

CVD-технология производства атомных источников тока на основе ^{63}Ni

© И. Д. Харитонов^а, В. А. Мазгунова^б, В. А. Бабаин^б, А. И. Костылев^б, А. О. Меркушкин^б,
А. А. Шемухин^с, Ю. В. Балакшин^с, А. В. Кожемяко^с, С. Н. Калмыков^а, Э. П. Магомедбеков^{а,б}

^а Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

^б Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

^с Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9;

* e-mail: eldar@rctu.ru

^д Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына

Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

Получено 10.05.2017

УДК 541.15+621.039.7

Изучены возможности CVD-технологии для производства атомных батарей на основе ^{63}Ni формированием активных слоев ^{63}Ni на полупроводниковых кремниевых подложках. В качестве летучего исходного соединения использован тетракис(трифторфосфин)никель, синтезированный из металлического ^{63}Ni и трифторида фосфора. Получены данные о влиянии температуры подложки и рабочего давления на характеристики покрытия из ^{63}Ni .

Ключевые слова: атомная батарея, никель-63, осаждение из газовой фазы, тетракис(трифторфосфин)никель, CVD-технология.

Для создания нового поколения автономных источников питания микроваттной мощности, обеспечивающих длительный срок службы (более 20 лет), высокую удельную мощность, миниатюрность, безопасность и стабильность работы в широком диапазоне температур, перспективными являются атомные батареи (АБ) с использованием радиоактивных изотопов: ^{90}Sr , ^{238}Pu , ^{227}Ac и ряда других [1].

Наиболее полно требованиям по безопасности и эффективности отвечают атомные батареи, работающие на β -вольтаическом эффекте с использованием в качестве рабочего радиоактивного изотопа ^{63}Ni [2, 3]. β -Вольтаический преобразователь (рис. 1, а) представляет собой полупроводниковый элемент с p - n -переходом, контактирующий с радиоактивным источником β -частиц (т.е. электронов). Образование пар носителей заряда происходит за счет передачи энергии β -частиц при их взаимодействии с электронами кристаллической решетки, а количество образовавшихся неравновесных носителей пропорционально энергии потока падающих частиц.

Преимуществом ^{63}Ni в сравнении с большинством других β -излучающих нуклидов является большой период полураспада (100 лет) и малая энергия β -частиц ($E_{\text{ср}} = 17$ кэВ). Внешняя оболочка прибора полностью поглощает β -излучение такой энергии [4, 5].

Эффективность β -вольтаической батареи определяется как характеристиками полупроводникового преобразователя (к.п.д. преобразования энергии β -частиц в электричество), так и характеристиками слоя ^{63}Ni . Необходимо однородное, равномерное, плотное электропроводящее покрытие толщиной около 2 мкм (для исключения потерь на самопогло-

щение) из ^{63}Ni с обогащением по целевому изотопу не менее 70–80% и хорошей адгезией к полупроводниковой подложке.

Технологии нанесения покрытий из никеля хорошо известны: например, электрохимический метод [10] или CVD-метод с использованием тетракарбонила никеля [6–9] или металлоорганических соединений никеля [11–13]. Электрохимическое осаждение связано с проблемами адгезии, неравномерностью нанесенного слоя и потерями исходного дорогостоящего изотопа. Применение карбонила никеля для исследуемых целей невозможно в связи с его низкой термической устойчивостью, взрывоопасностью и пожароопасностью, являющимися критическими факторами при работе с радиоактивным материалом. Синтез более сложных металлоорганических соеди-

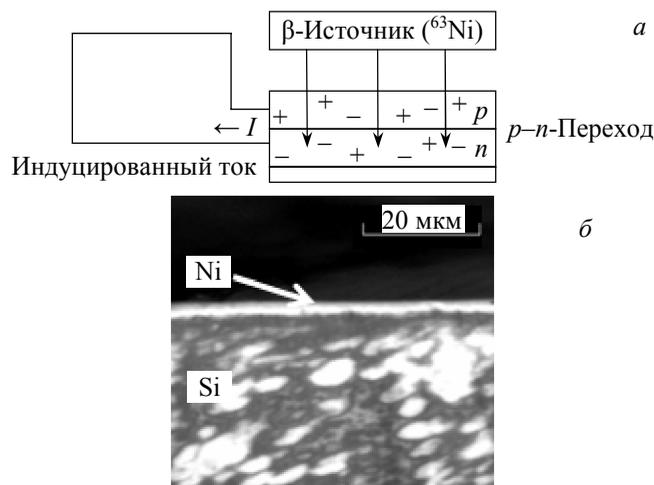


Рис. 1. Принцип работы β -вольтаического источника тока. а – схематическое изображение, б – изображение слоя Ni, полученное методом электронной микроскопии.

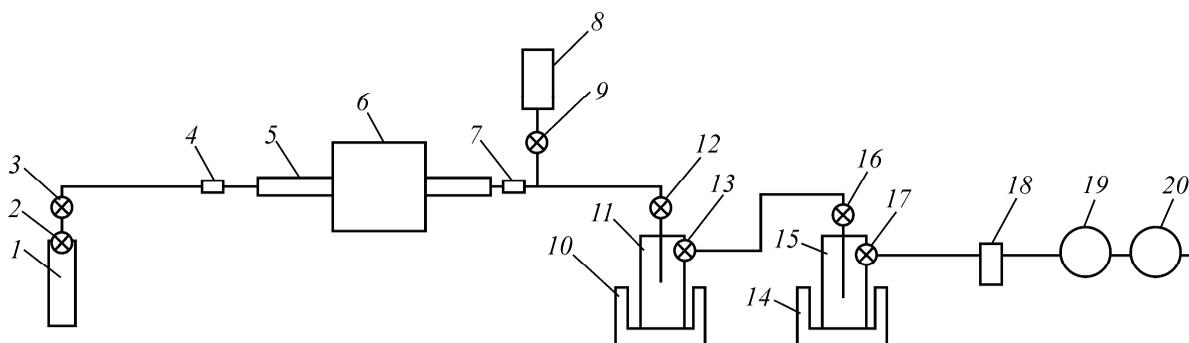


Рис. 2. Схема установки нанесения для тонких пленок ^{63}Ni на полупроводниковые подложки. 1 – баллон с $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$; 2, 9, 12, 13, 16, 17 – запорные вентили; 3 – вентиль тонкой регулировки; 4, 7 – переходной штуцер; 5 – реакционный сосуд; 6 – ротационная трубчатая печь; 8 – датчик давления; 10, 14 – сосуд Дьюара; 11 – конденсор для приема $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$; 15 – конденсор для приема фторосодержащих отходов; 18 – азотная ловушка; 19 – турбомолекулярный насос; 20 – механический насос.

нений никеля связан с потерями материала, сложностью регенерации и большим количеством радиоактивных отходов.

В данной работе в качестве исходного соединения никеля для нанесения никелевых слоев исследовался тетраakis(трифторфосфин)никель $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, который может быть синтезирован с высоким выходом из металлического никеля и трифторида фосфора [14]. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ при нормальных условиях – прозрачная жидкость с температурой плавления -55°C и температурой кипения 70.5°C . Тетраakis(трифторфосфин)никель термически устойчив до 150°C в отличие от карбонила никеля, разлагающегося при температурах порядка $60\text{--}70^\circ\text{C}$. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ достаточно устойчив на воздухе, не горит и не взрывается, что делает его применение технологически целесообразным. Другим его важным свойством является моноизотопность атомов (кроме Ni), входящих в состав молекулы соединения. Это позволяет использовать $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ в процессах изотопного обогащения при производстве ^{63}Ni .

Экспериментальная часть

Для опытов по нанесению никелевых покрытий была создана установка, схема которой приведена на рис. 2.

На первом этапе для нанесения никелевых покрытий использовали $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ с никелем природного изотопного состава. В качестве полупроводниковых подложек использовали кремниевые элементы размером 20×20 мм и толщиной 200 мкм, снабженные серебряными токоприемниками. Внешний вид подложки показан на рис. 3.

Эксперименты проводили в диапазоне температур подложки $100\text{--}500$ С при постоянном остаточном давлении 6–7 Па. Продолжительность нанесения никелевого покрытия составляла 2 мин.

Принцип работы установки (рис. 2) следующий. Баллон с $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (1) подсоединяют к реакционному сосуду 5 через переходной штуцер 4. Полупроводниковую подложку помещают в реакционный со-

суд 5. Систему, включающую трубопроводы, реакционный сосуд 5, конденсоры 11 и 15, вакуумируют с помощью вакуумной системы 18–20 до остаточного давления не более 10^{-1} Па. При достижении указанного разряжения включают нагрев реакционного сосуда 5 в ротационной печи 6. При закрытом вентиле тонкой регулировки 3 открывают запорный вентиль 2 на баллоне с $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Затем медленно открывают вентиль тонкой регулировки 3 для подачи газа в реакционный сосуд 5. Устанавливают рабочее давление 6–7 Па. Давление контролируют датчиком давления 8.

При температуре выше 155°C $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ распадается на металлический никель и трифторид фосфора. Металлический никель в виде тонкой пленки осаждается на подложку (незначительное количество металла в виде порошка и тонких чешуек собирается на стенках реакционного сосуда), а трифторид фосфора удаляется из зоны реакции вакуумной системой.

Конденсор 11 охлаждают до -75°C , конденсор 15 – до -193°C . Трифторид фосфора собирается в конденсоре 15, а неразложившийся $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ для исключения потерь собирается в конденсоре 11 и возвращается в цикл.

Полученные образцы анализировали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Также определяли

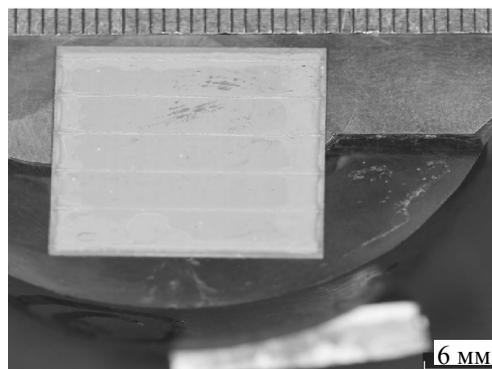


Рис. 3. Внешний вид используемой полупроводниковой кремниевой подложки.

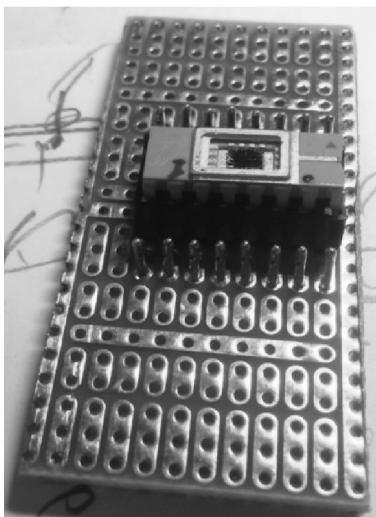


Рис. 4. Фотография стенда для измерения проводимости.

проводимость образцов на специально созданном стенде (рис. 4).

Результаты и обсуждение

При температуре подложки ниже 200°C эффективность использования $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ составляла менее 2%, основная часть $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (более 98%) в условиях экспериментов без изменений поступала в ловушку (кон-

денсор 11, рис. 2). При температуре выше 450°C наблюдался интенсивный гомогенный распад $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ в газовой фазе с образованием тонкодисперсного никелевого порошка, отлагающегося в виде рыхлого, слабосвязанного слоя на поверхности реакционного сосуда.

Цвет поверхности покрытий, полученных при различных температурах, изменяется от серебристо-зеркального (при 200°C) до темно-серого (при 400°C). Образец покрытия, полученного при температуре 200°C (рис. 5, а), рентгеноаморфный с незначительным содержанием кристаллического Ni. Дифрактограммы образцов покрытий, полученных при температуре подложки 400°C , показывают наличие кристаллической фазы никеля (кубическая сингония, рис. 5, б).

СЭМ-изображения поверхностей покрытий (рис. 6) показывают равномерное распределение никелевого покрытия по подложке. Однако форма конгломератов, образующих слой, различна в зависимости от условий процесса. С повышением температуры наблюдается переход от крупных аморфных конгломератов к плотной кристаллической структуре, что показывает рентгенограмма. Одновременно покрытие становится более плотным (визуально), равномерным

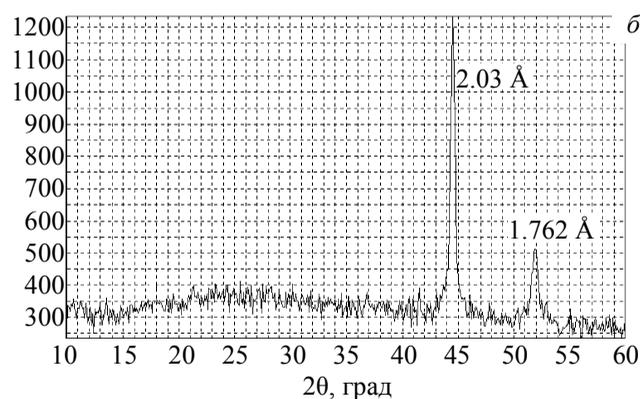
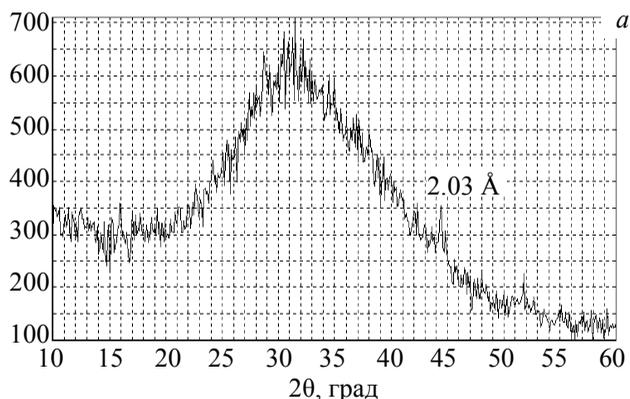


Рис. 5. Дифрактограммы образцов с покрытием Ni, полученного при различных температурах подложки: а – 200°C , б – 400°C .

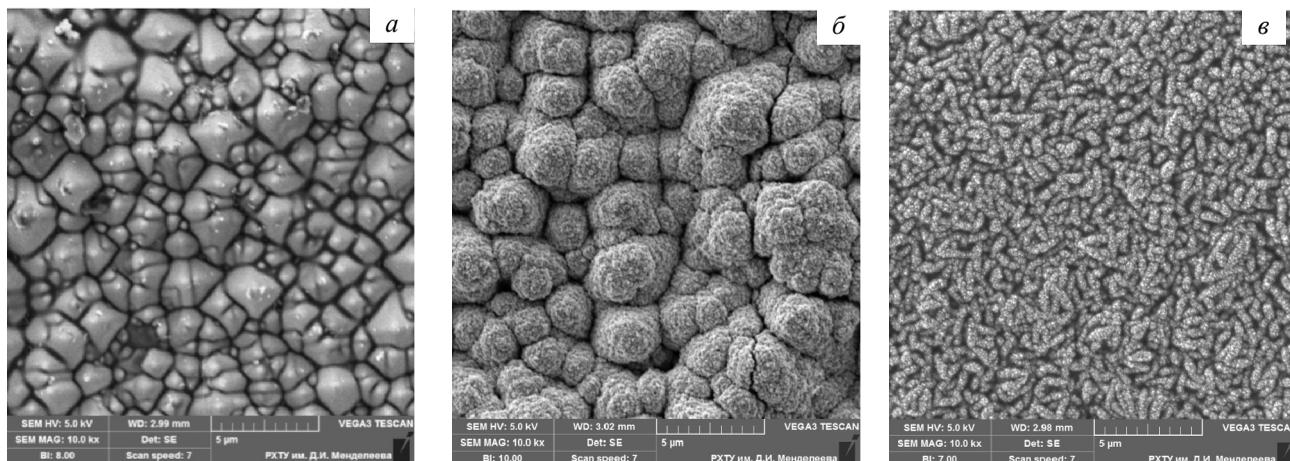


Рис. 6. Микрофотографии поверхности образцов, полученных CVD-методом при различных температурах: а – 200°C , б – 350°C , в – 400°C .

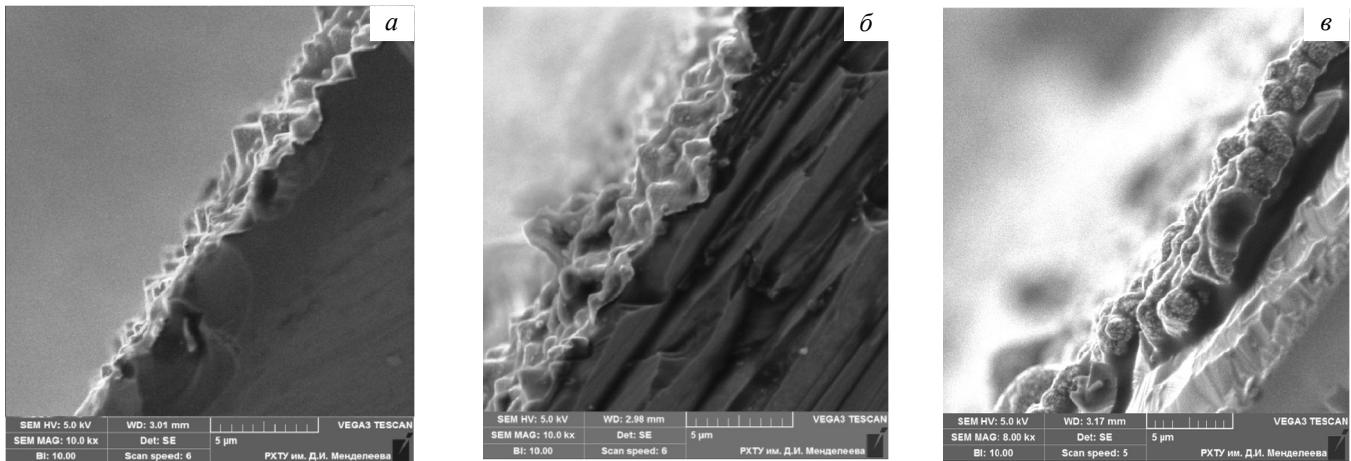


Рис. 7. Снимки на сломе образцов, полученных при различных температурах: а – 200, б – 350, в – 400°C.

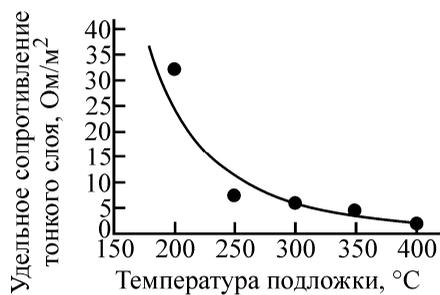


Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления на единицу площади никелевого слоя от температуры полупроводниковой подложки.

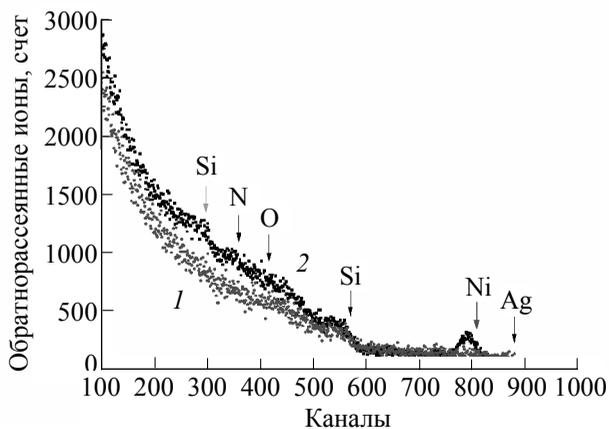


Рис. 9. Энергетический спектр обратрассеянных ионов He^{2+} с энергией 860 кэВ для угла рассеяния 160° . 1 – исходная структура; 2 – после осаждения Ni и высокотемпературной обработки при 200°C.

(рис. 7), а его удельное электрическое сопротивление падает (рис. 8).

На каскадном ускорителе ионов HVЕЕ 500 в НИИ-ЯФ МГУ [15] были получены спектры резерфордского обратного рассеяния (РОР) [16], которые позволили оценить толщину и состав поверхностного слоя элемента питания. Спектры были получены с помощью анализирующего пучка ионов He^{2+} с энергией

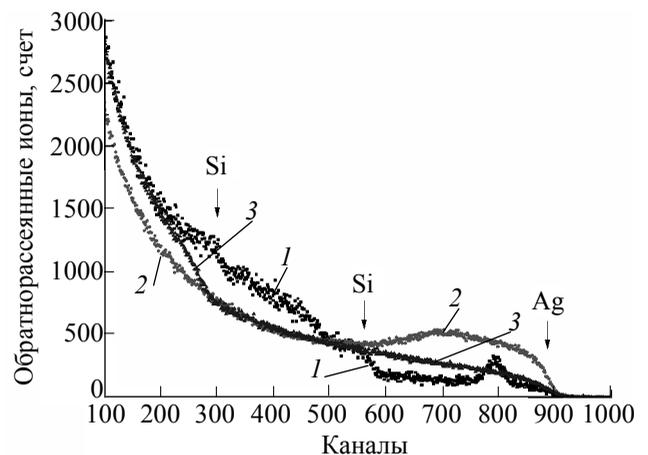


Рис. 10. Энергетический спектр обратрассеянных ионов He^{2+} с энергией 860 кэВ для угла рассеяния 160° после осаждения Ni и высокотемпературной обработки: 1 – при 200°C, 2 – при 350°C, 3 – при 400°C.

860 кэВ, детектируемый угол рассеяния составлял 160° . Спектры РОР снимали между серебряными контактами.

Из спектра РОР, представленного на рис. 9, видно, что исходная структура представляет собой p -слой Si (300-й канал), защитного слоя нитрида кремния (550-й канал) с включением серебра (плато вплоть до 860-го канала), вероятнее всего, от контактов. После нанесения Ni с помощью CVD-технологии и последующего отжига при 200°C толщина осажденного слоя составила 34 ± 8 нм. Такой разброс можно объяснить тем, что поверхность подложки имеет развитую топографию (рис. 6 и 7). Это сильно усложняет интерпретацию спектров РОР в связи с тем, что обратрассеянные частицы имеют больший разброс по углу. Отметим, что после отжига в поверхностных слоях увеличилась концентрация азота (350-й канал) и появился кислород (400-й канал).

При увеличении температуры обработки (рис. 10) до 350°C сигнал от обратрассеянных ионов (600–

900-й каналы) резко возрастает. Это связано с тем, что начинают расплываться серебряные контакты. При этом сигнал от кислорода и азота в 300–500-м каналах падает, что говорит о значительном уменьшении концентрации указанных элементов в поверхностных слоях. При дальнейшем увеличении температуры до 400°C появляется сплошной пологий фронт от 300-го до 900-го канала. Это свидетельствует о том, что в поверхностных слоях элементы равномерно перемешались, и найти границу между слоем никеля, защитного слоя нитрида кремния и *p*-слоем кремния с помощью метода РОР не удается.

Таким образом, нами изучена возможность получения никелевых покрытий из тетраакис(трифторфосфин)никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ CVD-методом на поверхности кремниевых полупроводниковых структур. Установлено, что при температуре подложки 400°C, рабочем давлении 6–7 Па при скорости роста покрытия 0.1–0.2 мкм/мин формируется плотный равномерный кристаллический слой никеля с высокой электропроводностью. Полученные данные доказывают перспективность применения CVD-технологии с использованием тетраакис(трифторфосфин)никеля при изготовлении атомных β -вольтаических батарей на основе ^{63}Ni .

Работа выполнена в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N 14.577.21.0008 от 05.06.2014 г. (идентификационный номер проекта RFME-F157714X0008) при финансировании Минобрнауки РФ.

Список литературы

- [1] Баранов В. Ю., Паль А. Ф., Пустовалов А. А. и др. Радиоизотопные генераторы электрического тока // Изотопы П. Свойства. Получение. Применение / Под ред. чл.-корр. РАН В. Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005.
- [2] Кавецкий А. Г., Нехорошков С. Н., Мелешков С. П., Устинов В. А. Эффективность преобразования энергии в бета-вольтаических батареях. СПб.: Радиевый ин-т им. В. Г. Хлопина, 2001. 35 с.
- [3] Лаврус В. С. Батарейки и аккумуляторы. 1995. <http://www.n-t.org/ii/ba>.
- [4] Гусев Н. Г., Машкович В. П., Суворов А. П. Физические основы защиты от излучений. М.: Атомиздат, 1980.
- [5] Таблицы физических величин: Справ. М.: Атомиздат, 1976.
- [6] *Chem. Eng.* 1949. Vol. 56, N 10. P. 118.
- [7] Peterson D. Non-Vacuum Deposition Techniques for Use in Fabricating Thin Film Circuits. Final Report. 1967. N 91336.
- [8] Сыркин В. Г., Кирьянов Ю. Г. // ЖПХ. 1970. Т. 43, N 5, С. 1068–1073.
- [9] Skibo M., Greulich F. A. // *Thin Solid Films*. 1984. Vol. 113. P. 225.
- [10] Вансовская К. М. Гальванические покрытия. Л.: Машиностроение, 1984.
- [11] Van Hemert R. L., Spendlove L. B., Sievers R. E. // *J. Electrochem. Soc.* 1965. Vol. 112. P. 1123.
- [12] Van den Brekel C. H. J., Fonville R. M. M., van der Straten P. J. M., Verspui G. // Proc. 8th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition / Eds J. M. Blocher, jr., G. E. Vuillard, G. Wahl. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1981. P. 142.
- [13] Park J.-H., Sudarshan T. S. Chemical Vapor Deposition. ASM International, 2001. 481 p.
- [14] Kruck Th. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1967. Vol. 6. P. 53.
- [15] Шемухин А. А., Черных П. Н., Черныш В. С. и др. // Прикладная физика. 2013. N 5. С. 59–62.
- [16] Shemukhin A. A., Nazarov A. V., Balakshin Yu. V., Chernysh V. S. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*. 2015. Vol. 354. P. 274.