



GaN 基 β 辐射伏特效应微电池的优化设计研究

汤晓斌*, 刘云鹏, 丁丁, 陈达

南京航空航天大学材料科学与技术学院核科学与工程系, 南京 210016

* E-mail: tangxiaobin@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2011-10-30; 接受日期: 2011-12-26

中国博士后科学基金资助项目(批准号: 20100481140)和南京航空航天大学基本科研业务费专项科研项目(批准号: Y1065-063)

摘要 β 辐射伏特效应同位素微电池具有体积小、工作稳定性好、寿命长、能量密度高、抗干扰性强等优点, 逐渐成为微能源研究的方向. 本文以半导体物理理论为基础, 提出基于宽禁带半导体材料 GaN 和放射性同位素 ^{147}Pm 的同位素微电池最优化设计方案. 引入对同位素源自吸收效应的考量, 通过蒙特卡罗程序 MCNP 模拟计算 β 粒子在半导体材料中的输运过程, 对同位素源与半导体材料的最优化厚度, 半导体材料 PN 结结深、耗尽区厚度、掺杂浓度, 以及电子空穴对的产生及收集情况进行了研究和分析. 提出的 β 辐射伏特效应同位素微电池最优化设计方案可实现: ^{147}Pm 单次衰变在能量转换单元中沉积的能量为 28.2 keV; 同位素电池的短路电流密度为 1.636 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 开路电压为 3.16 V, 能量转化率为 13.4%.

关键词
氮化镓
半导体材料
同位素电池

随着微机电系统(MEMS)的发展, 微能源逐渐成为 MEMS 应用中的一个瓶颈问题. 目前正在研究的各种微能源, 比如微型太阳能电池、微型燃料电池等, 由于其体积、使用寿命、环境适应能力等方面的制约, 无法满足 MEMS 器件对能源的需求. β 型辐射伏特效应同位素电池的工作原理是利用 β 同位素源衰变释放的电子作用于半导体材料, 产生的电子-空穴对在内建电场的作用下形成电流, 从而将衰变能转化为电能. 这种类型的电池具有易集成、输出稳定、寿命长、能量密度高、抗干扰性强等优点, 已成为微能源重要的研究方向.

以往的研究表明, 在不考虑同位素源自吸收效应的情况下, 基于 PN 结器件的 β 辐射伏特效应同位素电池能量转换效率理论值可达 40%^[1], GaN 基电池能量转换效率理论值可达 20%以上^[2]. 国内厦门大学

郭航研究小组研制的 ^{147}Pm -Si 基电池能量转化效率为 1.75%^[3]; 中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所陆敏研究小组研制的 ^{63}Ni -GaN 基电池能量转化效率为 1.6%^[4]; 厦门大学萨本栋实验室陈旭远研究小组研制的 ^{63}Ni -GaN 基电池能量转化效率为 2.7%^[5]; 美国 Bower KE 等给出的 ^3H -GaN 基电池能量转化率为 3.24%~7.65%^[1], 这些研究结果较理想值均有很大差距. 究其原因, 除受限于现有半导体材料及器件的制备工艺和同位素源的加载技术之外, 换能结构各物理参量的最优化设计也是重要的影响因素.

本文选用 ^{147}Pm 作为同位素源, 设计了一种基于宽禁带半导体材料 GaN 的微型同位素电池, 研究并确定了 β 型辐射伏特效应同位素微电池的最优化物理参量, 为微机电系统, 如微型传感器、微机械光学器件等所需的微型动力源制备提供重要技术参数.

英文版发表信息: Tang X B, Liu Y P, Ding D, et al. Optimization design of GaN betavoltaic microbattery. Sci China Tech Sci, 2012, 55: 659-664, doi: 10.1007/s11431-011-4739-8

1 半导体材料及同位素源的选取

1.1 半导体材料的选取

宽带隙材料制备的换能单元有利于提升转换效率, 进而提高电池的输出性能. β辐射伏特效应同位素电池所采用的半导体材料主要有单晶 Si, GaAs, SiC, GaN 等. 最常用的单晶 Si 材料禁带宽度为 1.12 eV, 理论上的能量转化率仅有 14%; 耐辐射性能比较差, 抗辐射阈值为 200~250 keV, 高载能粒子会造成不可恢复的结构性损伤. 而 GaN 作为第三代半导体材料, 抗辐射阈值为 440 keV^[6], 禁带宽度为 3.4 eV, 不仅可以满足在高温强辐射等极端环境下的长期应用的要求, 而且由于其禁带宽度大, 制成的 PN 结器件的漏电流低, 可得到比硅基同位素电池更高的开路电压和能量转换效率, 在辐射伏特效应同位素电池领域也具有巨大的应用潜力. 因此, 本文选用半导体 GaN 作为研究对象.

1.2 同位素源的选取

辐射伏特效应电池常用β源同位素. 这是考虑到α源能量比较高, 对 PN 结器件的辐射损伤较为严重; γ源射线穿透能力强, 需要厚的防护层, 难以微型化. 常用的β同位素源如表 1 所示, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs 衰变释放的粒子能量过高, 也会对换能器件产生辐射损伤; 而 ³H, ⁶³Ni 衰变释放的粒子能量较低, 影响电池的输出性能; ³⁵S 半衰期仅有 87.44 d, 不能满足 MEMS 对微能源的需求; ¹⁴⁷Pm 衰变释放的粒子能量适中, 最高为 225 keV, 对 GaN 材料的辐射损伤小, 而且半衰期为 2.6 a, 能满足长寿命微能源的需求. 因此本文选用 ¹⁴⁷Pm 作为换能单元的能量来源.

2 同位素电池的优化设计

本文使用基于蒙特卡罗方法的放射性粒子输运

表 1 常用的β同位素源及其特性

Radioisotope	Half-life time	Beta maximum energy (keV)	Average energy (keV)
³ H	12.3 (a)	18.6	5.7
³⁵ S	87.44 (d)	167.5	48.8
⁶³ Ni	100.2 (a)	66.7	17.4
¹⁴⁷ Pm	2.6 (a)	225	62
⁹⁰ Sr	28.8 (a)	546	195.8
¹³⁷ Cs	30.1 (a)	1176	188.4

程序 MCNP, 对β粒子在 GaN 材料中的输运过程进行模拟计算, 分析和讨论了影响电池性能的诸多因素, 为提出最优化的设计方案提供理论支持和依据.

蒙特卡罗程序 MCNP 是美国 Los Alamos 国家实验室开发的一款通用蒙特卡罗放射性粒子输运程序, 可以模拟几乎所有能量区的中子、光子和电子的输运过程^[7]. 本文将 MCNP 计算得到的 ¹⁴⁷Pm β能谱数据与已有的实验实测数据^[8]进行对比, 如图 1 所示, 计算值与实测值几乎完全吻合, 保证了后续计算工作的准确性.

目前以第三代半导体材料作为换能单元的同位素电池, 均采用单层平板结构, 该结构的缺陷是β型放射性同位素的利用率仅有不到 50%. 本文选用三明治夹层结构可使β粒子利用率为提高到将近 100%, 所图 2 所示.

2.1 同位素源与半导体材料厚度的优化设计

2.1.1 同位素源自吸收效应的考量

同位素源的活度越高, 同位素电池的输出性能

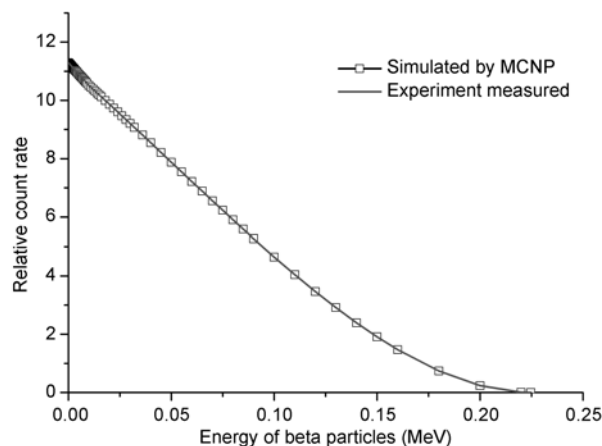


图 1 ¹⁴⁷Pm 源β能谱的 MCNP 计算结果与实测结果的对比

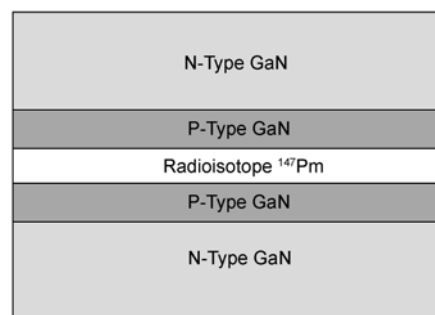


图 2 GaN 基β辐射伏特效应同位素电池的结构

越好;但由于同位素源自吸收效应及周围材料的散射作用,随着源厚度的增加,源表面的出射活度不会无限的增加.从现有的文献调研看,以往的同位素电池理论研究工作中均未曾对这一影响因素进行讨论.本文计算了 ^{147}Pm 源的质量厚度与源表面出射活度的关系.如图3所示,当源质量厚度增加时,源表面出射活度随之增大,但超过一定值后,出射活度基本保持恒定.

2.1.2 β 粒子射程

^{147}Pm 衰变产生的 β 粒子最大能量为 224.7 keV,平均能量为 62 keV.采用 MCNP 程序计算单能电子沿 GaN 深度方向的单位距离上的能量损失,得到 30, 62, 100, 150, 224.7 keV 的电子射程分别为 4, 11.8, 26.5, 53, 100 μm ,如图4所示.同时,依据卡茨(Katz)和彭福德(Penfld)的 β 粒子射程修正经验公式^[9]计算 62, 224.7 keV 这两种能量的电子在 GaN 中的射程分别为 9.5 和 81.9 μm ,与 MCNP 的计算结果基本一致.因此,如果仅从 β 粒子的射程角度考虑,选取半导体材料 GaN 的厚度时,应大于粒子射程,即大于 100 μm .

本文还计算了 ^{147}Pm 源 β 粒子沿 GaN 深度方向的单位距离上的能量损失.如图5所示,当 GaN 厚度大于 40 μm 后,若继续增加厚度,能量损失几乎为零,即对电池的输出性能不再有贡献,表明选取 GaN 的厚度应不大于 40 μm .

通过改变放射性同位素 ^{147}Pm 与 GaN 转换单元的厚度,计算得到了两者与同位素电池可用功率的

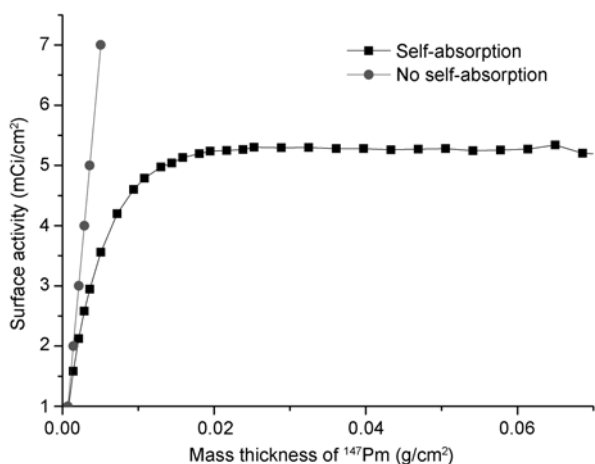


图3 放射性同位素 ^{147}Pm 的自吸收曲线

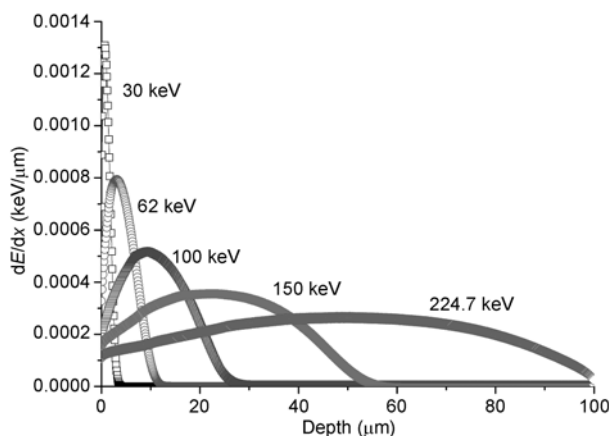


图4 各单能 β 粒子沿 GaN 深度方向的单位距离上的能量损失

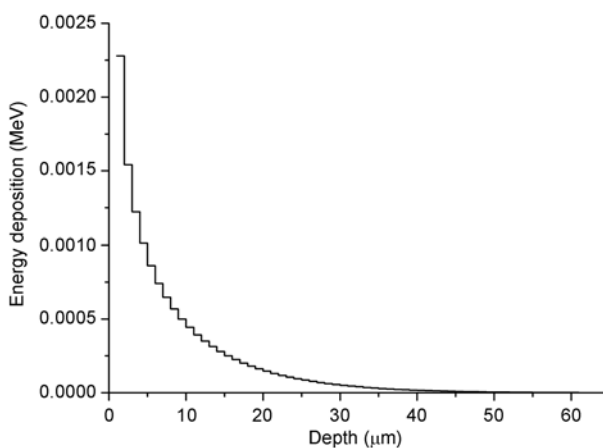


图5 ^{147}Pm 放射源 β 粒子沿 GaN 深度方向的单位距离上的能量损失

关系,如图6所示.从图中可以看出,当 ^{147}Pm 的厚度为 25 μm 时,电池可用功率达到最大,继续增加厚度,可用功率不再增加,这是由于同位素源的自吸收与周围半导体材料的散射作用;当 GaN 厚度为 40 μm 时,电池可用功率达到最大,继续增加厚度,可用功率几乎保持不变.此外,当 ^{147}Pm 厚度减少到 10 μm ,即减少了 60%,电池可用功率只降低了大约 20%.

综合考虑上述分析,最后确定的转换单元厚度参数为: ^{147}Pm 厚度选为 10 μm ,GaN 厚度选为 40 μm .

2.2 掺杂浓度的优化设计

P 区与 N 区的掺杂浓度决定了耗尽区宽度与内建电场的强度.为了在耗尽区激发出更多的电子空穴对,就要让外部的 β 粒子的能量尽可能的在耗尽区

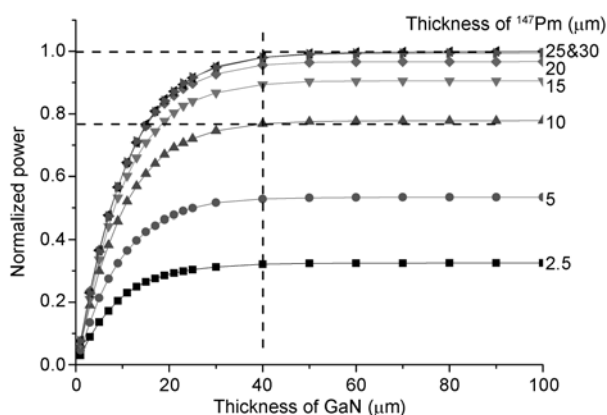


图6 辐射伏特效应同位素电池可用功率与¹⁴⁷Pm和GaN厚度的关系

区域释放,设计的耗尽区宽度须和β粒子的穿透深度相匹配,以达到能量利用的最大化.以N型衬底的PN结为例,耗尽区主要分布在N区,结深若过深,会使大量的β粒子能量损失在进入耗尽区之前;若过浅,会影响突变结的形成.本文选取结深0.2 μm, P区掺杂浓度 N_A 为 $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$,对应的少子扩散长度为 $0.22 \mu\text{m}^{[10]}$,大于结深,满足设计要求.

对于PN结,其内建电势的表达式为

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right), \quad (1)$$

其中 q 为电子所带电荷量(单位为C), kT/q 为热电压,在常温下一般取常数 0.0259 V , N_A 为受主区P区掺杂浓度(单位为 cm^3), N_D 为施主区N区掺杂浓度, n_i 为半导体材料的本征载流子浓度,对于GaN, n_i 取 $4.6 \times 10^{-11}/\text{cm}^3$.

耗尽区宽度的表达式为

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s \epsilon_0}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}}, \quad (2)$$

式中, ϵ_s 为GaN的介电常数, ϵ_0 为真空介电常数.

由(1)和(2)式绘制了耗尽区宽度及内建电势与N型衬底掺杂浓度之间的关系图,如图7所示.从图7中可以看出,耗尽区宽度 W 与衬底掺杂浓度成反比,而内建电势随着掺杂浓度增加而变大.为了提高电子空穴的收集率,改进同位素电池的输出性能,在β粒子射程范围之内,耗尽区宽度 W 应尽可能的大.由前文得到的结论,GaN的最佳厚度为 $40 \mu\text{m}$,¹⁴⁷Pm最大能量β粒子的射程为 $81.9 \mu\text{m}$,所以耗尽区宽度 W

应为 $40 \mu\text{m}$,对应的衬底掺杂浓度为 $2.3 \times 10^{12}/\text{cm}^3$.内建电势 V_{bi} 是开路电压 V_{oc} 的理论极限值,提高内建电势,开路电压也会随之增大.随着衬底掺杂浓度的增加,内建电势增大,但衬底掺杂浓度若过大,由于重掺杂效应内建电势不增反降,但从图7中可以看出,掺杂浓度取值在 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 范围内,内建电势的数值变化仅从 3.6 V 降低至 3.1 V ,变化并不大,所以选取低的衬底掺杂浓度是合理的.

3 同位素电池的电学性能分析

3.1 计算物理结构模型

如图8所示,采用蒙特卡罗程序MCNP构建了同位素微电池电学性能的计算模型——三明治夹层结构,从上到下依次为上层GaN能量转换单元,厚度为 $40 \mu\text{m}$;放射性同位素源¹⁴⁷Pm,厚度为 $10 \mu\text{m}$;下层GaN能量转换单元,厚度为 $40 \mu\text{m}$.同位素电池的横截面积为 $0.1 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$,每层GaN的计算步长为

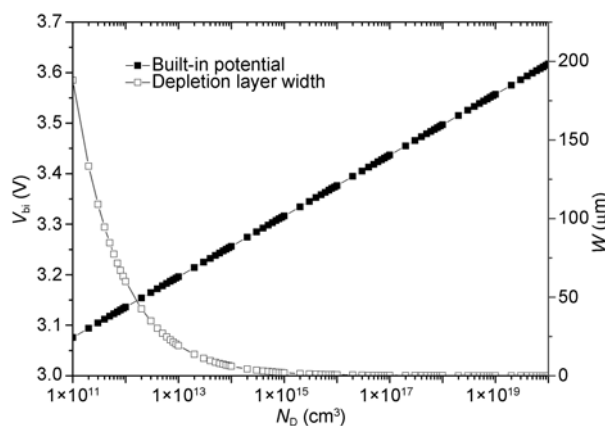


图7 耗尽区宽度及内建电势与N型衬底掺杂浓度的关系曲线

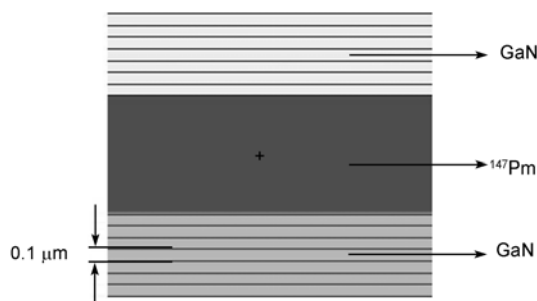


图8 β辐射伏特效应电池计算模型

0.1 μm . 经计算得到, ^{147}Pm 单次衰变在能量转换单元 GaN 中沉积的能量为 28.2 keV.

3.2 电学性能计算与分析

3.2.1 短路电路

电子和空穴的收集率公式可以表示为^[2]

$$CE(n) = 1 - \tanh(x_n/L), \quad (3)$$

式中, $CE(n)$ 计算模型中第 n 层半导体材料中电子空穴的收集率, L 为少数扩散长度(单位为 μm), x_n 为第 n 层 GaN 所在位置与耗尽区之间的距离(单位为 μm). 假定耗尽区区域电子空穴的收集率为 100%, 经理论推导可得到短路电流的表达式为

$$I_{sc} = \frac{Aq}{E_{\text{chp}}} \sum_{n=1}^n CE(n) \times E(n), \quad (4)$$

式中 A 为放射性同位素的活度(单位 Bq/s), E_{chp} 为产生一对电子空穴对所需要的能量(单位 MeV), 对于 GaN 为 10.3 eV^[11], $E(n)$ 为 β 粒子在第 n 层 GaN 处沉积的能量(单位为 MeV).

若选取 ^{147}Pm 活度为 1 mCi, 最后计算得到上层能量转换单元的短路电流为 8.19 nA, 下层为 8.17 nA, 如果两者采用并联方式连接, 总短路电流为 16.36 nA, 即电流密度为 $1.636 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.2.2 开路电压

内建电势为开路电压的理论极限值, 那么理想的开路电压值可认为等于内建电势大小, 即可表示为

$$V_{oc} = V_{bi} = \frac{kT}{q} \left(\ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right). \quad (5)$$

经计算得到上下两层转换单元的开路电压均为 3.16 V.

3.2.3 填充因子及输出功率

填充因子(FF)是衡量电池输出性能好坏的重要参数之一, 为电池最大输出功率与短路电流和开路电压的乘积的比值, 可表示为

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}. \quad (6)$$

根据经验公式, 填充因子还可表示为

$$FF = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1}, \quad (7)$$

其中 v_{oc} 为归一化的开路电压, 即 $V_{oc} / (nkT/q)$. 经计算得到填充因子 FF 为 95.3%.

则最大输出功率为

$$P_m = FF \times V_{oc} \times I_{sc}. \quad (8)$$

计算得到为 49.27 nW.

3.2.4 转化效率

转化效率, 即能量转化率是判定微型同位素电池换能单元优良的标准, 可表示为

$$\eta = P_m / AqE_{av}, \quad (9)$$

式中 E_{av} 为 ^{147}Pm 衰变产生的 β 粒子的平均能量, 即 62 keV, 经计算得到能量转化率 η 为 13.4%. 如果不考虑同位素源自吸收效应, 能量转化率 η 可达 28%. 由于同位素源自吸收效应是固有现象, 因此实际能量转化率是不可能达到 28% 的, 这一点需特别说明.

4 结论

本文以半导体物理理论为基础, 提出基于宽禁带半导体材料 GaN 和放射性同位素 ^{147}Pm 的同位素微电池设计方案. 引入对同位素源自吸收效应的考量, 通过蒙特卡罗程序 MCNP 模拟计算 β 粒子在半导体材料中的输运过程, 对同位素源与半导体材料的最优化厚度, 半导体材料 PN 结深、耗尽区厚度、掺杂浓度, 以及电子空穴对的产生及收集情况进行了研究和分析. 提出的 β 辐射伏特效应的同位素微电池设计方案可实现: ^{147}Pm 单次衰变在能量转换单元中沉积的能量为 28.2 keV; 同位素电池的短路电流密度为 $1.636 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 开路电压为 3.16 V, 能量转化率为 13.4%. 本文的研究结果将为微机电系统, 如微型传感器、微机械光学器件等所需的微型动力源制备提供重要技术参数.

参考文献

- 1 Bower K E, Barbanel Y A, Shreter Y G, et al. Polymeres Phosphors and Voltaics for Radioisotope Microbatteries. Florida: CRC Press, 2002. 3-10
- 2 Honsberg C, Doolittle W A, Allen M, et al. GaN betavoltaic energy converters. Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaics Specialist Conference, USA Orbando Florida, 2005. 102-105
- 3 Guo H, Yang H, Zhang Y. Betavoltaic micro batteries using porous silicon. Proceedings of the 20th IEEE Micro Electro Mechanical Systems, Japan Kobe, 2007. 867-870
- 4 Lu M, Wang G, Yao C S. Gallium nitride for nuclear batteries. Adv Mater Res, 2011, 343-344: 56-61
- 5 Cheng Z J, San H S, Feng Z H, et al. High open-circuit voltage betavoltaic cell based on GaN pin homojunction. Electron Lett, 2011, 47(12): 720-722
- 6 Ionascut-Nedelcescu A, Carlone C, Houdayer A, et al. Radiation hardness of gallium nitride. IEEE T Null Sci, 2002, 49(6): 2733-2738
- 7 X-5 Monte Carlo Team. MCNP—A general monte carlo n-particle transport code, Version 5. LA-CP-03-0245. 2003
- 8 Cross W G, Ing H, Freedman N. A short atlas of beta-ray spectra. Phys Med Biol, 1983, 28(11): 1251-1260
- 9 刘庆成, 贾宝山, 万骏. 核科学概论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1988. 32-33
- 10 Kumakura K, Makimoto T, Kobayashi N, et al. Minority carrier diffusion length in GaN: Dislocation density and doping concentration dependence. Appl Phys Lett, 2005, 86(5): 052105
- 11 Klein C A. Bandgap dependence and related features of radiation ionization energies in semiconductors. J Appl Phys, 1968, 39(4): 2029-2038