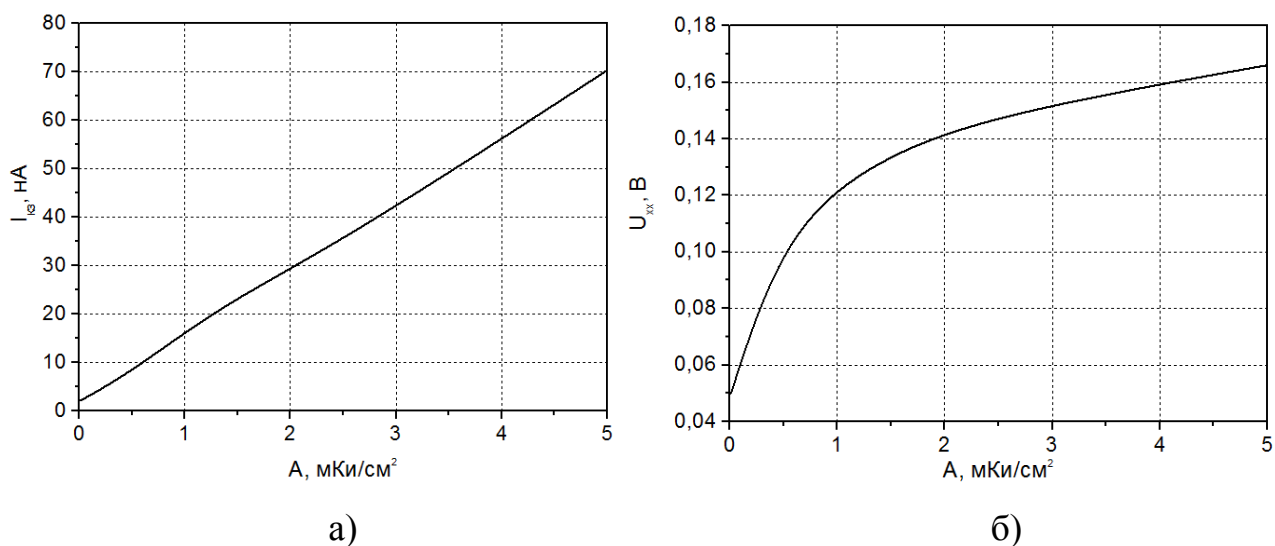


Рисунок 30 – Зависимость тока короткого замыкания (а) и напряжения холостого хода (б) от активности радиоизотопа ^{63}Ni

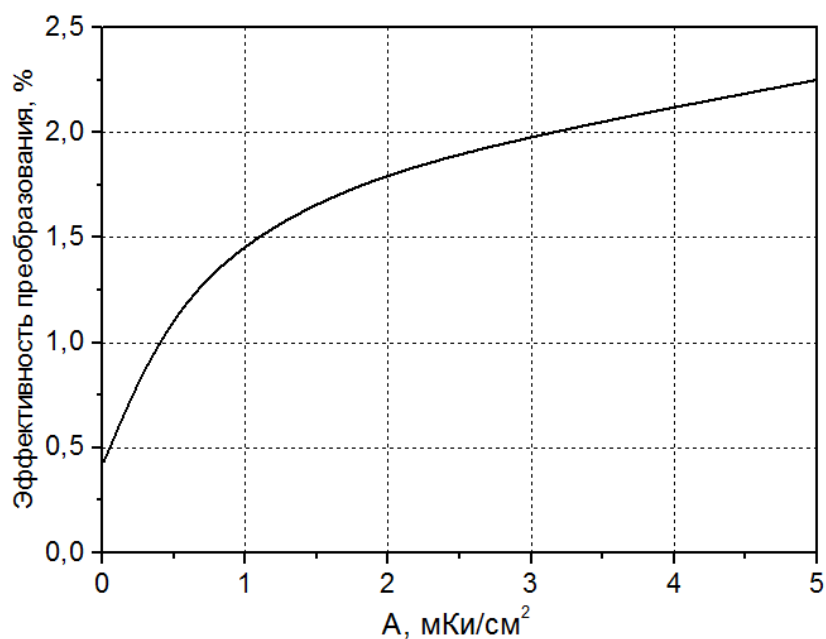


Рисунок 31 – Зависимость эффективности преобразования от активности радиоизотопа ^{63}Ni

При увеличении поверхностной активности источника от 0,5 до 5 мКи/см^2 ток короткого замыкания линейно возрастает, возрастает и напряжение холостого хода и, соответственно, эффективность преобразования. Это объясняется увеличением соотношения между током короткого замыкания и обратным током утечки. При увеличении тока генерации, вызванного

β -частицами, обратный ток не меняется, что позволяет сделать следующее заключение: при увеличении активности радиоизотопа ^{63}Ni эффективность преобразования преобразователя будет возрастать.

Глава 3. Изготовление образцов БВП и исследование их характеристик

3.1 Конструкторско-технологические решения и методика изготовления БВП

Одной из проблем бетавольтаических, а также солнечных элементов на основе кремния, является состояние поверхности p - n перехода. Поверхностные заряды, образованные неконтролируемыми примесями значительно увеличивают поверхностную составляющую обратного тока [63]. Другой проблемой является снижение времени жизни н.н.з и высокая плотность структурных дефектов, которые образуются в кремнии в процессе высокотемпературных технологических операций, которые также приводят к увеличению обратного тока [64].

Проведенный литературный обзор (Глава 1) показал, что результаты, полученные в работах, где в качестве материала преобразователя используется кремний, далеки от теоретически возможных. Причиной этого служат большие значения обратных токов, которые (в соответствии с выражением 42) оказывают существенное влияние на значение напряжения холостого хода.

В связи с этим данная глава посвящена разработке технологии изготовления БВП, способной обеспечить снижение влияния структурных дефектов на его параметры, проведению экспериментальных исследований индуцированного тока, напряжения холостого хода и выходной мощности при облучении потоком β -частиц, а также сопоставление теоретической оценки, сделанной в Главе 2, с реальными результатами.

Эффективность работы преобразователя ионизирующего излучения зависит как от качества материала, так и от конструктивно-технологических параметров конструкции кристалла. Поэтому важнейшей задачей является разработка технологических маршрутов, позволяющих создавать структуры, отличающихся высоким коэффициентом преобразования энергии β -частиц.

Состояние поверхности полупроводникового материала, на которую имеет выход p - n переход, оказывает более сильное влияние на электрические параметры приборов, чем физические свойства объема полупроводника. Если p - n переход внутри полупроводникового материала надежно защищен от внешних воздействий, то часть, выходящая на поверхность, не может без дополнительной защиты противостоять влиянию этих воздействий. Значительную роль в изменении электрических параметров играют токи утечки, обусловленные образованием инверсных слоев. Так инверсный слой, примыкающий к p - n переходу, увеличивает эффективную площадь и способствует возрастанию обратного тока, что в свою очередь приводит к снижению напряжения холостого хода и КПД. Наиболее эффективным средством минимизации токов утечки является применение охранных колец (ОК), которые создаются вокруг основного p - n перехода диффузией или ионным легированием. Обычно ОК располагают на расстоянии меньше диффузионной длины неосновных носителей заряда (н.н.з.) в базе [65, 66].

Другим важным параметром, на который оказывает влияние поверхность, является скорость поверхностной рекомбинации н.н.з. Поверхностная рекомбинация имеет место на границе полупроводник/оксид или на поверхности неидеальных контактов. Скорость поверхностной рекомбинации значительно выше объемной из-за нарушений в приповерхностном слое, поэтому действительное время жизни н.н.з. значительно меньше времени жизни, которое зависит только от объемных дефектов. Увеличение скорости рекомбинации приводит к снижению количества носителей из p -области и уменьшению тока короткого замыкания. Для снижения поверхностной рекомбинации используется термический окисел, выращенный трех стадийным окислением в сухом кислороде и парах воды.

Во время высокотемпературных процессов в объем кремния проникают нежелательные примеси различных металлов, и эти примеси ведут к уменьшению времени жизни неравновесных н.н.з. исходного материала, которое пагубно сказывается на эффективности преобразования. Высокая

плотность структурных дефектов, которые образуются в кремнии в процессе высокотемпературных технологических операций, приводит к увеличению обратного тока [67]. Чтобы восстановить время жизни н.н.з. требуется извлечь нежелательные примеси из объема полупроводника. Для этого вводят вещество, которое стимулирует к диффузии в этот слой и «захватывает» примесь, не давая распространяться обратно в объем полупроводника. В качестве такого вещества принято использовать фосфор или сурьму, при легировании в тыльную сторону пластины [68].

В процессе геттерирующего отжига атомы нежелательных примесей диффундируют по кристаллу и скапливаются в области нарушенного слоя. При этом происходит очистка рабочей области от посторонних примесей, что снижает концентрацию структурных дефектов. Выбор режимов проведения технологических процессов проводился на основе расчета и технологических экспериментов.

Основные параметры, которые оказывают влияние на характеристики БВП, являются геометрические размеры и уровень легирования. Размер преобразователя, по сути, задает площадь активной области, что напрямую определяет величину его мощности. Для достижения требуемого уровня мощности и удобства создания сборки из множества единичных элементов был выбран размер $10 \times 10 \text{ мм}^2$, кроме того на кристаллах с большой площадью снижено влияние краевых эффектов.

Экспериментальные образцы классифицируются по двум группам: структура с индексом А представляет БВП с n^+ охранным кольцом, p^+ контакт к p^- активной области и тонкий слой диэлектрика над рабочей областью, металлизация осуществляется только по периферии рабочей области «открытое окно». В структуре используется внешний источник β -частиц, который монтируется к металлизированной периферии через токопроводящий клей.

Структура с индексом Б отличается от структуры А типом металлизации, которая наносится на всю рабочую область «закрытое окно» и предназначена для последующего нанесения радиоизотопа ^{63}Ni . Необходимо отметить, что

наличие дополнительного слоя металла будет поглощать часть энергии β -частиц, поэтому необходимо минимизировать толщину металлизации. Кроме того, материал с высоким зарядовым числом Z приводит к увеличению количества обратно рассеянных электронов и к снижению генерируемого тока.

Операция формирования n^+ охраны совмещена с диффузией фосфора в обратную сторону (формированием геттерного слоя), при этом величина поверхностного сопротивления n^+ области должна быть не более 10 Ом/кв.

Толщина окисла над p^- областью должна быть не более 200 ангстрем. Легирование бором через этот окисел при формировании p^- областей осуществляется с минимальной энергией 5-10 КэВ ($R_p=310\text{Å}$, $\Delta R_p=193\text{ Å}$) для обеспечения минимальной глубины p - n перехода. Разрабатываемые структуры схематично показаны на рисунке 32.

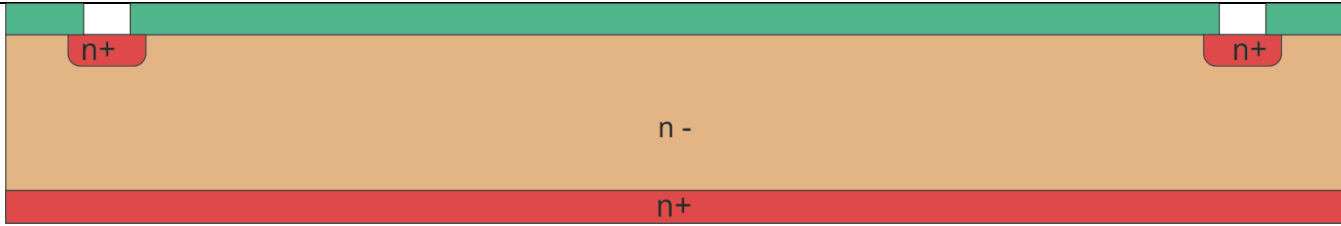
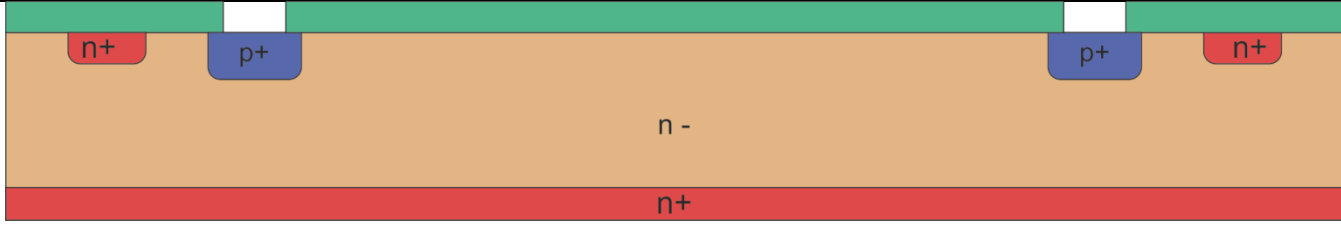
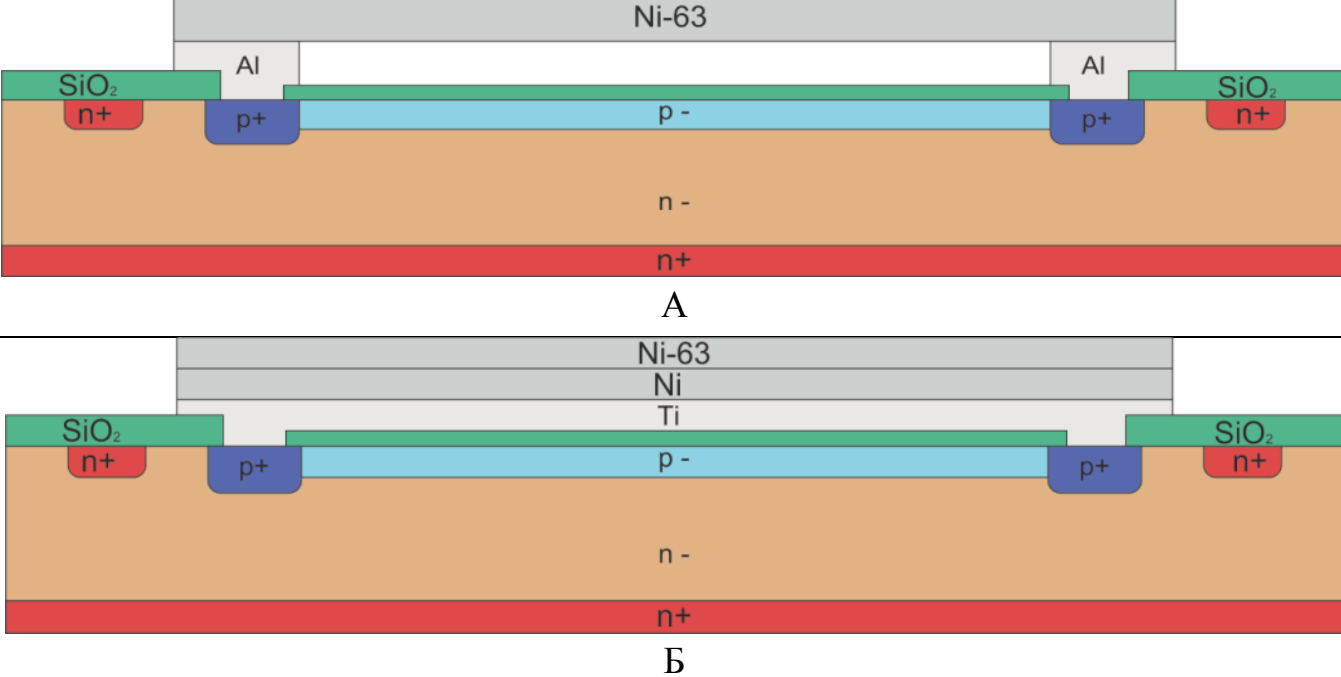
1 Ф.Л. Диффузия фосфора при температуре 1000°C формирование n^+ охранного кольца и геттерирующего n^+ слоя, сопротивление не более 10 Ом/кв.	
2 Ф.Л. ионное легирование бора $E = 60$ КэВ, $D = 500$ мкКл/см² формирование p^+ контактных областей, глубина залегания $x_j = 1,3$ мкм.	
3 Ф.Л. ионное легирование бора $E = 10$ КэВ, $D = 5$ мкКл/см² формирование p рабочей области $x_j = 0,3$ мкм. 4 Ф.Л. формирование контактных окон, напыление металлизации (Al, Ti-Ni) магнетронным способом, толщина Al – 1 мкм Ti-Ni 20 - 20 нм. 5 Ф.Л. травление металлизации, резка пластины на кристаллы. Монтаж радиоизотопа ^{63}Ni на поверхность кристалла – структура А с «открытым окном». Осаждение электрохимическим способом ^{63}Ni на поверхность стабильного никеля, герметизация поверхности - структура Б с «закрытым окном».	 А Б

Рисунок 32 – Конструкции БВП, А) БВП с «открытым окном»; Б) БВП с «закрытым окном»

3.2 Изготовление экспериментальных образцов БВП

В качестве исходных подложек использовались кремневые пластины легированные фосфором (КЭФ), с различным удельным сопротивлением 5 кОм·см, 20 Ом·см и 4,5 Ом·см, толщина пластин составляла 470 мкм.

Для предотвращения образования структурных дефектов использовался метод создания области геттера с помощью сильнолегированной фосфором обратной стороны пластины, который хорошо вписывается в маршрут изготовления структур. Формирование n^+ охраны и геттерного слоя с обратной стороны осуществлялось диффузией фосфора (Р) с последующей разгонкой при температуре (Т) 1000 °С в течение 45 мин. При формировании рабочей области БВП, пластины были разделены на 2 группы. В первой группе проводился стандартный отжиг при $T = 900$ °С в атмосфере N_2 , а во второй партии проводился геттерирующий отжиг с медленным охлаждением со скоростью 1 °С/мин.

Формирование p^+ области для создания омического контакта к p - n переходу осуществлялось ионным легированием бора (В) с энергией 60 кэВ и дозой 500 мкКл/см². Создание качественного p - n перехода с мелкой глубиной залегания осуществлялось ионным легированием бора через пленку оксида кремния (SiO_2) толщиной 20 нм с минимальной энергией 10 кэВ с различной дозой 1, 5, 10, 20, 100 мкКл/см². Затем формировались омические контакты к лицевой стороне, в структуре с индексом А в качестве металла использовался алюминий (Al), который был осажден магнетронным способом толщиной 1 мкм и затем отожжен при $T = 475$ °С в среде N_2 . Для структуры с индексом Б использовалась система металлов Ti-Ni, так как использование Al не вписывается в технологию нанесения радиоизотопа ⁶³Ni. В процессе нанесения радиоизотопа ⁶³Ni Al вступает в химическую реакцию с электролитом и стравливается с поверхности структуры. Данная система металлов обладает технологическими преимуществами, пленка титана обладает высокой адгезией к кремнию и стеклообразным слоям и служит подслоем для слоя никеля,

который в свою очередь препятствует окислению пленки титана. Слои Ti-Ni, формировались вакуумным напылением с толщинами 20-20 нм, без последующего отжига.

Глубина залегания p - n перехода оценивалась в программе Sentaurus TCAD. На рисунке 33 показаны рассчитанные профили распределения примеси.

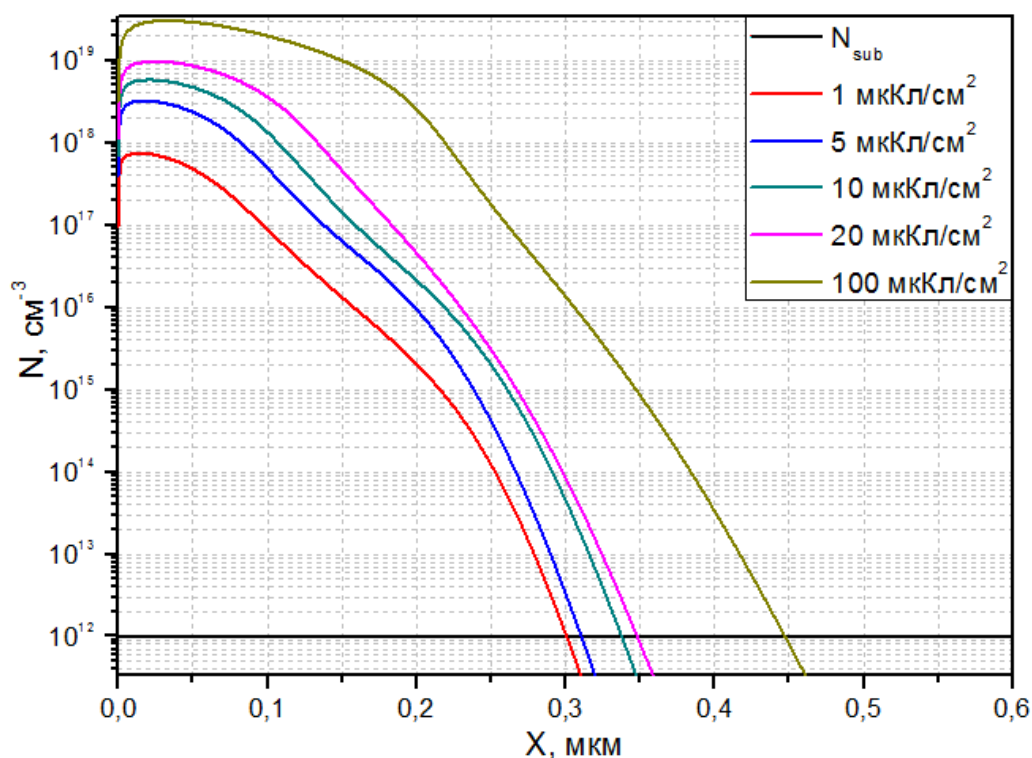


Рисунок 33 – Распределение примеси бора, в зависимости от имплантированной дозы (сопротивление подложки 5 $\text{кОм}\cdot\text{см}$)

Дальнейшая обработка кремниевых пластин заключается в разделении пластин на отдельные элементы, которое осуществлялось с использованием алмазного диска, и отбраковку полученных кристаллов по внешнему виду и темновому току. Изображения на рисунке 34 соответствуют кремниевой пластине с экспериментальными структурами БВП и отдельному кристаллу БВП.

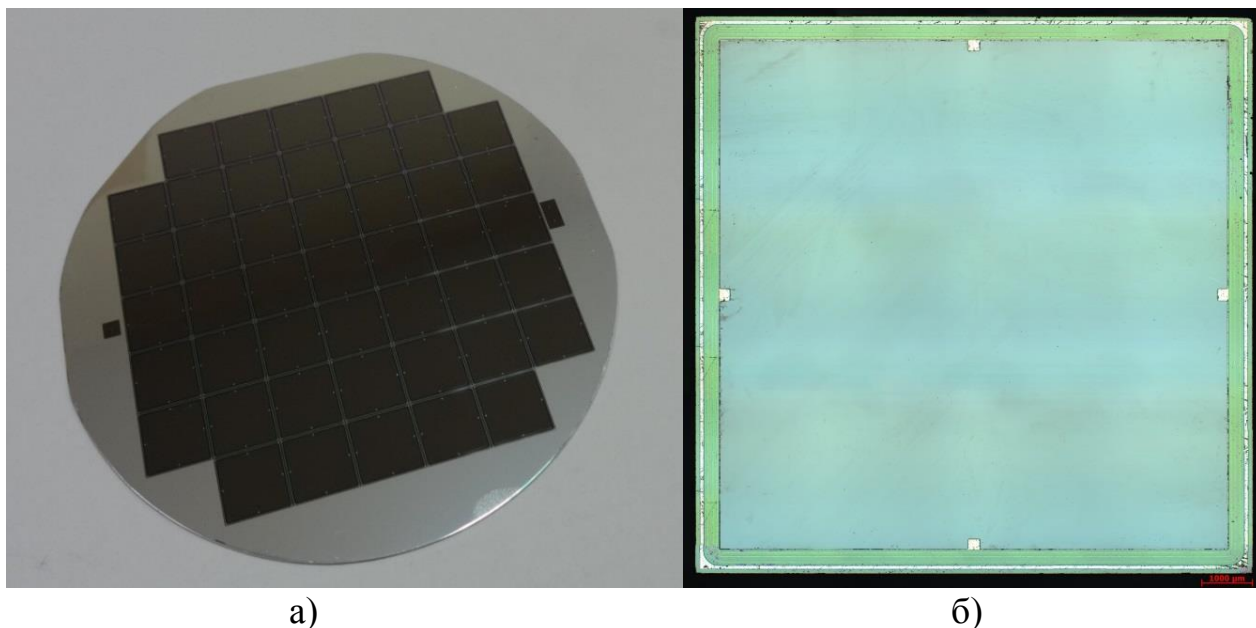


Рисунок 34 – Фотография экспериментальной кремниевой *p-i-n* структуры
 а) фотография пластины б) фотография БВП (структура А)

Следующим этапом изготовления экспериментальных образцов является нанесение радиоизотопа ^{63}Ni на поверхность БВП (структура Б).

Для нанесения слоя радиоизотопа ^{63}Ni гальваническим методом, должны быть соблюдены повышенные меры предосторожности, чтобы предотвратить загрязнение окружающей среды и гарантировать безопасность рабочего персонала. Все процессы проводились на отдельном участке в вытяжном шкафу, материалы, которые использовались в процессе осаждения, утилизировались в соответствии с требованиями безопасности. Изготовление и исследовательские эксперименты проводились на предприятии ЗАО «РИТВЕРЦ».

Подготовка экспериментальных образцов включала в себя следующие операции:

- обезжиривание в ДМФ и обработку (2 мин) в концентрированном растворе $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1) при 75°C для удаления органических загрязнителей;

- приготовление электролитов (для нанесения слоя радионуклида ^{63}Ni и для нанесения герметизирующего слоя стабильного никеля) и электрохимическое нанесение слоя радионуклида ^{63}Ni .

На процесс осаждения металла на кремниевую структуру оказывают влияние многие факторы: состав электролита, состав материала электродов, значение и направление тока и температура электролита. Особое внимание при проведении процессов гальванического осаждения металлов следует обращать на чистоту используемых электролитов. В готовом электролите не должно быть примесей, изменяющих состав осаждаемых пленок и их электрофизические свойства. Присутствие в электролите побочных примесей может привести к отслаиванию, шелушению или вздутию металлической пленки, а также к неравномерности осаждаемого слоя. Кроме этого при никелировании необходимо учитывать pH, так как при уровне pH ниже 4 количество водорода, выделяющегося на катоде, значительно увеличивается, что вызывает резкое снижение осаждаемого металла по току и ухудшает адгезию осажденного слоя никеля с поверхностью полупроводникового элемента.

Осаждению никелевого слоя проводилось на металлизированную поверхность, состоящую из слоев Ti-Ni по реакции восстановления из водного раствора, содержащего $26,31 \text{ г/л } \text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 14,35 \text{ г/л } \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 9,1 \text{ г/л } \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2,14 \text{ г/л } \text{NH}_4\text{Cl} + 2,36 \text{ г/л}$ гидразин-гидрата, в гальванодинамическом режиме в диапазоне плотности тока $2\text{--}30 \text{ мА/см}^2$, температура осаждения составляла 60°C . Площадь занимаемая активным никелем составляла 1 см^2 , а толщина 1 мкм . Второй этап никелирования заключался в электрохимическом нанесении герметизирующего слоя стабильного никеля из электролита Уоттса толщиной 150 нм .

Изготовление структур с индексом А проводилось в специальных сборочных кассетах, с использованием токопроводящего клея УП5-201 и внешнего источника β -частиц ^{63}Ni . Источник представляет собой никелевую фольгу площадью $1 \times 1 \text{ см}^2$ с нанесенным на нее слоем радиоактивного ^{63}Ni , покрытого защитной пленкой стабильного Ni толщиной 150 нм . Общая

активность радиоактивного слоя ^{63}Ni варьировалась в зависимости от эксперимента и составляла от 2,7 до 10 мКи. Сборочные кассеты обеспечивали нужную ориентацию кристалла и необходимое прижатие элементов друг к другу. Основным требованием к операции присоединения внешнего источника к кристаллу является создание механически прочного и электропроводящего соединения. Склеивание БВП и внешнего источника дает возможность упростить технологический процесс и не применять относительно «грязный» процесс электрохимического осаждения. Полученные экспериментальные образцы представлены на рисунке 35.

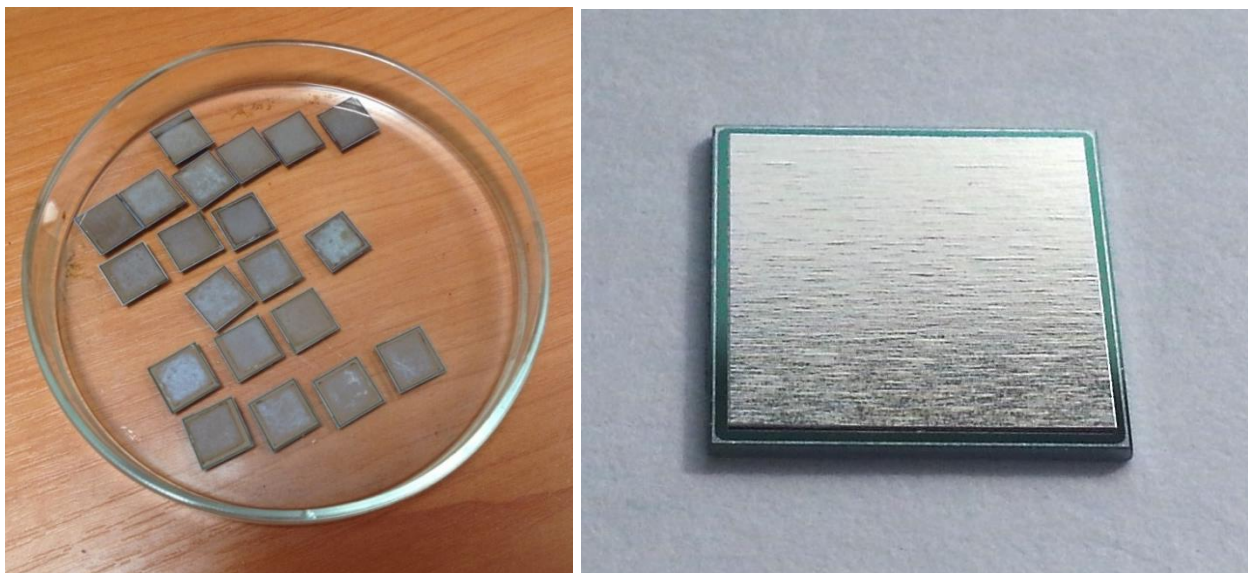
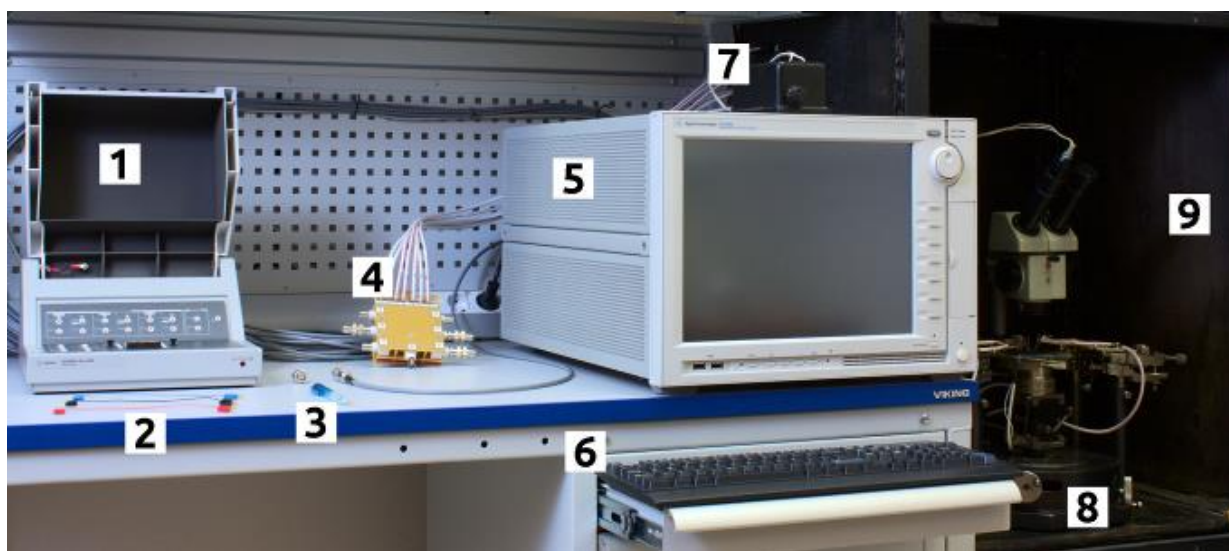


Рисунок 35 – Фотографии экспериментальных образцов БВП

3.3 Экспериментальные результаты

Для экспериментальных исследований было использовано оборудование научно-исследовательского центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» (НИТУ «МИСиС») и лаборатории «Деформационно-термические процессы» (НИТУ «МИСиС») (анализатор полупроводниковых приборов Agilent B1500A, Электронный сканирующий микроскоп TESCAN VEGA LMH).

Большая часть измерений параметров БВП (короткое замыкание, холостой ход, работа на нагрузку и т.д.) проводилась на зондовой станции, к которой подключался полупроводниковый анализатор Agilent B1500A. Это модульная система, которая позволяет измерять вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики. Все измерения проводились при комнатной температуре в светонепроницаемой камере. Конструкция измерительного стенда исключает влияние рассеянного света и посторонних источников излучения на результаты измерений. Все работы и измерения с радиоактивным источником проводились в закрытых боксах с выполнением техники безопасности. Общий вид системы представлен на рисунке 36.



1 - тестовая оснастка с установленной измерительной колодкой; 2 - провода коммутации оснастки с колодкой; 3 - стилус; 4 - блок коммутации зондовой установки; 5 - анализатор параметров полупроводниковых приборов; 6 - клавиатура; 7 - блок питания подсветки микроскопа; 8 - зондовая установка; 9 - камера зондовой установки

Рисунок 36 – Общий вид системы

3.3.1 Исследование структур методом наведенного тока

Для имитации β -излучения и оценки параметров полупроводникового преобразователя энергии β -частиц в электрический ток использовался электронный пучок растрового электронного микроскопа (РЭМ). Такой подход

позволяет для каждой конкретной полупроводниковой структуры предсказать параметры бетавольтаического элемента для любой толщины и активности пленки ^{63}Ni . При этом для измерений использовался метод наведенного тока (НТ) [69].

В методе НТ сфокусированный электронный пучок РЭМ действует как локальный источник неравновесных ЭДП. Электрическое поле внутри ОПЗ разделяет ЭДП, что приводит к появлению тока во внешней цепи. Ток, собираемый коллектором, является детектируемым сигналом в методе НТ, при этом переход, играющий роль коллектора, может быть расположен как параллельно, так и перпендикулярно падающему пучку. Величина НТ в общем случае определяется геометрией образца, а также пространственным распределением скоростей генерации и рекомбинации ЭДП.

Для расчета индуцированного тока в структуре А, (подложка с сопротивлением 5 кОм), вызванного излучением из пленки радиоактивного изотопа ^{63}Ni , использовался подход, предложенный в работах [70, 71]. В этих работах показано, что индуцированный облучением полупроводниковой структуры ток можно представить в виде:

$$I_c = q \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty g(x, y, z) \Psi(x, y, z) dx dy dz \quad (50)$$

где q - заряд электрона;

$g(x, y, z)$ - функция, описывающая генерацию ЭДП

$\Psi(x, y, z)$ - вероятность собирания неосновных носителей заряда, которая представляет собой ток, собираемый коллектором от единичного заряда, помещенного в точку (x, y, z) .

Поскольку в нашем случае площадь p - n перехода много больше его глубины, ширины ОПЗ и толщины пленки ^{63}Ni , то задача становится одномерной, выражение 50 принимает вид:

$$I_c = q \int_0^{\infty} g(z) \Psi(z) dz \quad (51)$$

Функцию $g(z)$ можно рассчитать методом Монте-Карло, как для электронного пучка, так и для пленки радиоактивного никеля любой толщины, а так же для любого материала БВП.

В работе использовалась программа, разработанная в [72, 73]. Удельная активность пленки ^{63}Ni предполагалась равной 10 Ки/г. При расчете предельных параметров элемента толщина пленки составляла 3 мкм, поскольку при дальнейшем ее повышении энергия излучения практически не изменяется из-за поглощения энергии в самой пленке. Толщина защитного покрытия образца предполагалась достаточно малой, чтобы потерями энергии в нем можно было пренебречь, а также, чтобы при расчетах его можно было заменить слоем кремния, генерация носителей заряда в котором не вносила бы вклада в индуцируемый ток.

Функция $\Psi(z)$ зависит только от параметров полупроводниковой структуры и может быть получена из решения уравнения с соответствующими граничными условиями.

$$\Delta \Psi(z) - \Psi(z) / L^2(z) = 0 \quad (52)$$

Например, для барьера Шоттки граничные условия: $\Psi(W) = 1$ и $\Psi \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$. Для p - n перехода $\Psi(z) = 1$ на границах ОПЗ в p - и n -областях. Следует также учесть, что в p - и n -областях в общем случае значения диффузионной длины L различны, и необходимо добавить в качестве граничного условия скорость рекомбинации на поверхности.

Таким образом, для расчета индуцированного тока необходимо знать глубину p - n перехода, ширину ОПЗ, значения L в p - и n -областях и скорость поверхностной рекомбинации, эти параметры определялись экспериментально из подгонки измеренной зависимости НТ от энергии пучка.

На рисунке 37 приведена зависимость эффективности сбора электронов от энергии пучка. Эффективность сбора электронов рассчитывалась из выражения:

$$f(E_b) = \frac{I_c \cdot E_i}{I_b \cdot E_b \cdot \eta}, \quad (53)$$

где I_c – измеряемый индуцированный ток;

I_b и E_b – ток и энергия электронного зонда соответственно;

η - доля энергии пучка, поглощенная образцом ($\eta \sim 0,86$ для Si);

E_i – энергия, необходимая для образования электронно-дырочной пары.

Как видно из рисунка 37, уже при энергии 5 кэВ собирается более половины неравновесных носителей.

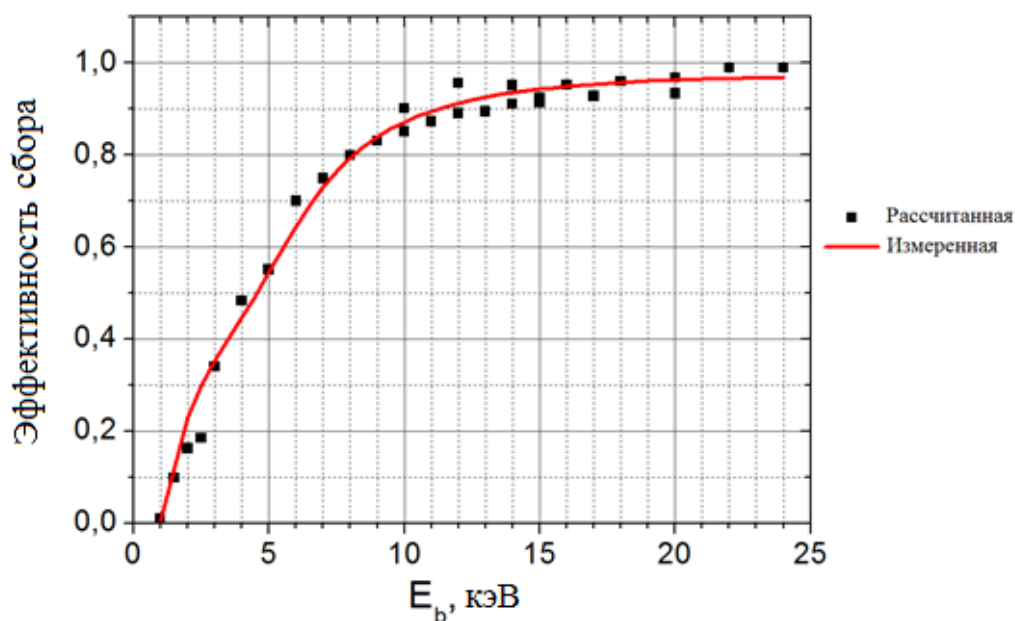


Рисунок 37 – Зависимость эффективности собирания от энергии пучка

Далее рассчитывался индуцированный ток исходя из вероятности собирания $\Psi(z)$ и функции генерации $g(z)$. Для пленки ^{63}Ni толщиной 3 мкм рассчитанный индуцированный ток в исследуемой структуре составил 126 нА/см^2 .

Затем исследуемая структура помещалась в электронный микроскоп, и ток пучка выбирался таким, чтобы индуцированный ток принимал рассчитанное значение. Поскольку в структуре диффузионная длина была достаточно велика, практически все генерированные неравновесные носители заряда достигают ОПЗ и дают вклад в ток при облучении, как электронным пучком, так и β -частицами. Поэтому выбор энергии пучка в данном случае не принципиален. При этом токе пучка измерялась ВАХ, и определялись параметры структуры. Измеренная ВАХ при облучении электронным пучком представлена на рисунке 38.

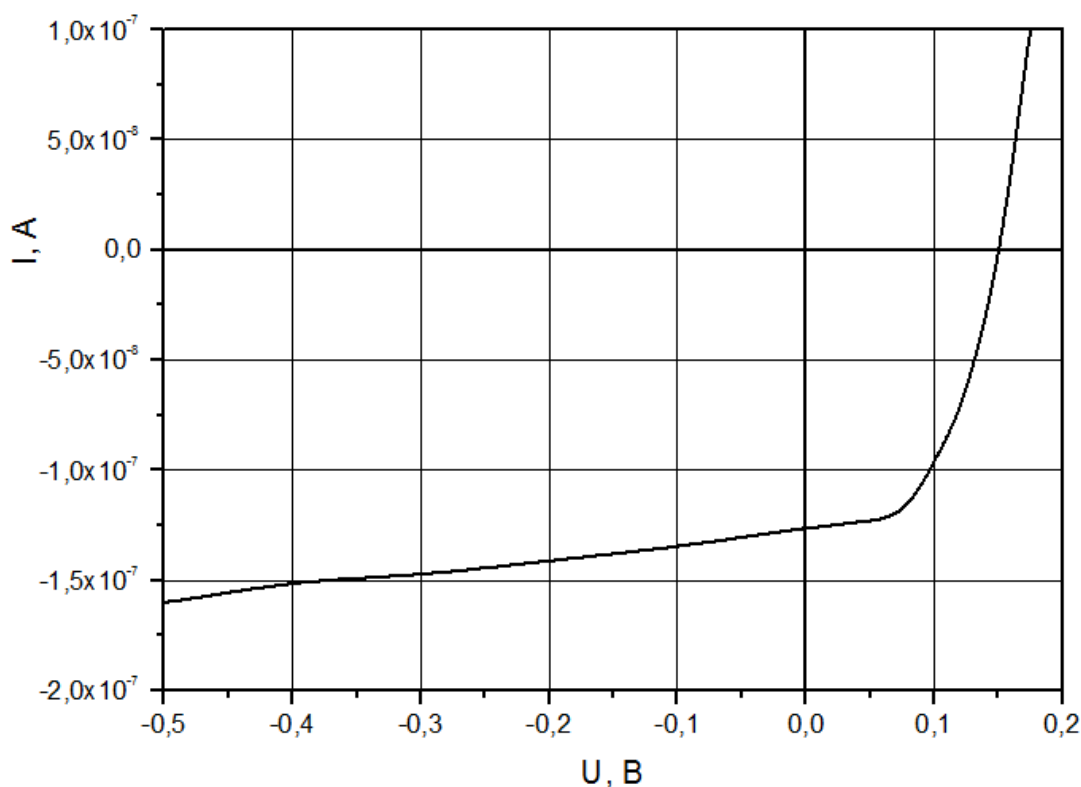


Рисунок 38 – Вольт-амперная характеристика при облучении электронным пучком

В результате измерений на РЭМ были получены следующие значения: плотность тока короткого замыкания $I_{кз} = 126 \text{ нА/см}^2$, напряжение холостого хода $U_{xx} = 0,15 \text{ В}$ и максимальная мощность $P_{max} = 9,5 \text{ нВт/см}^2$. При этом значение коэффициента заполнения составило 51 %. Низкое значение объясняется малой интенсивностью β -излучения. Эффективность преобразования в этих условиях составила 2,1%. Следовательно, если на изготовленную структуру нанести пленку ^{63}Ni толщиной 3 мкм и при этом ток утечки сохранится на том же уровне, полученный БВП будет иметь указанные выше параметры.

3.3.2 Исследование структур при облучении радиоизотопом ^{63}Ni

Измерения ВАХ и определение выходных параметров в сформированных структурах БВП проводились с использованием полупроводникового анализатора Agilent B1500A, внешнее смещение подавалось в различных диапазонах с шагом 10 мВ, при этом в каждой точке фиксировалось значение тока протекающего через структуру.

К основным параметрам БВП можно отнести ток короткого замыкания ($I_{кз}$), напряжение холостого хода (U_{xx}), выходную мощность, оптимальное сопротивление нагрузки и эффективность преобразования энергии β -частиц. При внешнем смещении равном нулю, ток, протекающий через элемент, является током короткого замыкания и определяется по ВАХ. Этот ток возникает в результате генерации и разделения сгенерированных носителей заряда, поэтому его можно считать максимальным током, который способен создать элемент, при этом он зависит от ряда параметров:

- площади элемента, обычно вместо тока короткого замыкания рассматривается плотность тока короткого замыкания ($J_{кз}$);
- активности и энергии частиц радиоизотопа (то есть мощности падающего излучения);

- вероятности разделения сгенерированных носителей в области пространственного заряда и квазинейтральных областях, которая определяется главным образом конструкцией и времени жизни неосновных носителей.

Напряжение холостого хода это максимальное напряжение, возникающее при нулевом токе, оно равно прямому смещению, соответствующему изменению напряжения p - n -перехода при появлении тока. Напряжение зависит от тока насыщения элемента и генерируемого тока, и основное влияние на U_{xx} оказывает ток насыщения, который может изменяться на порядки.

Мощность при токе короткого замыкания и напряжении холостого хода равна нулю, поэтому для описания максимальной полезной выходной мощности используется коэффициент заполнения (FF). Коэффициент заполнения определяется, как отношение максимальной полезной мощности (P_{max}) к произведению $U_{xx} \cdot I_{кз}$. Графически FF представляет собой меру квадратичности и равен максимальной площади прямоугольника, который можно вписать в вольт-амперную кривую.

$$FF = \frac{P_{max}}{U_{xx} \cdot I_{кз}} \quad (54)$$

КПД определяется как отношение вырабатываемой мощности к мощности падающего излучения и определяется выражением (46).

Для анализа ВАХ и параметров БВП при воздействии β -частиц был проведен натурный эксперимент с источником ^{63}Ni . Для структуры А использовался источник в виде фольги стабильного Ni с нанесенным слоем ^{63}Ni активностью 10 мКи, толщиной порядка 1,5 мкм и защитным слоем стабильного Ni толщиной 300 нм. На структуру Б источник ^{63}Ni был нанесен электрохимическим способом с активностью 10 мКи и толщиной порядка 1 мкм. На рисунке 39 представлены результаты измерений двух p - i - n МОП структур БВП.

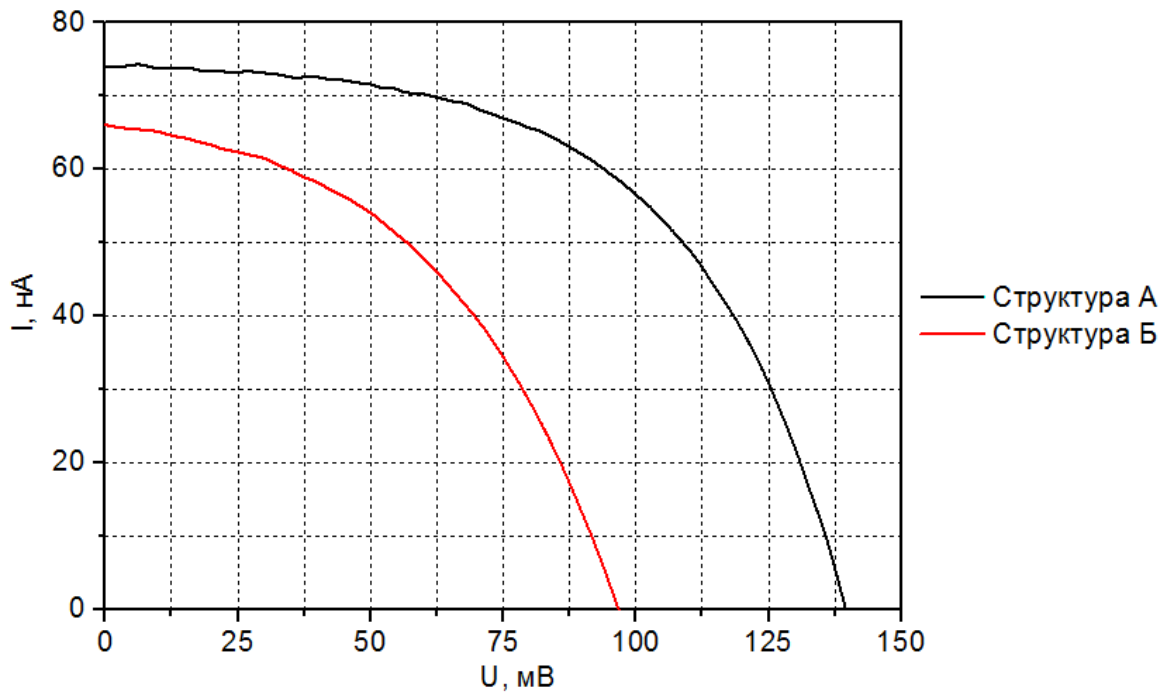


Рисунок 39 – ВАХ экспериментальных образцов (сопротивление подложки 5 кОм·см)

По ВАХ можно выбрать оптимальный режим работы элемента, то есть оптимальное сопротивление нагрузки, при котором выделяется наибольшая мощность. Зависимость выдаваемой мощности от величины сопротивления представлена на рисунке 40.

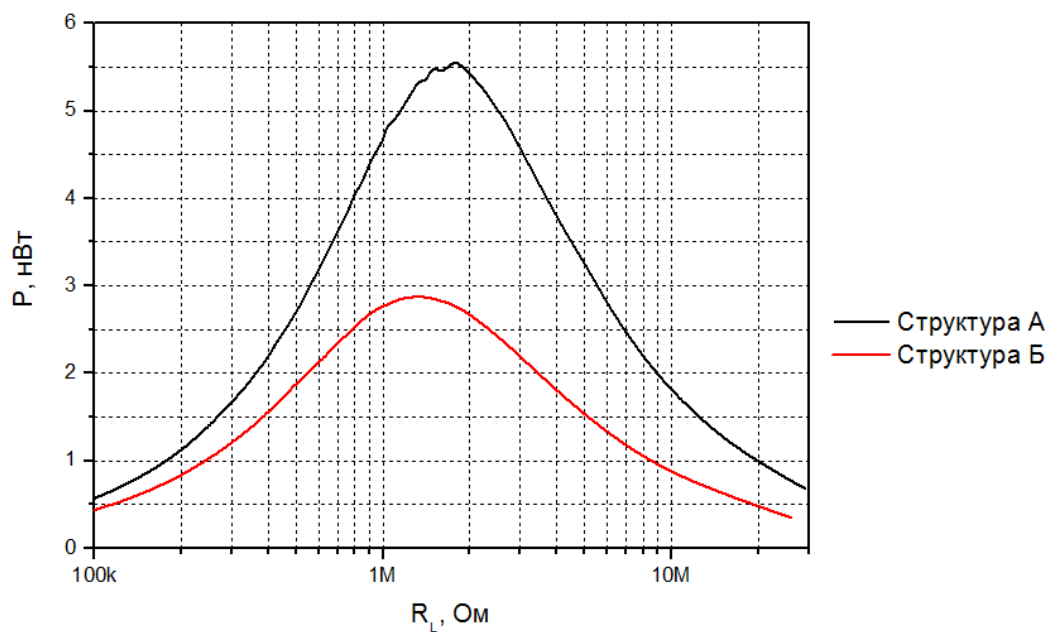


Рисунок 40 – Зависимость выходной мощности от сопротивления нагрузки

Значения токов короткого замыкания для структуры А немного превышают значения токов для структуры Б, за счет более низкого коэффициента отражения электронов от поверхности SiO_2 , а также за счет большей толщины ^{63}Ni . Значения напряжения холостого хода отличаются более заметно, связано это с увеличением обратного тока при нанесении радиоизотопа. Параметры экспериментальных образцов БВП представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры бетавольтаических преобразователей

	$U_{\text{хх}}$, мВ	$I_{\text{кз}}$, нА	P_{max} , нВт	$R_{\text{опт}}$, МОм	FF, %	КПД, %
Структура А	140,5	75,2	5,56	1,79	52,5	1,1
Структура Б	96	66,1	2,88	1,36	45,4	0,57

Максимальная выходная мощность достигается в достаточно узком диапазоне оптимальных нагрузок для обеих структур (около 1-2 МОм). Следовательно, при использовании в реальных устройствах следует предусмотреть согласование выхода преобразователя с входным сопротивлением нагрузки.

Далее проводилось сравнение выходных параметров экспериментальных образцов изготовленных с различным типом отжига легирующей примеси. В эксперименте использовались структуры А и источник β -частиц в виде фольги стабильного Ni с нанесенным на нее слоем ^{63}Ni активностью 2,7 мКи, толщиной порядка 1,5 мкм и защитным слоем стабильного Ni толщиной 300 нм. На рисунке 41 показано сравнение ВАХ образцов с геттерирующим отжигом примеси и обычным отжигом.

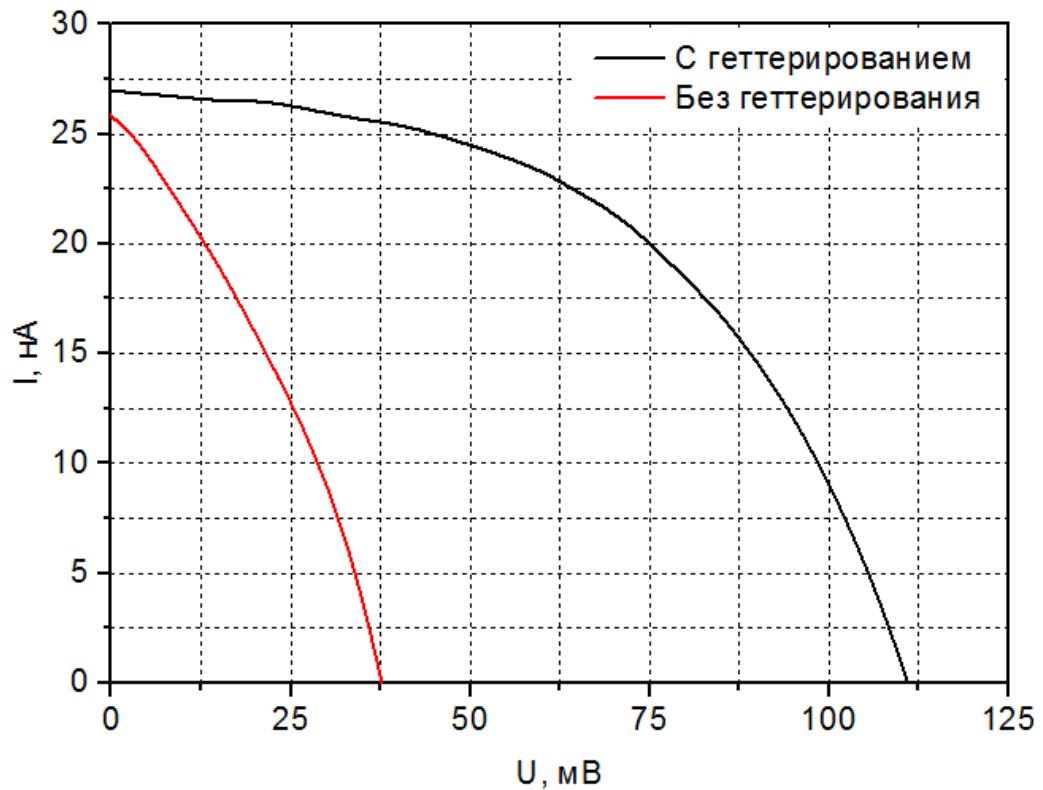


Рисунок 41 – ВАХ образцов БВП с геттерированием и без геттерирования

Как видно из представленной зависимости, образцы имеют примерно одинаковый уровень тока короткого замыкания, а значит и одинаковую эффективность сбора носителей, но при этом отличаются по значению напряжения холостого хода в 2,9 раза. Низкое значение напряжения холостого хода объясняется наличием примеси, приводящей к более высокому значению обратного тока, параметры образцов БВП представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры бетавольтаических преобразователей

	I_T , нА (при $U_{об}=30$ В)	$U_{хх}$, мВ	$I_{кз}$, нА	P_{max} , нВт	FF, %
С геттерированием	7,4	111	27	1,52	51
Без геттерирования	389,8	38	26	0,33	31

Проведенный эксперимент демонстрирует положительное влияние геттеррирующего отжига на напряжение холостого хода, который способствует снижению темнового тока и увеличению выходной мощности более чем в 4 раза.

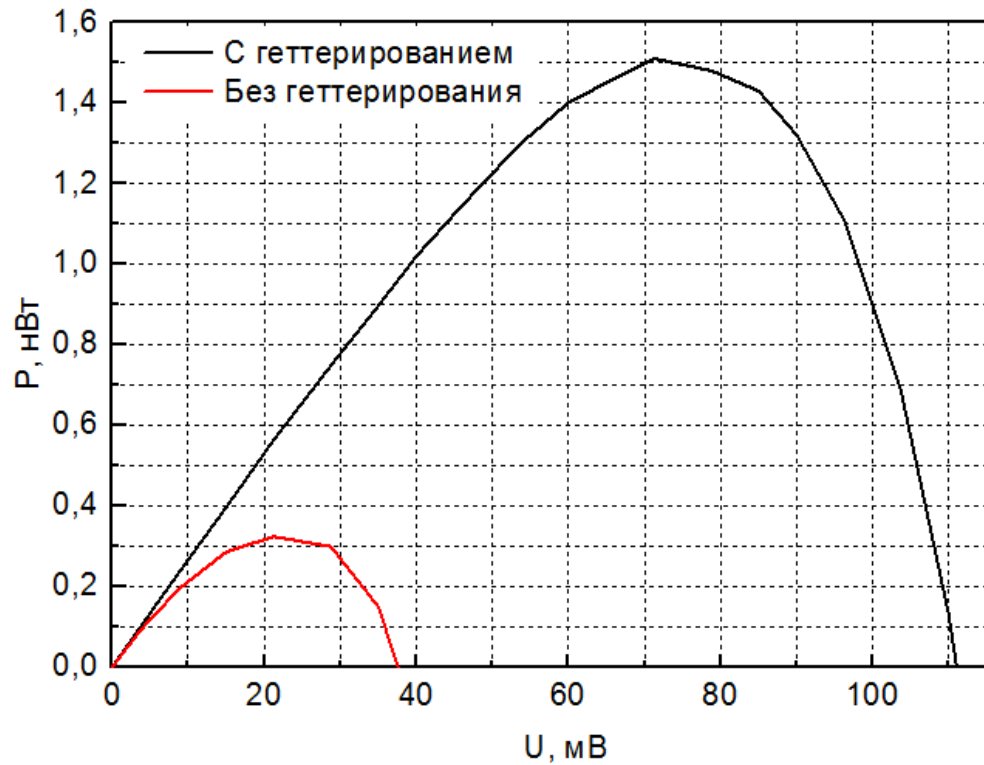


Рисунок 42 – Сравнение выходной мощности образцов БВП

Оценка влияния концентрации примеси в верхнем *p*-слое проводилась на пластинах с кристаллами БВП (структура А) с различной дозой бора. При формировании рабочей области проводилось ионное легирование с различной дозой 1, 5, 10, 20, 100 мкКл/см², с минимальной энергией 10 кэВ. Измерения параметров проводились с β -источником с активностью 2,7 мКи. Результаты измерений представлены в таблице 5 и на рисунке 43.

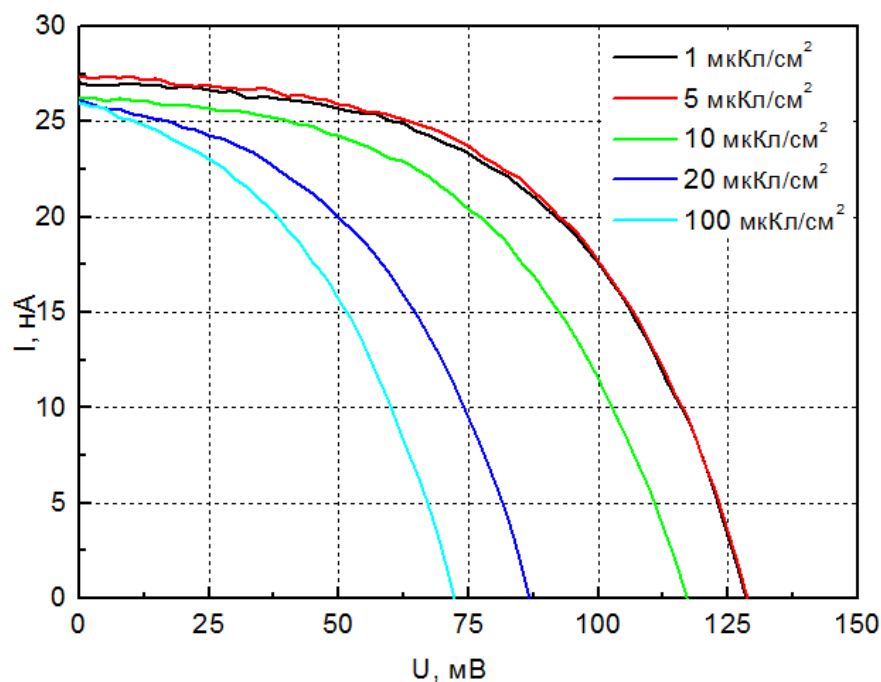
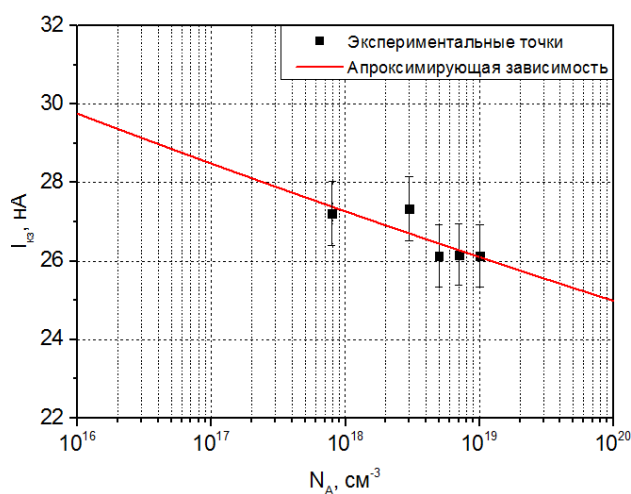


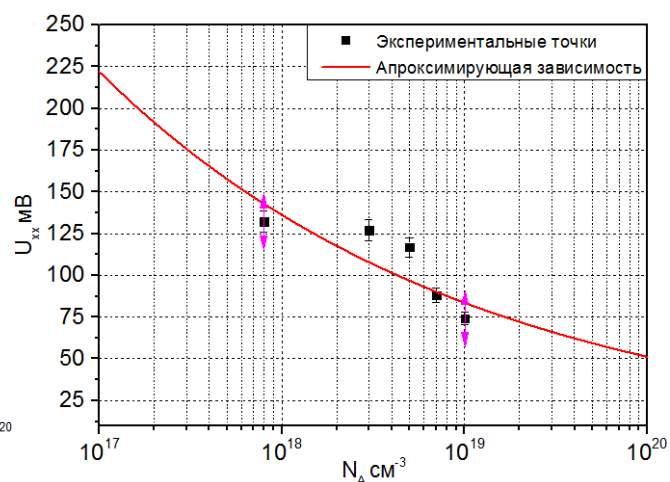
Рисунок 43 – ВАХ при облучении β -частицами от радиоизотопа ^{63}Ni с активностью 2,7 мКи при различной дозе имплантации бора (сопротивление подложки 5 кОм·см)

Таблица 5 – Результаты экспериментальных исследований

№ пл. (Доза мкКл/см ²)	Концентрация в p области, см ⁻³	x_j , мкм	$I_{кз}$ нА	U_{xx} , мВ	P_{max} , нВт	FF, %
5 (1)	$8 \cdot 10^{17}$	0,3	27,21	128	1,86	53,53
4 (5)	$3 \cdot 10^{18}$	0,31	27,33	127	1,86	53,68
3 (10)	$5 \cdot 10^{18}$	0,34	26,13	117	1,55	50,56
2 (20)	$7 \cdot 10^{18}$	0,35	26,16	88	1,03	44,93
1 (100)	10^{19}	0,45	26,13	74	0,82	42,69



а)



б)

Рисунок 44 – Зависимость тока короткого замыкания (а) и напряжения холостого хода (б) от концентрации в p^- области

Увеличение концентрации примеси в p -области приводит к снижению тока короткого замыкания. Снижение тока, который генерируется в p -области и ОПЗ происходит вследствие отдаления границ ОПЗ от поверхности и соответственно, уменьшения числа генерированных носителей заряда в ней. Наиболее эффективное разделение носителей заряда происходит в ОПЗ p - n перехода, поэтому основная часть β -частиц должна останавливаться в ОПЗ, а не в приповерхностном слое. Спад напряжения холостого хода связан с увеличением обратного тока при увеличении уровня легирования p -области.

С целью оптимизации параметров структуры в другом эксперименте рассмотрено влияние уровня легирования подложки. При изменении концентрации легирующей примеси происходит изменение ширины области пространственного заряда и изменение характеристик полупроводникового материала, таких как время жизни и подвижность носителей заряда и т.д. В ходе эксперимента образцы БВП изготавливались на подложках с сопротивлением 5 кОм, 20 Ом, 4,5 Ом. Анализ эффективности полученных структур проводился, с использованием внешнего источника β -частиц с активностью 2,7 мКи, результаты измерений представлены на рисунке 45 и в таблице 6.

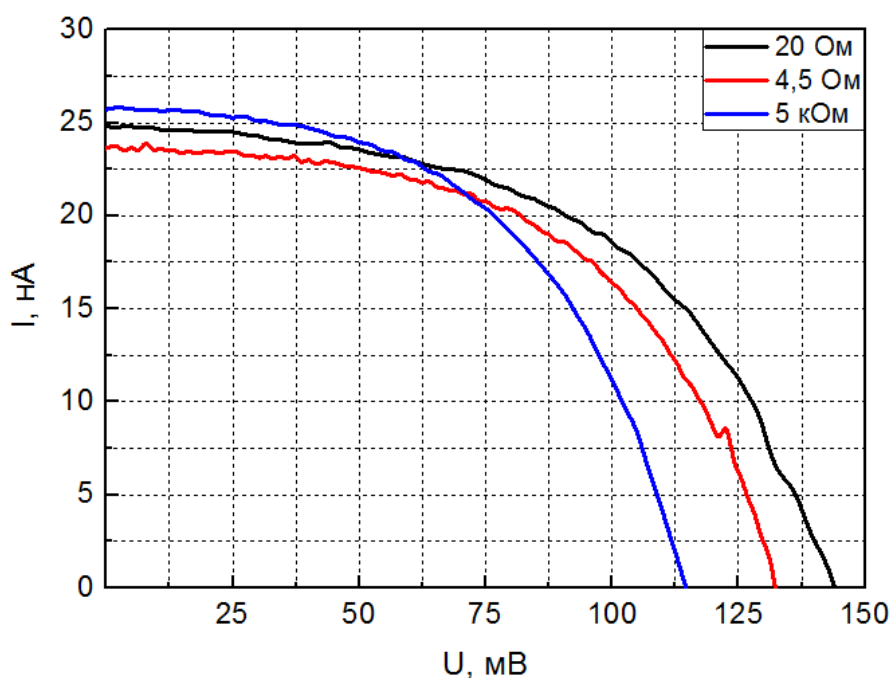


Рисунок 45 – ВАХ при облучении β -частицами от радиоизотопа ^{63}Ni с активностью 2,7 мКи при различном сопротивлении подложки

Таблица 6 – Результаты экспериментальных исследований

№ пл. (Сопротивление, Ом)	$N_{\text{sub}}, \text{см}^{-3}$	$I_{\text{кз}}, \text{нА}$	$U_{\text{хх}}, \text{мВ}$	$P_{\text{max}}, \text{нВт}$	FF, %
1 (20)	$2 \cdot 10^{14}$	24,71	143,45	1,80	52,72
2 (4,5)	10^{15}	23,55	132	1,74	54,48
3 (5000)	10^{12}	25,71	113,6	1,53	52,56

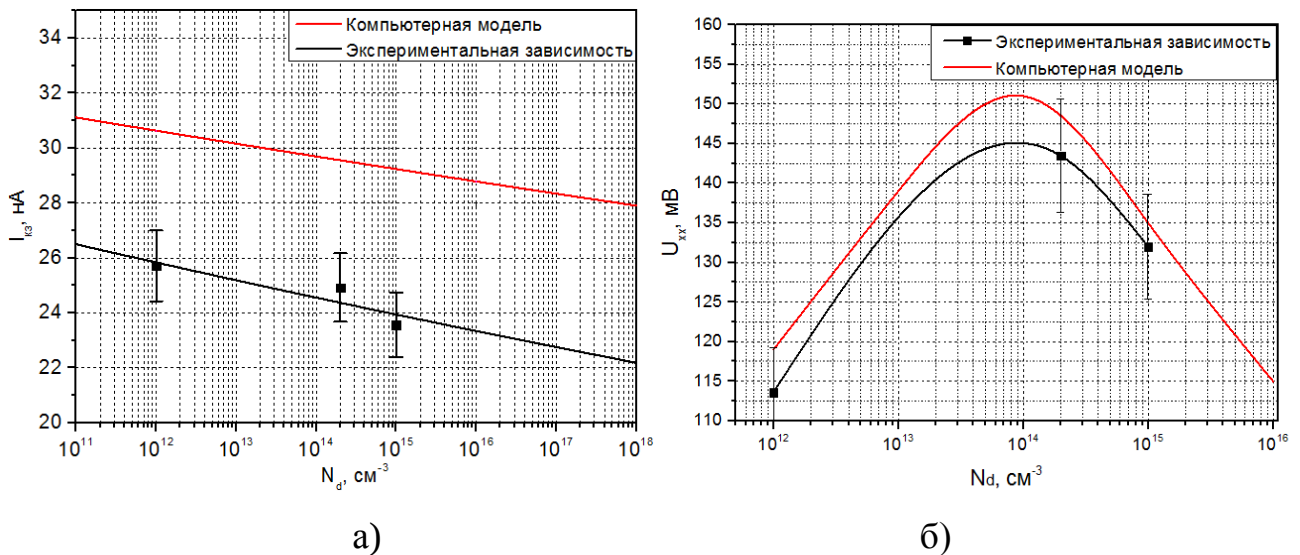


Рисунок 46 – Зависимость тока короткого замыкания (а) и напряжения холостого хода (б) от концентрации примеси в подложке

Ток короткого замыкания изменяется слабо, а напряжение холостого хода более существенно, это сказывается в первую очередь на выходной мощности БВП. При концентрациях менее 10^{14} см^{-3} основной вклад в генерационную составляющую обратного тока вносит ОПЗ, а время жизни меняется незначительно, что приводит к общему снижению генерационной составляющей тока и как следствие, напряжение холостого хода возрастает. При концентрациях более 10^{14} см^{-3} снижение времени жизни вносит основной вклад в генерационную составляющую обратного тока и напряжение холостого хода начинает существенно снижаться. Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают результаты моделирования и значение концентрации в подложке на уровне 10^{14} см^{-3} можно считать оптимальным.

Для определения зависимостей тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и выходной мощности от активности радиоизотопа ^{63}Ni были проведены исследования на базе радиохимического предприятия ЗАО «РИТВЕРЦ» в г. Санкт-Петербурге. В настоящем эксперименте исследовались структуры А с сопротивлением подложки 20 Ом, измерения характеристик были выполнены с использованием β -источников со следующими активностями 2,7; 5; 10 мКи. Все работы и измерения с радиоактивным источником проводились в закрытых боксах с выполнением техники безопасности. На рисунках 47-49 представлены экспериментальные результаты токов генерации, напряжении холостого хода и выходной мощности от β -источников с различной активностью.

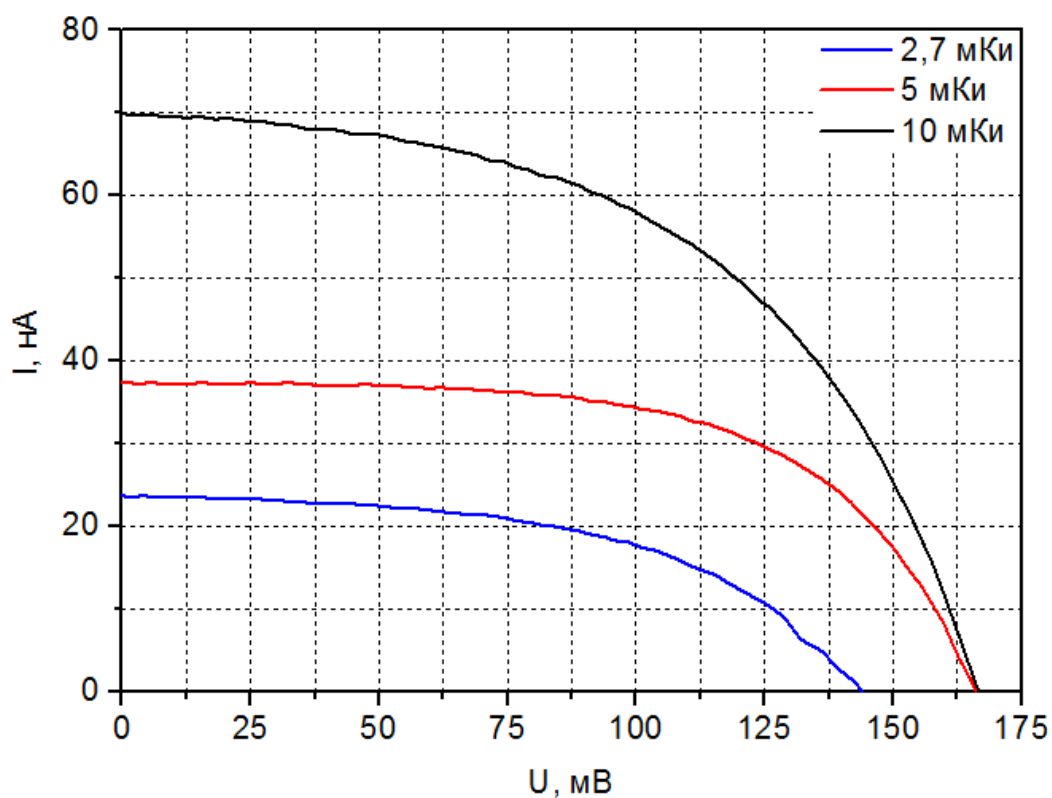


Рисунок 47 – ВАХ БВП при облучении радиоизотопом ^{63}Ni с различной активностью

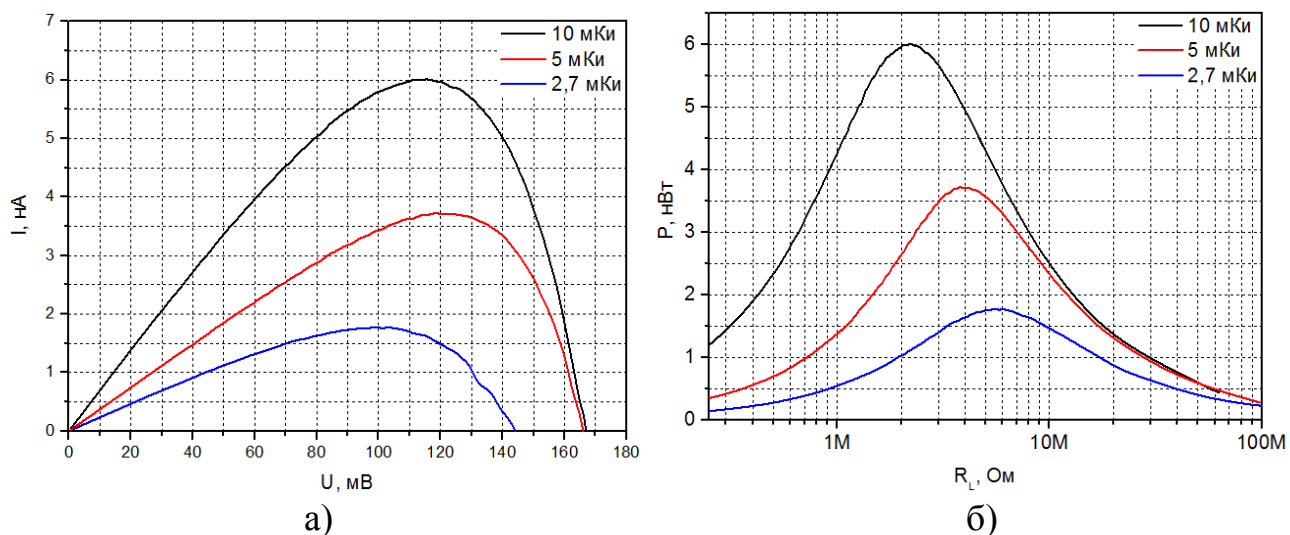


Рисунок 48 – Выходная мощность БВП (а) и зависимость выходной мощности от сопротивления нагрузки БВП (б) при облучении радиоизотопом ^{63}Ni с различной активностью

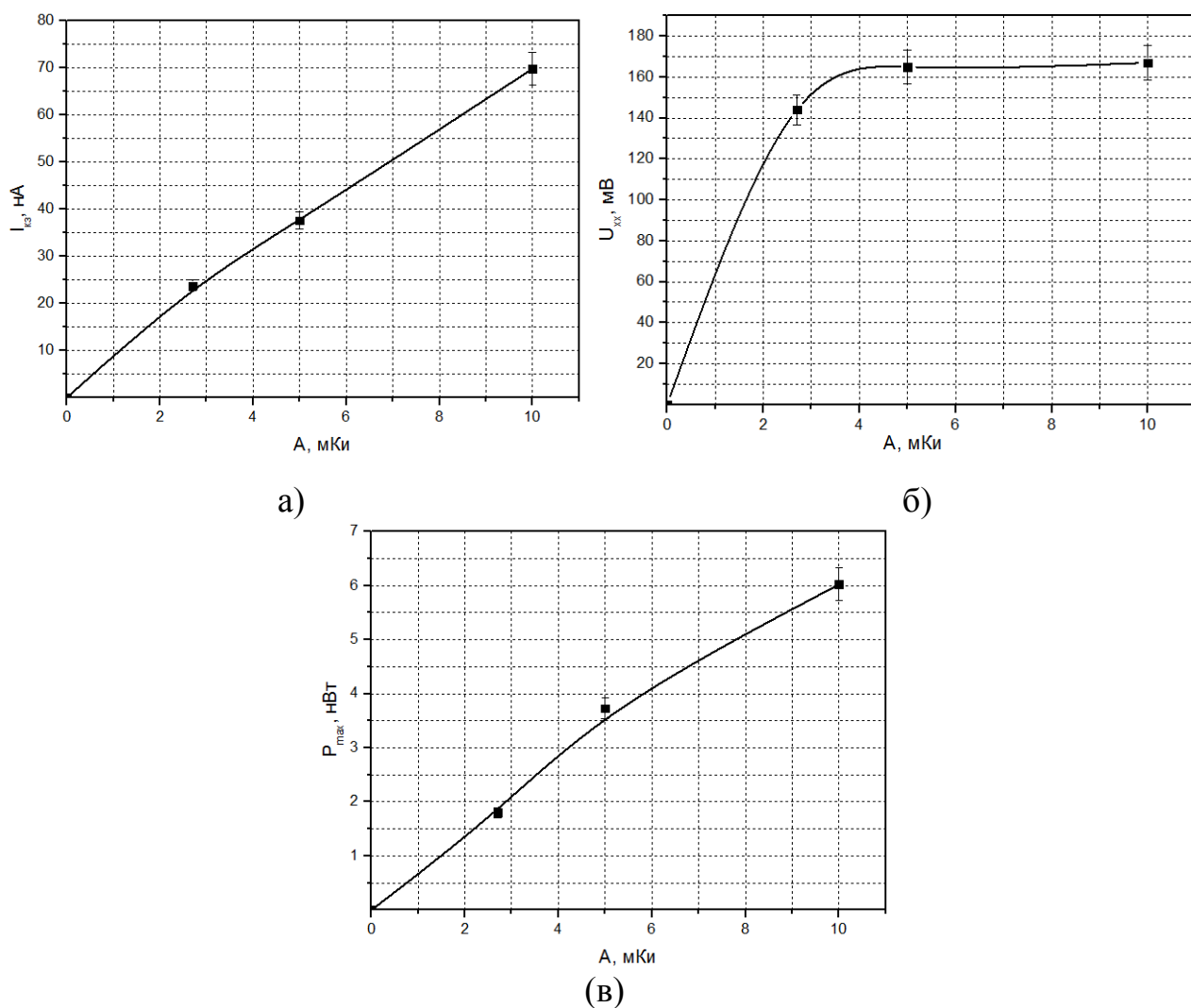


Рисунок 49 – Зависимость значений токов генерации (а), напряжений холостого хода (б) и выходной мощности (в) от активности

Как видно из графиков, с увеличением активности β -источника происходит ожидаемое увеличение генерационного тока, коэффициент увеличения составил 7,0 нА/мКи, и выходной мощности преобразователя. При этом величина оптимальной нагрузки уменьшается с 4 МОм при 2,7 мКи до 1,78 МОм при 10 мКи. Параметры экспериментальных образцов БВП представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры БВП при различной активности радиоизотопа ^{63}Ni

A, мКи	$I_{\text{кз}}$, нА	$U_{\text{хх}}$, мВ	P_{max} , нВт	$R_{\text{опт}}$, МОм	FF, %
2,7	23,75	144	1,80	5,4	52,72
5	37,58	165	3,73	3,75	60,19
10	69,8	167	6,02	2,23	52,22

Зависимость тока короткого замыкания является линейной, что определяет линейную зависимость выходной мощности от активности источника β -частиц. Полученные экспериментальные данные подтверждают ранее проведенные численные расчеты индуцированного тока и напряжения, которые отображены в работе [74]. Так же результаты опровергают заявление, о линейной зависимости напряжения холостого хода, сделанного в работе [75], характеристика имеет явно логарифмическую зависимость.

В ходе исследований был выявлен эффект сбора неосновных носителей генерируемых β -излучением с обратной стороной кристалла. Математическое моделирование не дало результатов, так как β -частицы проникают вглубь кремния не более чем на 35 мкм, а максимальная генерация ЭДП происходит на глубине до 3 мкм, и все генерированные н.н.з. рекомбинируют в сильнолегированной n^+ -области, однако на практике это оказалось не так. Причиной этому служит высокое значение времени жизни н.н.з. в n -области, которое составляет около 400 мкс (оценка времени жизни проводилась по методу Лэкса). На активную поверхность источника ^{63}Ni тыльной стороной устанавливался образец БВП. Кристаллы, которые были изготовлены на подложках с сопротивлением 5 кОм и прошедшие в технологическом маршруте операцию геттерирующего отжига, дали весьма сопоставимый вклад в

преобразование энергии. ВАХ образцов, при облучении β -частицами с обратной стороны, представлена на рисунке 50.

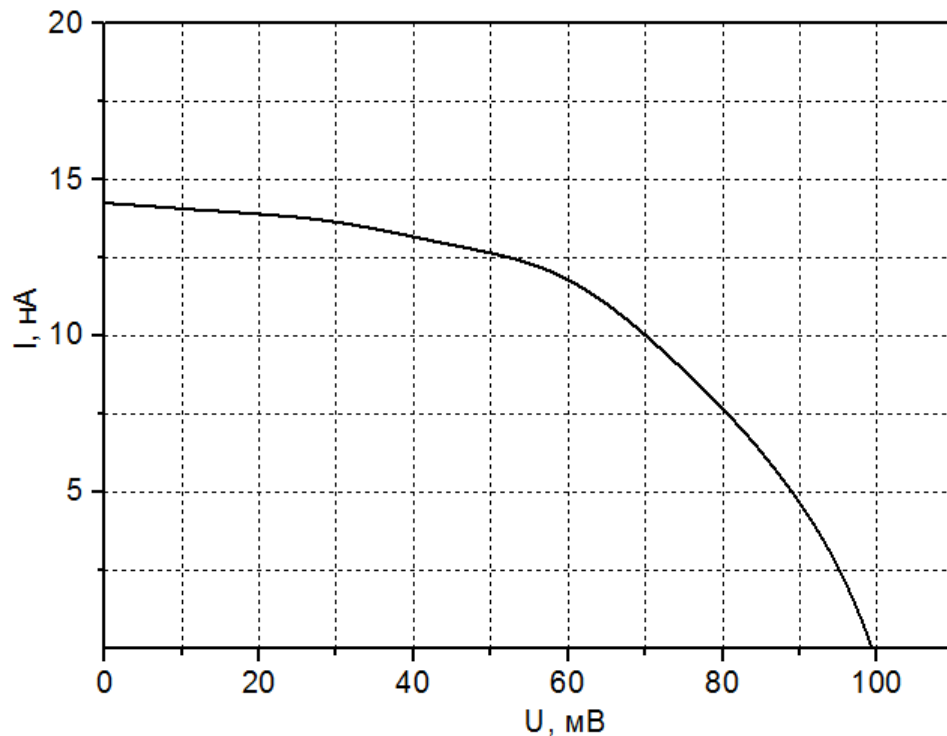


Рисунок 50 – ВАХ БВП при облучении с обратной стороны

В данном случае ток короткого замыкания обеспечивается только диффузионной составляющей из n -области. Значение тока короткого замыкания при облучении обратной стороны составило 14,8 нА, а значения напряжения холостого хода 100 мВ. Известно, что излучение радиоизотопов изотропно, а данный эксперимент показывает, что на планарных преобразователях, возможно, осуществить последовательную сборку, при которой будет преобразовываться до 95 % падающего излучения. При этом отпадает необходимость в создании утоненных (до 40 мкм) кристаллов, что значительно упростит процесс производства.

Также было исследовано преобразование энергии β -излучения двумя сторонами элемента, на образец дополнительно сверху устанавливался еще один источник ^{63}Ni с активностью 2,7 мКи, полученные при этом ВАХ показаны на рисунке 51.

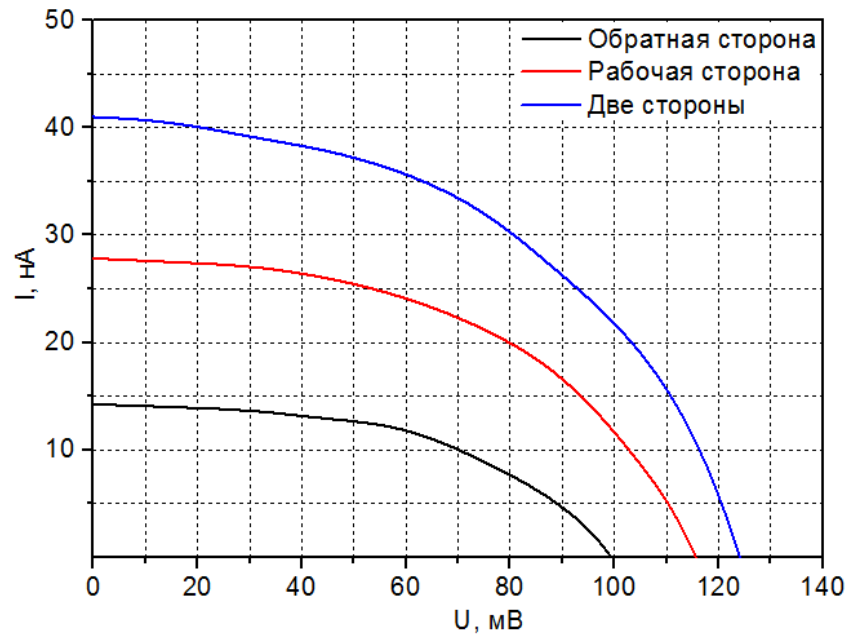


Рисунок 51 – ВАХ БВП при облучении β -частицами с двух сторон

Значение тока короткого замыкания в этом случае составило 41,3 нА, а значения напряжения холостого хода составило 0,124 В, максимальная выходная мощность составила 2,64 нВт, коэффициент заполнения 52 %.

Используя токопроводящую серебросодержащую пасту, экспериментальные образцы БВП (структура Б 10 шт.) последовательно собирались в сборку и монтировались в условный корпус, фотография сборки представлена на рисунке 52.

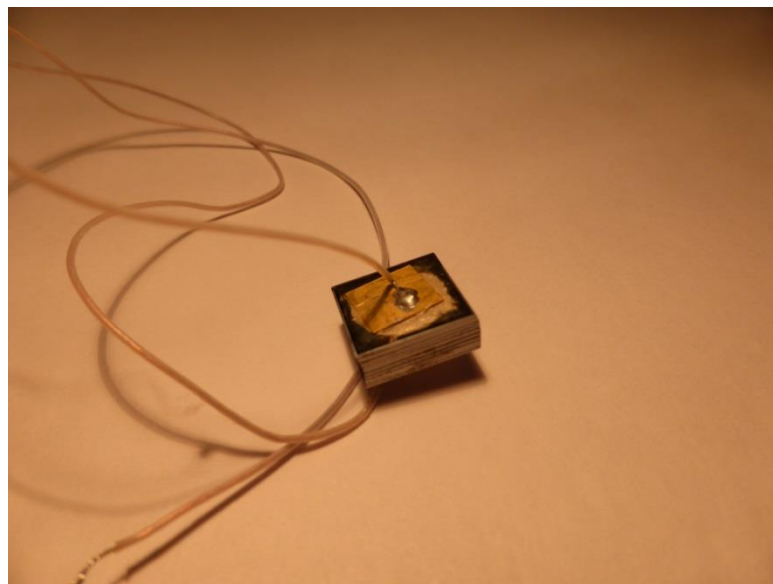


Рисунок 52 – Фотография макета бетавольтаического источника питания

Результаты измерений ВАХ макета бетавольтаического источника питания приведены на рисунке 53.

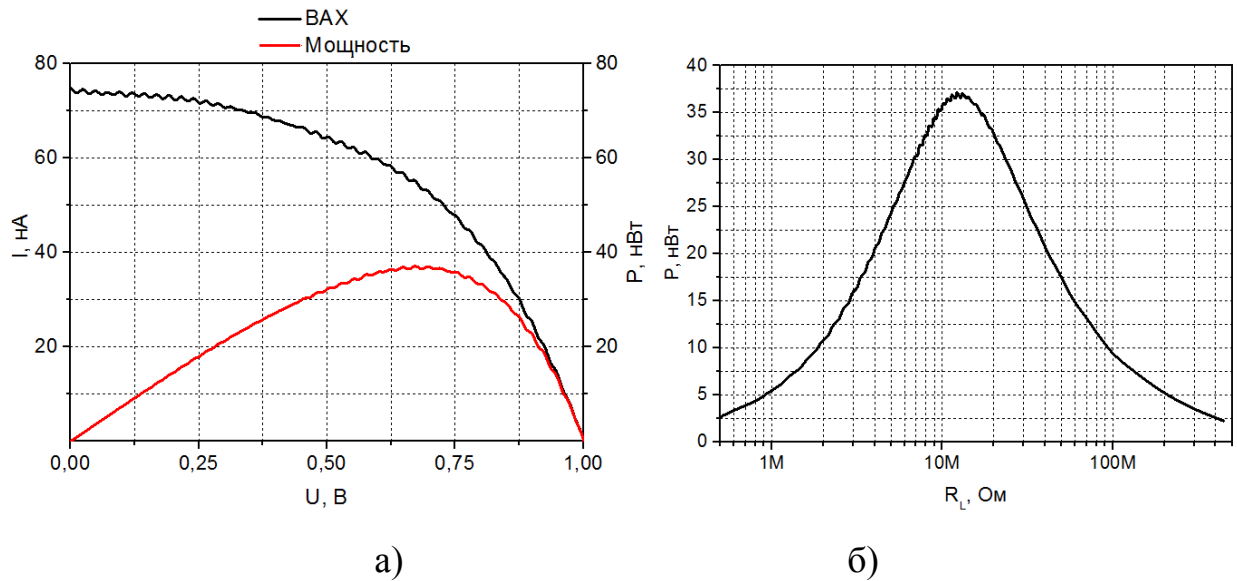


Рисунок 53 – а) ВАХ макета бетавольтаического источника питания

б) зависимость выходной мощности от сопротивления

Значение тока короткого замыкания макета бетавольтаического источника питания составило 75,5 нА, а значение напряжения холостого хода 1 В, максимальная выходная мощность составила 37,6 нВт.

Тенденции повышения выходной мощности с использованием трехмерных структур, изложенные в Главе 1, в основном на пористом или микроканальном кремнии, для оптимизации соотношения веса преобразователя и вырабатываемой энергии, показали, отсутствие промышленной технологии заполнения никелем микроканалов трехмерных структур. Двумерные структуры БВП с двухсторонним преобразованием лишены этого недостатка, что значительно упрощает процесс создания высоковольтных бетавольтаических источников питания.

3.4 Сравнение полученных результатов

Для оценки полученных результатов было проведено сравнение основных параметров экспериментальных образцов (Таблица 8) с результатами научных публикаций других авторов работающих по этой тематике. При сравнении необходимо учесть, что основным критерием таких источников питания является соотношение веса структуры к вырабатываемой энергии, это определяет ее энергоэффективность, поэтому для качественной оценки необходимо сравнивать удельные параметры и особое внимание обращать на габаритные размеры, материал и активность радиоизотопного источника.

С 90-х годов для создания бетавольтаических элементов начали использовать широкозонные материалы, такие как: GaN, GaAs, SiC, C. С одной стороны теоретически преобразование энергии β -частицы в электрическую энергию, например, на карбиде кремния, происходит более эффективно, чем на кремнии, из-за более высокого значения ширины запрещенной зоны, но с другой стороны экспериментальные значения выделяемой мощности на широкозонных материалах получаются одинаковыми.

Таблица 8 – Сравнение основных параметров элементов преобразователей

Источник информации	Сравниваемый параметр										
	$J_{кз}$, нА/см ²	$\Delta I_{кз}$, нА/мКи	$U_{хх}$, В	P_{max} , нВт/см ²	FF, %	η , %	S, см ²	Конструкция	П/п материал	Изотоп	A, мКи/см ²
Разработанный образец	69,8	7,0	0,167	6,02	52,22	1,19 2,1*	1	<i>p-n</i> переход	Si	⁶³ Ni	10
[16]	54	5,4	0,082	-	-	-	1	<i>p-n</i> переход текстурированный	Si	⁶³ Ni	10 (мКи)
[14]	11 (нА)	2,75	0,0008	2,5 (нВт)	28,4	-	-	<i>p-n</i> переход	Si	⁶³ Ni	4 (мКи)
[76]	27,36	3,42	0,028	-	-	0,042	1	<i>p-n</i> переход	Si	⁶³ Ni	8 (мКи)
[15]	28,3 (нА)	3,53	0,068	0,75 (нВт)	39	0,094	1,13	<i>p-n</i> переход	Si	⁶³ Ni	8 (мКи)
	24,7 (нА)	3,08	0,041	0,34 (нВт)	33	0,043		барьер Шоттки			
[1]	133	-	0,15	11,6	58	2,5*	1	<i>p-n</i> переход	Si	*	10 (Ки/г)
[22]	133	-	0,16	12,3	58	2,65*	0,64	<i>p-n</i> переход	Si	*	10 (Ки/г)
	47,8	-	0,7	15,1	45	3,12*	0,03	барьер Шоттки	4H-SiC		
[20]	25	-	0,125	1,56	-	-	-	макропористый	Si	*	-
[18]	1,89	2	0,015	-	-	0,22	116	макропористый	Si	T	0,11 (Ки)
[15]	32,8 (нА)	0,89	0,14	2,49(нВт)	54	0,176	1,13	<i>p-n</i> переход	Si	TiT	41,5 (мКи)
	103,6 (нА)	2,82	0,1	4,28 (нВт)	41	0,303		барьер Шоттки			
[77]	-	-	-	50 (мкВт)	-	1,0	-	<i>p-n</i> переход	Si	¹⁴⁷ Pm	12 (Ки)
[78]	0,98 (нА)	0,02	0,021	290	-	-	-	аморфный кремний	a-Si:H:T	T	48
[23]	16,8	67,2	0,72	6,16	51	6*	0,0025	<i>p-n</i> переход	SiC	⁶³ Ni	0,25
[24]	25,6	6,69	0,27	4,08	59	1,01	0,0314	барьер Шоттки	4H-SiC	⁶³ Ni	0,12 (мКи)

Источник информации	Сравниваемый параметр										
	J_{sc} , нА/см ²	K, нА/мКи	U _{oc} , В	P _{max} , нВт/см ²	FF, %	η, %	S, см ²	Конструкция	П/п материал	Изотоп	A, мКи/см ²
[34]	3,66	0,73	1,68	3	49	0,6	15	барьер Шоттки	C	⁶³ Ni	5
[26]	0,36	0,036	0,324	0,07	61	-	9	гетероструктура	GaAs	⁶³ Ni	10
[79]	29,72	2,97	0,295	-	-	-	0,25	гетероструктура	GaAs	⁶³ Ni	10
[80]	36	3,6	0,295	-	-	-	0,25	гетероструктура	GaAs	⁶³ Ni	10
[31]	16	1,28	1,62	14,25	55	1,13	0,04	гетероструктура	GaN	⁶³ Ni	12,5
[81]	4,71	0,46	1,19	3,23	57,6	0,3	0,785	гетероструктура	GaN	⁶³ Ni	10,2
	75,1	1,93	1,43	62,9	58,5	0,441				¹⁴⁷ Pm	38,9
[29]	4,87	0,97	0,47	0,566	21,7	-	0,07	гетероструктура	GaN	⁶³ Ni	5
	6,68	1,33	1,07	1,76	24,7	-				¹⁴⁷ Pm	5
[36]	1,95 (мкА)	1,9	0,56	330 (нВт)	30,2	0,11	12,56	барьер Шоттки	Жидкий полупроводник	³² S	1,2 (Ки)
[82]	107 (нА)	23,88	0,899	16,2 (нВт)	16,8	1,03	-	барьер Шоттки	Жидкий полупроводник	³² S	4,48 (мКи)
[35]	752 (нА)	69,2	0,864	76,5 (нВт)	11,7	2,42	9,65	барьер Шоттки	Жидкий полупроводник	³² S	10,86 (мКи)

* КПД определялось при воздействии электронного пучка

Усилия многих исследователей направлены на разработку трехмерных конструкций и технологий, позволяющих более эффективно собирать β -частицы и сгенерированные носители заряда при одинаковом занимаемом объеме. В этом направлении широкозонные материалы уступают в производительности и эффективности кремниевой технологии. В частности, на кремнии можно формировать более глубокие микроканалы, чем в карбиде кремния и других широкозонных материалах.

Однако создание элементов с такой конструкцией представляет ряд сложных и пока не решенных технологических проблем, прежде всего из-за низкого качества p - n переходов в каналах кремниевых пластин, что приводит к недопустимо большим токам утечки через них, а также отсутствия промышленной технологии заполнения никелем микроканалов кремниевых структур.

БВП на основе $4H$ -SiC и SiC с применением изотопа ^{63}Ni имеют плотность тока короткого замыкания $16,8 \text{ нА/см}^2$ и $25,6 \text{ нА/см}^2$ соответственно, а напряжение холостого хода $0,72 \text{ В}$ и $0,27 \text{ В}$, при этом значения тока короткого замыкания при облучении в РЭМ достигали 48 нА/см^2 и напряжения $0,7 \text{ В}$. На карбиде кремния получено максимальное значение эффективности преобразования, по оценке исследователей оно составляет около 6 %.

Следует отметить, что указанные параметры на барьерах Шоттки на основе $4H$ -SiC и p - n переходе на основе SiC были получены на диодах с очень маленькой площадью не более 3 мм^2 . На диодах с площадью 1 см^2 значения напряжения холостого хода даже для самых лучших диодов были значительно (до 2–3 раз) ниже, такое значение безусловно крайне мало для коммерческого применения и тем более создания промышленной технологии.

Сборка из БВП на основе синтетического алмаза площадью 15 см^2 с применением изотопа ^{63}Ni активностью 5 мКи/см^2 показала наибольшее значение напряжения холостого хода $1,68 \text{ В}$, этот результат безусловно является самым высоким из всех предъявленных результатов, но значения выходной мощности не превышают значений на кремнии, вследствие большой

энергии образования ЭДП. Плотность тока короткого замыкания составила $3,6 \text{ нА/см}^2$, что крайне ограничивает область применения таких источников.

Так же были продемонстрированы работы бетавольтаических *p-i-n* диодов на основе GaAs, получено достаточно большое значение ЭДС, которое составило 0,3 В, однако ток короткого замыкания не превышает 30 нА, что безусловно меньше чем на кремниевых приборах, кроме того авторы не приводят значений выходной мощности и эффективности преобразования.

В работах где основным материалом является нитрид галлия, продемонстрировано большое значение холостого хода, которое составило 1,62 В, однако так же как и в алмазе значения тока короткого замыкания крайне малы из за большого значения ширины запрещенной зоны. Стоит отметить, что при увеличении рабочей площади наблюдается спад всех параметров, что связано с не совершенством технологии и появлением дефектов в объеме структуры.

БВП, в которых в качестве материала преобразователя используется жидкий полупроводник, не могут использоваться в приборах с длительным сроком службы по причине короткого периода полураспада радиоизотопа ^{35}S , который составляет около 100 дней.

БВП, в которых используется газообразный тритий, демонстрируют чрезвычайно низкие значения мощности, в том числе при создании структур с твердым β -источником. При этом тритий интегрируется в один из электродов, в виде стабильного тритида титана (TiT) с высокой активностью до 40 мКи. Не смотря на это огромным и неустранимым недостатком таких БВП является низкое значение выходной мощности и КПД, вследствие малой средней энергии β -частиц и малой глубины их проникновения.

Кроме перечисленных недостатков использование в качестве изотопа трития изначально предполагает существенную утечку радиоактивного газа, даже если он будет находиться в твердом состоянии. Данная проблема особенно остро встает, если учесть, что тритий является летучим и легко

диффундирующим веществом, благодаря чему возможно радиационное загрязнение окружающей среды.

Другим источником β -частиц в настоящее время является ^{147}Pm , но он не целесообразен из-за малого периода полураспада, а также присутствия побочного γ -распада. Так при использовании β -источника активностью 12 Ки выходная мощность составила всего 50 мкВт, т.е. всего 4,1 нВт/мКи. Такая мощность сравнима с показателями от источников на основе ^{63}Ni , где отсутствует γ -распад, а период полураспада равен 100,1 года.

В результате всех рассмотренных структур на основе различных материалов, в том числе карбида кремния, алмаза, арсенида и нитрида галлия показано, что разработанные экспериментальные образцы находятся на мировом уровне и по параметрам превышают аналоги на основе кремния. По значениям максимальной выходной мощности и эффективности преобразования элементы уступают только результатам преобразователей на основе SiC, а по значению коэффициента изменения тока короткого замыкания (мкА/Ки) превосходит аналоги на всех материалах.

На кремниевых структурах с p - n переходом с использованием радиоизотопа ^{63}Ni были получены значительно более высокие показатели плотности тока короткого замыкания при достаточно низкой ЭДС, не превышающей 0,3 В.

Глава 4. Некоторые аспекты оптимизации характеристик и функциональных возможностей

Бетавольтаические преобразователи, продемонстрированные в Главе 3, имеют рекордные значения тока короткого замыкания, при относительно низком уровне плотности мощности, вследствие ограничения по толщине ^{63}Ni , из-за самопоглощения [83], и низкого обогащения радиоизотопа ($\approx 10\%$).

Чтобы повысить плотность мощности до уровней $\text{мВт}/\text{см}^3$, необходимо увеличивать активную площадь преобразователя, масштабируя ее горизонтально или вертикально. Пропорциональное увеличение горизонтальных размеров планарных структур непрактично. При этом вообще не используется объем подложки, поскольку активная толщина ≈ 40 мкм при толщине подложки 300-500 мкм.

Пропорциональное увеличение площади с помощью глубоких вертикальных микроканалов является привлекательным, поскольку оно делает более эффективное использование объема подложки (Рисунок 54).

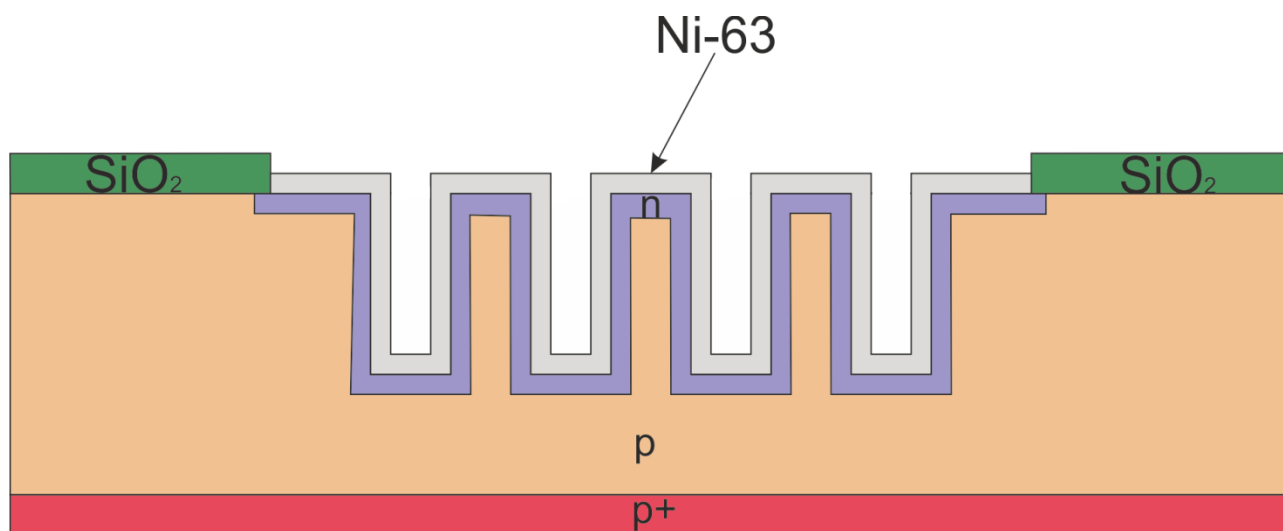


Рисунок 54 – Схематичная конструкция микроканального БВП

Данная конструкция технологически сложнее за счет появления дополнительных процессов травления, формирования защитного слоя и

дополнительной фотолитографии. Однако она позволяет получить максимально развитую поверхность БВП для получения максимального значения тока.

Последовательность технологических операций для данного типа структур включает следующие шаги:

- окисление кремниевой пластины для формирования окисного защитного слоя;
- фотолитография по окисному слою для определения размеров и расположения микроканалов в подложке;
- вскрытие окисного слоя;
- глубокое травление кремния (анодное или плазмохимическое) для получения микроканалов заданной глубины, при этом толщина стенки должна быть примерно 10 мкм, а диаметр канала будет определяться возможностями технологии легирования и заполнения каналов β -изотопом;
- легирование поверхности микроканального кремния для создания p - n перехода;
- осаждение β -изотопа на поверхность структуры;
- формирование контактов.

Глубина микроканалов выбирается такой, чтобы расстояние от дна подложки было меньше диффузионной длины пробега н.н.з. ($L_{\text{ннз}}$) от сильнолегированного слоя тыльного контакта. Расстояние между микроканалами должно быть меньше $\sim 2 L_{\text{ннз}}$, диаметр выбирается из соображений максимального увеличения площади лицевой поверхности. Толщина стенок между соседними микроканалами не должна превышать 30 мкм, а толщина слоя радиоизотопа ^{63}Ni определяется его самопоглощением, ее оптимальное значение составляет ~ 3 мкм [61].

К достоинствам указанной структуры относятся:

- большая удельная площадь, которая в десятки раз увеличивает ток короткого замыкания.
- свобода выбора ширины щелей и расстояния между ними, относительная простота технологии.

- вероятность пролета β -частицы через несколько p - n переходов, вместо одного (как в планарной структуре).

- возможность создания структур с ОПЗ p - n перехода занимающей все пространство между щелями для наиболее эффективного сбора носителей заряда.

К недостаткам структуры относится:

- отсутствие технологии создания качественного p - n перехода, связанного с неоднородность его глубины залегания по площади, вследствие чего, могут быть проблемы с низким шунтирующим сопротивлением и потерей напряжения холостого хода при низком уровне генерации носителей;

- отсутствие технологии нанесения β -изотопа в узкие микроканалы, без глубокого проникновения, приводящее к формированию пустот и снижению эффективности структур.

- необходимость создания вертикальных боковых стенок.

Наиболее простыми и доступными способами получения микроканального кремния являются методы анодного травления монокристаллических пластин в растворах на основе плавиковой кислоты. Групповое вытравливание пор представляет собой сложный гетерогенный процесс взаимодействия поверхности кремния с электролитом при воздействии анодного тока определенной величины.

Необходимо отметить, что формирование пор по глубине происходит вдоль определенного кристаллографического направления. Для кремния это направление (100) [84].

Формирование топологически упорядоченной структуры микроканалов связано с предварительным созданием на поверхности кремния специальных центров для последующего роста микроканалов. Такими центрами могут быть области с более высоким содержанием подвижных дырок, по сравнению с соседними областями. В данной работе для формирования 2D периодической структуры в качестве центров образования микроканалов использовались обратные пирамидки на поверхности p -типа кремния с удельным

сопротивлением 1000 Ом см, сформированные щелочным травлением кремния с ориентацией поверхности (100) через фотолитографическую окисную маску (толщиной 0,3-0,5 мкм). После удаления топологической маски осуществлялось глубокое анодное травление в режиме постоянной плотности тока ($J = 5 \text{ мА/см}^2$) в растворе 1:10 = HF:ДМФ. Размер пирамидок в основании после щелочного травления составлял 10-11 мкм, а высота пирамид оценивалась в 10 мкм. Толщина внешней стенки между соседними пирамидками составила 3 мкм. Необходимо отметить то, что эта поверхность находилась под воздействием электролита и выбранных режимов анодного травления, однако травления этой части поверхности не выявлено. Глубина микроканалов составила от 60 до 104 мкм.

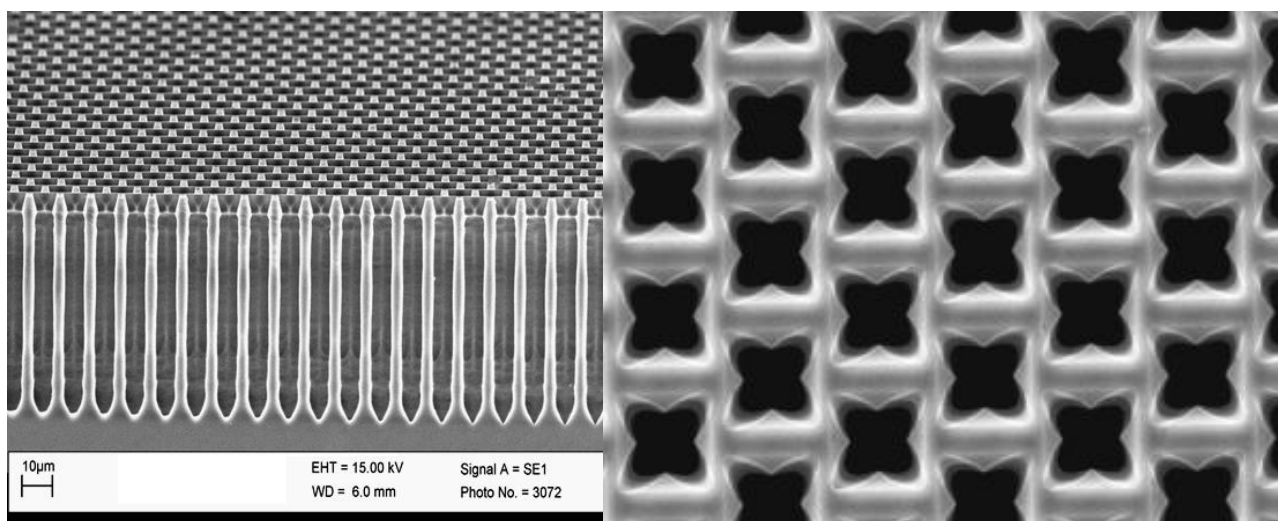


Рисунок 55 – РЭМ изображение микроканальной структуры после ГАТ

Мелкозалегающий переход в сформированных вертикальных каналах осуществлялся диффузией фосфора. Применение процесса газовой диффузии фосфора позволяет достаточно однородно легировать по всей глубине пористую структуру с диаметром микроканалов от долей микрона до нескольких десятков микрон и глубиной до 500 мкм [85].

Создание *p-n* перехода с мелкой глубиной залегания отрабатывалось на планарных образцах, в качестве подложки использовались кремневые пластины *p*-типа с удельным сопротивлением 1000 Ом·см. Омический контакт к обратной

стороне осуществляется диффузией бора (В) с последующей разгонкой при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 40 мин.

Для создания p - n перехода была проведена диффузия рабочей области фосфором. Предварительный разогрев подложки проводили при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 15$ мин с последующей загонкой и разгонкой примеси при той же температуре в течение $t = 10$ мин в атмосфере аргона. Метод «шар-шлифа» показал глубину залегания p - n перехода на уровне 0,42 мкм.

Этот режим диффузии был применен на образцах, которые сформированы методом ГАТ. Особое внимание уделялось формированию однородного мелкозалегающего n^+ - p перехода на всей внутренней поверхности пор, такой переход необходим для снижения потерь в сильнолегированной n^+ области. Наличие n^+ - p перехода на дне пор свидетельствует изображение перехода в режиме наведенного тока (Рисунок 56).

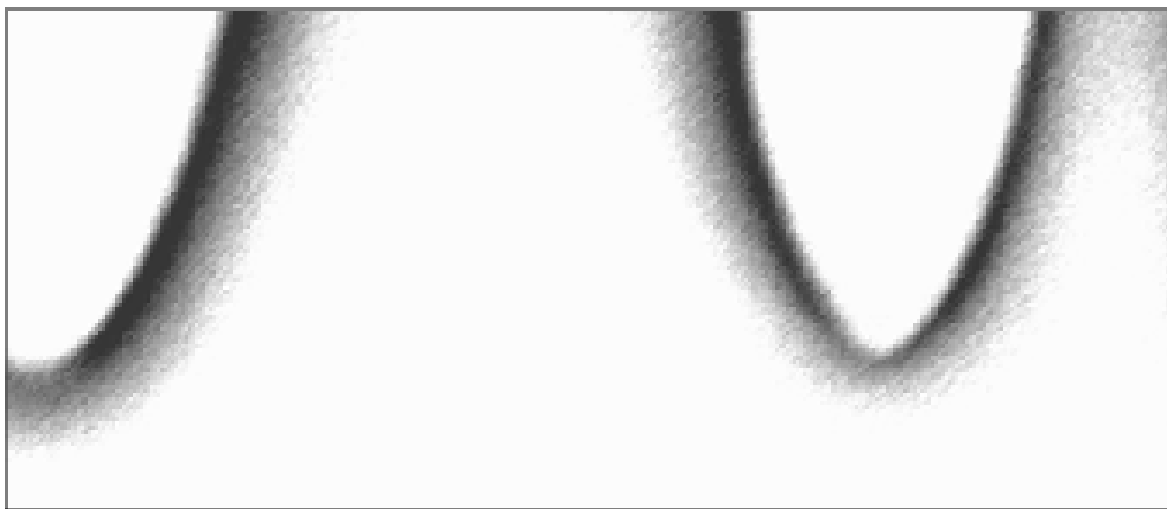


Рисунок 56 – РЭМ изображение дна пор в режиме наведенного тока

Измерения ВАХ полученных структур были выполнены на зондовой станции в светонепроницаемой камере, полученные ВАХ образца показаны на рисунке 57.

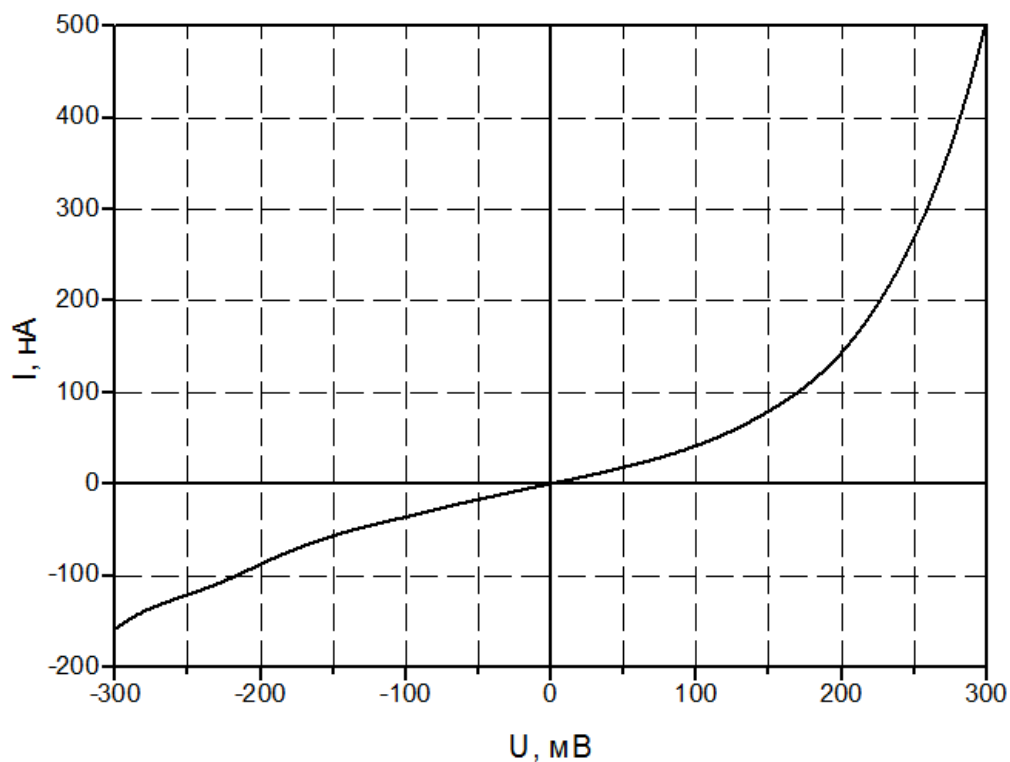


Рисунок 57 – ВАХ образца с развитой структурой поверхности

В настоящем эксперименте ^{63}Ni на поверхность пор не осаждался и измерения характеристик микроканальных БВП были выполнены с использованием внешнего источника излучения β -частиц. Источником являлась фольга Ni с осажденным слоем радиоактивного ^{63}Ni активностью 2,7 мКи и толщиной порядка 1,5 мкм, покрытого защитной пленкой Ni толщиной 300 нм. Эта фольга размером 1 см², размещалась на поверхности БВП. В качестве примера представлены результаты измерений микроканальной структуры с упорядоченным расположением пор.

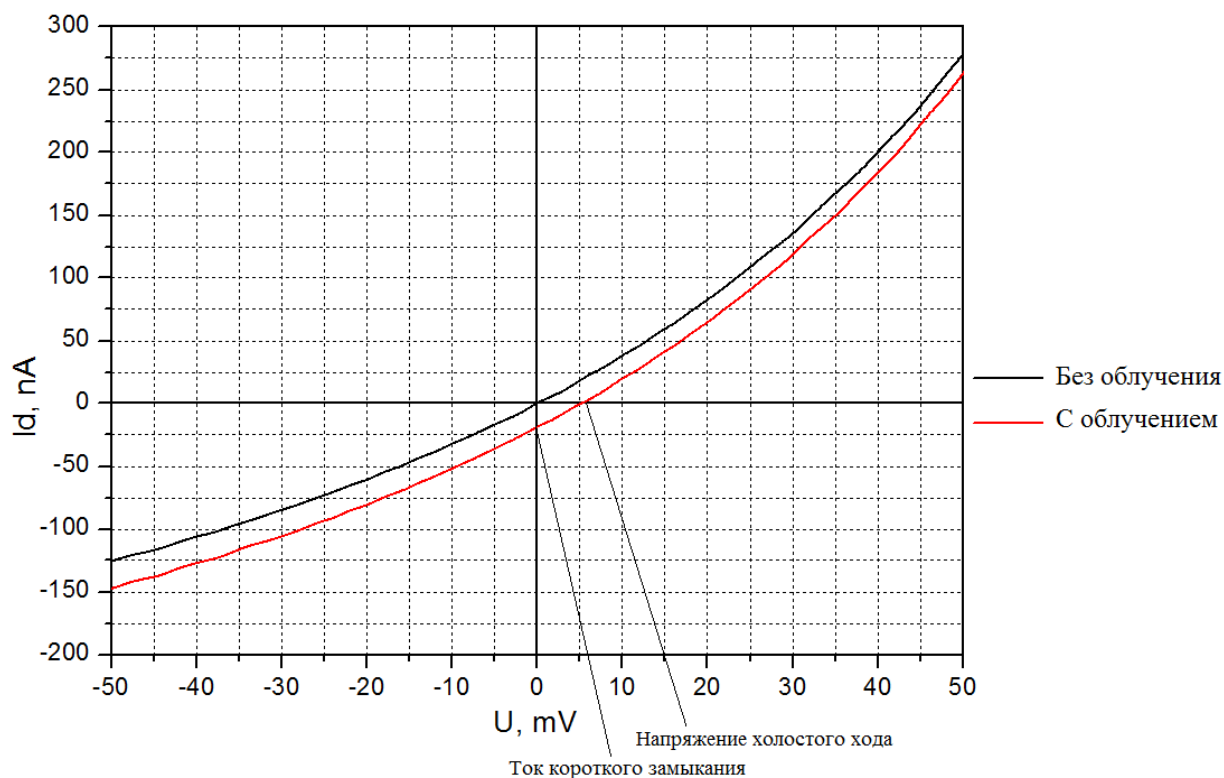


Рисунок 58 – ВАХ микроканального БВП

Значение тока короткого замыкания при облучении составило 18,4 нА (в преобразовании учувствует только торцевая поверхность), при перерасчете на площадь торцевой поверхности плотность тока короткого замыкания составила 27,2 нА/см², а значение напряжения холостого хода 6 мВ. Низкое значение напряжения холостого хода объясняется тем, что в микроканальной структуре качество поверхности микроканалов весьма невысокое, что приводит к недопустимо большим темновым токам, от величины которых зависит напряжение холостого хода и выходная мощность.

4.1 Вертикально-интегрированная объемная конструкция БВП

Авторы работ, в которых проведены исследования БВП, настаивают на том, что глубина p - n перехода должна быть не более глубины проникновения β -частиц со средней энергией, с тем, чтобы область максимальной генерации ЭДП находилась в ОПЗ перехода для максимально эффективного разделения генерированных носителей заряда. Но подобные ограничения справедливы для

полупроводниковых материалов с относительно невысоким временем жизни н.н.з. В случае кремния время жизни н.н.з. составляет несколько десятков и даже сотен мкс, что позволяет эффективно разделять носители, генерируемые в квазинейтральной области, что подтверждено экспериментом при облучении обратной стороны БВП в Главе 3.

Но независимо от глубины перехода, во всех литературных источниках авторы пытаются создать чувствительную структуру с максимально развитой поверхностью. Это делается для получения максимально возможной объемной концентрации носителей.

В связи с этим предложена новая оригинальная 3D конструкция БВП. Отличительной особенностью, которой является двухстороннее преобразование излучения, схематично структура представлена на рисунке 59.

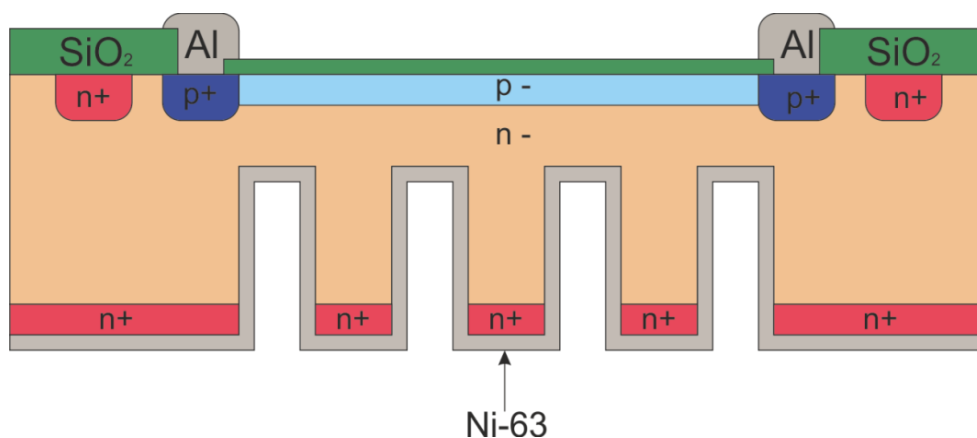


Рисунок 59 – 3D конструкция БВП

Представленная конструкция является усовершенствованной структурой БВП представленной в Главе 3. В предлагаемой конструкции чувствительная структура с p - n переходом, собирающая ЭДП, располагается на лицевой стороне кристалла, отдельно от радиоизотопа. Это позволяет изготовить p - n переход высокого качества много меньшей площади, и соответственно снизить, на порядки, обратный ток. При этом не возникает технологических проблем с формированием однородности глубины залегания p - n перехода и его

закорачивания при нанесении радиоизотопа. На обратной стороне пластины формируются микроканалы и заполняются радиоизотопом.

Выходная мощность БВП повышается за счет генерации носителей с обратной стороны подложки в квазинейтральной области. При этом в последующей сборке бетавольтаической батареи, β -частицы испускаемые с обратной стороны БВП, будут поглощаться рабочей стороной другого БВП, как это показано на рисунке 60.

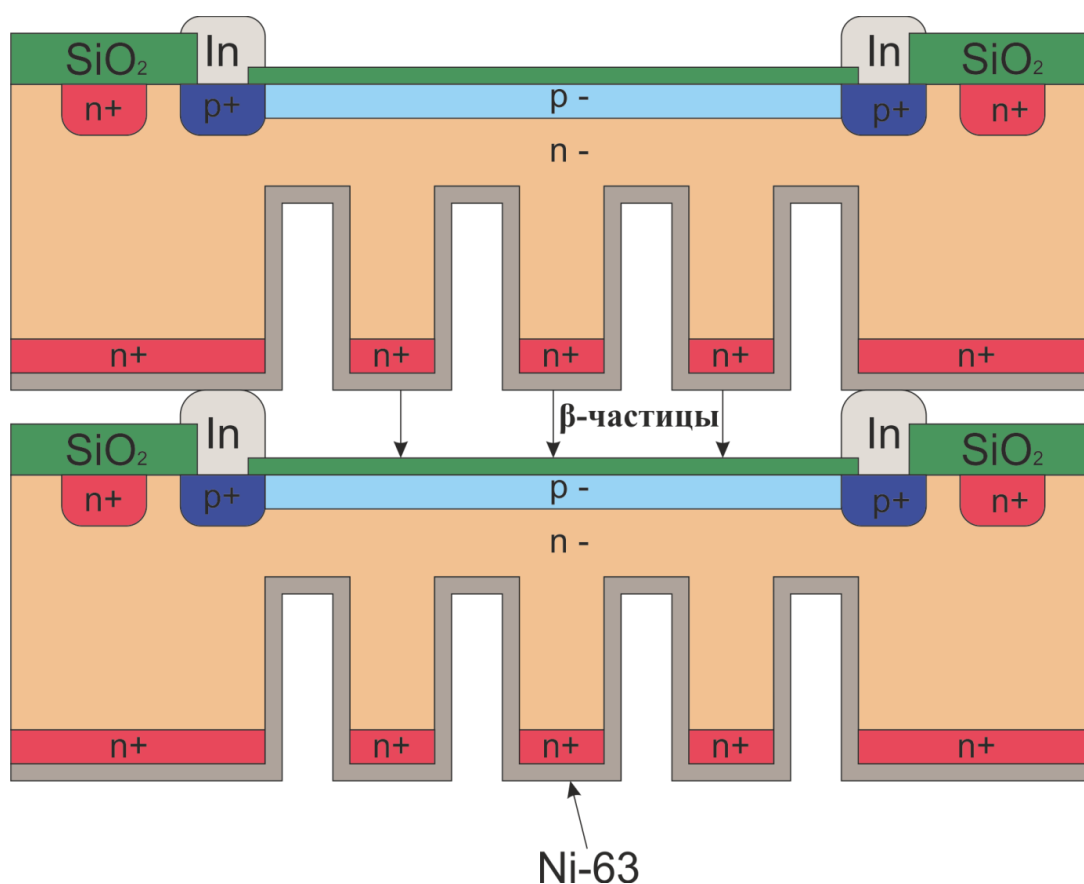


Рисунок 60 – Схема бетавольтаической батареи

Технология изготовления многослойных БВП предполагает принцип отдельного изготовления и последующего соединения методом «флип-чип» двух «независимых» элементов. Данный способ реализации конструкции имеет свои достоинства и недостатки, которые заключаются в упрощении технологии изготовления, что позволяет сделать источник питания весьма компактным. Однако существенным недостатком такой технологии является необходимость

соединения каждого соответствующего элемента, что технологически трудно осуществимо для БВП размером менее 20 мм². Технология изготовления предлагаемой структуры состоит из следующей последовательности технологических операций:

- формирование охранного диффузионного кольца вокруг рабочей области для снижения уровня обратного тока и создание геттерного слоя с обратной стороны пластины;
- формирование чувствительного *p-i-n* диода с мелким *p-n* переходом (0,4-0,5 мкм) на лицевой поверхности пластины;
- пассивация поверхности изготовленного элемента;
- с использованием двухсторонней фотолитографии на тыльной стороне пластины формируется рисунок расположения микроканалов;
- вскрытие окон в пассивации на тыльной стороне пластины и формирование микроканалов анодным или плазмохимическим травлением;
- резка пластины на отдельные кристаллы и их отбраковка;
- электрохимическое нанесение ⁶³Ni толщиной 2-3 мкм на тыльную поверхность кристалла;
- последовательная сборка БВП с помощью индиевых столбов.

Техническими преимуществами предложенной конструкции являются:

- простая и стандартная "микроэлектронная" технология ее изготовления;
- возможность формирования качественного *p-n* перехода с малыми утечками и соответственно высоким значением напряжения холостого хода;
- высокий коэффициент отношения площади принимающей излучение к объему кремниевого материала, что позволяет получать большую мощность на единицу объема преобразователя;

По разработанной технологии были проведены технологические пробы по изготовлению предложенной конструкции БВП. Для формирования глубоких микроканалов использовался Бош процесс, разработанный в «Marrett Lithography». Лицевая сторона готовых структур защищалась фоторезистом и слоем SiO₂ нанесенным CVD методом, на обратную сторону также наносилась

толстая пленка SiO_2 , она использовалась в качестве маски для формирования топологического рисунка. После вскрытия маски осуществлялось травление микроканалов на глубину 50 мкм и удаление остатков травления (полимеров) из объема микроканалов, при этом обратный ток после травления остался на прежнем уровне. На рисунке 61 изображены СЭМ фотографии полученной структуры, на них можно увидеть вертикальную стенку высокого качества, однако, с присутствующей Бош процессу шероховатостью.

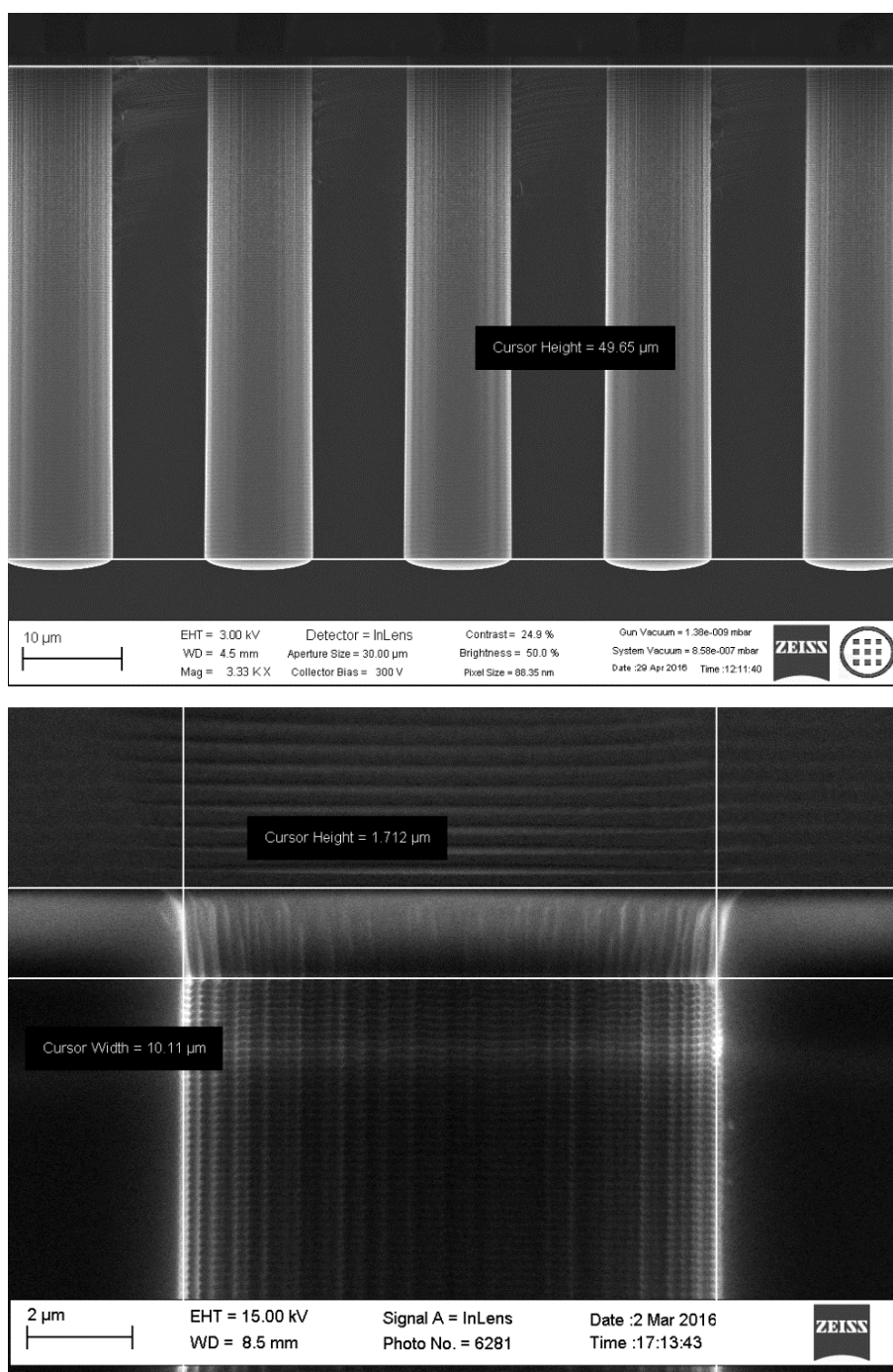


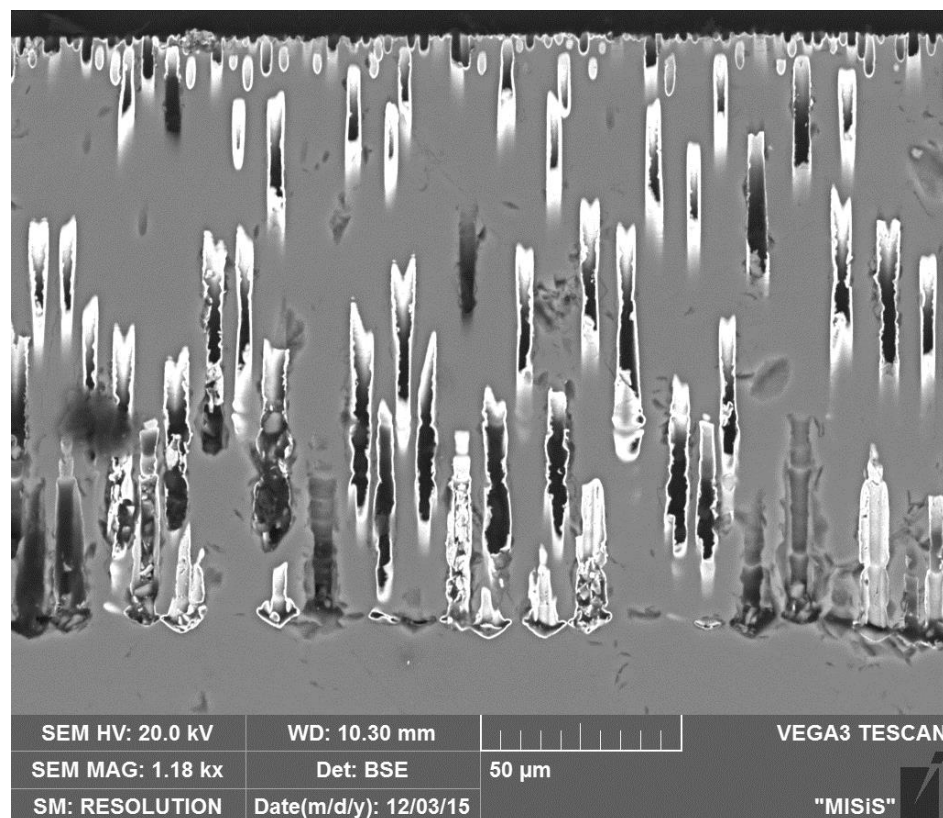
Рисунок 61 – СЭМ фотографии объемной конструкции БВП

Далее проводилась отработка процесса нанесения никеля на внутреннюю поверхность микроканальных структур. Процессу высаживания никеля в пористую структуру кремния в литературе уделяется значительное внимание [86,87], обычно для этого применяют катодный процесс. В зависимости от морфологии пор (диаметра, аспектного отношения, плотности пор, типа кремния) выбираются оптимальные значения плотности тока, стационарный или импульсный гальваностатический режим электропитания, частота и длительность импульсов.

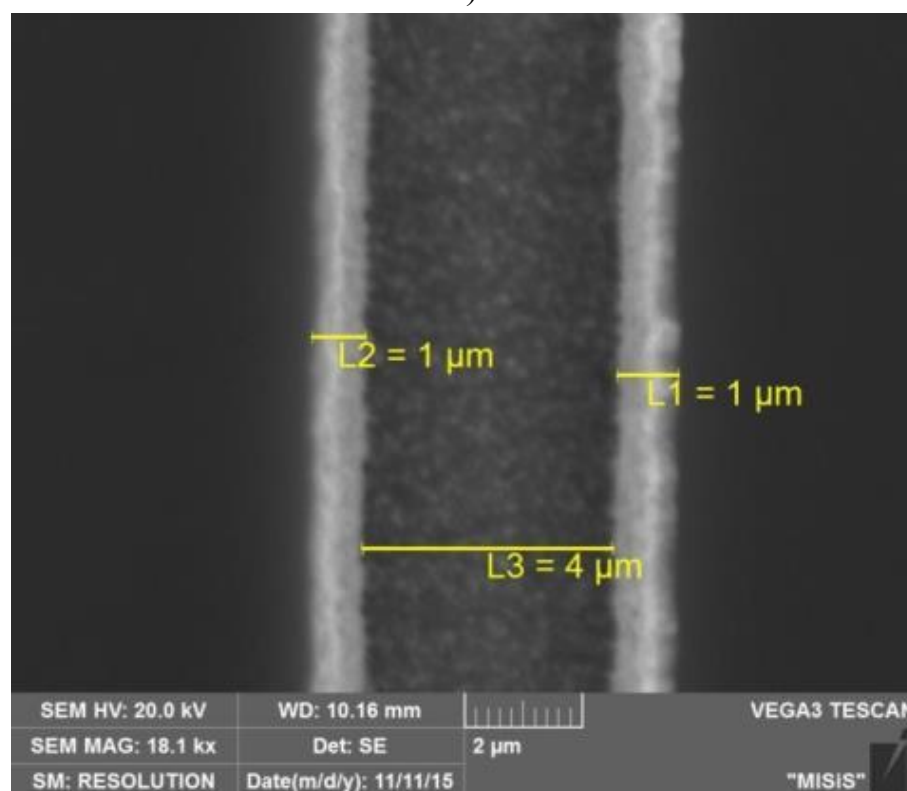
Авторы работы [20] для высаживания никеля в макропоры использовали гальваностатический катодный режим осаждения из электролита состава 0,6М $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,3М H_3BO_3 при плотности тока 10 мА/см^2 . Успешно были сформированы на внутренней поверхности микроканалов диаметром 1,5 мкм никелевые трубки с толщиной стенок в 0,5 мкм на всю глубину пор до 25 мкм.

Аналогичный результат получен в настоящей работе при осаждении никелевого слоя на внутреннюю поверхность более глубоких микроканальных структур. Процесс представлял собой образование слоя никеля по реакции замещения кремния никелем из электролита состава 154,76 г/л NiSO_4 + 92,55 г/л NH_4F + 0,88 г/л кумарина с добавлением лаурилсульфата натрия в качестве смачивающего агента в термо- и гальваностатическом режиме при плотности тока 10 мА/см^2 , температура осаждения 60°C .

Полученные микроканальные структуры изучали на СЭМ TESCAN VEGA, результаты анализа осаждения никеля в микроканальную 3D структуру представлены на рисунке 62. Изображение свидетельствует о достаточно равномерной и однородной по толщине пленке никеля, имеющей замкнутой форму на дне трубки. Толщина стенки Ni покрытия составила 1 мкм, внутренний диаметр никелевой трубки – 4 мкм.



а)



б)

Рисунок 62 – Микроканальная 3D структура диода с никелевым контактным слоем. а) СЭМ изображение косого шлифа, характеризующее распределение никеля по глубине структуры; б) Увеличенное СЭМ изображение фрагмента микроканала

Метод рентгеноструктурного анализа применялся для определения электронной структуры поверхности твердого тела, а также для химической идентификации поверхностных компонентов. Данный метод используют для идентификации элементов и количественного анализа элементного состава. Минимальная концентрация элемента, составляет 0,01–1 ат. % в зависимости от регистрируемого элемента, анализируемого образца и используемого оборудования.

Состояние осажденного никеля были проанализированы на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH с приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy (включая INCA Energy 350)/X-max 50 — система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с без азотным детектором X-max 50 Standard. Анализ элементного состава поверхности и сколов образцов показаны на рисунке 63.

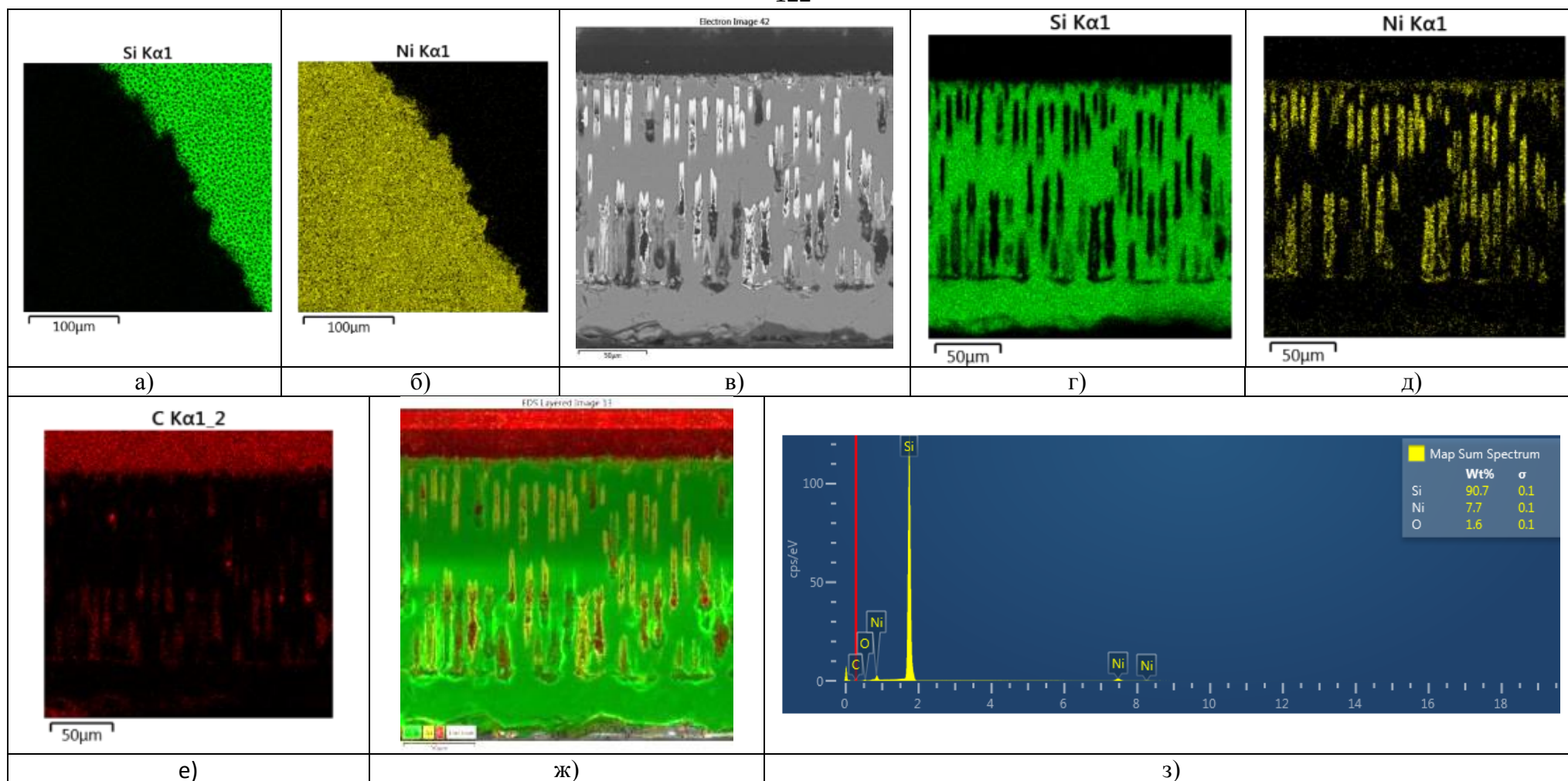


Рисунок 63 – Анализ элементного состава поверхности и шлифа

а) – изображение К серии характеристического излучения кремния на поверхности; б) – изображение К серии характеристического излучения никеля на поверхности; в) – изображение шлифа структуры; г) изображение К серии характеристического излучения кремния; д) изображение К серии характеристического излучения никеля; е) изображение К серии характеристического излучения углерода; ж) изображение К серии характеристического излучения всех элементов; з) спектральный анализ элементного состава

Приведенный микроанализ поверхности шлифа подтверждает равномерное распределение никеля по поверхности структур, так по поверхности микроканалов. Разработанные элементы на основе кремниевых структур показали свою работоспособность, и перспективность дальнейших разработок автономных источников питания на их основе. Сфера применения таких источников питания достаточно широка, например, для резервного питания космических аппаратов, или в качестве компенсатора утечек аккумуляторных и емкостных батарей, в научных установках, для питания приборов работающих в импульсном режиме в условиях крайнего севера и в других сферах, связанных с экстремально низкими температурными условиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Исследованы новые тенденции развития в области конструирования и изготовления, полупроводниковых бетавольтаических преобразователей. Показано, что наиболее перспективным направлением является создание бетавольтаических преобразователей, разработанных на основе структур с развитой поверхностью.

2. Разработана модель позволяющая рассчитывать ВАХ БВП, послойно создавать структуру, задавая количество слоев, полупроводниковый материал, тип проводимости, уровень легирования и толщину каждого слоя.

3. Проведено моделирование распределения скорости генерации ЭДП при воздействии β -частицами, испускаемыми источником ^{63}Ni . Исследовано влияние глубины залегания p - n перехода, концентрации в слаболегированном n слое и удельной активности источника ^{63}Ni на параметры БВП.

4. Предложены новые конструктивно-технологические решения изготовления элементов бетавольтаического источника питания, на которые получены патенты на изобретения Российской Федерации (№ 2608313; № 2608311; № 2539109; № 2599274) и свидетельства о регистрации НОУ-ХАУ (№ 69-035-2015 ОИС; № 20-035-2016 ОИС).

5. Предложена оригинальная 3D конструкция БВП, позволяющая увеличить общую поглощающую поверхность в 7 раз, при неизменной площади p - n перехода, что существенно снижает плотность темнового тока до уровня (1-5) нА/см^2 и увеличивает энергоэффективность в 5 раз.

6. Разработаны технологические маршруты изготовления БВП на основе кремниевых p - i - n МОП структур и радиоизотопа ^{63}Ni . Определены оптимальные значения концентрации примеси в верхнем p -слое (10^{18} см^{-3}) и в подложке (10^{14} см^{-3}).

7. Показан положительный эффект геттерирующего отжига, который способствует снижению обратных токов и увеличению выходной мощности более чем в 4 раза.

8. Оработана методика и технология нанесения радиоизотопа ^{63}Ni на планарную поверхность кремниевых БВП по реакции восстановления из водного электролита. Предложена технология равномерного покрытия микроканалов 3D структуры слоем никеля по реакции замещения кремния никелем.

9. Изготовлены экспериментальные образцы БВП на основе кремниевой структуры *p-i-n* МОП структуры и радиоизотопа ^{63}Ni , которые могут быть использованы в приборах научного и промышленного назначения.

10. Оработана методика измерения и проведены исследования основных параметров экспериментальных образцов БВП. Получены результаты влияния активности радиоизотопа ^{63}Ni на выходные параметры *p-i-n* МОП структур БВП, определены зависимости вольт-амперных характеристик от концентрации в *p*-слое и концентрации в подложке.

11. Проведен комплекс экспериментальных исследований с радиоизотопом ^{63}Ni повышенной активности, показывающий, что разработанные БВП обладают плотностью тока короткого замыкания ($J_{\text{кз}}$) $69,8 \text{ нА/см}^2$, напряжением холостого хода ($U_{\text{хх}}$) $0,167 \text{ В}$, максимальной выходной мощностью (P_{max}) $6,02 \text{ нВт/см}^2$ и коэффициентом изменения тока короткого замыкания ($\Delta I_{\text{кз}}$) $7,0 \text{ нА/мКи}$.

12. Экспериментально обнаружен эффект сбора неосновных носителей заряда генерируемых β -излучением с обратной стороны БВП, толщиной 470 мкм , что позволило повысить выходную мощность на 40% при двустороннем облучении.

13. Изготовлен макет бетавольтаического источника питания на основе кремниевых *p-i-n* МОП структур и радиоизотопа ^{63}Ni , который может быть использован как компенсатор утечек в емкостных и аккумуляторных источниках питания. Параметры макета: ток короткого замыкания $75,5 \text{ нА}$, напряжение холостого хода 1 В , максимальная выходная мощность $37,6 \text{ нВт}$.

Акт использования результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ЗАО «РИТВЕРЦ»

А.Б. Рогозов

«08» 02. 2017 г.

М.П.

АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертационной работы
Краснова Андрея Андреевича «Разработка и исследование преобразователя
бета-излучения на основе кремниевой p-i-n МОП структуры»

Комиссия в составе: Председателя Рогозева Б.И. заместителя генерального директора по НИОКР, главного технолога Силина М.Ю., инженера-технолога Федуловой Н.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Краснова А.А. были использованы в ЗАО «РИТВЕРЦ» при проведении технологических экспериментов по формированию тонких слоев радиоизотопа ^{63}Ni на поверхности кремниевых подложек.

Председатель комиссии

Б.И. Рогозов

Члены комиссии

М.Ю. Силин

Н.А. Федулова

Направление будущих работ

Направлением будущих исследований является оптимизация БВП структур по соотношению объема к выделяемой энергии. В последнее время появились технологии утонения полупроводниковых пластин до толщин 40 - 100 мкм, что соизмеримо с глубиной проникновения β -частиц в кремний (35 мкм). Такая толщина пластин позволяет создавать планарные "тонкие" конструкции кремниевых $p-i-n$ диодов с близкими к оптимальным размерами квазинейтральных областей и областей пространственного заряда от 10 до 25 мкм.

Направление создания трехмерных структур, связанных с компоновкой тонких (40-100 мкм) планарных структур не заявлено, что представляет перспективу для патентования и проведения технологических работ в этом направлении. Таким образом, представляется интересным получение тонких структур БВП с новыми характеристиками, например, структур с увеличенной общей поглощающей поверхностью.

На основе БВП возможно создавать прецизионные датчики температуры [88] и гибридные солнечные элементы [89], которые будут вырабатывать энергию в независимости от освещения. На их основе так же можно реализовать энергонезависимый датчик угла поворота или датчик скорости вращения оси [90].

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- МЭМС – микроэлектромеханическая система;
- БВП – бетавольтаический преобразователь;
- 3D – трехмерная конструкция;
- ЭДП – электрон-дырочная пара;
- ОПЗ – область пространственного заряда;
- ВАХ – вольт-амперная характеристика;
- ГАТ – глубокое анодное травление;
- ДМФ – деметилформамид;
- LPCVD – химическое осаждение из паровой фазы при низком давлении;
- РТА – быстрый термический отжиг;
- МОСVD – металлоорганическая эпитаксия;
- МВЕ – молекулярно-лучевая эпитаксия;
- НРНТ – метод высокого статического давления и температуры;
- CVD – химическое осаждение из паровой фазы;
- КПД – коэффициент полезного действия;
- ОК – охранный кольцо;
- н.н.з. – неосновные носители заряда;
- КЭФ – кремневая пластина легированная фосфором;
- РЭМ – растровый электронный микроскоп
- НТ – метод наведенного тока;
- СЭМ – сканирующий электронный микроскоп.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.т.н. проф. В.Н. Мурашева за внимание к работе и полезные дискуссии. Автор благодарит сотрудников ИПТМ РАН д.ф.-м.н. профессора Е.Б. Якимова, к.ф.-м.н. В.В. Старкова, и сотрудника НПО «Измерительная техника» В.П. Яромского за помощь в проведении экспериментов и систематическое участие в обсуждении результатов.

Автор благодарит сотрудников кафедры ППЭиФПП НИТУ «МИСиС»: доцента к.ф.-м.н. С.И. Диденко и к.т.н. С.А. Леготина за внимание и поддержку. Также автор выражает благодарность заместителю генерального директора по науке ЗАО «Ритверц» Б.И. Рогозеву за технологическую поддержку при разработке и изготовлении объектов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 М.А. Поликарпов, Е.Б. Якимов / Исследование свойств полупроводниковых преобразователей на основе кремния для бета-вольтаических элементов / Физика и техника полупроводников, 2015, том 49, вып. 6 стр. 763-766.
- 2 Yunpeng Liu, Xiaobin Tang, Zhiheng Xu, Lian gHong, Da Chen / Experimental and theoretical investigation of temperature effects on an interbedded betavoltaic employing epitaxial Si and bidirectional ^{63}Ni / Applied Radiation and Isotopes / 94 pp.152–157. - 2014
- 3 L.C. Olsen, P. Cabaу, B.J. Elkind. Betavoltaic power sources / Physics Today. - pp 35 - 38. - 2012
- 4 L.C. Olsen, Review of Betavoltaic Energy Conversion, NASA TECDOC 19940006935, 1973 pp. 256-267, https://archive.org/details/nasa_techdoc_19940006935 (accessed August 23, 2014).
- 5 Klein, C.A. (1968). Bandgap dependence and related features of radiation ionization energies in semiconductors. Journal of Applied Physics 39 (4), 2029–2038
- 6 Yacobi, B.G., Holt, D.B. (1990). Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. Plenum, New York.
- 7 W.Ehrenberg, et al. The Electron Voltaic Effect.- Proc. Roy. Soc. 64, 424 1951.
- 8 P.Rappaport, The Electron-Voltaic Effect in p-n Junctions Induced by Beta Particle Bombardment, Phys. Rev. 93, 246 1953.
- 9 P. Rappaport, J. J. Loferski and E. G. linder, "TheElectron-Voltaic Effect in Germanium and Silicon P-N Junctions," RCA Rev. 17. 100 (1956).
- 10 L.C. Olsen, "BetavoltaicEnergy Conversion," Energy Conversion 13, 117 1973.
- 11 L.C. Olsen, "Advanced Betavoltaic Power Sources," Proc. 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, page 754 1974.
- 12 Gholam Reza Ghasemi Nejad, Faezeh Rahmani, Gholam Reza Abaeiani // Design and optimization of beta-cell temperature sensor based on ^{63}Ni -Si // Applied Radiation and Isotopes 86 (2014) 46–51.

13 Shripad T. Revankar and Thomas E. Adams / Advances in Betavoltaic Power Sources / J. Energy Power Sources Vol. 1, No. 6, 2014, pp. 321-329

14 B. Ulmen, P. D. Desai, S. Moghaddam, G. H. Miley, R. I. Masel // Development of diode junction nuclear battery using ^{63}Ni . J Radioanal Nucl Chem (2009) 282:601–604.

15 Jinkui Chu Xianggao Piao. Investigation on a radiation tolerant betavoltaic battery based on Schottky barrier diode // Applied Radiation and Isotopes. 70 (2012) 438–441.

16 Jinkui Chu Xianggao Piao / Research of radioisotope microbattery based on β -radio-voltaic effect // Micro/Nanolith. MEMS MOEMS. – 2009. – № 8

17 Liu Yun Peng, TANG Xiao Bin, XU Zhi Heng, Hong Liang, Wang Peng & Chen Da / Optimization and temperature effects on sandwich betavoltaic microbattery / Science China Technological Sciences / January 2014 Vol.57 No.1: 14–18 / doi: 10.1007/s11431-013-5413-0

18 Wei Sun, Nazir P. Kherani, Karl D. Hirschman, Larry L., L. Gadeken and P. M. Fauchet / A three-dimensional porous silicon p-n diode for betavoltaics and photovoltaics // Advanced materials. - 2005 p. 1230-1233.

19 J. P. Clarkson, W. Sun, K. D. Hirschman, L. L. Gadeken, and P. M. Fauchet / Betavoltaic and photovoltaic energy conversion in three-dimensional macroporous silicon diodes // phys. stat. sol. (a) 204, No. 5, 1536–1540 (2007) / DOI 10.1002/pssa.200674417

20 A. Dolgyi, S. Redko, H. Bandarenka, A. Shapel and V. Bondarenko // Beta-battery based on ^{63}Ni / macroporous silicon // Abstract #359, Honolulu PRiME 2012, The Electrochemical Society.

21 A.A. Pustovalov, V.V. Gusev, V.V. Zaddé, N.S. Petrenko, L.A. Tsvetkov, and A.V. Tikhomirov // ^{63}Ni -based b-electric current source // Atomic Energy, Vol. 103, No. 6, 2007 UDC 621.039.8:621.039.557

22 С.И. Зайцев, В.Н. Павлов, В.Я. Панченко, М.А. Поликарпов, А.А Свинцов, Е.Б. Якимов // Сравнение эффективности детекторов бета-

излучения из ^{63}Ni , изготовленных из кремния и широкозонных полупроводников // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, № 9, 9 (2014).

23 M. V. S. Chandrashekhar, Christopher I. Thomas, Hui Li, M. G. Spencer, and Amit Lal // Demonstration of a 4H SiC betavoltaic cell // APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 033506 2006 DOI: 10.1063/1.2166699

24 Xiao-Ying Li, Yong Ren, Xue-Jiao Chen, Da-Yong Qiao, Wei-Zheng Yuan // ^{63}Ni schottky barrier nuclear battery of 4H-SiC, J Radioanal Nucl Chem (2011) 287:173–176.

25 Qiao D.Y. Demonstration of a 4H SiC Betavoltaic Nuclear Battery Based on Schottky Barrier Diode / D.Y. Qiao; W.Z. Yuan, P.Gao [et al.] // Chinese Physics Letters. - 2008. - V. 25. - P. 3798.

26 LI Da-Rang, Jiang Lan, YIN Jian-Hua, TAN Yuan-Yuan, LIN Nai // Betavoltaic Battery Conversion Efficiency Improvement Based on Interlayer Structures // CHIN. PHYS. LETT. Vol. 29, No. 7 (2012) 078102.

27 Haiyanag Chen, Lan Jiang and Xuyuan Chen // Design optimization of GaAs betavoltaic batteries // J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 215303 (4pp).

28 Chen Hai-Yang, JIANG Lan, LI Da-Rang // Measurement of Beta Particles Induced Electron-Hole Pairs Recombination in Depletion Region of GaAs PN Junction // CHIN. PHYS. LETT. Vol. 28, No. 5 (2011) 058101.

29 LI FengHua, Gao Xu, YUAN YuanLin, Yuan JinShe & LU Min // GaN PIN betavoltaic nuclear batteries // Science China Technological Sciences January 2014 Vol.57 No.1: 25–28

30 Min Lu, Guo-guang Zhang, Kai Fu, Guo-hao Yu, Dan Su, Ji-feng Hu // Gallium Nitride Schottky betavoltaic nuclear batteries // Energy Conversion and Management 52 (2011) 1955–1958

31 Cheng Zai-Jun, SAN Hai-Sheng, CHEN Xu-Yuan, LIU Bo, FENG Zhi-Hong // Demonstration of a High Open-Circuit Voltage GaN Betavoltaic Microbattery // CHIN. PHYS. LETT. Vol. 28, No. 7 (2011) 078401

- 32 Look D C and Molnar P J 1997 Appl. Phys. Lett. 70 3377
- 33 Cheong M G, Kim K S, Oh C S, Namgung N W, Yang W G M, Lim K Y, Suh E K, Nahm K S, Lee H J, Lim D H and Yoshikawa A 2000 Appl. Phys. Lett. 77 2557
- 34 V. Bormashov, S. Troschiev, A. Volkov, S. Tarelkin, E. Korostylev, A. Golovanov, M. Kuznetsov, D. Teteruk, N. Kornilov, S. Terentiev, S. Buga, and V. Blank // Development of nuclear microbattery prototype based on Schottky barrier diamond diodes // Phys. Status Solidi A, 1–9 (2015)
- 35 T. Wacharasindhu, J.W. Kwon, A. Y. Garnov, and J. D. Robertson // Encapsulated radioisotope for efficiency improvement of nuclear microbattery // PowerMEMS. – 2009 p. 193-196.
- 36 D. E. Meier, A. Y. Garnov, J. D. Robertson, J. W. Kwon, T. Wacharasindhu // Production of ^{35}S for a liquid semiconductor betavoltaic // J Radioanal Nucl Chem (2009) 282:271–274 DOI 10.1007/s10967-009-0157-9.
- 37 Hui Li and Amit Lal / Self-reciprocating radioisotope-powered cantilever / Journal Of Applied Physics / Volume 92, No 2 pp. 1122-1127 (2002)
- 38 R. Duggirala, H. Li, A.M. Pappu, Z. Fu, A. Apsel and A. Lal // Radioisotope micropower generator for CMOS self-powered sensor microsystems // PowerMEMS. – 2004 p. 133-136.
- 39 Леготин С. А., Мурашев В. Н., Краснов А.А. и др. «Преобразователь оптических и радиационных излучений и способ его изготовления» Патент РФ № 2608311 от 14 мая 2015 г.
- 40 Мурашев В. Н., Леготин С. А., Краснов А.А. и др. «Планарный преобразователь ионизирующих излучений и способ его изготовления» Патент РФ № 2599274 от 14 мая 2015 г.
- 41 Мурашев В. Н., Леготин С. А., Краснов А.А. и др. «Высоковольтный преобразователь ионизирующих излучений и способ его изготовления» Патент РФ № 2608313 от 14 мая 2015 г.

42 Mark A. Prelas, Charles L. Weaver, Matthew L. Watermanna, Eric D. Lukosi, Robert J. Schott a, Denis A. Wisniewski // A review of nuclear batteries // Progress in Nuclear Energy 75 (2014) 117-148

43 Лазаренко Ю.В., Пустовалов А.А., Шаповалов В.П.// Малогабаритные ядерные источники электрической энергии.- М., Энергоатомиздат, 1992.

44 Марухин О.В., Пикулев А.А., Модель генератора для прямого преобразования энергии осколков деления в электричество //ВАНТ, сер.Физика ядерных реакторов. 2000.

45 Hao Li, Yebing Liu, Rui Hu, Yuqing Yang, Guanquan Wang, Zhengkun Zhong, Shunzhong Luo // Simulations about self-absorption of tritium in titanium tritide and the energy deposition in a silicon Schottky barrier diode // Applied Radiation and Isotopes 70 (2012) 2559–2563

46 <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/>

47 МОП СБИС. Моделирование элементов и технологических процессоров.– М.: Радио и связь, 1988.– 496с.с

48 A. De Mari, “An accurate numerical steady-state one-dimensional solution of the p-n junction”, Solid-St. Electronics, vol. 11, p. 33-58, 1968.

49 Юрчук С.Ю., Мурашев В.Н. Моделирование полупроводниковых приборов. Курс лекций.–М.: МИСиС, 2001.– 99с.

50 A de Mari Accurate steady-state and transient one-dimensional solution of semiconductor devices. – California Institute of Technology Pasadena, California, 1967.– 421 p.

51 Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Пер. с англ.- М.: Мир, 1984.- 456 с.

52 Sah C.T., Noyce R.N. Shockley W. Carrier generation and recombination in p-n junction and p-n junction characteristics, Proc. IRE, 45, 1228 (1975).

53 Hall R.N., Electron-hole recombination in germanium, Phys. Rev., 87, 387, 1952.

54 Shockley W., Read W.T. Statistics of recombinations of holes and electrons, Phys. Rev., 87, 835, (1952).

55 E.J. Sternglass, Phys. Rev. 95, 345 (1954)

56 http://www.amursu.ru/attachments/article/9532/N51_5.pdf

57 PohChin Phua, Vincent K. S. Ong Determining the Location of Localized Defect in the Perpendicular Junction Configuration With the Use of Electron Beam Induced Current//IEEE of Transaction on Electron Devices.— V.49.—No. 11, P.2036-2046.

58 Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Kluwer Academic/Plenum, New York.

59 A.A. Krasnov, S.A. Legotin, Yu.K. Omel'chenko, S.I. Didenko, V.N. Murashev, O.I. Rabinovich, S.Yu. Yurchuk, V.P. Yaromsky, A.V. Popkova / Optimization of Energy Conversion Efficiency Betavoltaic Element Based on Silicon / Journal of nano- and electronic physics / Vol. 7 No 4, 04004(4pp) (2015).

60 Loidl M., Le-Bret C., Rodrigues M., Mougeot X. Development of beta spectrometry using cryogenic detectors// CEA Saclay – LIST / LNE, Laboratoire National Henri Becquerel, France, ICRM 2013 | Antwerp, Belgium | 17-21 June 2013.

61 TANG XiaoBin, DING Ding, LIU YunPeng & CHEN Da // Optimization design and analysis of Si-⁶³Ni betavoltaic battery // SCIENCE CHINA Technological Sciences // April 2012 Vol.55 No.4: 990–996 doi: 10.1007/s11431-012-4752-6

62 Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина.— М: Атомиздат.—1976, 1008 с.

63 Агаларзаде П.С., Петрин А.И., Изидинов С.О. Основы конструирования и технологии обработки поверхности р-п перехода. —М.: Сов. радио, 1978.-224с.

64 Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. -М.: Мир, 1984.- 472 с.

65 Курносое А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем – М.: Высшая школа, 1979. – 400 с.

66 Астахов В.П, Болесов И.А, Карпов В.В., Карпенко Е.Ф., Лапин П.И., Сорокин К.В., и др., Результаты ионных обработок поверхности при изготовлении рпн-фотодиодов на кремнии // Прикладная физика - №5 - 2003 - с.106-111.

67 Агаларзаде П.С., Основы конструирования и технологии обработки поверхности р-п-перехода, Под ред. В.Е. Челнокова, Москва, Изд. Сов. радио, 1978.

68 Садовский П.К., Челядинский А.Р., Оджаев В.Б. Создание геттера в кремнии путем имплантации ионов сурьмы // Физика твердого тела – том №5 вып. 6 - 2013 г.

69 Якимов Е.Б. Наведенный электронным пучком ток и его использование для характеристики полупроводниковых структур. Изв. РАН, сер.физ. т.56, N 3, 1992, 31-44.

70 G.E. Possin, C.G. Kirkpatrick, Electron-beam measurements of minority-carrier lifetime distributions in ion-beam-damaged silicon, J. Appl. Phys. 50 (1979) 4033-4041.

71 Donolato C./ Appl. Phys.Lett. 1985. V. 46. P. 270-272.

72 V. N. Pavlov, V. Ya. Panchenko, M. A. Polikarpov, A. A. Svintsov, E. B. Yakimov. Simulation of the Current Induced by ^{63}Ni Beta Radiation. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 7(5), 852–855, 2013.

73 M. A. Polikarpov and E. B. Yakimov. Study of the Properties of Silicon-Based Semiconductor Converters for BetaVoltaic Cells. Semiconductors, 2015, Vol. 49, No. 6, pp. 746–748

74 A A Krasnov, S A Legotin, V N Murashev, S I Didenko, O I Rabinovich, S Yu Yurchuk, Yu K Omelchenko, E B Yakimov and V V Starkov / Development and investigation of silicon converter beta radiation ^{63}Ni isotope / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 110 (2016) 012029

75 Нагорнов Ю.С., Современные аспекты применения бетавольтаического эффекта. // Ульяновск. – 2012

76 Hui Gao, Shunzhong Luo, Huaming Zhang, Heyi Wang, Zhonghua Fu / Demonstration, radiation tolerance and design on a betavoltaic micropower / Energy / 51 (2013) 116-122.

77 Olsen L C, Seeman S E, Griffin B I / Betavoltaic nuclear electric power sources / Donald W. Douglas- Lab., Richland, Wash., PTaper DP 10 204 1969.

78 Tritiated Amorphous Silicon Betavoltaic Devices / LLE Review, Volume 95.

79 Chen Haiyang, Li Darang, Yin Jianhua, and Cai Shengguo / Built-in electric field thickness design for betavoltaic batteries / Chinese Institute of Electronics Vol. 32, No. 9 2011.

80 Chen Haiyang, Yin Jianhua, and Li Darang / Electrode pattern design for GaAs betavoltaic batteries / Chinese Institute of Electronics Vol. 32, No. 8 2011.

81 WANG Guan-Quan, LI Hao LEI Yi-Song / Demonstration of Pm-147 GaN betavoltaic cells / NUCLEAR SCIENCE AND TECHNIQUES 25, 020403 (2014).

82 T. Wacharasindhu, J. W. Kwon, D. E. Meier, and J. D. Robertson / Radioisotope microbattery based on liquid semiconductor / APPLIED PHYSICS LETTERS 95, 014103 2009.

83 Sims, G. H. E.; Juhnke, D. G. /Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1967, 18, 727.

84 V.V. Starkov, S.A. Legotin, A.A. Krasnov, V.N. Murashev / Microchannel Structures of Betavoltaic Silicon Convertors / Journal of nano- and electronic physics / Vol. 7 No 4, 04047(2pp) (2015).

85 Astrova E.V., Voronkov V.B., Greho I.V. et al. // Letter in J. Tech. Phys. 1999. V. 25(23). P.72

86 11.P. Granitzer and K. Rumpf. Porous Silicon—A Versatile Host Material. /Materials 2010, 3, 943-998.

87 12.Ch. Xu, X. Zhang, K. Tu, and Y. Xie. Nickel Displacement Deposition of Porous Silicon with Ultrahigh Aspect Ratio. /Journal of The Electrochemical Society, 154.3.D170-D174. 2007.

88 M. V. S. Chandrashekhar, Rajesh Duggirala, Michael G. Spencer, and Amit Lal // 4 H SiC betavoltaic powered temperature transducer // Applied Physics Letters 91, 053511 (2007); doi: 10.1063/1.2767780

89 Мурашев В.Н., Леготин С.А., Леготин А.Н., Мордкович В.Н., Краснов А.А. // Многопереходный кремниевый монокристаллический преобразователь оптических и радиационных излучений // Патент на изобретение RU 2 539 109 C1

90 Gholam Reza Ghasemi Nejad, Faezeh Rahmani // Design and simulation of betavoltaic angle sensor based on $^{63}\text{Ni-Si}$ // Applied Radiation and Isotopes 107 (2016) 346–352