

双重效应 γ 射线核电池的制备与性能研究

靳占刚¹,汤晓斌¹,周大勇²,郭 潇¹,吴 敏²,刘云鹏¹,曹章轶²

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院,江苏 南京 211106; 2. 上海空间电源研究所,上海 200245)

摘要:为提升核电池的电学输出性能,提出了利用 γ 射线结合辐致伏特和辐致光伏两种能量转换机制制备核电池的思路。基于 γ 射线、AlGaInP 半导体 PN 结和 ZnS:Cu 荧光材料,制备了四级辐致伏特效应核电池 (FRVB)和四级辐致伏特/光伏双重效应核电池 (FDEB),研究了不同厚度荧光层所组成的双重效应核电池的电学性能。在 X 射线辐照下,测试结果显示 5 种不同厚度荧光层组成的并联结构双重效应核电池的最大输出功率分别为 57.26,77.03,116.31,132.85,150.86 nW,性能均优于四级辐致伏特效应核电池。利用蒙特卡罗粒子输运程序 MCNP5,模拟计算了光子在四级双重效应核电池中的能量沉积,结果显示荧光层中沉积的能量很少,却显著提升了核电池的输出性能。研究表明:多级结构双重能量转化机制可有效提升核电池的电学性能,为提升核电池性能提供了一种新的研究思路。

关键词:四级结构;辐致伏特效应;辐致光伏效应;双重效应; γ 射线核电池

中图分类号:TL 99 文献标志码:A

DOI:10.19328/j.cnki.1006-1630.2019.01.012

Preparation and Performance of Dual-Effect Nuclear Batteries Based on γ -Ray

JIN Zhangang¹, TANG Xiaobin¹, ZHOU Dayong², GUO Xiao¹,
WU Min², LIU Yunpeng¹, CAO Zhangyi²

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and
Astronautics, Nanjing 211106, Jiangsu, China;
2. Shanghai Institute of Space Power Sources, Shanghai 200245, China)

Abstract: In order to improve the electrical output performance of nuclear batteries, the idea of combining γ -ray with radio-voltaic effect and radio-luminescent effect energy conversion mechanisms to prepare nuclear batteries is proposed. Two kinds of four-layer nuclear batteries based on γ -ray, AlGaInP semiconductor PN junctions and ZnS:Cu fluorescent materials are prepared, one of which is a four-layer radio-voltaic nuclear battery (FRVB) and the other of which is a four-layer dual-effect nuclear battery (FDEB). The electrical properties of dual-effect nuclear batteries composed of fluorescent layers with different thicknesses are studied under the test of X-ray irradiation. The test result shows that the maximum output power of parallel-structured dual-effect nuclear batteries composed of fluorescent layers with five different thicknesses is 57.26, 77.03, 116.31, 132.85, and 150.86 nW respectively, with performance better than that of FRVB. In addition, the energy deposition of photons at each AlGaInP or ZnS:Cu layer in the FDEB is simulated by MCNP5. The result shows that a small amount of energy deposition in the fluorescent layer can improve the electrical output performance of the nuclear battery significantly. The study shows that the multilayer structure with a dual-effect energy conversion mechanism can effectively improve the electrical output performance of nuclear batteries, which provides a new research idea for improving the performance of nuclear batteries.

Keywords: four-layer structure; radio-voltaic effect; radio-luminescent effect; dual-effect; γ -ray nuclear battery

收稿日期:2018-05-16;修回日期:2018-10-11

基金项目:国家自然科学基金(11675076);上海航天科技创新项目(SAST2016112);南京航空航天大学研究生创新基地开放基金(KFJJ20170603)

作者简介:靳占刚(1990—),男,硕士研究生,主要研究方向为空间核电池。

0 引言

核电池又称放射性同位素电池,其原理是利用放射性同位素在衰变过程中不断释放的能量发电。随着航天事业的进步,人类太空探测活动越来越向深空发展。进入外太空的航天器携带多种电子仪器,需要稳定可靠的供能装置。核电池具有服役寿命长,工作期间无需外部能量补给,释放能量不受外界环境压力、电磁场、化学反应等因素影响的特点,在人类航天事业中具有广阔的应用前景。空间同位素电池技术被美国国家航空航天局列为未来空间技术发展的十大关键技术之一^[1]。

近年来,以实现为空间微电子元器件独立供能为主要研发目的的辐致伏特效应核电池和辐致光伏效应核电池成为新的研究热点,此类核电池的性能水平在实验研发阶段取得了长足进步。换能单元的结构设计及换能材料的选取是影响辐致伏特效应核电池和辐致光伏效应核电池性能的重要因素。2015年,ZHANG等^[2]提出TiO₂纳米管肖特基结构,使用8 mCi⁶³Ni得到9 nW的输出功率。2016年,THOMAS等^[3]制备了一种PN结4H-SiC同位素电池,使用³H放射性同位素源,测量得到的功率密度为135.6 nW/cm²。2016年,KRASNOV等^[4]研究了基于硅微孔结构的三维结构辐致伏特效应同位素电池,制作的电池深度约为45 μm,直径约为1.7 μm,孔密度约为10⁶ cm⁻²,有效面积达100 cm²,在10 Ci/g的⁶³Ni放射源加载条件下,最大输出功率达0.6 μW。2017年,KHAN等^[5]以GaN PIN器件作为辐致伏特效应同位素电池的换能器件,以³H和⁶³Ni放射源加载于换能单元,分别得到53 nW和750 nW的输出功率。2005年,BAILEY等^[6]基于量子点荧光材料良好的耐辐照性能,制备了一种由²¹⁰Po,ZnS:Ag量子点荧光材料和InGaP组成的叠层结构辐致光伏效应同位素电池。2018年,CHEN等^[7]利用量子点荧光材料调控荧光光谱制备了新型辐致光伏效应核电池,通过匹配荧光光谱和光伏单元的量子效率曲线显著提升了辐致光伏效应核电池的输出性能。

为了改善辐致伏特效应核电池和辐致光伏效应核电池的性能输出,研究者针对不同的换能结构、换能材料进行了大量研究。但是到目前为止,两者的输出功率仍然较低,多为纳瓦至微瓦量级。以往研究多采用¹⁴⁷Pm,⁶³Ni,⁹⁰Sr等β放射性同位素作为辐致伏特效应、辐致光伏效应核电池的源项^[8]。高能

量β放射源容易造成材料的辐照损伤,导致电池性能急剧下降,故多用低能量β放射源作为两种核电池的源项。但低能量β放射源存在严重的自吸收效应^[9],表面出射活度密度较低,导致电池输出功率难以提升。与β粒子相比,γ射线穿透能力强,自吸收效应较弱,同样适合作为核电池的源项。采用合适的换能结构和换能材料设计,可将γ射线能量完全沉积在换能单元中,完成较高效率的能量转换输出。除此之外,与β粒子相比,X/γ射线能有效降低半导体材料的辐照损伤,更有利于核电池的长期服役^[10],且高活度γ放射源易于获取,譬如¹³⁷Cs,⁶⁰Co。

本文基于γ放射性同位素设计制备了四级结构辐致伏特效应核电池(FRVB)和四级结构辐致伏特/辐致光伏双重效应核电池(FDEB)。在光子辐照下测试了两种电池各级子电池的电学输出性能及并联各级子电池时的整体性能输出,对比了两种电池的性能输出差异。通过蒙特卡罗程序MCNP5模拟了光子在FDEB半导体材料和荧光材料中的能量沉积。

1 材料与方法

1.1 结构设计与工作原理

每级伏特层由印刷电路板(PCB)基板和半导体PN结组成,单个伏特层的体积约为0.25 cm³,将4个伏特层叠加组合形成FRVB,如图1(a)所示。

FRVB工作原理如图1(b)所示。X/γ射线在半导体材料中通过电离激发形成电子空穴对,电子空穴对在内建电场作用下实现电子空穴对的分离,形成辐生电流。

将伏特层和荧光层匹配组合形成伏特/光伏层,将其作为FDEB的子电池,构成一级结构,将4个伏特/光伏层叠加组合形成FDEB,如图1(c)所示。

FDEB工作原理如图1(d)所示。X/γ射线在半导体PN结中通过电离激发形成电子空穴对,电子空穴对在内建电场作用下实现电子空穴对的分离,形成辐生电流;同时,X/γ射线在荧光层材料中通过激发、退激发产生辐致荧光光子,辐致荧光光子被半导体PN结收集,在辐致伏特效应和光伏效应共同作用下产生电学输出。

1.2 材料

同位素电池采用的半导体材料和荧光材料分别

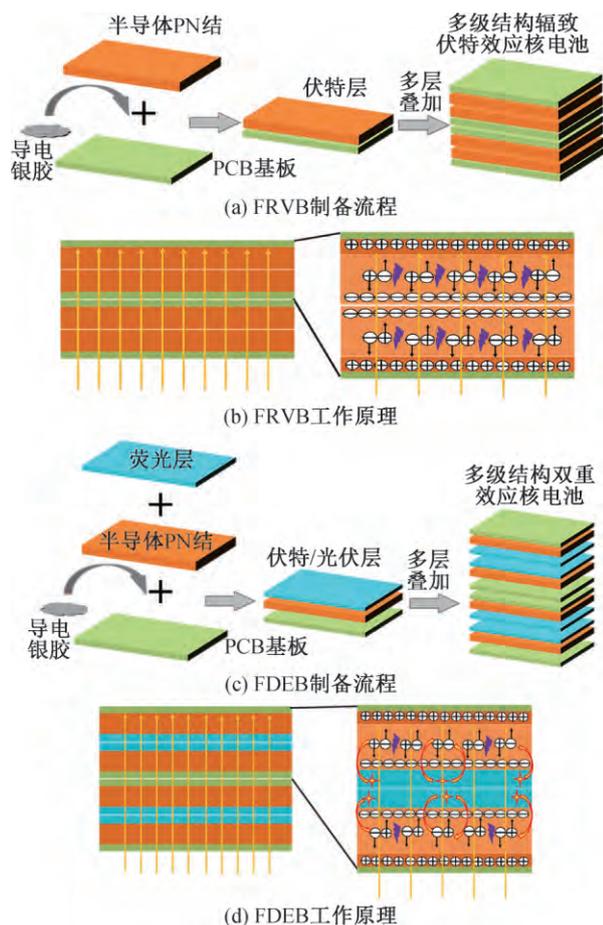


图 1 FRVB 和 FDEB 的制备流程及工作原理示意图
Fig 1 Schematic diagram of preparation and working principle of FRVB and FDEB

为 AlGaInP 和 ZnS:Cu。AlGaInP 作为半导体 PN 结材料,其禁带宽度约为 2.05 eV。将 ZnS:Cu 荧光粉沉积在双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 上形成 ZnS:Cu 荧光层,厚度为 $(70 \pm 5) \mu\text{m}$ 。BOPP 的透射率曲线和 ZnS:Cu 荧光材料的辐致荧光光谱曲线如图 2 所示。在荧光材料的发光光谱范围内,透明薄膜的透明度约为 88.28%,保证了荧光层辐致荧光光子的高出射率。

在 X 射线管的辐照下,使用荧光分光光度计 (Agilent G9800a, 马来西亚) 测试 ZnS:Cu 荧光层的辐致荧光光谱。荧光层的辐致荧光光谱和 AlGaInP 半导体 PN 结的量子响应效率曲线如图 3 所示。在 ZnS:Cu 荧光层的辐致荧光光谱峰位处,AlGaInP 半导体 PN 结有较高的量子响应效率;在 600 nm 附近,ZnS:Cu 辐致荧光光谱与 AlGaInP 量子响应效率曲线匹配性略差,为改善两者的匹配性,可为 ZnS:Cu 荧光层匹配移液剂,从而使其辐致荧

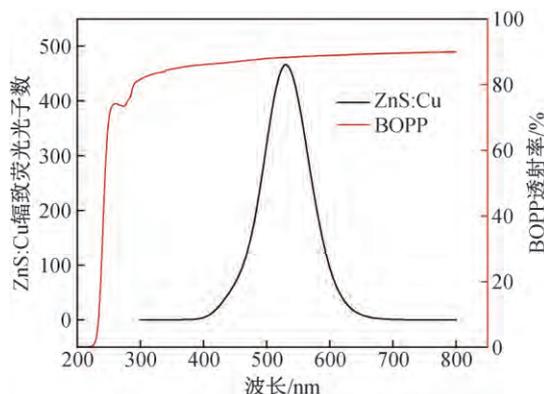


图 2 BOPP 透射率和 ZnS:Cu 辐致荧光光谱
Fig 2 BOPP transmittance and ZnS:Cu radio-luminescence spectrum

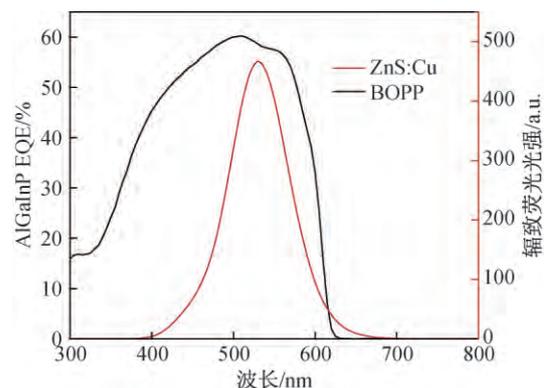


图 3 ZnS:Cu 辐致荧光光谱与 AlGaInP 半导体 PN 结外部量子响应效率 (EQE) 曲线
Fig 3 Radio-luminescence spectrum of ZnS:Cu and external quantum response efficiency of AlGaInP semiconductor PN junction

光光谱蓝移。

2 结果与讨论

2.1 四级辐致伏特效应核电池电学输出性能

使用 X 射线管 (KYE900A, 60 kV, 900 μA) 来等效 γ 放射源,并对所设计的核电池性能进行研究。使用辐射探测器系统 (CzT 探头, 陕西迪泰克; 数字多道脉冲幅度分析器, MODEL: ORTEC 946; 前置放大器, MODEL: ORTEC 572A) 测试 X 射线能谱,结果如图 4 所示。出射 X 射线平均能量为 39.31 keV。

FRVB 实物尺寸为 17 mm \times 18 mm \times 3.26 mm。测试系统如图 5 所示,各级子电池按照距离 X 射线从近到远的顺序,依次编号为 1#, 2#, 3#, 4#。

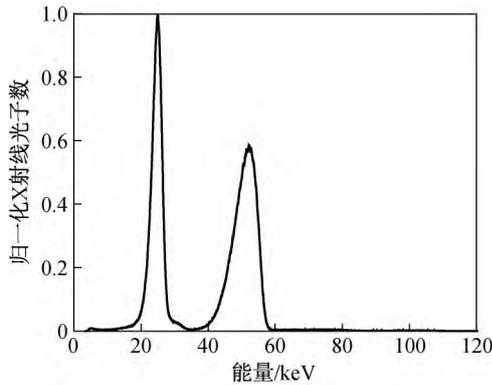


图 4 X 射线管出射 X 射线能谱

Fig 4 X-ray energy spectrum of X-ray tube

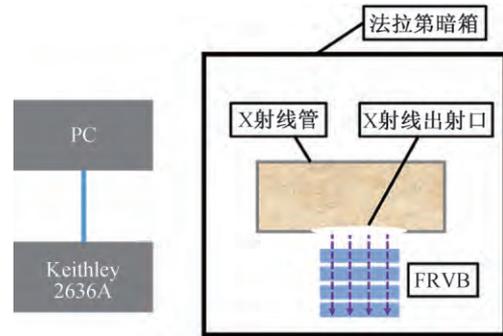


图 5 核电池电学输出性能测试系统

Fig 5 Electrical output performance test system for nuclear battery

测试得到的各级子电池和并联结构 FRVB 整体的 $I-V$ 曲线、 $P-V$ 曲线如图 6(a), (b) 所示, 开路电压 V_{oc} 、短路电流 I_{sc} 、填充因子 ϵ_{FF} 、最大输出功率 P_{max} 见表 1。其中, P_{max} 、 ϵ_{FF} 计算公式为

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max} \quad (1)$$

$$\epsilon_{FF} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: V_{max} 为最佳功率点电压; I_{sc} 为最佳功率点电流。

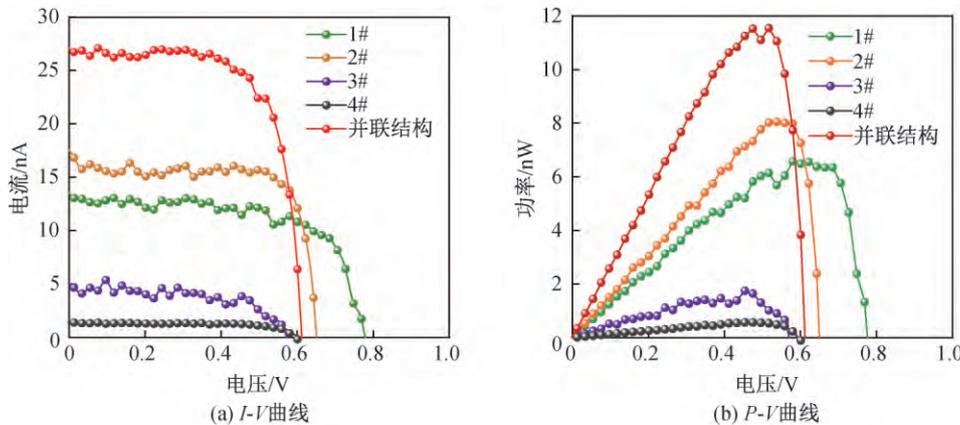


图 6 FRVB $I-V$ 曲线及 $P-V$ 曲线

Fig 6 $I-V$ curves and $P-V$ curves of FRVB

表 1 FRVB 输出性能

Tah 1 Output performance of FRVB

电学性能参数	四级辐致伏特核电池子电池				并联结构四级辐致伏特核电池
	1#	2#	3#	4#	
I_{sc}/nA	13.48	17.35	5.07	1.36	27.04
V_{oc}/V	0.78	0.65	0.59	0.59	0.61
P_{max}/nW	6.58	8.06	1.83	0.57	11.55
$\epsilon_{FF}/\%$	62.58	71.47	61.18	71.04	70.02

由图 6 和表 1 可知, 各级子电池的电学输出性能不同, 这主要是因为各级子电池产生的能量沉积

不同。并联结构 FRVB 整体功率小于各级子电池功率之和。其原因在于四级子电池的开路电压不同, 将各级子电池并联连接时, 并联电源体系的电压钳位导致各子电池未能工作在最佳功率点, 致使并联结构辐致伏特核电池最佳输出功率低于各级子电池最佳输出功率之和。

图 6(a) 中 FRVB 的 $I-V$ 曲线有所波动, 这是因为所用 X 射线管受潮, 导致高压线线端在高电压 (60 kV) 工作状态下会发生火花放电, 使 X 射线管电流发生波动, 从而导致出射 X 射线强度不稳定。这种情况可以通过清理 X 射线管和高压电源线, 并

涂覆适量硅脂以防止水气的侵蚀来避免。

2.2 四级双重效应核电池电学输出性能

FDEB 实物尺寸为 17 mm × 18 mm × 3.37 mm, 体积约为 1.03 cm³。在 X 射线管辐照下

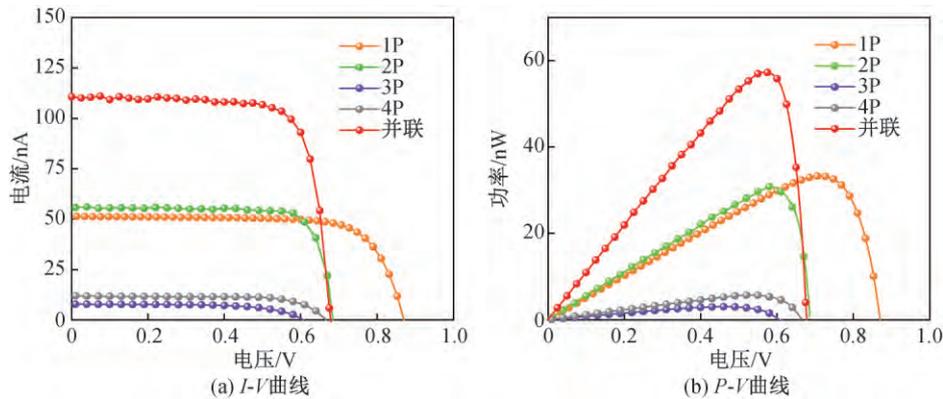


图 7 FDEB 的 $I-V$ 曲线及 $P-V$ 曲线

Fig. 7 $I-V$ curves and $P-V$ curves of FDEB

表 2 FDEB 电学输出性能

Tab 2 Electrical output performance of FDEB

电学性能参数	FDEB 子电池				并联结构 FDEB
	1P	2P	3P	4P	
I_{sc}/nA	51.40	55.96	7.75	11.31	110.45
V_{oc}/V	0.86	0.69	0.60	0.69	0.69
P_{max}/nW	33.27	30.81	2.83	6.03	57.26
$\epsilon_{FF}/\%$	75.26	79.79	60.86	77.27	75.13

对比表 2 和表 1 可以发现,在增设 4 层荧光薄层后,FDEB 电学输出性能明显优于 FRVB。例如,并联结构 FDEB 最大输出功率和短路电流分别为 57.26 nW 和 110.45 nA,约为并联结构 FRVB 最大输出功率和短路电流的 5 倍。

通过蒙特卡罗软件 MCNP5 模拟 FDEB 每个半导体 PN 结和荧光层中产生的 X 射线能量沉积,结果如图 8 所示。随着 X 射线入射深度增加,在各级半导体换能单元区域和荧光材料中产生的能量沉积逐渐下降。各级半导体 PN 结中的能量沉积高于荧光材料中产生的能量沉积;整个双重效应核电池中,X 射线在半导体换能单元产生的能量沉积约为荧光材料中能量沉积的 4.95 倍。虽然荧光层产生的能量沉积低于半导体换能单元耗尽区产生的能量沉积,但是增设荧光层显著提升了核电池的电学输出性能,证明利用多级结构双重

测试 FDEB 电学输出性能。各子电池按照远离 X 射线管的顺序依次编号为 1P,2P,3P,4P。

FDEB 各级子电池和并联结构 FDEB 的 $I-V$ 和 $P-V$ 曲线如图 7 所示。开路电压 V_{oc} 、短路电流 I_{sc} 、填充因子 ϵ_{FF} 、最大输出功率 P_{max} 见表 2。

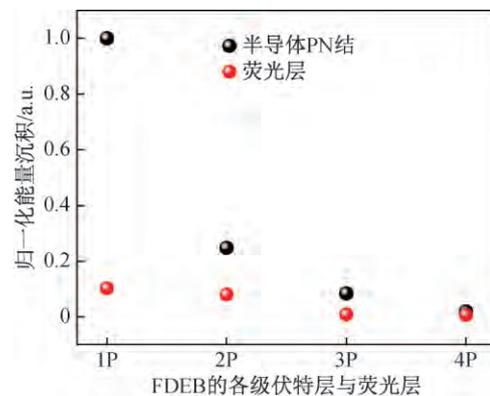


图 8 FDEB 各级半导体 PN 结和荧光材料产生的能量沉积比例

Fig. 8 Ratio of energy deposited by each semiconductor PN junction and fluorescent layer in FDEB

效应换能机制提升核电池电学输出性能是一种行之有效的办法。

2.3 不同厚度荧光层的四级双重效应核电池

荧光层中沉积的少部分能量可大幅度提升核电池的电学输出性能。改变 FDEB 荧光层的厚度,研究该电池电学输出性能的变化规律,分别将每级子电池的荧光层增加至 140,210,280,350 μm ,在相同的 X 射线辐照条件下测试四级子电池和并联结构

FDEB 的性能输出。测得的 $I-V$ 曲线和 $P-V$ 曲线如图 9 所示。不同厚度荧光层构成四级并联结构双重效应核电池的开路电压 V_{oc} 、短路电流 I_{sc} 、填充因子 ϵ_{FF} 、最大输出功率 P_{max} 见表 3。

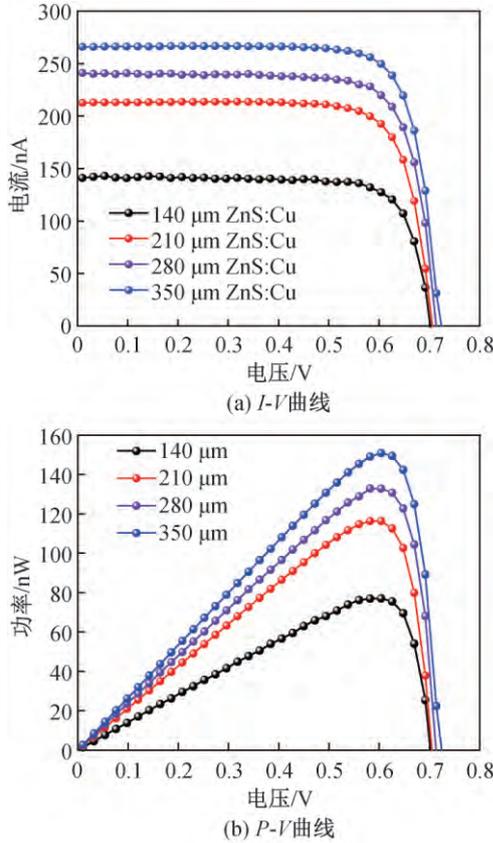


图 9 不同厚度荧光层 FDEB 的 $I-V$ 曲线及 $P-V$ 曲线
Fig 9 $I-V$ curves and $P-V$ curves of FDEB with different thicknesses of fluorescent layers

表 3 不同厚度荧光层 FDEB 电学输出性能

Tab 3 Electrical output performance of FDEB with different thicknesses of fluorescent layers

电学性能参数	ZnS:Cu 荧光层厚度			
	140 μm	210 μm	280 μm	350 μm
I_{sc}/nA	141.78	212.63	241.66	265.84
V_{oc}/V	0.70	0.70	0.70	0.72
P_{max}/nW	77.03	116.31	132.85	150.86
$\epsilon_{FF}/\%$	77.62	78.14	78.53	78.82

从图 9(a)和表 3 可看到,随着荧光层厚度的增加,FDEB 输出功率持续增长。电池的短路电流持续增大但增速变缓,电压基本保持不变。这是因为荧光层厚度增加,产生的荧光光子增多。根据以往

的研究,辐致光伏效应核电池中,短路电流与荧光光强的关系可表示为

$$I_{sc} = q \int_{E_g}^{\infty} b_s(E, T_a) dE \quad (3)$$

式中: E_g 为半导体材料的禁带宽度; $b_s(E, T_a)$ 为能量为 E 时的荧光光强; T_a 为环境温度; q 为电荷常数。开路电压可表示为

$$V_{oc} = \frac{K_B T_a}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad (4)$$

式中: K_B 为玻尔兹曼常数; I_0 为电池的反向饱和电流。由式(3)可知,短路电流和荧光光强呈线性增长关系。随着荧光层厚度的增加,短路电流的增长速度有变缓的趋势。这是因为荧光层材料存在自吸收效应,其厚度增加,则被自吸收的荧光光子变多,导致短路电流的增长变缓。根据式(4),开路电压与荧光光强呈对数增长关系,所以随着荧光层厚度的增加,电池的开路电压变化不大。

通过蒙特卡罗程序 MCNP5 模拟几种电池荧光层和伏特层中产生的能量沉积情况,模拟结果如图 10 所示。结果显示:随着荧光层厚度增加,第一级伏特层产生的能量沉积几乎没有发生变化;从第二级伏特层开始,能量沉积下降。与伏特层能量沉积趋势相反,每一级荧光层中的能量沉积随着荧光层厚度的增加而增加。

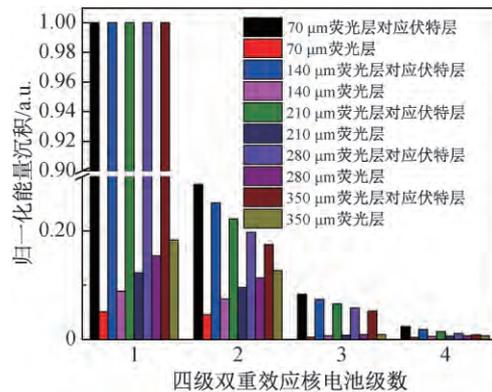


图 10 不同厚度荧光层 FDEB 伏特层和荧光层的能量沉积比例

Fig 10 Ratio of energy deposited by each radio-voltaic layer and fluorescent layer of FDEB with different thicknesses of fluorescent layers

值得注意的是,虽然荧光层中的能量沉积随厚度增加而增加,但其产生的能量沉积仍远小于伏特层中的能量沉积。结合图 9 和表 3 可知,伏特层中

直接产生的能量沉积虽然减少,但是由于荧光层沉积的能量增加,大量荧光光子被伏特层吸收,产生了可观的光生电流,使 FDEB 电学输出性能有了大幅度提升。由此可见,在双重效应核电池中,荧光层中产生的小部分能量沉积可大幅度提升电池的输出性能。

3 结束语

本文分别制备了四级辐致伏特效应核电池和四级双重效应核电池。考察了双重效应核电池中荧光层辐致荧光光谱和半导体 PN 结间的匹配关系,两者匹配良好。在 X 射线管作用下对比了两种电池的电学输出性能。实验结果表明:在 X 射线管(60 kV, 900 μ A)出射 X 射线辐照下,并联结构时 FDEB 电学输出性能明显优于 FRVB。5 种不同厚度荧光层构成的并联结构 FDEB 最大输出功率分别为 57.26, 77.03, 116.31, 132.85, 150.86 nW, 分别约为并联结构 FRVB 最大输出功率(11.55 nW)的 4.96, 6.67, 10.07, 11.50, 13.06 倍,证明了利用双重效应换能机制提升核电池电学输出性能的可行性及优越性。

通过蒙特卡罗软件 MCNP5 模拟了 X 射线管出射 X 射线分别在半导体换能单元和荧光材料中产生的能量沉积。结果显示,荧光材料中的能量沉积远小于半导体材料中的能量沉积。对比 FRVB 和 FDEB 电学输出性能发现,荧光层中的小部分能量沉积极大地提升了核电池的电学输出性能,证明了利用多级结构双重效应换能机制提升核电池输出性能是一种行之有效的方法。

本文验证了多级结构双重效应换能机制提升核电池输出性能的可行性。为充分利用 X/ γ 射线的能量,进一步提升核电池的输出性能,后续工作需要进一步优化设计伏特层,提高量子响应效率,实现能量的高效转化;减薄伏特层基底厚度,以减少不必要的能量损耗;对荧光层与伏特层匹配耦合的尺寸与结构进行优化设计,实现核电池电学性能的最优输出。

参考文献

- [1] RONALD C C, MICHEAL G H. NASA planning next-gen nuclear battery for deep-space exploration missions[R]. NASA/STRs, TA03, 2015.
- [2] ZHANG Q, CHEN R, SAN H, et al. Betavoltaic effect in titanium dioxide nanotube arrays under build-in potential difference [J]. Journal of Power Sources, 2015, 282: 529-533.
- [3] THOMAS C, PORTNOFF S, SPENCER M G. High efficiency 4H-SiC betavoltaic power sources using tritium radioisotopes[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(1): 013505.
- [4] KRASNOV A A, STARKOV V V, LEGOTIN S A, et al. Development of betavoltaic cell technology production based on microchannel silicon and its electrical parameters evaluation[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2017, 121: 71-75.
- [5] KHAN M R, SMITH J R, TOMPKINS R P, et al. Design and characterization of GaN p-i-n diodes for betavoltaic devices[J]. Solid State Electronics, 2017, 136: 24-29.
- [6] BAILEY S G, WILT D M, CASTRO S L, et al. Photovoltaic development for alpha voltaic batteries [C]//Photovoltaic Specialists Conference. Orlando, USA; IEEE, 2005: 106-109.
- [7] CHEN W, TANG X, LIU Y, et al. Novel radioluminescent nuclear battery: Spectral regulation of perovskite quantum dots[J]. International Journal of Energy Research, 2018, 42: 2507-2517.
- [8] ARTUN O. A study of nuclear structure for ^{244}Cm , ^{241}Am , ^{238}Pu , ^{210}Po , ^{147}Pm , ^{137}Cs , ^{90}Sr and ^{63}Ni nuclei used in nuclear battery[J]. Modern Physics Letters A, 2017, 32(22): 1750117.
- [9] LIU Y P, TANG X B, XU Z H, et al. Influences of planar source thickness on betavoltaics with different semiconductors[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2015, 304(2): 517-525.
- [10] ZHANG Z R, TANG X B, LIU Y P, et al. GaAs radiovoltaic cell enhanced by Y_2SiO_5 crystal for the development of new gamma microbatteries[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2017, 398: 35-41.

(本文编辑:姚麒伟)