

*М.А. ЯСНОГОРОДСЬКИЙ***ВИКОРИСТАННЯ РІЗНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЯКОСТІ МЕТАЛЕВОГО КОМПОНЕНТА В МЕТАМАТЕРІАЛЬНОМУ ТЕРМОФОТОВОЛЬТАЇЧНОМУ ВИПРОМІНЮВАЧІ****Вступ**

Термофотовольтаїчні (ТФВ) пристрої – це технологія, яка перетворює теплову енергію або тепло в корисну електроенергію. Термофотовольтаїчні системи є перспективними для використання сонячної енергії, відпрацьованого тепла та тепла від розпаду радіоізотопів або спалювання палива. Системи ТФВ працюють шляхом нагрівання випромінювача, який випромінює світло, яке перетворюється на електрику. Однією з ключових проблем є розробка випромінювача, який не тільки переважно випромінює світло в певних діапазонах довжин хвиль, але й одночасно задовольняє інші інженерні обмеження. Пристрої ТФВ зазвичай складаються з чотирьох компонентів: емітер, фільтр, фотодіод і зовнішнє джерело тепла. Є багато джерел тепла, з яких ТФВ може виробляти електрику, включаючи сонячне світло, горіння, радіоізотопи, та інші теплі тіла (наприклад, промислові печі). Як правило, пристрої ТФВ працюють в інфрачервоному діапазоні електромагнітного спектру із загальною температурою джерела понад 1200 – 1500°C. Однак, щоб отримати найбільш ефективне перетворення тепла в енергію, температура джерела ТФВ повинна мати пік випромінювання чорного тіла, відповідний енергії забороненої зони відповідного діода ТФВ.

Для випромінювача у термофотовольтаїчному пристрої може бути використаний будь-який матеріал, який нагрівається до високої температури. Особливо корисним випромінювачем є селективний випромінювач, який, переважно, випромінює в певній області довжин хвиль. Немає одного способу зробити випромінювач; існує багато типів випромінювачів, кожен з яких може мати різну геометричну конфігурацію та окремий набір матеріалів. Одним з перспективних нових класів випромінювачів є метаматеріали, які демонструють високі оптичні характеристики. Метаматеріал (ММ) можна налаштувати так, щоб він краще відповідав сонячному спектру, що дозволить розробити широкосмугові ширококутні метаматеріали, які могли б покращити збір світла в сонячних елементах. А метаматеріали з ширококутним відгуком можуть приймати світло під різними кутами. У випадку з сонячними елементами це означає більше збору світла та менше відбитого або «витраченого» світла[1].

Задача

У цій статті розглянуто використання ТФВ діоду з антимоніду галію (GaSb), чия енергія забороненої зони відповідає температурі чорного тіла 1600°C. А саме, метою даної роботи було визначити умови, потрібні для якісного та доцільного використання різних матеріалів задля функціонування ММ-випромінювача, а також, змодельовати та визначити доцільність застосування таких матеріалів, як платина, золото та ніхром в ММ-випромінювачі та надати рекомендації щодо подальших досліджень за цим напрямком. При температурах джерела близько 1600°C ТФВ прилад можна інтегрувати з сучасним виробництвом електроенергії об'єктів з великою користю. Відповідно до закону Кірхгофа, оптичне поглинання дорівнює оптичному випромінюванню, і використовуючи цей закон, було показано, що ідеальний поглинач ММ, продемонстрований у літературі, також працюватиме як випромінювач ММ для застосувань у термофотовольтаїчних пристроях. Результати цього дослідження спрямовані на інтеграцію ТФВ пристроїв в існуючі технології.

Матеріали та методи

Високотемпературні випромінювачі відіграють вирішальну роль у термофотовольтаїчному перетворенні енергії. Відповідно до закону Стефана – Больцмана, потужність випромі-

нювання чорного тіла пропорційна температурі. Отже, висока робоча температура є сприятливою для досягнення високої потужності випромінювання. У той же час пік спектральної густини потужності чорного тіла переміщується в бік коротших хвиль з більш високою температурою. Таким чином, для даного спектрального коефіцієнта випромінювання та для фіксованого положення забороненої зони фотоелектричної комірки ефективність перетворення також зростає з температурою. Теплове випромінювання від чорного тіла охоплює широкий діапазон довжин хвиль, де більша частина енергії випромінюється в області довгих хвиль. Оскільки енергія фотонів нижче ширини забороненої зони, фотоелектричний елемент не перетворює довгохвильові фотони в електрику.

Крім того, оскільки ці фотони зрештою все одно поглинаються, наприклад, у корпусі ця поглинена потужність фотонів низької енергії призведе до значного підвищення температури фотоелектричної комірки, та, таким чином, до зниження її зовнішньої квантової ефективності. Передні поверхневі фільтри можна використовувати для переробки довгохвильових фотонів, тобто для гальмування передачі фотонів низької енергії та повернення їх назад до випромінювача, що зменшить радіаційні втрати. Крім того, ефективність перетворення ТФВ пристрів можна збільшити, якщо зменшити випромінювання на більших довжинах хвилі, оскільки, енергія, що випромінюється в іншому випадку, наприклад, чорним тілом тепер залишається всередині випромінювача. У цьому контексті спектрально селективні випромінювачі особливо важливі для генерації короткохвильового теплового випромінювання.

Ідеальний тепловий випромінювач ТФВ повинен забезпечувати вузькосмугове випромінювання з енергією трохи вище за ширину забороненої зони фотоелемента, оскільки енергії фотонів, що набагато перевищують ширину забороненої зони, створюють проблему термалізації фононних носіїв з можливим і непотрібним нагріванням фотоелектричного елемента. У практичних системах ТФВ досить селективного випромінювача, який забезпечує ступінчасту функцію у своїй спектральній характеристиці зі сходинкою, розташованою на енергії забороненої зони (E_g) фотоелектричної комірки, оскільки популяція квантових станів фотонів слідує розподілу Бозе – Ейнштейна, які вже стрімко наближаються до високих енергій.

Технологія випромінювача ТФВ працює через нагрівання (кондуктивне або оптичне). Коли випромінювач ТФВ нагрівається, він випромінює оптичний спектр, визначений як кривою випромінювання чорного тіла, так і будь-якими специфічними наноструктурами на поверхні випромінювача. Щоб випромінювати фотони з більшою енергією, випромінювач ТФВ необхідно нагріти до більш високих температур. Таким чином, створюється компроміс із випромінювачами ТФВ спектрально чутливих структур, які можуть витримувати високі температури для випромінювання фотонів високої енергії. З цією метою проведена значна робота зі створення дизайну ідеальних випромінювачів/поглиначів у видимому/ІЧ-випромінюванні[5].

Більшість випромінювачів ММ демонструють вузькі смуги поглинання з повною шириною напів-максимума приблизно $1\mu\text{m}$ під час роботи від ІЧ до видимого діапазону [3 – 11]. Проте симуляція передбачає можливість створення ідеального вузькосмугового випромінювача з шириною 500 нм на оптичних частотах [11, 12]. Зменшуючи повну ширину напівмаксимума спектрального випромінювача, можна підвищити ефективність діода шляхом зменшення генерації фононів у діоді ТФВ через невідповідність енергії забороненої зони/енергії фотона. Це забезпечить перевагу над випромінювачами на фотонних кристалах (PhC), які зазвичай мають ширший спектр випромінювання [13 – 26].

На відміну від випромінювачів PhC, шаблони ММ різних розмірів можна розбивати на мозаїку, щоб створити дизайнерський спектр оптичного випромінювання, як показано в [10], що відповідає безпосередньо спектру поглинання діода ТФВ. Однак існує серйозна перешкода, яку необхідно подолати при виготовленні ММ випромінювача ТФВ. Усі пристрої ММ, описані в цьому полі для програм ГГц і ТГц, виготовляються з Al, Au або Cu. Щоб використовувати їх для ТФВ пристроїв, ці пристрої повинні працювати при високих температурах. Наприклад, ширина забороненої зони GaSb, загального матеріалу ТФВ, ідеально підходить

для поглинання фотонів $1,7\mu\text{m}$, що відповідає спектру температури чорного тіла з центром у 1600°C . Чорне тіло з центром 1600°C містить фотони, які важко перетворити в діоді ТФВ (тобто фотони з довжиною хвилі більше $1,7\mu\text{m}$). Таким чином, має бути реалізований спектральний випромінювач, який випромінює лише фотони трохи коротші за $1,7\mu\text{m}$. Вплив перегріву ідеального поглинача ММ можна побачити в роботі Ванга та ін., що підтверджує, що зміна форми ММ має різкий вплив на вибірковість довжини хвилі [27].

Для вирішення цієї проблеми пропонується ідеальний поглинач із ММ платини. Цей вибір матеріалу створює труднощі, оскільки рухливість вільних електронів і частота зіткнень платини нижчі, ніж традиційні металізації у ММ, які створюють нижчу електропровідність, ніж золото, вольфрам, алюміній, мідь та інші [28]. Однак платина пропонує перевагу різко підвищеної точки плавлення (1768°C), а також знижене окислення при високій температурі порівняно з іншими поширеними матеріалами ММ.

Ефективну діелектричну та проникну здатність метаматеріалу, а отже, і оптичну реакцію, можна розрахувати шляхом визначення оптичного імпедансу Z , показаного в рівнянні [29]:

$$Z = \sqrt{\frac{(1+r)^2 - t^2}{(1-r)^2 - t^2}} \quad (1)$$

де r – коефіцієнт відбиття і t – коефіцієнт пропускання. Крім того, дійсний і уявний показники заломлення n необхідно визначити за допомогою рівнянь [30]:

$$\text{Im}(n) = \pm \text{Im} \left(\frac{\cos^{-1} \left(\frac{1}{2t} [1 - r^2 + t^2] \right)}{kd} \right), \quad (2)$$

та

$$\text{Re}(n) = \pm \text{Re} \left(\frac{\cos^{-1} \left(\frac{1}{2t} [1 - r^2 + t^2] \right)}{kd} \right) + \frac{2m\pi}{kd}, \quad (3)$$

де d – товщина ММ, а k – падаючий хвильовий вектор, та m – це ціле число, яке використовується для виправлення помилок розгалуження.

Ефективну проникність μ_{eff} , і діелектричну проникність ε_{eff} , можна знайти за допомогою рівнянь:

$$\mu = nZ \quad (4)$$

та

$$\varepsilon = n/Z \quad (5)$$

Загальноприйнятим методом характеристики властивостей електромагнітного розсіювання однорідного матеріалу є ідентифікація його імпедансу z і показника заломлення n . Хоча можна повністю визначити розсіювання в термінах z і n , часто зручніше вибрати інший набір аналітичних змінних, які мають пряму інтерпретацію матеріалу. Такими змінними є електрична проникність і магнітна проникність. Як n , так і z , а отже, ε і μ , є частотно-залежними складними функціями, які задовольняють певні вимоги, засновані на причинно-наслідковому зв'язку. Для пасивних матеріалів $\text{Re}(n)$ та $\text{Im}(n)$ повинні бути більше нуля [29, 30].

Як було зазначено на початку, ТФВ системи повинні працювати у вузькому діапазоні параметрів. Тепловий випромінювач має бути достатньо гарячим ($>800^\circ\text{C}$), щоб значна кількість випромінюваної потужності була вище забороненої зони фотоелектричного елемента. Однак внутрішня квантова ефективність фотоелектричних елементів значно погіршується, оскільки їхня заборонена зона знижується нижче $0,6\text{ eV}$. Навіть у найбільш сприятливих екстремумах цих обмежень закон зміщення Віна говорить нам, що пік чорного тіла при 1000°C

становить 2,27 мкм. Коли температури підвищуються, спектр чорного тіла стає краще узгодженим з фотоелементами, але лише певні матеріали з бажаними оптичними властивостями мають достатньо високі точки плавлення, щоб вижити, і навіть тоді їх оптичні властивості в гарячому стані відрізняються від оптичних властивостей при кімнатній температурі. Таким чином, високоефективна ТФВ система повинна містити високоякісний фотоелектричний матеріал з низькою забороненою зоною, гарячий, але не надто гарячий випромінювач і здатність зменшувати або рециркулювати енергію, яка випромінюється нижче ширини забороненої зони.

Отримані характеристики досліджуваних матеріалів

Для подальшого дослідження була використана програма CST Studio Suite та за основу взятий вже змодельована структура [31], а також матеріали, які відповідають вищезазначеним вимогам, а саме платина, золото та ніхром. Даний пристрій змодельований з поляризацією падаючого Е-поля в Х-площині і даними про проникність, отриманими з [28]. На рис. 1 зображена елементарна комірка структури досліджуваного випромінювача. Також, як видно з рис. 1, при резонансі виникає поверхневий струм, який утворює діелектричну проникність. Створюючи індуковану діелектричну та індуковану проникність, виникає новий, індукований показник заломлення. Коли новий показник заломлення збігається з показником навколишнього середовища, на поверхні ММ не виникає відбиття. Результатом є збільшення оптичного пропускання до задньої площини заземлення ММ та, в ідеалі, близько 100 % поглинання (що відповідає коефіцієнту випромінювання 100 %).

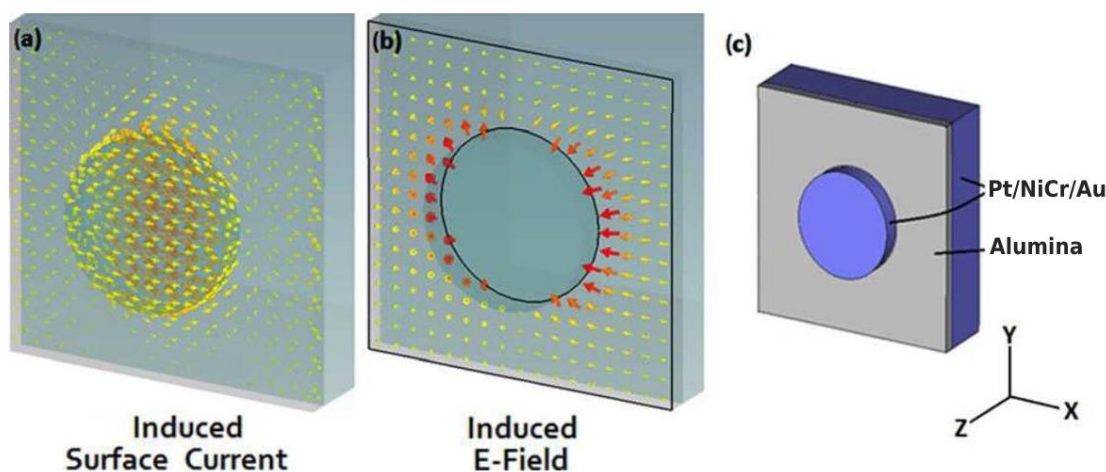


Рис.1. (а) – індукований поверхневий струм через оптичну взаємодію з візерунком ММ; (б) – індуковане електричне поле, що демонструє величину Е-поля в Z-площині; (с) – структура ММ, використана в цій роботі, що складається з платинової/ніхромової/золотої задньої площини заземлення, діелектричної прокладки Al_2O_3 та візерунку ММ платини

Ця структура була виготовлена за допомогою фізичного осадження з парової фази на хімічно чисту сапфірову підкладку. Потім було використано осадження атомного шару для створення діелектричної прокладки та електрона променевої літографії для створення візерунка ММ.

Для порівняння металевих компонентів в даному пристрої було взято декілька матеріалів – NiCr, Au та вищезгадана платина (Pt). Для початку приведемо порівняння характеристик, таких, як температура плавлення, питома електропровідність та питомий електричний опір, зазначені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики досліджуваних матеріалів

Параметр	NiCr	Au	Pt
Температура плавлення	1400°C	1050°C	1750°C
Питома електропровідність	0,1	4,1	1,02
Питомий електричний опір	1,1	0,024	0,1

За допомогою формул (1) – (5) та характеристик матеріалів, які потенційно могли би використовуватись в якості металевого компонента, в даному пристрої було змодельовано залежність поглинання від довжини хвилі для пристрою з використанням кожного з запропонованих матеріалів. Результати моделювання можна побачити на рис. 2.

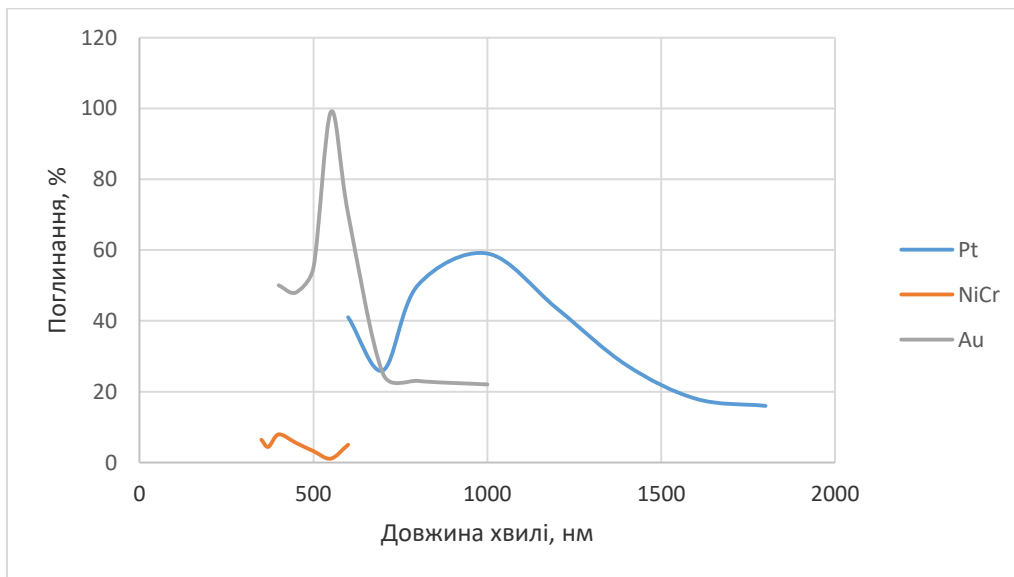


Рис. 2. Залежність поглинання від довжини хвилі для пристрою з використанням платини, ніхрому та золота

Відповідно до рис. 2 маємо наступні результати (табл. 2).

Таблиця 2

Показники поглинання та довжина хвилі в максимальній точці для досліджуваних матеріалів

Параметр	NiCr	Au	Pt
Показник поглинання в максимальній точці, %	8	99	59
Довжина хвилі, нм	400	550	1000

Для даного змодельованого пристрою було запропоновано декілька матеріалів в якості металевого компонента випромінювача, такі, як платина, ніхром та золото. Оскільки усі запропоновані матеріали мають високу температуру плавлення (більше 1400°C), тому випромінювач, в якому вони можуть використовуватись, може витримувати суворі умови, що спостерігаються в емітерних каскадах ТФВ систем. Як показано в табл. 2 та рис. 2, показники поглинання золота та платини виглядають найбільш ефективними для подальшого використання в ТФВ системах. Але, повна ширина на рівні напівмаксимуму експериментальної структури в разі використання платини має становити приблизно 500 нм, в той час, як для золота та ніхрому близько 200 – 300 нм, що мало для ММ-випромінювачів. Цей резонанс-

сний пік можливо посилити за допомогою електронно-променевої літографії з вищою роздільною здатністю, яка створить набагато більш вузьку смугу піку випромінювання.

Висновки

В роботі розглядаються такі матеріали, як платина, ніхром та золото, які можуть бути використані в якості металевого компонента у метаматеріальному електронному випромінювачі, який демонструє здатність витримувати кілька циклів нагрівання до температур, що перевищують 650°C.

В результаті моделювання та порівняння характеристик та графіку поглинання зроблено висновок, що, незважаючи на те, що платина є ідеальним кандидатом для металевого компонента в даному приладі, але поглинання золота є кращим при менших довжинах хвиль. В той же час, оскільки золото має набагато нижчу температуру плавлення, ніж платина (1050°C проти 1750°C відповідно), це робить її використання в даному приладі більш проблематичним через потребу використання компонента при температурах більше ніж 800 – 900°C, що є граничними значеннями до температури плавлення компонента з золота. Стосовно ніхрому, то можна побачити, що слабкою стороною даного варіанту є значення поглинання, що дорівнює приблизно 8 % в максимальній точці. Але температура плавлення, яка дорівнює 1400°C, може дозволити використання даного сплаву в приладах, що не потребують великих значень поглинання, але мусять бути надійними та стійкими до високих температур.

Дане моделювання може бути використано для подальших досліджень та покращення технології виготовлення ММ-випромінювачів за допомогою застосування електронно-променевої літографії з високою роздільною здатністю задля звуження смуги піку випромінювання. Необхідним буде практичне дослідження доцільності використання даних матеріалів, та, можливо, декількох інших (як, наприклад, вольфрам) у випромінювачі. Також планується подальше дослідження подібних структур для визначення їх ККД за різних умов та взаємодії з різними матеріалами.

Список літератури:

1. Explaining metamaterials and metasurfaces – properties and applications [Інтернет-посилання]. nanowerk.com (2021). <https://www.nanowerk.com/what-are-metamaterials.php>
2. Yongzheng Wen, Ji Zhou. Metamaterial route to direct photoelectric conversion. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, People's Republic of China, 2019
3. C. M. Watts, X. Liu, and W. J. Padilla. Metamaterial Electromagnetic Wave Absorbers. *Adv. Mater.* 24, OP98–OP120 (2012).
4. N. Liu, M. Mesch, T. Weiss, M. Hentschel, and H. Giessen // *Nano Lett.* 10, 2342–2348 (2010).
5. M. Yan // *Opt.* 15, 025006 (2013).
6. J. Hao, J. Wang, X. Liu, W. J. Padilla, L. Zhou, and M. Qiu // *Appl. Phys. Lett.* 96, 251104 (2010).
7. W.-C. Chen, M. Koirala, X. Liu, T. Tyler, K. G. West, C. M. Bingham, T. Starr, A. F. Starr, N. M. Jokerst, and W. J. Padilla, e-print arXiv:1212.2868v1.
8. X. Liu, T. Starr, A. F. Starr, and W. J. Padilla // *Phys. Rev. Lett.* 104, 207403 (2010).
9. W. J. Padilla. *FiO/LS Technical Digest*, OSA, 2012.
10. X. Liu, T. Tyler, T. Starr, A. F. Starr, N. M. Jokerst, and W. J. Padilla // *Phys. Rev. Lett.* 107, 045901 (2011).
11. T. Maier and H. Brueckl // *Opt. Lett.* 35(22), 3766 (2010).
12. J. Hao, L. Zhou, and M. Qiu // *Phys. Rev. B* 83, 165107 (2011).
13. S. Lin, J. G. Fleming, and J. Moreno, Sand Report No. SAND2003-0845, Sandia National Laboratories, March 2003. *Appl. Phys. Lett.* 104, 201113 (2014)
14. J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and K. M. Ho // *Lett. Nat.* 417, 52 (2002).
15. J. M. Gee, J. B. Moreno, S. Y. Lin, and J. G. Fleming // *Conference Record of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2002 (IEEE, Piscataway, NJ)*, pp. 896–899.
16. H. Sai and H. Yugami // *Appl. Phys. Lett.* 85, 3399 (2004).
17. S. Y. Lin, J. G. Fleming, and J. B. Moreno // *Appl. Phys. Lett.* 83(2), 380 (2003).
18. G. B. Farfan, M. F. Su, M. M. Reda Taha, and I. El-Kady // *Proc. SPIE* 7609, 76090V (2010).
19. M. U. Pralle, N. Moelders, M. P. McNeal, I. Puscasu, A. C. Greenwald, J. T. Daly, E. A. Johnson, T. George, D. S. Choi, I. El-Kady, and R. Biswas // *Appl. Phys. Lett.* 81(25), 4685 (2002).

20. I. Celanovic, F. O'Sullivan, N. Jovanovic, M. Qi, and J. Kassakian // Proc. SPIE 5450, 416 (2004).
21. S.-Y. Lin, J. G. Fleming, E. Chow, J. Bur, K. K. Choi, and A. Goldberg // Phys. Rev. B 62(4), R2243 (2000).
22. H.-K. Fu, Y.-W. Jiang, M.-W. Tsai, S.-C. Lee, and Y.-F. Chen, J. Appl.Phys. 105, 033505 (2009).
23. N. Jovanovic, I. Celanovic, and J. Kassakian // AIP Conf. Proc. 890, 47 (2007).
24. I. Celanovic, N. Jovanovic, and J. Kassakian // Appl. Phys. Lett. 92, 193101 (2008).
25. D. L. C. Chan, M. Soljacic, and J. D. Joannopoulos // Opt. Express 14(19), 8785 (2006).
26. V. Rinnerbauer, S. Ndao, Y. X. Yeng, W. R. Chan, J. J. Senkevich, J. D. Joannopoulos, M. Soljacic, and I. Celanovic // Energy Environ. Sci. 5, 8815 (2012).
27. Jing Wang, Yiting Chen, Xi Chen, Jiaming Hao, Min Yan, and Min Qiu. Photothermal reshaping of gold nanoparticles in a plasmonic absorber // Opt. Express 19, 14726-14734 (2011)
28. Robert J. Bell, Mark A. Ordal, and Ralph W. Alexander. Equations linking different sets of optical properties for nonmagnetic materials // Appl. Opt. 24, 3680-3682 (1985)
29. X. Chen, T. M. Grzegorzczak, B.-I. Wu, J. Pacheco Jr., and J. A. Kong. Robust method to retrieve the constitutive effective parameters of metamaterials // Phys. Rev. E 70, 016608 (2004).
30. D. R. Smith, S. Schultz, P. Markos, and C. M. Soukoulis. Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients // Phys. Rev. B 65, 195104 (2002).
31. Corey Shemelya, Dante DeMeo, Nicole Pfiester Latham, Xueyuan Wu, Chris Bingham, Willie Padilla, Thomas E. Vandervelde. Stable high temperature metamaterial emitters for thermophotovoltaic applications // Appl. Phys. Lett. 104, 201113 (2014).

Надійшла до редколегії 03.09.2022

Відомості про автора:

Ясногородський Максим Андрійович – НТУУ "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", аспірант кафедри мікроелектроніки, факультету електроніки; Україна; email: m.yasnogorodskiy-me24@iit.kpi.ua; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9829-9802>