

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»



На правах рукописи

БРАЦУК АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО
ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РАЗРАБОТКЕ
БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ**

Специальность 1.3.8. – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Москва 2024

Работа выполнена в Акционерном обществе «Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «ЛУЧ».

Научный руководитель: **Киселёв Дмитрий Сергеевич**
кандидат технических наук, доцент кафедры «Физические проблемы материаловедения» НИЯУ МИФИ, ведущий научный сотрудник АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

Официальные оппоненты: **Таперо Константин Иванович**
старший научный сотрудник, доктор технических наук, заместитель генерального директора по науке и инновациям АО «НИИП», г. Лыткарино

Бецофен Сергей Яковлевич
профессор, доктор технических наук, профессор кафедры 1101 «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» МАИ, г. Москва

Ильин Олег Игоревич
доцент, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ, г. Таганрог

Защита состоится «25» сентября 2024 г. в 11 ч 00 мин на заседании диссертационного совета МИФИ.1.07 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте <http://ds.mephi.ru> Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МИФИ.1.07,
кандидат физико-математических наук

А.А. Савченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В 21 веке нанотехнологии стремительно развиваются. На их основе создаются различные устройства микроэлектроники с потреблением энергетической мощности в интервале от нескольких десятков нановатт до единиц милливольт. Для ниши энергопотребления такого порядка возникло самостоятельное направление – «Бета-вольтаика», посвященное разработке перспективных источников питания – бета-вольтаических, обладающих высокой надежностью, автономностью, стабильной безопасной работой, имеющих компактные размеры и длительный срок службы, исчисляемый десятками лет. Такие источники питания имеют высокую удельную энергоемкость, превосходящую энергоемкость современных химических источников тока. Они стабильны при температурах от минус 55 до плюс 125 °С без потери выходных параметров. Стоит отметить, что бета-излучение имеет слабую проникающую способность и не оказывает критического воздействия на компоненты энергоснабжаемой аппаратуры.

В России разработки по радиационным источникам питания с прямым преобразованием энергии распада радиоизотопов в электрическую вошли в Федеральную Целевую программу «Приоритетные направления развития науки и техники на 2010 год и перспективу до 2015 года». В настоящее время интерес проявляют организации различных научно-технических направлений: космической отрасли, микроэлектроники, Российской академии наук и др. Таким образом, создание бета-вольтаических источников питания с повышенной энергоемкостью является актуальной задачей.

Бета-вольтаический источник питания, как правило, состоит из совокупности единичных бета-вольтаических элементов, которые в свою очередь состоят из источника бета-излучения и полупроводникового преобразователя энергии бета-излучения в электрическую. Бета-вольтаическое преобразование энергии имеет сходство с фотоэлектрическим, однако отличается от него из-за значительной разницы в объемном распределении зарядов, образующихся в полупроводниковой структуре.

Несмотря на преимущества бета-вольтаических источников питания, технология их создания и выходные электрические параметры находятся на недостаточном техническом уровне и, в связи с этим, возникает несколько принципиально важных задач, как-то:

- выбор источника бета-излучения;
- выбор материала полупроводникового преобразователя и создание на его основе полупроводниковой структуры;
- исследование совместимости источника бета-излучения с полупроводниковыми преобразователями, создание на их основе бета-вольтаических элементов;
- разработка конструктивно-технологических решений, способов коммутации бета-вольтаических элементов для сборки бета-вольтаического источника питания,

гарантирующих его заданные электрические параметры и требования радиационной безопасности.

На основе широко исследованного и технологичного монокристаллического кремния создано множество бета-вольтаических источников питания с применением различных изотопов бета-излучения. Однако использование кремния в бета-вольтаических источниках питания ограничено низкими напряжениями, низким коэффициентом полезного действия и невысокой радиационной стойкостью по сравнению с полупроводниками, имеющими высокое значение ширины запрещенной зоны.

В настоящей работе в качестве источника бета-излучения предлагается использовать изотоп никель-63, преимущества которого заключаются в безопасности, технологичности, чистоте и мягкости бета-излучения, не создающего в полупроводниках критических радиационных дефектов. В качестве полупроводникового преобразователя предлагается использовать диоксид титана, являющийся полупроводником *n*-типа и обладающий высокой радиационной стойкостью. Диоксид титана имеет относительно широкую запрещенную зону (3,2 эВ для анатаза) и возможность создания развитой поверхности нанотрубчатой или нанопористой структуры с помощью простого электрохимического анодирования. Развитая структура диоксида титана и его широкая запрещенная зона увеличивают шансы на создание бета-вольтаических элементов с высокой удельной мощностью.

Анализ современного состояния исследований в области разработки и создания бета-вольтаических элементов на основе радиоизотопа никель-63 и полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана обнаруживает отсутствие современных отечественных работ в данной области. Единственными зарубежными разработчиками, кто поднимал вопрос создания бета-вольтаических элементов с такими составляющими, являются сотрудники Китайского Сямыньского университета. В китайских работах описываются бета-вольтаические элементы, созданные на основе полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана, синтезированного на толстых $\sim (100-300)$ мкм титановых подложках, и никеля-63 низкой активности порядка $\sim 3,5$ Ки/г.

Повышение обогащения никеля по изотопу никель-63 позволит увеличить выходные электрические параметры бета-вольтаических элементов. Так, в настоящей работе используется никель-63 активностью ~ 10 Ки/г в виде фольги толщиной в диапазоне от 1,5 до 2,0 мкм, которым в настоящий момент располагает АО «НИИ НПО «ЛУЧ». В литературных источниках на настоящий момент не обнаружено полученных на практике результатов по исследованию бета-вольтаического эффекта полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана, находящихся в контакте с никелем-63 активностью ~ 10 Ки/г.

Таким образом, создание бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана является весьма актуальной задачей, решение

которой позволит создать бета-вольтаические источники питания с высокой удельной мощностью и расширить возможности их применения.

Цель и задачи работы

Целью работы явилось создание бета-вольтаического элемента питания на основе перспективного долгоживущего изотопа никель-63 и полупроводникового преобразователя из наноструктурированного диоксида титана.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- на основании анализа литературных данных из смежных областей науки и техники выбраны и апробированы: метод синтеза наноструктурированного диоксида титана, способы его модификации и прием отделения пленок на его основе от титановой подложки;
- выявлены закономерности по влиянию условий синтеза на морфологические и геометрические параметры пленок наноструктурированного диоксида титана;
- установлено влияние воздействия ионизирующего излучения космического пространства на электрические параметры полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г;
- продемонстрировано влияние выбранных методов модификации на морфологические параметры поверхности наноструктурированного диоксида титана;
- установлено влияние выбранных методов модификации на электрические параметры полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г;
- разработаны основы технологии создания полупроводниковых преобразователей из пленок модифицированного наноструктурированного диоксида титана;
- изготовлены лабораторные образцы полупроводниковых преобразователей из пленок модифицированного наноструктурированного диоксида титана для создания бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г;
- созданы бета-вольтаические элементы на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей из пленок модифицированного наноструктурированного диоксида титана, измерены их электрические параметры – напряжение холостого хода ($U_{х.х.}$), ток короткого замыкания ($I_{к.з.}$), максимальная мощность (P_m) и напряжение в точке максимальной мощности ($U_{ТММ}$).

Объект и предмет исследования

Объектом диссертационного исследования явился бета-вольтаический элемент на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и полупроводникового преобразователя из наноструктурированного диоксида титана.

Предметом диссертационного исследования явились электрические параметры, генерируемые бета-вольтаическим элементом.

Научная новизна результатов работы

1 Впервые экспериментальным путем продемонстрировано изменение электрических параметров полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г при воздействии ионизирующего излучения космического пространства, смоделированного статическим гамма-излучением (поглощенная доза $\sim 5 \cdot 10^3$ Гр) и нейтронным импульсом (флюенс $\sim 1 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см²).

2 Впервые установлены закономерности изменения электрических параметров полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г от времени гидротермальной обработки в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с концентрацией 0,05 моль/л, произведенной в течение 1 ч, 2 ч и 3 ч, при температуре 180 °С.

3 Впервые получены электрические параметры единичных бета-вольтаических элементов на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей толщиной порядка 18 мкм из пленок наноструктурированного диоксида титана фазы анатаз: $U_{\text{х.х.}} = (0,70 \pm 0,01)$ В; $I_{\text{к.з.}} = (2,00 \pm 0,15)$ нА; $R_{\text{м}} = (0,20 \pm 0,05)$ нВт в точке $U_{\text{ТММ}} = (0,30 \pm 0,02)$ В.

4 Впервые получены электрические параметры единичных бета-вольтаических элементов на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей толщиной порядка 15 мкм из пленок наноструктурированного титаната стронция: $U_{\text{х.х.}} = (1,30 \pm 0,01)$ В; $I_{\text{к.з.}} = (3,70 \pm 0,09)$ нА; $R_{\text{м}} = (1,02 \pm 0,06)$ нВт в точке $U_{\text{ТММ}} = (0,80 \pm 0,02)$ В.

Практическая значимость работы

Разработаны и созданы лабораторные образцы полупроводниковых преобразователей толщиной порядка 18 мкм на основе пленок наноструктурированного диоксида титана фазы анатаз.

Разработаны и созданы лабораторные образцы полупроводниковых преобразователей толщиной порядка 15 мкм на основе пленок наноструктурированного титаната стронция.

Практическая значимость работы заключается в разработке бета-вольтаических элементов на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана для изготовления бета-вольтаического источника питания мощностью от нескольких десятков нановатт до нескольких единиц микроватт, который способен обеспечить энергопитание устройств с

ультранизким потреблением энергии, становящихся все более распространенными в микроэлектронике.

Результаты исследований и изготовленные единичные бета-вольтаические элементы на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана использовались при разработке и изготовлении ядерной батареи, являющейся составной частью модуля радиоизотопного источника питания для электронных устройств периодической активации, разработанного АО «НИИ НПО «ЛУЧ» по договору с АО «Наука и инновации» в рамках Единого отраслевого тематического плана ГК «Росатом» (выпущен акт о внедрении № 1 от 17.11.2022).

Результаты, полученные в настоящей работе, представляют интерес для специалистов, работающих в области создания бета-вольтаических источников питания и солнечных батарей, и разработчиков микроэлектронных устройств с потреблением энергии до нескольких микроватт.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Вариации содержания NH_4F от 0,1 до 1 мас. % при 3 мас. % H_2O и H_2O от 1 до 10 мас. % при 0,4 мас. % NH_4F в электролите на основе этиленгликоля приводят к закономерным изменениям морфологии поверхности наноструктурированного диоксида титана, синтезированного методом электрохимического анодирования на титановой подложке при напряжении (55 ± 1) В, выраженным в увеличении диаметра нанопор / нанотрубок и их форменных превращениях.

2 Воздействие ионизирующего излучения космического пространства, смоделированное статическим гамма-излучением до поглощенной дозы $\sim 5 \cdot 10^3$ Гр и нейтронным импульсом флюенсом $\sim 1 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см², не вызывает морфологических изменений поверхности полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана и не приводит к снижению их электрических параметров в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г, в следствие чего представляется возможным их использование на борту космических аппаратов.

3 При увеличении времени гидротермальной обработки полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана от 1 до 3 ч в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с концентрацией 0,05 моль/л при температуре 180 °С происходят закономерные изменения их электрических параметров в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г, выраженные в возрастании напряжения холостого хода, тока короткого замыкания, максимальной мощности и точки максимальной мощности.

4 Разработанные основы технологии создания лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей из пленок наноструктурированного диоксида

титана фазы анатаз и наноструктурированного титаната стронция позволяют увеличить удельную мощность бета-вольтаических элементов, отнесенную к массе или объему.

5 Единичные бета-вольтаические элементы на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей из пленок наноструктурированного диоксида титана фазы анатаз и наноструктурированного титаната стронция продемонстрировали увеличение электрических параметров сравнительно с аналогичными бета-вольтаическими элементами, имеющими в составе титановые подложки.

Личный вклад автора

Автор работы принимал непосредственное участие: в постановке задач; в поиске, отборе и анализе литературных данных; в экспериментах по синтезу, модификации, отделению пленок модифицированного наноструктурированного диоксида титана от титановой подложки, напылению серебряных контактов; в исследованиях вольтамперных характеристик и электрических параметров единичных бета-вольтаических элементов; в обобщении и систематизации полученных результатов. Автор, исходя из анализа современных литературных источников и результатов проведенных исследований, разработал основы технологии создания лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей из пленок наноструктурированного диоксида титана фазы анатаз и наноструктурированного титаната стронция, снижающих массогабаритные характеристики бета-вольтаических элементов, тем самым повышающих их удельную мощность.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности 1.3.8. – «Физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа по своему содержанию соответствует пунктам:

1 (теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления);

4 (теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ);

6 (разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами).

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях и семинарах:

- III всероссийская научная конференция стажёров и научных руководителей (08 ноября 2023 г., Москва, АО «Наука и инновации»);
- 21-я международная школа-конференция «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования» (17-19 октября 2023 г., Москва, НИЯУ МИФИ);
- всероссийский семинар «Автономные радиоизотопные источники питания и накопители энергии нового поколения» (26 января 2023 г., г. Заречный, Свердловская область, АО «ИРМ»);
- всероссийский научно-практический семинар по перспективным направлениям НИОКР в области освоения космоса (28 июля 2022 г., Москва, Центр аналитических исследований и разработок, ЧУ «Наука и инновации»);
- международная конференция российских молодых исследователей в области электротехники и электроники (2022 ElConRus) (25-28 января 2022 г., Санкт-Петербург, СПбГЭТУ «ЛЭТИ»);
- всероссийский семинар «Автономные радиоизотопные источники питания и накопители энергии нового поколения» (15 декабря 2021 г., г. Заречный, Свердловская область, АО «ИРМ»);
- 19-я международная школа-конференция «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования» (14-16 декабря 2021 г. Москва, НИЯУ МИФИ);
- I всероссийская научная конференция стажёров и научных руководителей (18 ноября 2021 г., Москва, АО «Наука и инновации»);
- XV всероссийская отраслевая научно-техническая конференция «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе» (15–16 сентября 2021 г., Нижний Новгород, Филиал РФЯЦ-ВНИИЭФ «НИИИС им. Ю.Е. Седакова»).

Результаты диссертационной работы использованы в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» в рамках изготовления ядерных батарей, о чем выпущен акт № 1 от 17.11.2022 «О внедрении основ технологии создания лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей из пленок модифицированного наноструктурированного диоксида титана».

Публикации

По теме работы опубликованы 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, одна из которых индексируется в системе цитирования Scopus; 1 статья в сборнике трудов международной конференции, индексируемая в Scopus; 1 статья в российском отраслевом сборнике трудов конференции, входящем в перечень РИНЦ; 6 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, основных выводов, библиографии, 1 приложения. Работа изложена на 135 страницах, содержит 78 рисунков, 15 таблиц и 135 библиографических названий.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, указана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены история и особенности разработки бета-вольтаических источников питания (БВИП), факторы, влияющие на их работу, принципы выбора источника бета-излучения и материалов полупроводниковых преобразователей (ПП). Проанализированы известные разработки бета-вольтаических элементов (БВЭ) на основе никеля-63 и ПП из наноструктурированного диоксида титана (TiO_2 НС). Приведены основные свойства диоксида титана, рассмотрены широко используемые методы синтеза TiO_2 НС. Особое внимание уделено методу электрохимического анодирования, обладающего простотой, возможностью получения высокоупорядоченных нанопор / нанотрубок и контроля их размеров. Проанализированы известные приемы модификации свежееанодированного TiO_2 НС, улучшающие его электрофизические и оптические свойства. Описаны способы отделения пленок TiO_2 НС от титановой подложки, применение которых позволит снизить массогабаритные характеристики создаваемого БВЭ.

Во второй главе изложена методика по созданию лабораторных образцов ПП из TiO_2 НС и наноструктурированного SrTiO_3 (SrTiO_3 НС), разработанная и реализованная с учетом имеющейся экспериментальной базы в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» и подходов, известных из смежных областей техники. Методика включает в себя подготовку титановой подложки к синтезу, проведение синтеза, модификацию, отделение пленок TiO_2 НС и SrTiO_3 НС от титановой подложки и создание металлических контактов.

Описан подход создания макетных единичных БВЭ на измерительном столике путем механического совмещения фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и ПП из TiO_2 НС (рисунок 1).

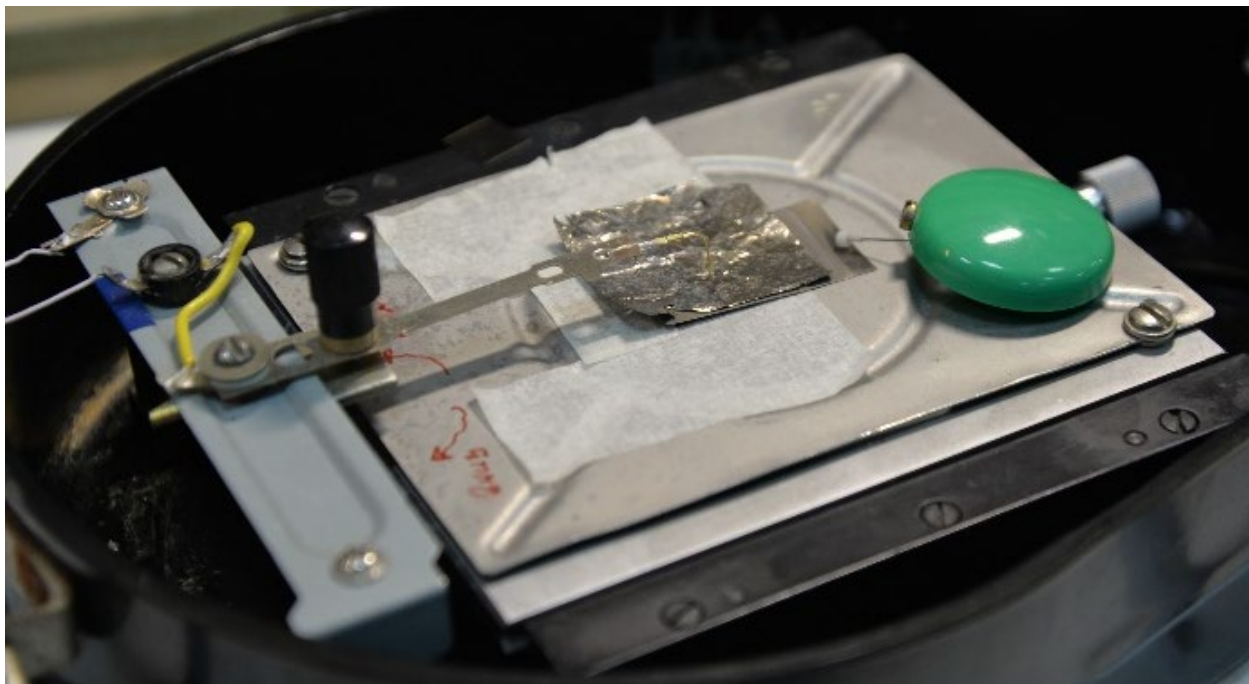


Рисунок 1 – Единичный БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и ПП из TiO_2 НС, собранный на измерительном столике, подготовленный к измерениям

Морфологические свойства и геометрические параметры TiO_2 НС оценивали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Качественный состав определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), фазовый состав и структурные свойства – с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Оценку изменения электрических параметров ПП из TiO_2 НС в составе БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г при воздействии ионизирующего излучения (ИИ) космического пространства проводили на базе центра радиационных испытаний электронной компонентной базы АО «НИИП», г. Лыткарино. Измерение вольтамперных характеристик БВЭ осуществляли в специально созданном стенде, содержащем электрометр-измеритель Keithley 6517В и светонепроницаемую измерительную ячейку с контактными столиком и зондом.

Все исследования проводили на сертифицированном оборудовании, имеющем действующие свидетельства о поверке, что может гарантировать достоверность получаемых результатов.

В исследованиях электрических параметров в качестве источника бета-излучения использовали фольгу из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г толщиной от 1,5 до 2 мкм, имеющуюся в распоряжении АО «НИИ НПО «ЛУЧ». В известных работах исследователи в качестве источника бета-излучения использовали либо низкообогащенный никель-63 (до $\sim 3,5$ Ки/г), либо проводили симуляцию бета-излучения на электронном микроскопе, с установкой ускоряющего напряжения на уровне от 15 до 20 кВ, что эквивалентно

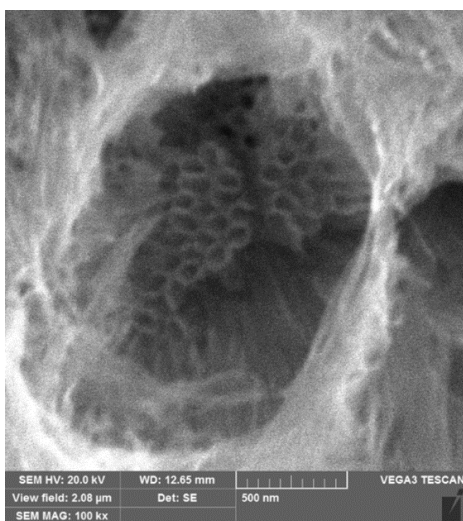
значению средней энергии испускаемых бета-частиц никелем-63. Поэтому проведенные исследования с использованием никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г имеют научную новизну и практическую значимость применительно к разработке БВЭ на основе ПП из TiO_2 НС.

В третьей главе представлены выявленные закономерности по влиянию условий синтеза методом электрохимического анодирования титана на морфологические и геометрические параметры пленок TiO_2 НС.

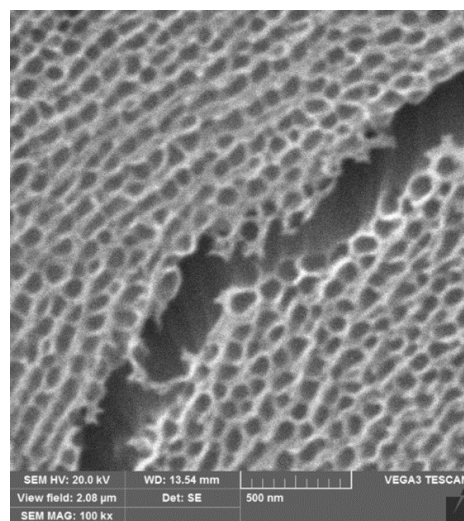
Установлено, что в электролите на основе этиленгликоля (ЭГ) и 3 мас. % H_2O с увеличением содержания NH_4F от 0,1 до 1,0 мас. % в анодной пленке TiO_2 сначала зарождались поры, их диаметр плавно увеличивался, а расстояние между порами уменьшалось. Затем нанопоры постепенно трансформировались в нанотрубки и при достаточно больших концентрациях NH_4F порядка 1 мас. % полностью превращались в них. При этом с увеличением диаметра нанопор расстояние между ними уменьшалось до порядка 10 нм (такое малое расстояние между каналами представляет собой уже стенку нанотрубок). Кроме того, при относительно высоких концентрациях NH_4F синтез нанотрубок сопровождался ростом побочных продуктов в виде «нанотравы» на их поверхности. Чем больше была концентрация NH_4F , тем сильнее нанотрубки покрывались «нанотравой».

Далее варьировали содержание H_2O в электролите на основе ЭГ и 0,4 мас. % NH_4F . Точку 0,4 мас. % NH_4F выбрали, исходя из результатов экспериментов предыдущего раздела для случая 3 мас. % H_2O , из-за отсутствия побочных продуктов на поверхности TiO_2 НС и оптимального соотношения диаметр / толщина стенки. Чем меньше диаметр нанотрубок, тем больше развита поверхность, и чем меньше толщина стенок нанотрубок, тем выше плотность их упаковки. Установлено, что в электролите на основе ЭГ и 0,4 мас. % NH_4F с увеличением содержания H_2O от 1 до 10 мас. % диаметр нанотрубок TiO_2 увеличивался, порядок их упорядоченности и упаковки снижался, в поперечном сечении нанотрубки становились эллиптическими.

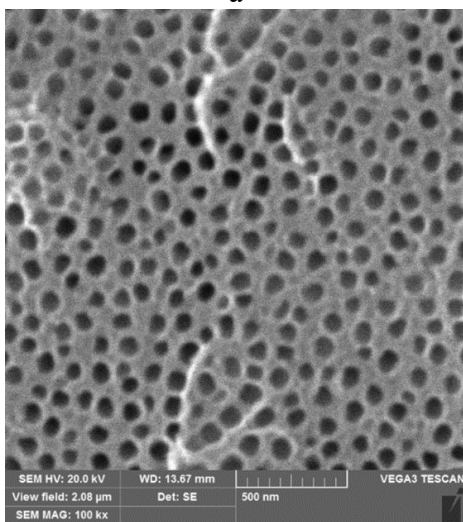
Установлено, что с увеличением времени использования электролита состава 0,8 мас. % NH_4F – 3 мас. % H_2O – 96,2 мас. % ЭГ нанотрубки TiO_2 трансформировались в нанопоры, происходило уменьшение диаметра нанопор и увеличивалось расстояние между ними. Обнаружено, что побочные продукты на поверхности TiO_2 НС не образовывались при относительно больших временах использования электролита. В нашем случае это время составило 6 ч. Данные превращения отображены на рисунке 2.



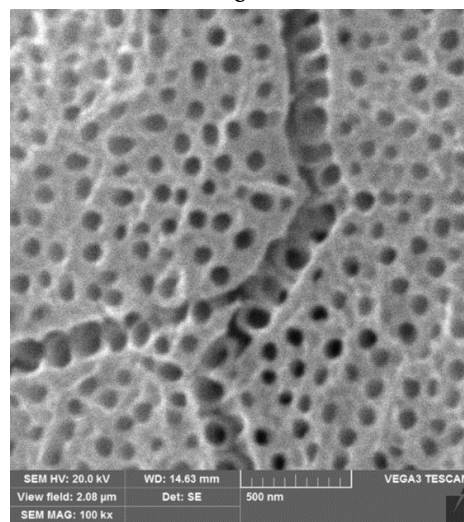
а



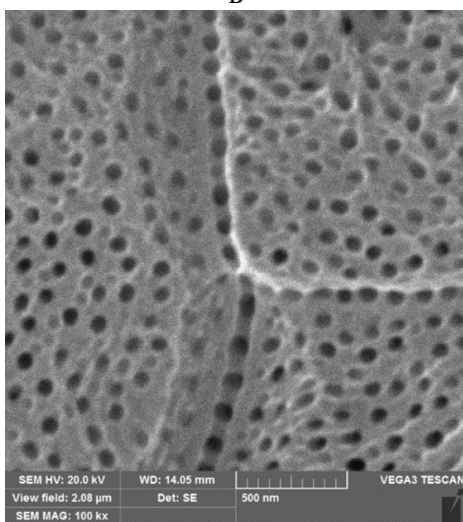
б



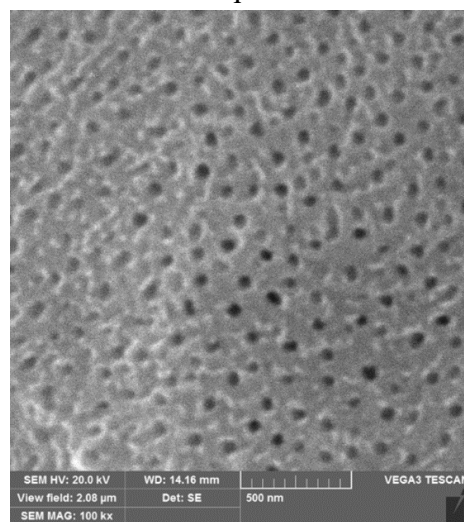
в



г



д



е

а – 3 ч; б – 6 ч; в – 9 ч; г – 12 ч; д – 15 ч; е – 18 ч

Рисунок 2 – Морфология поверхности TiO_2 НС в зависимости от времени использования электролита

Трансформация нанотрубок в нанопоры и освобождение поверхности TiO_2 НС от побочных продуктов происходили в следствие уменьшения ионов фтора в электролите. При полном отсутствии ионов фтора описанные выше преобразования в анодной пленке TiO_2 происходить не будут.

Установлено, что с увеличением времени анодирования толщина пленок TiO_2 НС возрастала. Выявлено, что пленки TiO_2 НС, которые синтезированы первыми в каждой временной группе, имели наибольшую толщину, а последние – наименьшую. Как и в эксперименте по установлению влияния истощения электролита на морфологию поверхности TiO_2 НС, первые образцы группы имели на своей поверхности побочные продукты в виде «нанотравы». Следующие образцы, по мере использования электролита, от нее постепенно освобождались.

В конечном счете, продемонстрировано влияние содержания NH_4F , H_2O , истощения электролита и времени анодирования на морфологические и геометрические параметры пленок TiO_2 НС. Получена собственная база режимов анодирования, которая помогала спрогнозировать результаты экспериментов по синтезу.

В четвертой главе продемонстрировано изменение электрических параметров ПП из TiO_2 НС в составе БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г при воздействии ИИ космического пространства, смоделированного статическим гамма-излучением ($\sim 5 \cdot 10^3$ Гр) и нейтронным импульсом ($\sim 1 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см²). Измеряли и сравнивали вольтамперные характеристики (ВАХ) БВЭ до и после воздействия ИИ.

ПП сохранили свою работоспособность в составе единичных БВЭ после воздействия ИИ. Графики ВАХ и зависимость мощности от напряжения единичных БВЭ до и после облучения ПП приведены на рисунке 3 и рисунке 4, соответственно.

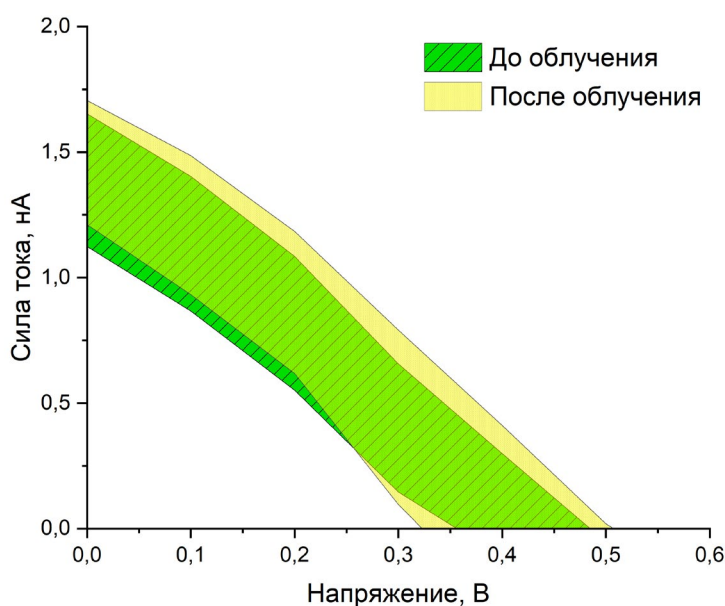


Рисунок 3 – ВАХ единичных БВЭ до и после облучения статическим гамма-излучением ($\sim 5 \cdot 10^3$ Гр) и нейтронным импульсом ($\sim 1 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см²)

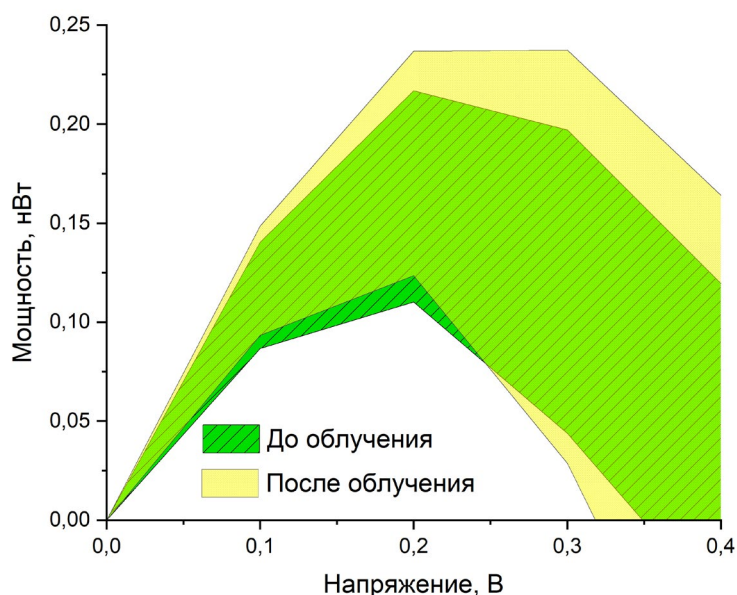


Рисунок 4 – Зависимость мощности единичных БВЭ от напряжения до и после облучения статическим гамма-излучением ($\sim 5 \cdot 10^3$ Гр) и нейтронным импульсом ($\sim 1 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см²)

Из рисунка 3 и рисунка 4 видно, что электрические параметры БВЭ отличались друг от друга незначительно. Также отмечен рост максимальной мощности после облучения. Повышение мощности БВЭ после облучения ПП можно объяснить перестройкой структуры материала в результате взаимодействия с нейтронным потоком. Например, могли перераспределиться точечные дефекты и дислокации, появиться новые кислородные вакансии и катионы Ti^{3+} , которые, как сообщается в [1], служат донорами электронов и одновременно электронными ловушками, способствующими не только увеличению электрической проводимости, но и облегчению разделения носителей заряда.

После облучения топологических изменений на поверхности TiO_2 НС не обнаружено.

По результатам исследований определено время гарантированного активного существования ПП в условиях космического пространства в зависимости от массовой толщины и формы защиты из алюминия для разных орбит в соответствии с методиками [2] и [3]. Так, для обеспечения безотказной работы в течение нескольких десятков лет на круговой орбите с высотой 450 км и углом наклона 60° ПП достаточно применить защиту из алюминия в форме сферы или плоской пластины массовой толщиной 0,1 г/см².

Материалы главы 4 представлены в статье [4] и получены в соавторстве с Сиделевым А.В., Киселевым Д.С., Ковтуном С.Ю., Федоровым Е.Н., Урусовым А.А.

В пятой главе представлены результаты модификации ПП из нанопор TiO_2 . Для того, чтобы диоксид титана проявил свои уникальные электрофизические свойства, его необходимо модифицировать – путем перевода в стабильную фазу – анатаз или рутил. С тех пор, как диоксид титана был получен в виде нанопор и нанотрубок, сформировались четыре основных подхода их модификации: термическая обработка, легирование,

декорирование и превращение в структуры перовскита с помощью гидротермальной обработки [5]. Среди них в настоящей работе использовали наиболее простые для реализации и апробации в бета-вольтаике: термическая обработка и гидротермальная обработка.

Термическую обработку проводили в муфельной печи Nabertherm при 450 °С (5 °С/мин) в течение 3 ч с размещением образцов в кварцевом тигле. По завершению выдержки образцы остывали вместе с печью до 20 °С.

Гидротермальную обработку проводили в автоклаве для гидротермального синтеза. Образцы размещали в тефлоновом стакане (объемом 20 мм), который устанавливали в автоклав. В первом варианте гидротермальной обработки в тефлоновый стакан добавляли 13 мл дистиллированной воды; во втором – 13 мл водного раствора $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с концентрацией 0,05 моль/л. Автоклав с образцами выдерживали при 180 °С (2,5 °С/мин) в течение 1 ч, 2ч и 3 ч в сушильном шкафу Stegler VAC-24. По завершению выдержки образцы остывали вместе со шкафом до 20 °С.

С помощью измерения ВАХ определены электрические параметры исходных ПП из аморфных нанопор TiO_2 в составе БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г: напряжение холостого хода $U_{\text{х.х.}} = (0,28 \pm 0,01)$ В, ток короткого замыкания $I_{\text{к.з.}} = (1,8 \pm 0,2)$ нА и максимальная мощность $P_{\text{м}} = (0,15 \pm 0,02)$ нВт при напряжении $U_{\text{ТММ}} = (0,12 \pm 0,01)$ В.

После проведения термической обработки на воздухе электрические параметры ПП уменьшились: напряжение холостого хода – до $(0,18 \pm 0,01)$ В, ток короткого замыкания – до $(1,1 \pm 0,1)$ нА, а максимальная мощность до $(0,07 \pm 0,01)$ нВт при $(0,10 \pm 0,01)$ В. Полученные низкие значения $U_{\text{х.х.}}$ и $I_{\text{к.з.}}$, по-видимому, обусловлены снижением адгезии пленки нанопор TiO_2 к титановой подложке, вызванной разностью термического коэффициента расширения (ТКР) титана и его оксида, а также остаточными микронапряжениями в пленке нанопор. По-видимому, некоторые участки модифицированных нанопор TiO_2 не контактировали с проводящей титановой подложкой, являющейся электрическим контактом, в результате чего передача тока в образце была затруднена.

После проведения гидротермальной обработки в H_2O электрические параметры ПП из нанопор TiO_2 практически не изменились: напряжение холостого хода составило $(0,28 \pm 0,01)$ В, ток короткого замыкания $(1,50 \pm 0,15)$ нА, а максимальная мощность $(0,13 \pm 0,01)$ нВт при $(0,20 \pm 0,01)$ В. Однако, по сравнению с аморфными нанопорами TiO_2 , отмечено повышение напряжения точки максимальной мощности с $(0,12 \pm 0,01)$ В до $(0,20 \pm 0,01)$ В.

Исходя из полученных результатов установлено, что термическая обработка на воздухе снизила бета-вольтаический эффект ПП из нанопор TiO_2 , в то время как гидротермальная обработка в H_2O не привела к значительному изменению электрических параметров, но поспособствовала повышению напряжения рабочей точки БВЭ. В связи с

этим представлялось целесообразным проведение оптимизации состава раствора гидротермальной обработки.

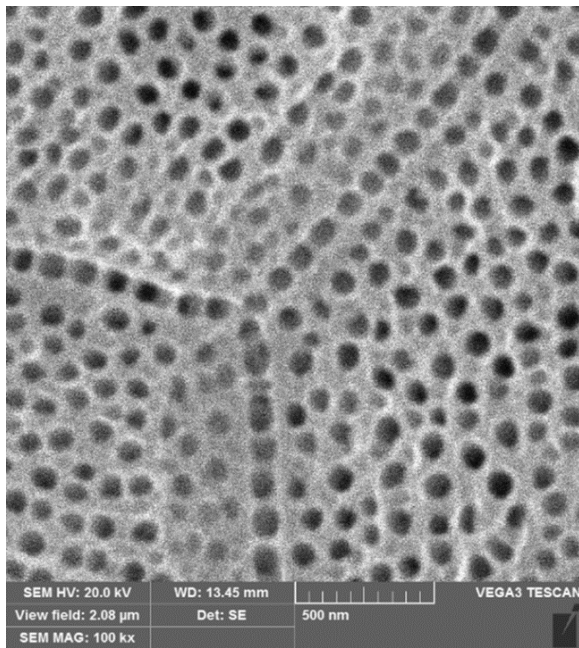
Известно [5], что при гидротермальной обработке в специальных растворах, содержащих катионы металлов, аморфный TiO_2 НС легко трансформируется в перовскитные гетероструктуры типа $\text{MTiO}_3/\text{TiO}_2$ или MTiO_3 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Co}$ и т. д.) с сохранением нанотрубчатой или нанопористой морфологии.

Одним из перспективных соединений, имеющих структуру перовскита, является SrTiO_3 , поскольку он имеет большое структурное сходство с анатазом TiO_2 . SrTiO_3 представляет собой перовскит с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметром решетки 0,3905 нм. SrTiO_3 можно условно рассматривать как легированную структуру TiO_2 , поскольку атомы титана в SrTiO_3 расположены в шестикратной октаэдрической координации, аналогичной расположению атомов титана в анатазе. Кроме того, SrTiO_3 является широкозонным материалом, который применяется при создании термисторов, многослойных конденсаторов, электрооптических устройств и сверхпроводящих квантовых интерферометров (SQUID). Анатаз TiO_2 и SrTiO_3 имеют одинаковое значение ширины запрещенной зоны, равное 3,2 эВ, но потенциал плоской зоны SrTiO_3 больше, чем у анатаза TiO_2 . Зона проводимости SrTiO_3 лежит на 0,2 эВ выше зоны проводимости анатаза, и, следовательно, ожидается, что SrTiO_3 будет генерировать большее напряжение при взаимодействии бета-частиц с полупроводниковой структурой [6].

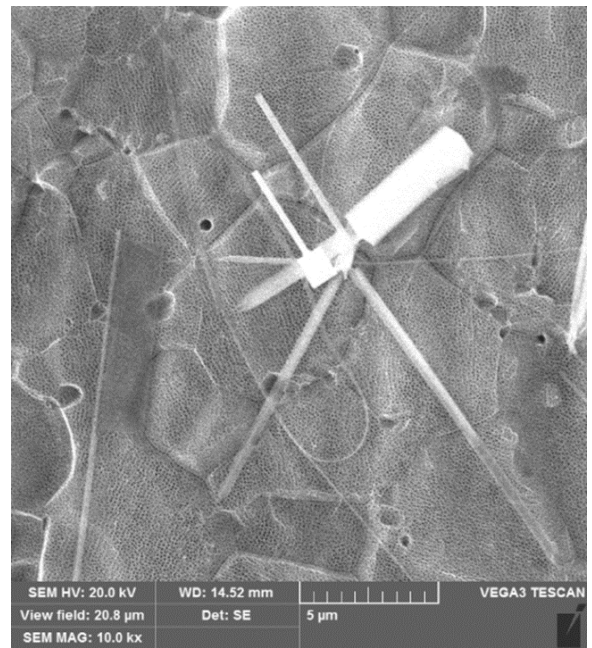
Для повышения бета-вольтаического эффекта проведена модификация ПП из аморфных нанопор TiO_2 методом гидротермальной обработки в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с концентрацией 0,05 моль/л в течение 1 ч, 2 ч и 3 ч при температуре 180 °С. Установлено, что в результате гидротермальной реакции аморфные нанопоры TiO_2 превратились в нанопоры со структурой перовскита SrTiO_3 , а на их поверхности образовались кристаллообразные структуры SrF_2 (рисунок 5).

Определено, что после модификации методом гидротермальной обработки в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$ электрические параметры ПП в составе БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г улучшились по сравнению с параметрами ПП из аморфных нанопор TiO_2 (таблица 1). Установлено, что при увеличении длительности гидротермальной обработки ПП напряжение холостого хода возрастало, ток короткого замыкания уменьшался, максимальная мощность БВЭ и соответствующее ей напряжение увеличивались. Рассчитанный коэффициент заполнения ВАХ также возрастал по мере увеличения продолжительности модификации.

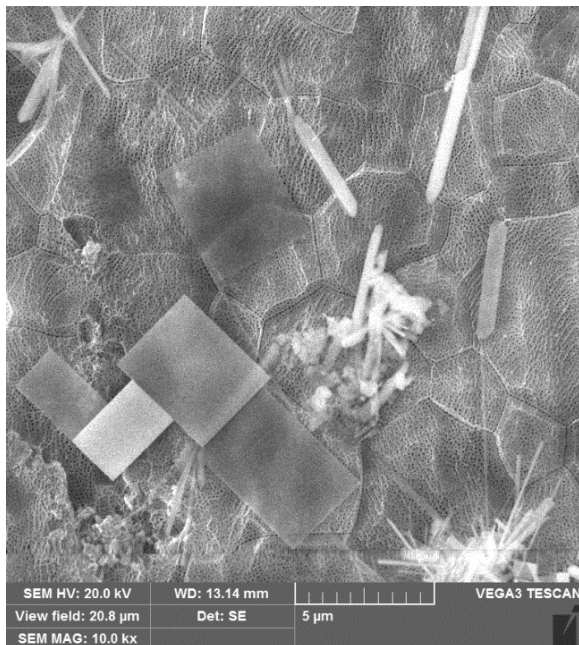
Уменьшение тока короткого замыкания с увеличением времени модификации объясняется образованием на поверхности нанопор кристаллообразных структур SrF_2 , препятствующих прохождению бета-излучения до области преобразования энергии. Чем больше структур SrF_2 образовывалось на поверхности нанопор, тем меньше было взаимодействий бета-частиц с полупроводниковой структурой SrTiO_3 .



а



б



в



г

а – свежее анодированных; б – модифицированных в течение 1 ч в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$;
 в – модифицированных в течение 2 ч в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$;
 г – модифицированных в течение 3 ч в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$

Рисунок 5 – Электронно-микроскопическое изображение морфологии поверхности нанопор TiO_2 , сформированных на титановой подложке ПП

Таблица 1 – Электрические параметры БВЭ

Состояние нанопор TiO ₂	Напряжение холостого хода, U х.х., В	Ток короткого замыкания, I к.з., нА	Максимальная мощность, P _м , нВт	Напряжение в точке максимальной мощности, U _{тмм} , В	Коэффициент заполнения ВАХ, FF
Аморфные	0,23 ± 0,09	1,45 ± 0,15	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,27 ± 0,11
Модифицированные в течение 1 ч	0,75 ± 0,01	2,7 ± 0,2	0,60 ± 0,04	0,40 ± 0,03	0,30 ± 0,03
Модифицированные в течение 2 ч	0,77 ± 0,01	2,5 ± 0,2	0,65 ± 0,05	0,42 ± 0,03	0,34 ± 0,03
Модифицированные в течение 3 ч	0,80 ± 0,01	2,25 ± 0,15	0,70 ± 0,05	0,47 ± 0,03	0,39 ± 0,04

Для подтверждения данной гипотезы с образцов ПП, прошедших гидротермальную обработку в течение 3 ч, удалили кристаллообразные структуры SrF₂ при помощи ультразвуковой обработки в изопропиловом спирте. Модифицированные в течение 3 ч образцы ПП из нанопор SrTiO₃ без SrF₂ продемонстрировали напряжение холостого хода (0,80 ± 0,01); ток короткого замыкания (2,9 ± 0,2) нА, максимальную мощность (0,80 ± 0,07) нВт при (0,47 ± 0,03) В.

Из сравнения электрических параметров ПП с наличием и отсутствием структур SrF₂ можно заключить, что удаление этих структур с поверхности нанопор привело к увеличению электрических параметров, модифицированных ПП. Данный факт подтверждает предположение о том, что структуры SrF₂, образовавшиеся в процессе гидротермальной реакции, препятствовали прохождению бета-частиц до полупроводниковой структуры SrTiO₃, в результате чего снижалась эффективность преобразования энергии бета-излучения. Поэтому, можно предположить, что ток короткого замыкания БВЭ с ПП из SrTiO₃, свободного от структур SrF₂, также, как и другие электрические параметры, будет возрастать с увеличением времени гидротермальной обработки от 1 до 3 ч.

Исходя из анализа полученных электрических параметров ПП из нанопор TiO₂, модифицированных при различных временах гидротермальной обработки, и демонстрации влияния наличия / отсутствия структур SrF₂ на электрические параметры модифицированных ПП в течение 3 ч, временем модификации для достижения наиболее высоких электрических параметров ПП будет являться 3 ч.

Материалы главы 5 описаны в статьях [7-8] и получены в соавторстве с Киселевым Д.С., Ковтуном С.Ю., Зайцевым Д.А., Федоровым Е.Н., Урусовым А.А., в том числе в [8] Игониной А.А. и Варданяном Д.М.

В шестой главе описываются этапы создания ПП из пленок TiO₂ НС и SrTiO₃ НС, использование которых позволит увеличить удельную мощность БВЭ, отнесенную к массе или объему. Создание ПП включало в себя (рисунок 6): анодирование титановой фольги; отжиг в муфельной печи; рост аморфной прослойки; гидротермальная обработка в водном растворе Sr(OH)₂ (для случая создания ПП из пленки SrTiO₃ НС); отделение

пленки (в перекиси водорода); нанесение контактов из серебра методом вакуумного резистивно-термического испарения. Образцы ПП на каждом этапе подробно изучали в отношении их морфологии и состава.

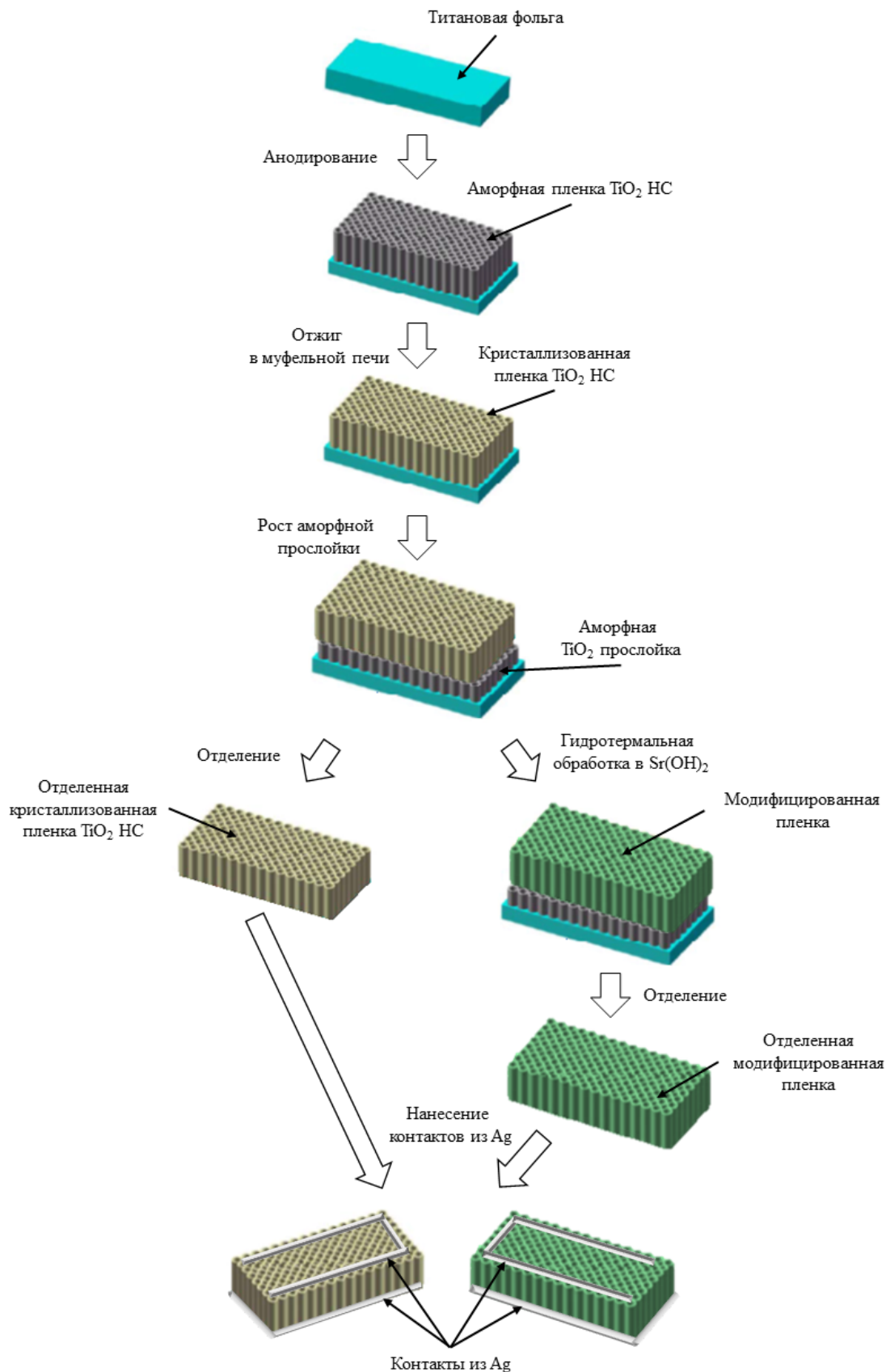


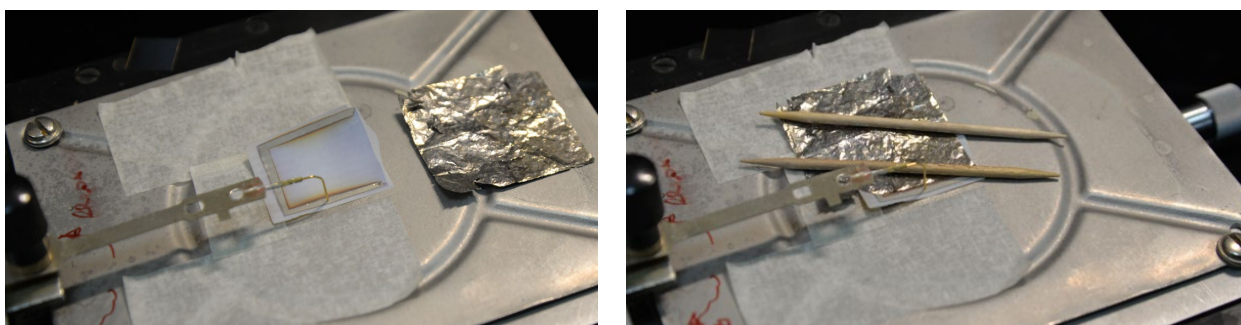
Рисунок 6 – Схема создания ПП из пленок TiO_2 НС и SrTiO_3 НС

Изображение лабораторного образца ПП, созданного по представленной схеме, продемонстрировано на рисунке 7а. Данный вид образца типичен для ПП как из пленок TiO_2 НС, так и пленок SrTiO_3 НС.

Образцы ПП из пленок TiO_2 НС имели толщину порядка 18 мкм, состояли из анатаза TiO_2 и не содержали дополнительных химических элементов, которые могли бы быть привнесены в результате вакуумного испарения серебра. Морфология поверхности пленки TiO_2 НС на лицевой и обратной стороне сохранилась такой же, как и после этапа «отжиг в муфельной печи». Серебряный контакт нанесен плотно, равномерно без значительных разрывов и нарушений сплошности, состоял из субмикрометрических частиц и имел толщину от 300 до 350 нм. Исходя из этого, можно сделать вывод об отсутствии риска нарушения электрической связи серебряных контактов.

Образцы ПП из пленок SrTiO_3 НС имели толщину порядка 15 мкм, состояли из трех фаз – SrTiO_3 НС, анатаза и SrF_2 – и не содержали дополнительных химических элементов, которые могли бы быть привнесены в результате вакуумного испарения серебра. Морфология поверхности пленок SrTiO_3 НС на лицевой и обратной стороне сохранилась такой же, как и после гидротермальной обработки в $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Серебряный контакт нанесен плотно и без нарушений сплошности, состоял из субмикрометрических частиц и имел толщину от 700 до 800 нм для лицевой стороны и от 300 до 350 нм для обратной. Также установлено, что в серебряное покрытие интегрированы регулярно расположенные кристаллообразные структуры из SrF_2 . Структуры, ориентированные параллельно плоскости подложки, находились внутри серебряного слоя. Структуры, ориентированные не параллельно плоскости подложки, пронизывали серебряное покрытие, но вершины этих структур были покрыты серебряным слоем. Исходя из этого, риск нарушения электрической связи серебряных контактов не высок.

С использованием созданных лабораторных образцов ПП собраны БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г (рисунок 7б).



а

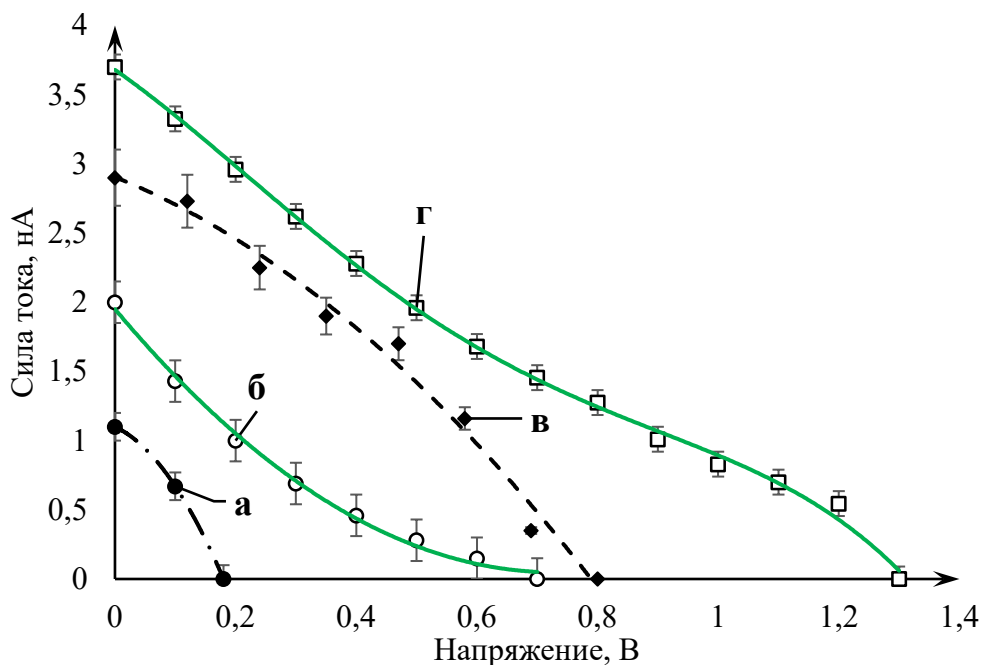
б

а – установка наконечника зонда на контактную дорожку ПП;

б – размещение фольги из никеля-63 на ПП

Рисунок 7 – Процесс сборки БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторного образца ПП из пленок TiO_2 НС или SrTiO_3 НС

Графики ВАХ БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов ПП из пленок TiO_2 НС и SrTiO_3 НС представлены на рисунках 8б и 8г, соответственно. Для сравнения на рисунке 8а приведен график ВАХ снятой на БВЭ с ПП из нанопор TiO_2 фазы анатаз, синтезированных на титановой подложке, а на рисунке 8в приведен график ВАХ с высокими значениями U х.х. и I к.з., снятыми на БВЭ с ПП из нанопор SrTiO_3 , синтезированных на титановой подложке, без структур SrF_2 .



а – нанопор TiO_2 фазы анатаз, синтезированных на титановой подложке;
 б – из пленок TiO_2 НС фазы анатаз; в – из нанопор SrTiO_3 , синтезированных на титановой подложке; г – из пленок SrTiO_3 НС

Рисунок 8 – ВАХ единичных БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и наноструктурированных ПП

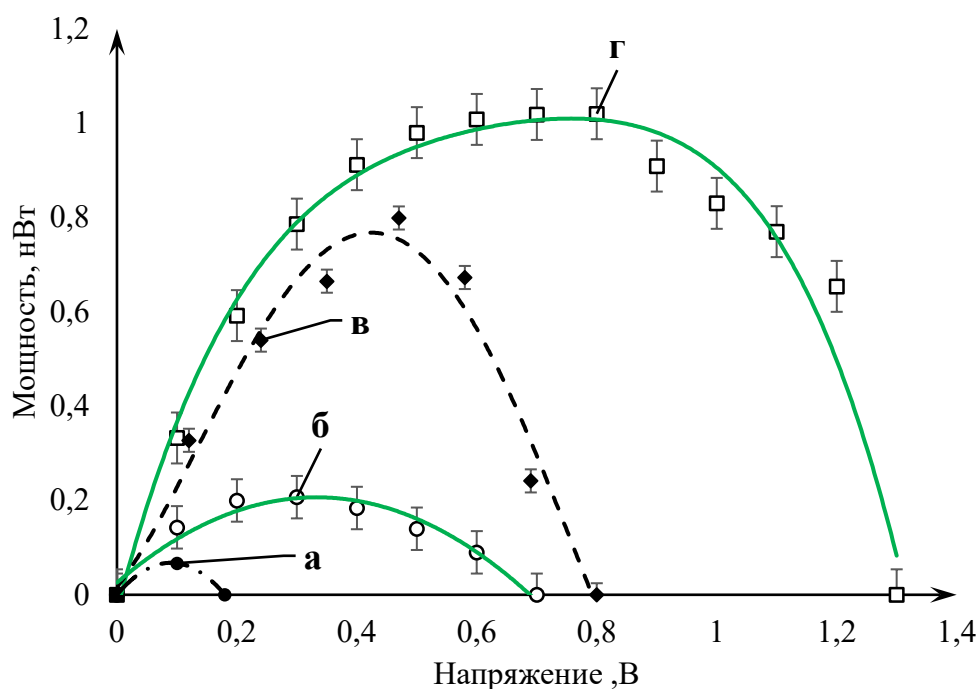
U х.х. и I к.з. для БВЭ с ПП из пленок TiO_2 НС (рисунок 8б) составили $(0,70 \pm 0,01)$ В и $(2,00 \pm 0,15)$ нА. Это значительно выше значений $(0,18 \pm 0,01)$ В и $(1,1 \pm 0,1)$ нА (рисунок 8а), полученных на БВЭ с ПП из нанопор TiO_2 фазы анатаз, синтезированных на титановой подложке. БВЭ с ПП из пленок SrTiO_3 НС (рисунок 8г) сгенерировали U х.х. = $(1,30 \pm 0,01)$ В и I к.з. = $(3,70 \pm 0,09)$ нА. Полученные значения превышают U х.х. = $(0,80 \pm 0,01)$ В и I к.з. = $(2,9 \pm 0,2)$ нА (рисунок 8в), определенные на БВЭ с ПП из нанопор SrTiO_3 , сформированных на титановой подложке без структур SrF_2 .

Графики зависимости мощности от напряжения БВЭ на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов ПП из пленок TiO_2 НС и SrTiO_3 НС представлены на рисунках 9б и 9г, соответственно. Для сравнения на рисунке 9а приведен график зависимости мощности от напряжения, полученной на БВЭ с ПП из нанопор TiO_2 фазы анатаз, синтезированных на титановой подложке, а на рисунке 9в приведен график зависимости мощности от напряжения с высоким значением максимальной мощности,

определенной на БВЭ с ПП из нанопор SrTiO₃, синтезированных на титановой подложке, без структур SrF₂.

Координаты рабочей точки БВЭ с ПП из пленок TiO₂ НС (рисунок 9б) составили (0,20 ± 0,05) нВт при (0,30 ± 0,02) В. Эти значения существенно превышают параметры, определенные для БВЭ с ПП из нанопор TiO₂ фазы анатаз, сформированных на титановой подложке, равные (0,07 ± 0,01) нВт и (0,10 ± 0,01) В (рисунок 9а).

БВЭ с ПП из пленок SrTiO₃ НС (рисунок 9г) продемонстрировали максимальную мощность, равную (1,02 ± 0,06) нВт, в точке (0,80 ± 0,02) В. Координаты этой точки выше, чем таковые на БВЭ с ПП из нанопор SrTiO₃, синтезированных на титановой подложке без структур SrF₂: (0,80 ± 0,07) нВт и (0,47 ± 0,03) В (рисунок 9в).



а – из пленок TiO₂ НС фазы анатаз; б – из нанопор SrTiO₃, синтезированных на титановой подложке; в – из пленок SrTiO₃ НС

Рисунок 9 – Зависимость мощности от напряжения единичных БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и наноструктурированных ПП

Проведенное сравнение электрических параметров образцов БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и ПП с титановой подложкой и без нее показывает, что имеется улучшение этих параметров благодаря замене подложки на контакты из серебра. Контакты из серебра исключили появление механических напряжений на границах раздела TiO₂ / Ag и SrTiO₃ / Ag, что не привело к образованию отслоений, затрудняющих передачу тока. Кроме того, стоит отметить высокую электропроводность серебра, которая могла способствовать повышению электрических параметров.

В таблице 2 обобщены полученные электрические параметры БВЭ на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов ПП из пленок TiO₂ НС и SrTiO₃ НС. Рабочая площадь ПП составляла порядка 20 × 20 мм².

Таблица 2 – Электрические параметры БВЭ на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов ПП из отделенных наноструктурированных массивов

Фазовый состав ПП	U х.х., В	I к.з., нА	R _м , нВт	U _{ТММ} , В
Анатаз	0,70 ± 0,01	2,00 ± 0,15	0,20 ± 0,05	0,30 ± 0,02
SrTiO ₃ + анатаз + SrF ₂	1,30 ± 0,01	3,70 ± 0,09	1,02 ± 0,06	0,80 ± 0,02

Повышение электрических параметров БВЭ с ПП из пленок SrTiO₃ НС объясняется созданием гетероперехода SrTiO₃/TiO₂, усиливающего перенос и разделение зарядов за счет разности положений уровней зоны проводимости и валентной зоны SrTiO₃ и анатаза TiO₂.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена актуальная задача по созданию бета-вольтаического элемента питания на основе перспективного долгоживущего изотопа никель-63 и полупроводникового преобразователя из наноструктурированного диоксида титана. Найдены новые возможности повышения удельной мощности бета-вольтаических элементов до уровня, необходимого для их практического применения в технике. Основные результаты заключаются в следующем.

1 Разработаны основы технологии создания полупроводниковых преобразователей из пленок наноструктурированного диоксида титана фазы анатаз и титаната стронция, позволяющих увеличить удельную мощность бета-вольтаического элемента, отнесенную к его массе или объему.

2 Созданы единичные бета-вольтаические элементы на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей из пленок наноструктурированного диоксида титана фазы анатаз и титаната стронция.

3 Впервые измерены электрические параметры единичных бета-вольтаических элементов на основе фольги из никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г и лабораторных образцов полупроводниковых преобразователей из пленок наноструктурированного диоксида титана фазы анатаз ($U_{х.х.} = (0,70 \pm 0,01) \text{ В}$; $I_{к.з.} = (2,00 \pm 0,15) \text{ нА}$; $R_m = (0,20 \pm 0,05) \text{ нВт}$ в точке $U_{ТММ} = (0,30 \pm 0,02) \text{ В}$) и титаната стронция ($U_{х.х.} = (1,30 \pm 0,01) \text{ В}$; $I_{к.з.} = (3,70 \pm 0,09) \text{ нА}$; $R_m = (1,02 \pm 0,06) \text{ нВт}$ в точке $U_{ТММ} = (0,80 \pm 0,02) \text{ В}$).

4 Впервые экспериментальным путем продемонстрировано изменение электрических параметров полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г при воздействии ионизирующего излучения космического пространства, смоделированного статическим гамма-излучением ($\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Гр}$) и нейтронным импульсом ($\sim 1 \cdot 10^{14} \text{ нейтрон/см}^2$).

5 Впервые выявлены закономерности изменения электрических параметров полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью

~ 10 Ки/г от времени гидротермальной обработки в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с концентрацией 0,05 моль/л, произведенной в течение 1 ч, 2 ч и 3 ч, при температуре 180 °С.

6 Впервые методом гидротермальной обработки в растворе $\text{Sr}(\text{OH})_2$ с концентрацией 0,05 моль/л в течение 3 ч при температуре 180 °С улучшены электрические параметры полупроводниковых преобразователей из наноструктурированного диоксида титана в составе бета-вольтаических элементов на основе никеля-63 активностью ~ 10 Ки/г: ток короткого замыкания составил $(2,9 \pm 0,2)$ нА, напряжение холостого хода $(0,80 \pm 0,01)$ В, коэффициент заполнения вольтамперной характеристики $(0,34 \pm 0,04)$ и максимальная мощность $(0,80 \pm 0,07)$ нВт при $(0,47 \pm 0,03)$ В.

7 Выявлены закономерности изменения морфологии поверхности наноструктурированного диоксида титана, синтезированного методом электрохимического анодирования на титановой подложке при напряжении (55 ± 1) В в зависимости: от содержания NH_4F от 0,1 до 1 мас. % при 3 мас. % H_2O и H_2O от 1 до 10 мас. % при 0,4 мас. % NH_4F в электролите на основе этиленгликоля; от времени использования электролита на основе этиленгликоля с 0,8 мас. % NH_4F и 3 мас. % H_2O . Определена зависимость толщины пленок наноструктурированного диоксида титана от времени анодирования.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Брацук А.В., Киселев Д.С., Ковтун С.Ю., Зайцев Д.А., Фёдоров Е.Н., Игонина А.А., Варданян Д.М., Урусов А.А. Модификация наноструктурированного диоксида титана методом гидротермальной обработки для улучшения электрических параметров бета-вольтаических элементов // Перспективные материалы, 2024. – № 2. – С. 15-27. (ВАК, К1).

2 Брацук А.В., Сиделев А.В., Киселев Д.С., Ковтун С.Ю., Федоров Е.Н., Урусов А.А. Изменение параметров бета-вольтаических полупроводниковых преобразователей на основе наноструктурированного диоксида титана при воздействии ионизирующего излучения космического пространства // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы, 2024. – № 1 (272). – С. 31-39. (ВАК, К3).

3 Брацук А.В., Киселев Д.С., Ковтун С.Ю., Зайцев Д.А., Фёдоров Е.Н., Урусов А.А. Бета-вольтаический эффект наноструктурированного диоксида титана после модификации различными методами // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы, 2023. – № 4 (271). – С. 38-50. (ВАК, К3).

4 Брацук А.В., Безжовчий Д.А., Ковтун С.Ю., Федоров Е.Н. Синтез нанотрубок из диоксида титана применительно к разработке бета-вольтаических элементов // Цветные металлы, 2022. – № 10. – С. 87 – 92. (ВАК К2; Scopus Q4).

5 Bratsuk A.V., Bezzhovchiy D.A., Kovtun S.Y., Kiselev D.S. etc. Development of a Betavoltaic Cell Based on TiO_2 Nanotubes and Radioisotope Ni^{63} // 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). – IEEE, 2022. – С. 938-941. (Scopus; без кватриля).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Wang N., Ma Y., Chen J., Chen C., San H., Chen J., Cheng Z. Defect-induced betavoltaic enhancement in black titania nanotube arrays // *Nanoscale*. – 2018. – Т. 10. – № 27. – С. 13028-13036.

2 ОСТ 134-1034-2012. Методы испытаний и оценки стойкости бортовой радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов к воздействию электронного и протонного излучений космического пространства по дозовым эффектам, М.: ЦНИИ Машиностроения, 2022, 58 с.

3 ОСТ 134-1044-2007. Методы расчета радиационных условий на борту космических аппаратов и установления требований по стойкости радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов к воздействию заряженных частиц космического пространства естественного происхождения, М.: ЦНИИ Машиностроения, 2007, 180 с.

4 Брацук А.В., Сиделев А.В., Киселев Д.С., Ковтун С.Ю., Федоров Е.Н., Урусов А.А. Изменение параметров бета-вольтаических полупроводниковых преобразователей на основе наноструктурированного диоксида титана при воздействии ионизирующего излучения космического пространства // *Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы*, 2024. – № 1 (272). – С. 31-39.

5 Huo K., Gao B., Fu J., Zhao L., Chu P. K. Fabrication, modification, and biomedical applications of anodized TiO₂ nanotube arrays // *RSC Advances*. – 2014. – Т. 4. – №. 33. – С. 17300-17324.

6 Jayabal P., Sasirekha V., Mayandi J., Jeganathan K., Ramakrishnan V. A facile hydrothermal synthesis of SrTiO₃ for dye sensitized solar cell application // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Т. 586. – С. 456-461.

7 Брацук А.В., Киселев Д.С., Ковтун С.Ю., Зайцев Д.А., Фёдоров Е.Н., Урусов А.А. Бета-вольтаический эффект наноструктурированного диоксида титана после модификации различными методами // *Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы*, 2023. – № 4 (271). – С. 38-50.

8 Брацук А.В., Киселев Д.С., Ковтун С.Ю., Зайцев Д.А., Фёдоров Е.Н., Игонина А.А., Варданян Д.М., Урусов А.А. Модификация наноструктурированного диоксида титана методом гидротермальной обработки для улучшения электрических параметров бета-вольтаических элементов // *Перспективные материалы*, 2024. – № 2. – С. 15-27.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность своим научным руководителям д.т.н., профессору Михаилу Львовичу Таубину, к.т.н., доценту Киселёву Дмитрию Сергеевичу за мотивацию, внимание и поддержку.

Автор выражает глубокую благодарность отцам-основателям направления «Бета-вольтаика» в АО «НИИ НПО «ЛУЧ» Фёдорову Евгению Николаевичу, Шадскому Алексею Станиславовичу, к.т.н. Давыдову Андрею Анатольевичу, Ильичёву Герману Леонидовичу за возможность присоединиться к научной группе, всестороннее сопровождение во время выполнения работы и подачу пищи для размышлений.

Автор многократно благодарит руководителей АО «НИИ НПО «ЛУЧ» заместителя генерального директора по науке, к.т.н. Андрея Андреевича Мокрушина, директора отделения ТКМ Ивана Эдуардовича Галёва, начальника лаборатории 244 Александра Александровича Урусова за организационную и административную поддержку, за возможность совмещения очного обучения в аспирантуре, подготовки диссертации одновременно с работой в АО «НИИ НПО «ЛУЧ».

Автор также ценит всестороннюю поддержку на кафедре № 9 д.ф.-м.н., профессора Исаенковой Маргариты Геннадьевны, к.т.н., доцента Сучкова Алексея Николаевича, к.т.н. Бачуриной Дианы Михайловны, к.т.н., доцента Шорникова Дмитрия Павловича, доцента Елманова Геннадия Николаевича.

Автор благодарит Киселёва Дмитрия Сергеевича за электронно-микроскопические исследования, Зайцева Дмитрия Александровича за проведение рентгенофазового анализа, коллектив АО «НИИП» за эксперименты по проведению оценки радиационной стойкости полупроводниковых преобразователей, коллектив АО «ИРМ».

Особенную благодарность автор выражает коллегам Ковтуну Семёну Юрьевичу, Безжовчому Дмитрию Андреевичу, Игониной Александре Александровне, Варданяну Дмитрию Мушеговичу, Новиковой Анастасии Андреевне за помощь в экспериментальной работе.

Автор признателен всем, кто оказал помощь и принял участие в работе.