

基于一维 TiO_2 纳米管阵列薄膜的 β 伏特效应研究

王娜 马洋 陈长松 陈江 伞海生 陈继革 成正东

Investigation on β voltaic effect based on one-dimensional TiO_2 nanotube array thin film

Wang Na Ma Yang Chen Chang-Song Chen Jiang San Hai-Sheng Chen Ji-Ge Cheng Zheng-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 047901 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171903

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20171903>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[钙钛矿太阳能电池近期进展](#)

Recent research progress in perovskite solar cells

物理学报.2016, 65(23): 237902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.237902>

[2,7-二辛基 \[1\] 苯并噻吩并 \[3,2-b\] 苯并噻吩在 Cu\(100\) 上的吸附生长以及能级结构演化](#)

Adsorption, film growth, and electronic structures of 2,7-dioctyl[1]benzothieno-[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) on Cu (100)

物理学报.2016, 65(15): 157901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157901>

[2,7-二辛基 \[1\] 苯并噻吩并 \[3,2-b\] 苯并噻吩/Ni\(100\) 的界面能级结构随薄膜厚度的演化](#)

Thickness-dependent electronic structure of the interface of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1] benzothiophene/Ni(100)

物理学报.2016, 65(4): 047902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047902>

[酞菁铜与 \$\text{MoS}_2\$ \(0001\) 范德瓦耳斯异质结研究](#)

van der Waals heterostructure about CuPc/ MoS_2 (0001)

物理学报.2014, 63(16): 167903 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167903>

基于一维TiO₂纳米管阵列薄膜的 β 伏特效应研究*王娜¹⁾²⁾ 马洋¹⁾²⁾ 陈长松¹⁾²⁾ 陈江¹⁾²⁾ 伞海生^{1)2)3)†}
陈继革³⁾ 成正东³⁾⁴⁾

1) (厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 厦门 361005)

2) (厦门大学深圳研究院, 深圳 518000)

3) (深圳贝塔能量技术有限公司, 深圳 518063)

4) (美国德州农工大学, 德克萨斯州 77843)

(2017年8月26日收到; 2017年12月13日收到修改稿)

介绍了一种采用宽禁带半导体二氧化钛纳米管阵列薄膜材料制备 β 伏特效应同位素电池的方法. 通过对金属钛片的电化学阳极氧化制备了垂直定向、有序排列的二氧化钛纳米管阵列薄膜, 研究了退火条件对二氧化钛纳米管阵列薄膜半导体光电性能的影响. 通过与镍-63辐射源的集成封装, 形成三明治结构镍-63/二氧化钛纳米管阵列薄膜/钛片的 β 伏特同位素电池. 实验结果表明, 基于氩气氛围下450 °C退火的黑色二氧化钛纳米管阵列薄膜具有高的氧空位缺陷浓度和宽的可见-紫外吸收光谱. 在使用 β 辐射总能量为10 mCi的镍-63辐射源时, 同位素电池的开路电压为1.02 V, 短路电流75.52 nA, 最大有效转换效率为22.48%.

关键词: 二氧化钛纳米管阵列薄膜, 电化学阳极氧化, 同位素电池, β 伏特效应

PACS: 79.60.Jv, 92.20.Td

DOI: 10.7498/aps.67.20171903

1 引言

随着科技的进步, 人类的活动范围已经不可避免地延伸到了极地、沙漠、深海、外太空等领域. 在这些极端恶劣的环境中, 如何为电子设备提供免维护和长寿命的能源成为当今世界能源领域研究的难点. 目前所使用的常规电源(如化学电池、燃料电池和太阳能光伏电池)由于各自工作原理和结构的限制, 均存在一定的不足和缺陷^[1]. 例如, 化学电池需要不定期更换或充电, 还存在高低温性能差异大的缺点, 难以满足电子设备长寿命的需要; 燃料电池需要一定的燃料贮存容积和定期的燃料补充, 在极端恶劣的环境中难以维护; 太阳能光伏电池的使用必须要有光照条件, 提高光伏电池的输出功率只能通过增加光照面积来实现, 因此制约了光伏电池的使用环境和小型化. 为解决上述电池的“瓶颈”问题, 并考虑安全性和经济性, 利用同位素衰变释

放的辐射能量转换为电能的同位素电池被认为是最理想的候选能源^[2,3].

热电式同位素电池是最早被开发的同位素电池, 它特别适合用于较大功率的电源, 已经成为目前现有电池中寿命最长、最为可靠的空间能源^[4]. 美国20世纪90年代末期发射的Cassini号土星探测器中的热电同位素电池, 使用了10.8 kg的²³⁸Pu, 可产生285 W电能^[4]. 由于热电式同位素电池产生的温度非常高, 对结构和材料的要求非常苛刻, 因此很难被广泛经济地应用. 与之相比, β 伏特同位素电池使用低能量的 β 辐射同位素, 具有较高的经济性和安全性, 因此吸引了广泛的研究^[5-8].

β 伏特同位素电池是利用 β 伏特效应将同位素 β 辐射能直接转为电能的装置, 通过收集 β 粒子在半导体材料中激发出的电子和空穴, 实现电流倍增和能量转换^[6]. 早前 β 伏特同位素电池多采用单晶硅和多孔硅材并通过微电子加工技术制备平面p-n

* 国家自然科学基金(批准号: 61574117)和深圳市科技计划项目(批准号: JCYJ20170306141006600)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sanhs@xmu.edu.cn

结型或三维 p-n 结型电池结构^[9-11]. 研究表明, 基于硅材料的电池, 受材料禁带宽度和抗辐射能力的限制, 其转换效率和使用寿命都很低. 美国 Olsen^[12] 的研究表明 β 伏特同位素电池的能量转换效率随半导体材料禁带宽度的增加而提高, 基于宽禁带半导体的 β 伏特同位素电池最高理论的能量转换效率可达到 32%. 与硅材料相比, 宽禁带半导体激发到导带的电子有更高的能量. 同时, 宽禁带半导体制备的 p-n 结, 通过载流子漂移而引起的反向饱和电流低. 因此, 在相同辐射强度照射下可使 β 伏特同位素电池开路电压大幅提高, 从而提高了电池输出功率和能量转化效率. 此外, 宽禁带半导体一般具有密度大和抗辐射损伤能力强的特点, 因此器件的工作稳定性更好、寿命更长. 目前, 国内外 β 伏特同位素电池研究使用的宽禁带半导体材料主要有 SiC, 4H-SiC, GaN, TiO₂ 等^[13-16]. 这些研究尽管取得了一些成绩和进展, 但在电池能量转化效率提高方面仍然没有取得突破性的进展, 制备的电池远未达到工程应用的程度.

近年来, 高比表面积的一维纳米结构宽禁带半导体 (如 ZnO 纳米柱和 TiO₂ 纳米管) 已被广泛用于太阳能电池、储能电池、光催化和光电子器件当中^[17]. 研究表明, 大的比表面积和高度有序的取向结构能有效地提高 β 粒子的收集率和作用面积, 同

时提高电子-空穴对的分离和输运效率, 减少载流子的复合概率. 本文介绍了一种利用宽禁带半导体二氧化钛纳米管阵列 (titanium dioxide nanotube arrays, TNTAs) 薄膜材料制备 β 伏特同位素电池的技术. 通过与镍-63 (⁶³Ni) 辐射源的集成制备的同位素电池实现了高的 β 辐射能量转化效率.

2 实验

2.1 TNTAs 薄膜样品的制备

实验采用了三步电化学阳极氧化法制备垂直定向、有序排列的 TNTAs 薄膜. 制备流程如图 1 所示. 将尺寸为 22 mm × 30 mm × 0.3 mm (长 × 宽 × 厚) 的纯钛片依次在丙酮、酒精和去离子水超声清洗各 10 min. 在电化学系统中, 钛片作为阳极, 铂片作为阴极, 电解液体系为含有 0.5 wt.% NH₄F 和 3.0% H₂O 的乙二醇混合溶液^[18]. 实验中首先通过阳极氧化工艺和超声清洗对钛片表面进行化学腐蚀清洗, 然后调节氧化电压为 50 V, 氧化时长为 1 h, 在钛片上制备高质量的 TNTAs 薄膜. 样品从电解液中取出后在乙醇中浸泡 5 min, 随后在空气中自然干燥. 最后将长有 TNTAs 薄膜的钛片放入管式退火炉中分别在空气和氩气氛下进行 2 h 450 °C 的退火.

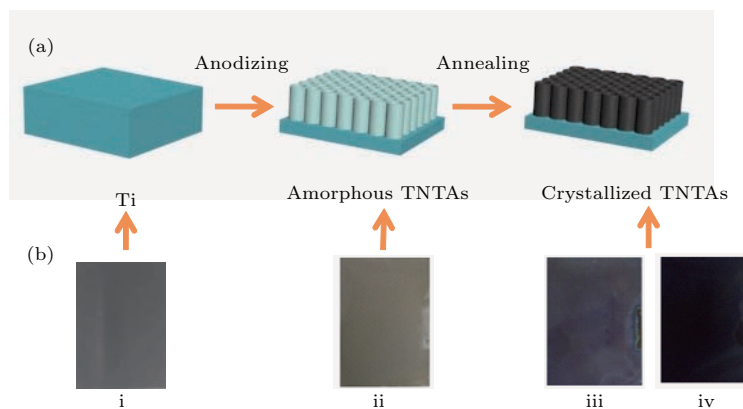


图 1 (a) TNTAs 薄膜制备工艺流程图和 (b) 各阶段样品的照片: (i) Ti 片; (ii) 阳极氧化后样品; (iii) 空气退火样品; (iv) 氩气退火样品

Fig. 1. (a) Schematic preparation processes of TNTAs thin film and (b) photographs of samples in different steps: (i) Ti plate; (ii) anodized samples; (iii) sample annealed in air; (iv) sample annealed in Ar.

2.2 TNTAs 薄膜样品和器件的表征

采用德国卡尔蔡氏的 SUPRA 55 SAPPHERE 超高分辨率场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 对样品的

表面形貌及膜厚度进行观察与测量. TNTAs 薄膜的晶体结构和元素组成使用日本理学的 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 进行测试, 测试条件为: Cu K_α 源, 管电压 50 kV, 衍射角 2θ 的扫描范围 20°—80°, 扫描速率 20°/min.

室温条件下, 采用Rruker EMX-10/12电子顺磁共振波谱仪测试材料的电子自旋情况. 使用Cary 5000 分光光度计测试TNTAs薄膜的可见-紫外(UV-VIS)波段的吸收光谱. 利用Keithley 2450 数字源表测试器件的电学参数. 为了屏蔽空间电磁信号和可见光的干扰, 测试器件被置于法拉第屏蔽箱中. 使用的 ^{63}Ni 辐射源(β 粒子最大能量66.9 keV, 平均能量17.1 keV, 半衰期100.1年)面积为 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, 总活度为10 mCi. 根据闪烁电流法^[19], 测得辐射源表面 β 粒子发射率, 并确定辐射源有效活度为1.37 mCi.

3 结果与讨论

图1为TNTAs薄膜在制备工艺流程各阶段的样品照片, 可见阳极氧化后的TNTAs薄膜呈现淡棕色, 经过空气和氩气退火后的样品分别呈现淡紫色和黑色. TNTAs薄膜样品经不同气氛退火后所呈现出的颜色变化与材料表面和内部的缺陷态有关, 相关分析将通过材料表征做进一步说明. 图2为TNTAs薄膜的FESEM图. 从图2(a)和图2(b)可知, TiO_2 纳米管取向高度有序, 管径大小均一, 纳米管之间紧密排列, 纳米管的直径约为80—100 nm, 壁厚15—25 nm. 对比空气氛围中退火的样品和氩气氛围中退火样品的SEM图后发现,

两种样品纳米管的形貌和尺寸没有发生明显改变. 从图2(c)可以看到, TiO_2 纳米管与基底平面成垂直定向排列, 薄膜厚度约为9 μm . 图2(d)中的纳米管侧面放大图展现了纳米管的中空结构; 沿着长度方向管壁之间有大量毛刺相连.

图3(a)为未经退火的样品和经过2 h 450 $^\circ\text{C}$ 退火所得样品(空气退火样品, 氩气退火样品)的XRD对比图. 在XRD谱图中, 未经退火的样品仅出现两个Ti金属的衍射峰, TNTAs薄膜材料呈现非晶无定型态. 样品在空气和氩气中退火后, 其XRD出现了多个锐钛矿型衍射峰, 且峰值明显, 表明非晶型 TiO_2 纳米管转变为锐钛矿型晶态 TiO_2 纳米管. 实验中采用电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)技术研究TNTAs薄膜中的杂质和缺陷. 图3(b)显示了在室温条件下样品S2和样品S3的ESR信号. 测试结果表明, 氩气退火样品出现了明显的氧空位ESR共振峰($g = 2.001$), 表明薄膜内部含有大量的单电子束缚氧空位^[20]. 与之相比, 空气退火样品的氧空位ESR信号非常弱, 表明氧空位含量非常低. 同时, 在两个样品的ESR谱图中都未观察到明显的 Ti^{3+} 态共振峰, 这与文献^[21]报道的稍有不同. TNTAs薄膜中大量氧空位的形成与还原性氩气高温退火工艺有关. TiO_2 在真空或还原性气氛下(如氩气或氢气)易丢失氧

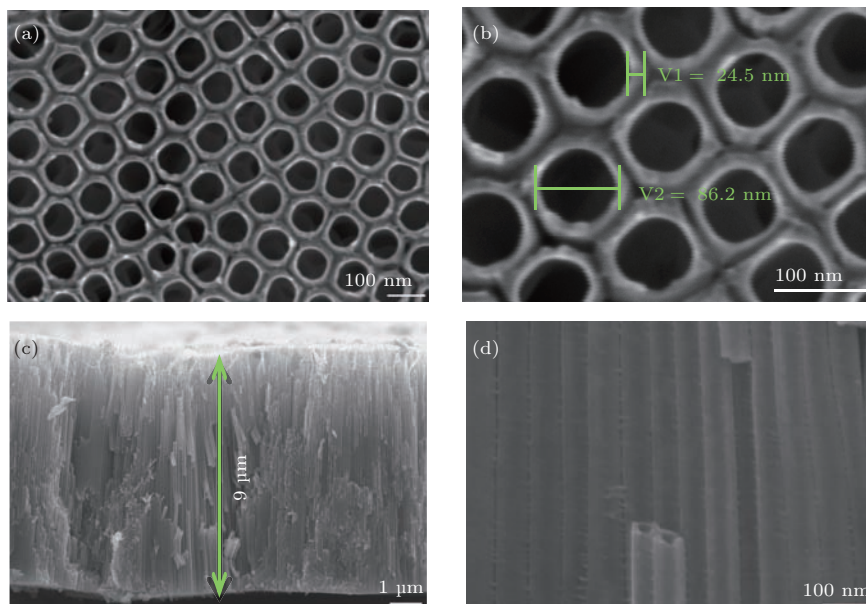
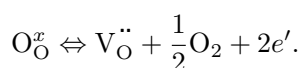


图2 TNTAs薄膜的FESEM图 (a) TNTAs薄膜表面纳米管结构形貌; (b) 放大的纳米管顶部形貌和尺寸特征; (c) TNTAs薄膜侧面形貌和厚度; (d) 放大的纳米管侧面形貌

Fig. 2. FESEM images of TNTAs thin film. TNTAs thin film in (a) top-view and in (b) enlarged top-view with size marking; TNTAs thin film in (c) cross-sectional view with thickness marking and in (d) enlarged cross-sectional view.

原子形成 TiO_{2-x} , 其 Kröger-Vink 缺陷反应方程式如下 [22]:



根据上述方程式, 晶体中的氧原子以氧分子 O_2 的形式从 TiO_2 晶体中逸出, 同时产生大量的氧空位 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. 氧空位为带正电的施主中心, 能够束缚两个准自由电子在其周围从而维持局部的电中性. 束缚的准自由电子通常位于半导体 TiO_2 带隙中 (通常在导带下方 0.73—1.18 eV 之间 [23]), 在外部电场的作用下跃迁至 TiO_2 的导带成为自由电子使 TiO_2 的导电能力增强 [24].

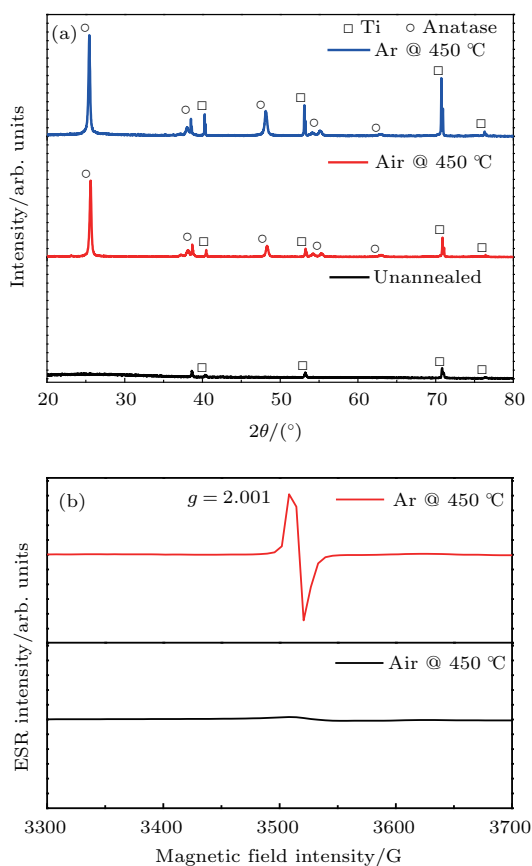


图3 未退火样品、空气和氩气氛围下退火样品的 TNTAs 薄膜的 (a) XRD 图谱和 (b) ESR 图谱

Fig. 3. (a) XRD patterns and (b) ESR patterns of TNTAs thin films unannealed, annealed in air, and annealed in Ar.

为证实氧空位对样品光学特性有显著的影响, 进一步测试了未退火样品, 空气退火样品, 和氩气退火样品的可见-紫外光吸收光谱, 如图 4 所示.

由图 4 可见, 空气退火样品在紫外范围内的吸收强度最高, 归因于内部占主要成分的锐钛矿晶型 (禁带为 3.2 eV) 对紫外光有很好的吸收. 氩气退火

样品中由于部分氧的缺失导致锐钛矿晶型比例下降, 因此总的紫外吸收稍有降低. 而未退火样品为无定形态的 TiO_2 , 其在紫外波段的吸收低于含有锐钛矿晶型的空气退火样品和氩气退火样品. 在波长超过 400 nm 以后的可见光谱范围内, 未退火样品及空气退火样品吸收强度几乎为零, 而氩气退火样品表现出较强的可见光吸收特性. 因氩气退火样品存在大量的氧空位, 其缺陷态能级位于可见吸收光谱范围, 导致氩气退火样品的可见吸收谱明显强于未退火样品和空气退火样品, 故氩气退火样品颜色呈现黑色. 此外, TiO_2 纳米管阵列具有大比面积的孔洞阵列, 其俘获的光子经管壁多次反射和吸收后难以跑出, 因此其表面呈现了黑体特征.

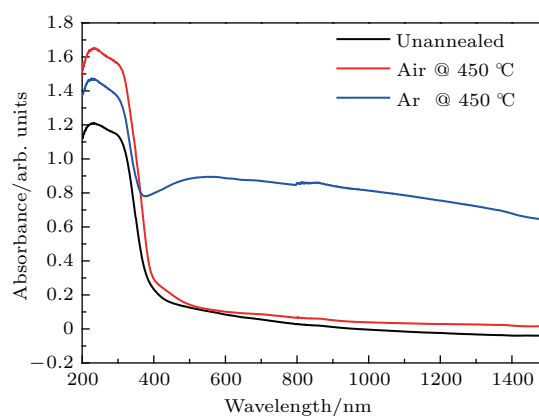


图4 未退火样品、空气和氩气氛围下退火样品的 TNTAs 薄膜的紫外-可见光吸收光谱

Fig. 4. UV-Vis spectra of TNTAs thin films unannealed, annealed in air and annealed in Ar.

接下来将 Ni 片和镀有 10 mCi ^{63}Ni 的 Ni 片辐射源分别与 TNTAs 薄膜样品 (空气退火样品和氩气退火样品) 组装在一起, 形成金属/半导体/金属的三明治结构. 图 5(a) 显示了空气退火和氩气退火样品未应用辐射源结构 (Ni/TNTAs/Ti) 的 I - V 特性. 可以看到两个器件都显示了良好的二极管特性曲线, 由于金属 Ni 的功函数 ($\phi = 5.15$ eV) 高于金属 Ti 的功函数 ($\phi = 4.33$ eV), 因此形成了不对称的背对背金属/半导体接触的肖特基势垒, 进而导致其 I - V 特性的不对称性. 由图对比可知空气退火样品的开启电压 (约 1.0 V) 高于氩气退火样品开启电压 (约 1.8 V). 同时, 由于空气退火样品相较于氩气退火样品有更低的氧空位和电导率, 故空气退火样品比氩气退火样品有更高的反向击穿电压和更低的反向漏电流.

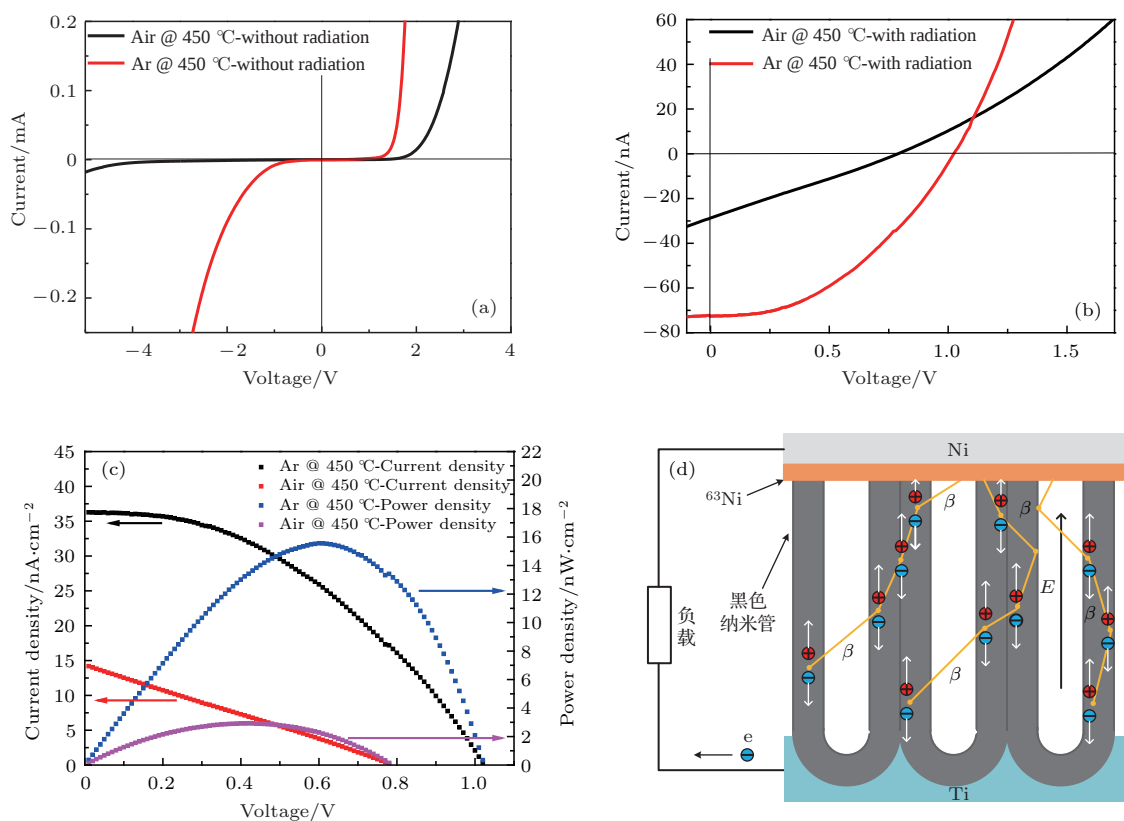


图5 (a) 空气退火和氩气退火样品未应用辐射源结构 (Ni/TNTAs/Ti) 的 I - V 特性; (b) 空气退火和氩气退火样品应用辐射源结构 (^{63}Ni /TNTAs/Ti) 的 I - V 特性; (c) 空气退火和氩气退火样品同位素电池的电流密度曲线和功率密度曲线; (d) 基于一维 TNTAs 薄膜的 ^{63}Ni 同位素电池结构示意图

Fig. 5. (a) I - V characteristics of Ni/TNTAs/Ti structures using TNTAs samples annealed in air and annealed in Ar; (b) I - V characteristics of ^{63}Ni /TNTAs/Ti structures using TNTAs samples annealed in air and annealed in Ar; (c) current density and power density of β voltaic devices using TNTAs samples annealed in air and annealed in Ar; (d) schematic structure of ^{63}Ni β voltaic device based on one-dimension TNTAs thin film.

图5(b)显示了空气退火和氩气退火样品应用辐射源结构 (^{63}Ni /TNTAs/Ti) 所得的 I - V 特性. 图5(c)是根据图5(b)的 I - V 测试结果计算的电流密度曲线和功率密度曲线. 转换效率计算公式如下:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{source}}} \times 100\% = \frac{FF \times V_{\text{oc}} \times I_{\text{sc}}}{3.7 \times 10^7 \times \phi \times E_{\text{avg}} \times e} \times 100\%,$$

其中, $P_{\max}$ 是同位素电池的最大输出功率; P_{source} 为辐射源辐射总能量; FF 填充因子, V_{oc} 为开路电压, 单位为 V; I_{sc} 为短路电流, 单位为 nA; ϕ 为辐射源的活度, 单位是 mCi; E_{avg} 是辐射源的平均能量, 单位为 keV; e 为电子质量.

根据图5(c)和图5(d)所呈现的空气退火和氩气退火样品组装的同位素电池性能测试结果, 对比数据列于表1.

观察表1可得到以下结论: 氩气退火样品的开

路电压和短路电流的值大于空气退火样品对应的值, 氩气退火样品的最大输出功率是空气退火样品的5.3倍, 同时填充因子也被提高了54%. 根据10 mCi的 ^{63}Ni 辐射源总活度 (9.25 mCi) 和有效活度 (1.37 mCi), 计算氩气退火后样品的能量转换效率分别是3.32%和22.48%. 图5(d)则给出基于黑色一维 TNTAs 薄膜 ^{63}Ni 同位素电池结构示意图. TNTAs 薄膜在还原特性氩气氛围中高温退火后, 半导体 TiO_2 能隙中产生大量氧空位能级. 在 ^{63}Ni 辐射源的照射下, β 粒子与半导体材料晶格作用, 使 TiO_2 的价带电子被激发到导带, 并通过级联碰撞过程和电离效应产生大量电子空穴对. 同时, 低能 β 粒子 (能量小于 TiO_2 禁带) 和激发的高能电子可以继续激发缺陷态氧空位束缚的电子产生多倍的电子空穴对 (多激子效应)^[25], 使 β 伏特效应增强. 此外, 纳米多孔阵列结构对 β 粒子的俘获和载流子的输运有增强作用. 与平面结构相比, 纳米多

孔阵列结构对 β 粒子几乎没有反射,大部分 β 粒子进入孔洞后被管壁表面反射或吸收.同时,在纳米尺度范围内,极端弯曲的管壁表面有增强的表面活性^[26],使不同管壁接触界面之间存在势垒能级,可以有效分离电子空穴对,抑制电子和空穴的复合,增强了 β 伏特效应和电池的能量转换效率.

表1 同位素电池测试结果

Table 1. Measurement results of the β voltaic device.

测试项目	测试结果	
	Air (S2)	Ar (S3)
开路电压 V_{oc}/V	0.79	1.02
短路电流 I_{sc}/nA	28.85	72.52
短路电流密度/ $nA \cdot cm^{-2}$	14.43	36.26
最大功率输出点对应电压 V_{mp}/V	0.41	0.60
最大功率输出点对应电流 I_{mp}/nA	14.24	51.87
最大功率输出点对应电流密度 $J_{mp}/nA \cdot cm^{-2}$	7.12	25.94
最大输出功率 P_{max}/nW	5.84	31.12
填充因子 FF	0.26	0.40
^a 总转换效率 $\eta/\%$	0.62	3.32
^b 有效转换效率 $\eta_e/\%$	4.21	22.48

a: 根据有效接触面积, 10 mCi 的辐射源实际利用的总活度为 9.25 mCi; b: 根据有效活度 1.37 mCi 计算.

4 结 论

本文介绍了一种采用宽禁带半导体二氧化钛纳米管阵列薄膜材料制备 β 伏特效应同位素电池的方法.通过对Ti片的电化学阳极氧化方法制备了垂直定向、有序排列的TNTAs薄膜.分别研究了在空气和氩气条件下TNTAs薄膜在450 °C温度下的退火对TNTAs薄膜半导体光电性能的影响.ESR和UV-VIS测试表明TNTAs薄膜在氩气退火条件下产生了大量氧空位缺陷态,并导致TNTAs薄膜的电导率和紫外-可见光吸收光谱增加.利用10 mCi的⁶³Ni片状辐射源与TNTAs薄膜的集成形成三明治结构(⁶³Ni/TNTAs/Ti)的 β 伏特同位素电池.实验结果表明,基于氩气退火的黑色TNTAs薄膜的同位素电池有效能量转换效率达到22.48%.分析表明氧空位和纳米管阵列结构对增强TiO₂宽禁带半导体同位素电池 β 伏特效应有重要作用.

参考文献

- [1] Zhou Y, Zhang S X, Li G P 2017 *Chin. Sci. Bull.* **62** 1831 (in Chinese) [周毅, 张世旭, 李公平 2017 科学通报 **62** 1831]
- [2] Mark A P, Charles L W, Matthew L W, Eric D L, Robert J S, Denis A W 2014 *Prog. Nucl. Energ.* **75** 117
- [3] Gao H, Luo S Z, Zhang H M, Wang H Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 176101 (in Chinese) [高晖, 罗顺忠, 张华明, 王和义 2012 物理学报 **61** 176101]
- [4] Rinehart G H 2001 *Prog. Nucl. Energ.* **39** 305
- [5] Bower K E, Barbanel Y A, Shreter Y G, Bohnert G W 2002 *Polymer, Phosphors, and Voltaics for Radioisotope Microbatteries* (Boca Raton Florida: CRC Press) p38
- [6] Larry C O, Peter C, Bret J E 2012 *Phys. Today* **65** 35
- [7] Zhang H M, Hu R, Wang G Q, Gao H, Liu G P, Luo S Z 2013 *At. Energ. Sci. Technol.* **47** 490 (in Chinese) [张华明, 胡睿, 王关全, 高晖, 刘国平, 罗顺忠 2013 原子能科学技术 **47** 490]
- [8] Luo S Z, Wang G Q, Zhang H M 2011 *J. Isot.* **24** 1 (in Chinese) [罗顺忠, 王关全, 张华明 2011 同位素 **24** 1]
- [9] Clarkson J P, Sun W, Hirschman K D, Gadeken L L 2007 *Phys. Status Solid A* **204** 1536
- [10] Liu B J, Chen K P, Kherani N P, Zukotynski S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 233112
- [11] Sun W, Kherani N P, Hirschman K D, Gadeken L L, Fauchet P M 2005 *Adv. Mater.* **17** 1230
- [12] Olsen L C 1973 *Energ. Convers. Manage.* **13** 117
- [13] Eiting C, Krishnamoorthy V, Rodgers S, George T, Robertson J D, Brockman J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 064101
- [14] Cheng Z, Chen X, San H, Feng Z, Liu B 2012 *J. Micro-mech. Microengineer.* **22** 074011
- [15] Tang X, Liu Y, Ding D, Chen D 2012 *Sci. China: Technol. Sci.* **55** 659
- [16] Qiao D Y, Chen X J, Ren Y, Yuan W Z 2011 *J. Micro-electromech. Syst.* **20** 685
- [17] Lee K, Mazare A, Schmuiki P 2014 *Chem. Rev.* **114** 9385
- [18] Hu B, Lin J, Chen X F 2012 *Semicond. Optoelectron.* **33** 648 (in Chinese) [胡奔, 林佳, 陈险峰 2012 半导体光电 **33** 648]
- [19] Zhang L F, Ma J P, Zhang L, Zhang H X, Yan S J, Yao L N, Luo Z F 2015 *J. Isotopes* **28** 25
- [20] Bavykin D V, Walsh F C 2010 *Mater. Today* **13** 66
- [21] Diebold iebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* **48** 53
- [22] Lu P W 1996 *Fundamentals of Inorganic Materials Science* (1st Ed.) (Wuhan: Wuhan University of Technology Press) pp60–62 (in Chinese) [陆佩文 1996 无机材料科学基础 (第1版) (武汉: 武汉工业大学出版社) 第60—62页]
- [23] Wang G, Wang H Y, Ling Y C, Tang Y C, Yang X Y, Robert C F, Wang C C, Zhang J Z, Yat L 2011 *Nano Lett.* **11** 3026
- [24] Paramasivam I, Jha H, Liu N, Schmuiki P 2012 *Small* **8** 3073
- [25] Beard M C 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 1282
- [26] Smith Y R, Sarma B, Mohanty S K, Misra M 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 5883

Investigation on β voltaic effect based on one-dimensional TiO₂ nanotube array thin film*

Wang Na¹⁾²⁾ Ma Yang¹⁾²⁾ Chen Chang-Song¹⁾²⁾ Chen Jiang¹⁾²⁾ San Hai-Sheng^{1)2)3)†}
Chen Ji-Ge³⁾ Cheng Zheng-Dong³⁾⁴⁾

1) (Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2) (Shenzhen Research Institute of Xiamen University, Shenzhen 518000, China)

3) (Shenzhen β Energy Technologies Co., Ltd., Shenzhen 518063, China)

4) (Texas A&M University, Texas 77843, USA)

(Received 26 August 2017; revised manuscript received 13 December 2017)

Abstract

This work is to develop a high-reliability long-life high-conversion-efficiency radio-isotope microbattery in order to meet power requirements of micro-electromechanical systems, micro-sensors, micro-actuators, wireless sensing net, and other electron devices working in harsh circumstances, such as polar, desert, subsea, outer surface, etc. Compared with traditional dry batteries, chemical batteries, fuel cells and solar cells, the radioactive isotope batteries have long service life, higher energy density, strong adaptability to environment, good work stability, no maintenance, and miniaturized size, etc. These advantages make the β voltaic battery an attractive alternative. In this paper we present a β voltaic battery with enhanced β voltaic effect by using a wide-bandgap semiconductor TiO₂ nanotube array thin film. An electrochemical anodic oxidation method is used to prepare the vertically oriented and highly ordered TiO₂ nanotube array film on Ti plate. Electrolyte solution consists of ammonium fluoride, ethylene glycol, and deionized water. The structure (TiO₂ nanotube array with diameter about 80–100 nm, wall thickness about 15–25 nm, and length 9 μ m) is characterized by field emission scanning electron microscope. The microstructure of the TiO₂ nanotube array is characterized using X-ray diffraction. The effects of annealing condition on optical and electrical properties are studied. The electrical property is characterized by Keithley model 2450 source meter semiconductor characterization system in dark at room temperature. The β voltaic batteries are assembled as a sandwiched structure (⁶³Ni/TiO₂ nanotube arrays film/Ti) using a radioisotope ⁶³Ni plate and TiO₂ nanotube array films. The experimental results show that the black TiO₂ nanotube array film annealed at 450 °C in argon atmosphere could create high visible-ultraviolet absorption due to a great many of oxygen vacancy defects generated in TiO₂ nanotube array film. The oxygen vacancy signals are found by electron spin resonance. Compared with the planar structure, the nano-porous array structure has strong absorption to β particles: most of the β particles enter into the pores and are reflected or absorbed by the surface of the tube walls. With a 10 mCi ⁶³Ni radiation source, the β voltaic battery using black TiO₂ nanotube array film can generate an open-circuited voltage of 1.02 V, a short-circuited current of 75.52 nA, and a maximum effective conversion efficiency of 22.48%.

Keywords: TiO₂ nanotube arrays thin films, electrochemical anodic oxidation, β voltaic battery, β voltaic effect

PACS: 79.60.Jv, 92.20.Td

DOI: 10.7498/aps.67.20171903

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61574117) and the Shenzhen Science and Technology Planning Project, China (Grant No. JCYJ20170306141006600).

† Corresponding author. E-mail: sanhs@xmu.edu.cn