

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19820081153039

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

MEMS 硅基微型核电池的研究

Study of MEMS Silicon-based Nuclear Microbattery

吴凯

指导教师姓名: 郭航 教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。
2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

传统的能源已经不能满足 MEMS 技术微型化、集成化的趋势对微能源提出的新需求。微型核电池由于具有能量密度高、寿命长、易于微型化和易于集成等优点，已经引起了国内外的广泛关注。然而，目前制备的微型核电池能量转换效率普遍偏低，关于这方面的理论研究也不多见。本文正是基于这个出发点，在理论和实验的基础上对如何提高微型核电池能量转换效率做了若干研究。

本文首先对 β 辐生伏特微型核电池进行理论分析，建立了单晶硅 p-n 结微型核电池的一维模型，通过求解少数载流子的连续性方程得出了辐生电流密度的表达式；然后将 Ni-63、H-3 和 Pm-147 三种放射性同位素的 β 谱引入数值计算和模拟，分别研究了单晶硅 n⁺-p 和 p⁺-n 微型核电池基区和发射区的掺杂浓度对电池的短路电流、开路电压及能量转换效率等特性参数的影响，得出了电池达到最高效率时的最优掺杂浓度；研究了微型核电池的关键设计参数——结深对电池特性参数的影响，结果表明要达到较高的能量转换效率，硅 p-n 结微型核电池要设计成浅结结构；然后讨论了半导体材料的禁带宽度对微型核电池性能的影响，指出了宽禁带材料在微型核电池中的应用优势。

其次简要介绍了多孔硅的制备和表征；研究了禁带增宽效应与多孔硅结构单元尺寸的关系。将多孔硅应用于微型核电池中能增大电池的能量转换效率，原因主要有两方面，一是多孔硅的特殊结构使其具有很高的比表面积，能增加电池对 β 粒子的吸收；二是由于量子限制效应，微孔硅和部分介孔硅的禁带宽度大于晶体硅。

最后提出了一种制备多孔硅的新方法，即基于纳米球刻蚀技术制备多孔硅。选用直径为 200nm 的聚苯乙烯纳米球 (PNs)，采用模板辅助法进行 PNs 自组装，制备了较大面积单层紧密排列的 PNs 阵列。详细讨论了各种因素对 PNs 自组装效果的影响；以单层紧密排列的 PNs 阵列为模板进行多孔硅制备的初步研究，证明了这种方法的可行性。

关键词：微型核电池；多孔硅；纳米球刻蚀技术

Abstract

Traditional energy sources cannot meet the new demands raised by the trend of integration and miniaturization of MEMS technology. Nuclear microbattery has attracted wide attention due to its advantages of high density, long life, easy miniaturization and easy integration. However, the energy conversion efficiency of current nuclear microbatteries is generally low and theoretical studies in this area are also rare. Based on this, this dissertation has done some research on how to improve the conversion efficiency of nuclear microbattery through theoretical and experimental studies.

Theoretical study of silicon betavoltaics is presented firstly. One-dimensional model of silicon p-n junction nuclear microbattery is established and the analytical expression of radiation generated current density is derived by solving the minority carrier continuity equation. Then the β -spectrums of Ni-63, H-3 and Pm-147 are introduced to numerical calculation and simulation respectively. The effects of base and emitter doping concentration on short-circuit current density, open-circuit voltage and conversion efficiency of both $n^+ - p$ and $p^+ - n$ silicon betavoltaic nuclear microbattery are discussed respectively, and the optimal doping concentrations for the maximum conversion efficiency is obtained. One of the key issues to design silicon betavoltaic battery is junction depth, whose effect on cell characteristic parameters is studied. The results show that silicon p-n junction betavoltaic nuclear microbattery should be designed to shallow junction structure to achieve high energy conversion efficiency. Then the studies on the effects of band gap of semiconductor material on battery performance are followed and the application prospects of wide band gap materials on nuclear microbattery are presented.

Secondly the preparation and characterization of porous silicon are briefly introduced. Then the relationship between the band gap widening effect and the size of structure unit of porous silicon is studied. The energy conversion efficiency will be increased if porous silicon is applied to nuclear microbattery. There are two reasons, the one is that porous silicon can increase the absorption of β particles due to its high specific surface area; the other is the band gap of microporous silicon and some mesoporous silicon is greater than that of crystalline silicon due to quantum confinement effect.

Finally, a new method for formation of porous silicon based on nanosphere lithography (NSL) is demonstrated. Template-assisted self-assembly of Polystyrene nanospheres (PNs) with diameter of 200nm is used to create monolayer of close-packed PNs on surface of silicon substrate. The effects of various factors on the self-assembly of PNs are discussed in detail. At last, preliminary study of using monolayer of close-packed PNs as template for the preparation of porous silicon is conducted and the feasibility of this method is confirmed.

Keywords: Nuclear Microbattery; Porous Silicon; Nanosphere Lithography

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 核电池分类及简介.....	1
1.2.1 直接充电.....	1
1.2.2 间接转换.....	2
1.2.3 直接转换.....	3
1.3 辐射安全.....	4
1.4 微型核电池的优势及应用.....	5
1.4.1 微型核电池的优势.....	5
1.4.2 微型核电池的应用.....	6
1.5 国内外微型核电池研究进展.....	7
1.5.1 新的表面处理方法.....	7
1.5.2 新的器件结构和器件材料.....	8
1.6 本论文的研究目的与意义.....	8
第二章 微型核电池的数值模拟与分析.....	10
2.1 微型核电池的基本原理.....	10
2.2 单晶硅 n^+p 微型核电池的理论计算.....	10
2.2.1 微型核电池辐生电流的计算.....	11
2.2.2 微型核电池的特征参数.....	14

2.3 n^+p 微型核电池的数值模拟.....	17
2.3.1 参数的选择与计算.....	17
2.3.2 模拟结果及讨论.....	22
2.4 单晶硅 p^+n 微型核电池的理论计算及模拟.....	33
2.4.1 理论计算.....	33
2.4.2 模拟结果.....	34
2.5 转换效率与半导体材料禁带宽度的关系.....	39
第三章 多孔硅及其在微型核电池中的应用.....	45
3.1 多孔硅简介.....	45
3.2 多孔硅的制备方法.....	45
3.2.1 化学腐蚀法.....	45
3.2.2 电化学腐蚀法.....	46
3.2.3 电偶腐蚀法.....	48
3.2.4 其他方法.....	48
3.3 多孔硅的表征.....	49
3.3.1 孔径.....	50
3.3.2 孔隙率和厚度.....	51
3.4 多孔硅光致发光的机制.....	52
3.4.1 量子限制效应模型.....	52
3.4.2 量子限制-发光中心模型.....	53
3.5 多孔硅的禁带宽度.....	53
3.6 多孔硅在微型核电池中的应用.....	57
第四章 基于纳米球刻蚀技术制备多孔硅的初步研究.....	59

4.1 纳米球刻蚀技术简介.....	59
4.2 纳米球刻蚀技术制备多孔硅工艺流程.....	59
4.2.1 PS 球的自组装.....	61
4.2.2 PS 球的修饰.....	61
4.2.3 其他后续步骤.....	61
4.3 结果及讨论.....	62
4.3.1 PS 球自组装.....	62
4.3.2 PS 球的修饰.....	66
4.3.3 蒸铬及去除 PS 球.....	67
4.3.4 RIE 刻蚀形成多孔硅.....	67
第五章 总结和展望	70
5.1 工作总结.....	70
5.2 展望.....	71
参考文献	72
致谢	77
作者攻读硕士学位期间发表论文	78

Contents

1 Preface	1
1.1 Introduction	1
1.2 Classification and Overview of Nuclear Battery	1
1.2.1 Direct Charge	1
1.2.2 Indirect Conversion	2
1.2.3 Direct Conversion.....	3
1.3 Radiation Safety	5
1.4 The Advantages and Applications of Nuclear Microbatteries	5
1.4.1 The Advantages of Nuclear Microbatteries.....	6
1.4.2 The Applications of Nuclear Microbatteries	6
1.5 Research Progress of Microbatteries	7
1.5.1 New Surface Treatment Method.....	8
1.5.2 New Device Structure and Device Materials	8
1.6 Research Purpose and Meaning	8
2 Numerical Simulation and Analysis of Nuclear Microbatteries	10
2.1 Principles of Nuclear Microbatteries	10
2.2 Theoretical Calculations of Silicon n+-p Nuclear Microbatteries	10
2.2.1 Calculation of Radiation Generated Current	11
2.2.2 Characteristic Parameters	14
2.3 Numerical Simulation of Silicon n+-p Nuclear Microbatteries	17
2.3.1 Parameter Selection and Calculation.....	17
2.3.2 Simulation Results and Discussion	22
2.4 Theoretical Calculations of Silicon p+-n Nuclear Microbatteries	33
2.4.1 Theoretical Calculations.....	33
2.4.2 Simulation Results.....	35
2.5 Relationship between the Conversion Efficiency and Band Gap of Semiconductor Materials	39
3 Porous Silicon and its Application in Nuclear Microbatteries	45

3.1 Introduction of Porous Silicon	45
3.2 Preparation of Porous Silicon	45
3.2.1 Chemical Etching	45
3.2.2 Electrochemical Etching.....	46
3.2.3 Galvanic Corrosion.....	48
3.2.4 Other Methods	48
3.3 Characterization of Porous Silicon	49
3.3.1 Pore Size.....	50
3.3.2 Porosity and Thickness.....	51
3.4 Mechanism of Porous Silicon Photoluminescence	52
3.4.1 Quantum Confinement Effect Model	52
3.4.2 Quantum Confinement-Lumilnescence Center Model.....	53
3.5 Band Gap of Porous Silicon	53
3.6 The Applications Porous Silicon in Nuclear Microbatteries	57
4 Preliminary Study of Preparation of Prous Silicon Based on Nanosphere Lithography	59
4.1 Introduction of Nanosphere Lithography	59
4.2 Process of Preparation of Prous Silicon Based on Nanosphere Lithography	59
4.2.1 Self-assembly of Polystyrene Nanospheres	61
4.2.2 Modification of Polystyrene Nanospheres	61
4.3.3 Other Subsequent Steps.....	61
4.3 Results and Discussion	62
4.3.1 Self-assembly of Polystyrene Nanospheres	62
4.3.2 Modification of Polystyrene Nanospheres	66
4.3.3 Evaporation Chromium and Removal of Polystyrene Nanospheres	67
4.3.4 RIE etching.....	67
5 Summary and Prospect	70
5.1 Summary	70
5.2 Prospect	71
References	72
Acknowledgements	77
Publication	78

第一章 绪论

1.1 引言

微机电系统（Microelectromechanical Systems, MEMS）技术自上世纪 80 年代发展至今，已从初期实验室的探索、研究与创新，转向生产、实用及开辟新应用领域的阶段；从单个器件阶段发展到了系统集成阶段；从单一器件发展到了多样化的阶段。MEMS 器件微型化、集成化、多元化等特点使其在无线通讯及光通讯、生物研究、医药用设备仪器、环境保护和检测等各领域拥有广泛的应用前景^[1,2]。基于这些应用，MEMS 器件往往需要一个同样微型化、易于集成且能在各种环境下长期供能的片上能源，例如嵌在桥体内部的传感器，植入人体的心脏起搏器等。传统的太阳电池、化石燃料电池等已经不能很好的满足这一需求，MEMS 技术更为广泛的应用受到了供能问题的制约^[3]。由于具有其他传统电池不可比拟的优势，微型核电池近年来越来越受到人们的关注。

1.2 核电池分类及简介

核电池（又称为同位素电池）是将放射性同位素衰变放出的能量转换为电能的装置。放射性同位素衰变能转换为电能主要包括两大途径^[4]，一种是热能转换方式，即将衰变能转换为热能，再将热能转换成电能，另外，衰变附带的电磁辐射也能够转换为热能和电能。利用这种能量转换方式发电的装置称为热电转换器（Thermoelectric Converters）或者放射性同位素热电发生器（Radioisotope Thermoelectric Generator, RTG）；另一种是非热能转换方式，包括直接充电，间接转换，直接转换，利用这些能量转换方式发电的装置称为核电池（Nuclear Batteries）。

1.2.1 直接充电

直接充电式核电池的主要结构包括含有同位素源的发射极、收集极和它们之间的电介质。这两个电极通常是两个电气隔离的同心球、同轴管或平板。图 1-1 为一种直接充电式核电池结构图。其工作原理是同位素源发射的 α 或 β 粒子被收集极直接收集，

从而形成一个介于发射极和收集极之间的电势差，其大小与粒子的最大动能和电介质及电极的种类相关，可达数十万伏。产生的电流与放射性同位素的活性有关，例如活性为 1mCi 的 α 和 β 放射源的输出电流分别为 5.9 pA 和 11.8pA。用固体做介质会大大降低其转换效率，故通常选用真空做介质。这种转换机制在保持长期稳定的高真空度的同时还要加入放射性同位素源，技术难度较大，因此实际应用意义不大^[5]。

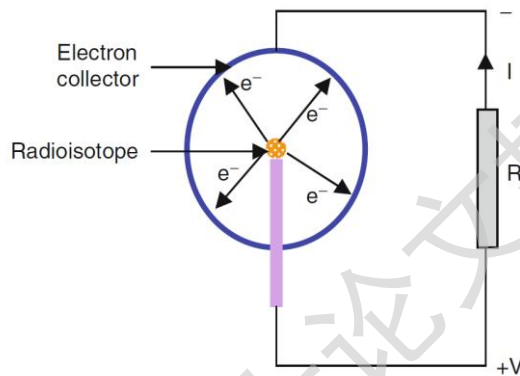


图 1-1 直接充电核电池结构示意图

1.2.2 间接转换

间接转换机制通常包含两个阶段，首先是辐射发光材料吸收放射性同位素衰变能并转换为光能，再通过光电元件转换为电能。图 1-2 示出了一种典型的间接转换核电池的结构图。这种结构的优点是可以部分屏蔽核辐射对光电元件的辐射损伤，但是由于采用了两个能量转换过程，每个过程的能量转换效率必须都足够高才能使总的转换效率可观。第一个能量转换过程的效率可以通过提高荧光粉对辐射的吸收及降低荧光

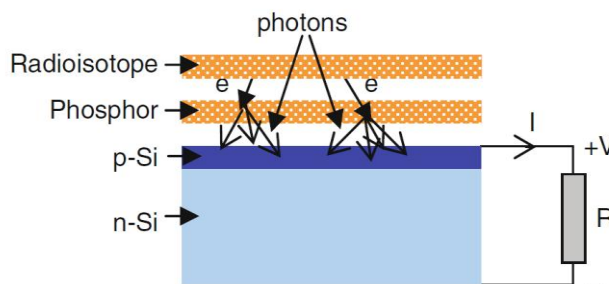


图 1-2 间接转换核电池结构示意图

粉对光的吸收来实现。第二个过程中与荧光光谱相匹配的光电元件的效率较低，同时很难完全避免其受到辐射损伤，因此会出现性能衰退。

1.2.3 直接转换

顾名思义，直接转换机制的核电池是将放射性同位素衰变放出粒子的动能直接转换为电能，其原理是利用同位素衰变能使两电极间的介质原子电离，然后通过两电极间的电压梯度使被电离的带电粒子分离，最后带电粒子被电极收集并输出到负载。由于介质原子的电离能通常在 1-100eV 之间，而大部分放射性同位素放出的粒子的平均动能在 keV-MeV 之间，所以基于直接转换机制的核电池能输出比直接充电核电池大得多的电流。直接转换机制包括接触电势差（contact potential difference, CPD），辐生伏特效应，二次电子发射等。

1. 接触电势差核电池

CPD 核电池的两极分别为功函数不同的两种金属电极，利用两极的接触电势差产生电压梯度。CPD 核电池的一种结构是在一极沉积放射源，两极之间填充气体。改进的方法是直接在两极之间填充包含放射性同位素的气体混合物，好处是避免了固体放射源固有的自吸收现象，使得大部分衰变能转换为有效的电能，如图 1-3 所示。由于使工作气体电离的所消耗的能量较大（约 $30\text{eV}^{[4]}$ ），尽管 CPD 核电池的电流比直接充电式核电池的电流大很多，但是其绝对值仍然很小，此类核电池的转换效率一般也较低（ $0.1\%-0.5\%^{[4,6]}$ ）。为了使两极之间的工作气体有效电离，电池的尺寸必须足够大；另外，由于两极组成了一个电容，CPD 核电池具有较高的电阻抗。这些不利因素都限制了其在 MEMS 中的应用^[7]。

2. β 辐生伏特核电池

辐生伏特效应是利用放射性同位素放出的 α 或 β 粒子使半导体材料电离产生电子空穴对，通过半导体结构的内建电场使电子空穴对分离，从而产生电流输出。由于 α 粒子的动能通常在 $4-9\text{MeV}^{[7]}$ ，远大于一般半导体的损伤能量阈值^[8]，因此辐生伏特核电池一般采用只放出能量相对较小的 β 粒子的同位素做为放射源，即 β 辐生伏特核电池（betavoltaic battery）。 β 辐生伏特核电池有 p-n 结、p-i-n 结、肖特基结和异质结等不同的器件结构^[4,9-11]，按不同的材料可分为 Si 核电池、GaN 核电池、SiC 核电池和

$Al_xGa_{1-x}As$ 核电池等^[3,12-14]。图 1-4 为一种典型的 p-n 结 β 辐生伏特核电池结构。相对于其他核电池, β 辐生伏特核电池结构简单, 安全性好。且随着微制造工艺的不断进步, 此类电池的尺寸可以做的很小, 能够很好的满足各类 MEMS 器件的供能需求。

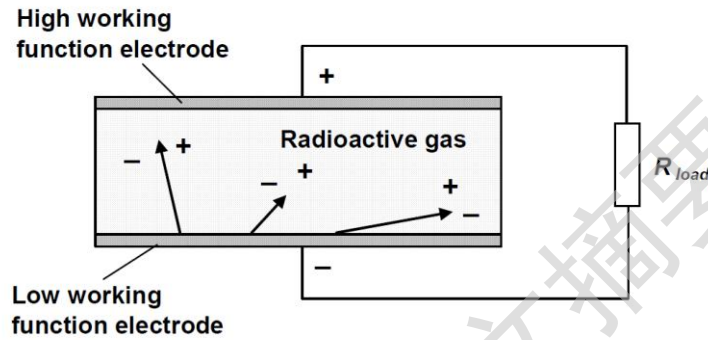


图 1-3 CPD 核电池结构示意图

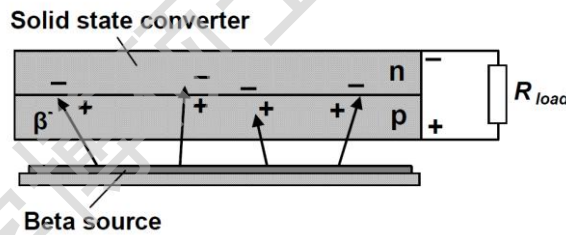


图 1-4 p-n 结 β 辐生伏特核电池结构示意图

3. 二次电子发射核电池

二次电子发射核电池的原理是利用电极来收集高能 β 粒子与电极间的薄膜电介质材料碰撞发射的二次电子。目前并未见此类电池的实际器件报道, 可能是因为其效率低于 1%^[15]。

1.3 辐射安全

任何一种有足够能量电离使原子电离的辐射都可能使细胞内的分子受到破坏并造成组织损伤, 即使过度暴露在非电离辐射下也会造成组织损伤。因此, 在讨论放射性

同位素的应用时，辐射安全也是必须考虑的一个重要方面。对于微能源系统，放射性同位素的安全性可由以下几个标准来衡量^[7]：（1）初级辐射的穿透深度；（2）初级辐射停止过程中产生的韧致辐射大小；（3）同位素源的溢出系数（effusivity）（同位素源为气体时考虑）；（4）化学毒性；（5）安全和不扩散风险。地球上的微能源使用放射性同位素必须严格按照以下准则：（1）必须有能够屏蔽初级辐射和由初级辐射产生的韧致辐射；（2）放射性同位素源不易溢出；（3）没有化学毒性。基于以上要求，只放出能量较低的 β 粒子（平均动能小于 100keV）的同位素非常适合做地球上的微能源的放射源。这种 β 粒子能被厚度小于 100 μm 的大部分金属所屏蔽，且韧致辐射很小，只有不到 1% 的辐射能转换成光子^[16]。而由于电子的质量很小，平均动能大于 500keV 的 β 粒子因具有足够的穿透力而较难屏蔽，且会产生大量的韧致辐射^[17]。虽然 α 粒子由于其质量较大且为离子态的氦离子而容易被屏蔽，但大部分 α 放射源在衰变时会放出穿透力很强的 γ 射线（需要很厚的屏蔽），且此类放射源具有高度的化学毒性^[16]，从防止核不扩散的立场来说是不安全的。因此， α 和 γ 放射源都不适合做在地球上使用的微能源放射源。

1.4 微型核电池的优势及应用

在微纳米技术日新月异的当今社会，沉重的电池却成为微型机电设备充分发挥潜力的巨大障碍^[18]。MEMS 器件已被开发用于温度、磁及光传感器和执行器，生物医学器件，无线传感系统，微型化学分析系统等领域^[19]。这些器件能否作为便携的或者独立的系统应用于普通或者极端的环境下取决于动力源（电池）的发展是否与 MEMS 技术兼容^[20]。人们一直致力于发展能量密度高，重量轻的动力源，例如太阳电池和微型燃料电池已被运用于 MEMS 供能^[21,22]。然而太阳电池和基于化学反应的电池不能用于极端环境。随着电池尺寸的减小，化学燃料的能量密度也会降低。另外，若被设计为长期使用，基于化学反应的电池的性能也会严重下降；而对于微小的器件来说，重新充电或者重新加燃料也是不可行的。

1.4.1 微型核电池的优势

相比于传统电池，微型核电池有着不可比拟的优势^[23-25]：（1）寿命长，常用的 β 放射性同位素的半衰期可达数年到上百年；（2）能量密度大，放射性同位素的能量密

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库