



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY**

**A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**SELEKTIVNÍ EMITOR PRO TERMOFOTOVOLTAICKÉ  
SYSTÉMY**

SELECTIVE EMITOR FOR THERMOPHOTOVOLTAIC SYSTEMS

**ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE**

SHORT VERSION OF DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Ing. Lucie Šimonová

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Vaněk, PhD.

BRNO 2021

## Abstrakt

Práce je zaměřena na výzkum a vývoj vhodné metody pro vytváření selektivního emitoru pro viditelnou a blízkou infračervenou oblast tak, aby byly schopné optimálně pracovat spolu s křemíkovými fotovoltaickými články v termofotovoltaickém systému. Cílem práce bylo vyvinout novou metodu vytváření velmi jemných struktur mimo běžný standard, které zvýší emisivitu základního materiálu tak, aby odpovídala potřebám selektivního emitoru pro VID a NIR oblast. Pro vytváření struktur byly voleny nám dostupné metody, z nichž jsme eliminovali všechny nevhodné a u vybrané metody jsme zavedli optimální postup a parametry pro jejich vytváření. V práci jsme se zaměřili jak na keramické tak na kovové materiály, jejichž tepelná odolnost a selektivní vlastnosti jsou klíčové pro tuto práci. Součástí vývoje struktur emitoru byly rovněž nutné předúpravy samotného substrátu, kde byl velký důraz kladen na čistotu materiálů a drsnost povrchu. Jelikož keramické materiály nemohou dosahovat drsnosti povrchu tak malou, aby bylo možné vytvářet požadované struktury, byly tyto materiály cíleně použity především pro účely kombinace základního materiálu s tenkými vrstvami dalšího vysokoteplotního materiálu. Jejich kompatibilita a vhodnost byly ověřovány z pohledu adheze a následné tepelné odolnosti. Hlavním materiálem pro tvorbu jemných struktur byl cíleně zvolen wolfram, u kterého jsem ověřovali vliv vytvořené struktury na emisivitu a rovněž tepelnou stálost při dlouhodobém vystavení vysokým teplotám. Práce tak představuje nejen novou metodu tvorby velmi jemných struktur, které se v takovéto jemnosti běžně nevytvářejí, ale také otevírá cestu novým možnostem kombinování více materiálů pro docílení požadované selektivity termofotovoltaického emitoru.

## Klíčová slova

Termofotovoltaika, selektivní emitory, mikro / nano struktury, reaktivní iontové leptání, teplotní odolnost, emisivita.

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou dizertační práci na téma Selektivní emitor pro termofotovoltaické systémy jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího dizertační práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené dizertační práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této dizertační práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne .....

.....  
(podpis autorky)

## Poděkování

Děkuji všem kolegům z Ústavu přístrojové techniky AV v Brně, z nichž se někteří postupem času stali báječnými přáteli. Největší dík patří Ing. Milanu Matějkovi, Ph.D., bez jehož odborné pomoci a vstřícnosti, by tato práce nemohla ani vzniknout. Jmenovitě Ing. Tomáši Fořtovi, Ph.D., Ing. Jaroslavu Sobotovi, CSc., Ing. Tomáši Králíkovi, Ph.D., Mgr. Zuzaně Pokorné, Ph.D. a Ing. Filipu Mikovi, Ph.D. Děkuji rovněž kolegům a přátelům z Ústavu fyziky (Ing. Pavlu Škarvadovi, Ph.D.), Ústavu mikroelektroniky (Ing. Alexandru Otáhalovi), Ústavu elektrotechnologie (Ing. Pavlu Čudkovi, Ph.D.) Vysokého učení technického v Brně a kolegům z Ceitec (Ing. Ondřeji Manovi, Ph.D.), díky jejichž vstřícnosti, ochotě a odborné pomoci, mají také svůj díl na vzniku této práce. Rovněž děkuji svému školiteli doc. Ing. Jiřímu Vaňkovi, Ph.D.

Z celého srdce děkuji všem svým blízkým - rodině a nejbližším přátelům, jež mi byli po celou dobu tou největší oporou za všech okolností.

Velmi si Vás všech vážím a upřímně děkuji.

V Brně dne .....

.....  
(podpis autorky)

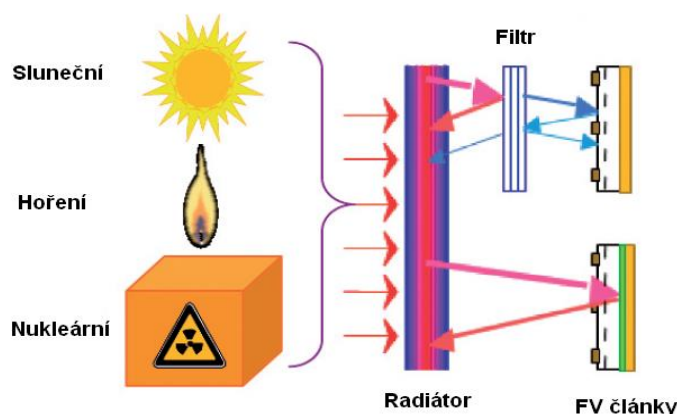
# Obsah

|          |                                                     |                                 |
|----------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
| <b>1</b> | <b>ÚVOD</b> .....                                   | <b>6</b>                        |
| <b>2</b> | <b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....                        | <b>9</b>                        |
| 2.1      | DOSAVADNÍ VÝVOJ .....                               | CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA. |
| 2.1.1    | Prototypy selektivních emitorů .....                | Chyba! Záložka není definována. |
| 2.1.2    | Prototypy selektivních emitorů se strukturou .....  | Chyba! Záložka není definována. |
| <b>3</b> | <b>CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE</b> .....                  | <b>15</b>                       |
| <b>4</b> | <b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....                    | <b>16</b>                       |
| 4.1      | POVRCHOVÉ ÚPRAVY A PŘÍPRAVA VZORKŮ .....            | 16                              |
| 4.1.1    | Řezání vzorků .....                                 | 16                              |
| 4.1.2    | Mechanické lapování vzorků .....                    | 17                              |
| 4.1.3    | Elektrochemické leštění vzorků .....                | 18                              |
| 4.1.4    | Řezání a leštění vzorků sady B .....                | 19                              |
| 4.2      | MIKRO/NANO STRUKTURY .....                          | 21                              |
| 4.2.1    | Fokusovaný iontový svazek .....                     | 22                              |
| 4.2.2    | Reaktivní iontové leptání .....                     | 24                              |
| 4.3      | URČENÍ A ODSTRANĚNÍ NEČISTOT .....                  | 29                              |
| 4.4      | MĚŘENÍ EMISIVITY STRUKTUR .....                     | 31                              |
| 4.5      | VYBRANÉ HT KERAMIKY V KOMBINACI S TV WOLFRAMU ..... | 33                              |
| 4.6      | ZKOUŠKY VYSOKOTEPLTNÍHO STÁRNUTÍ .....              | 35                              |
| 4.7      | ZKOUŠKY RADIAČNÍ ODOLNOSTI .....                    | 39                              |
| <b>5</b> | <b>DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR</b> .....               | <b>40</b>                       |
| <b>6</b> | <b>LITERATURA</b> .....                             | <b>43</b>                       |

# 1 ÚVOD

Termofotovoltaika spadá do třetí generace fotovoltaiky. Hlavním cílem třetí generace je snížení nákladů na výrobu a zvýšení účinnosti fotovoltaických systémů pomocí nových metod. Hlavní předností termofotovoltaiky (TFV) je schopnost využít jak viditelnou, tak i infračervenou oblast záření. Fotony infračerveného záření mají velmi malou energii a nejsou tedy schopny fotovoltaické přeměny, protože s rostoucí vlnovou délkou zároveň klesá frekvence a energie fotonů.

Proto, aby bylo možné využít i fotony s nízkou energií, musí být TFV systém složen z několika částí (Obrázek 1). První z nich je FV článek. Na základě použitého článku a jeho šířky zakázaného pásu se volí další části systému, kterými jsou filtr a radiátor (také nazývaný absorbér či emitör). Při výběru vhodného FV článku je potřeba brát v úvahu několik věcí – šířku zakázaného pásu, dostupnost použitého článku, materiály, z nichž je článek vyroben, cenu a především toxicitu těchto materiálů. Existuje spousta materiálů, které mají pro různé oblasti použití své specifické vlastnosti, kterými vynikají, ale jsou-li nějakým způsobem toxické, je na zvážení, zda se touto cestou vydat nebo nikoliv. Pro TFV systémy mohou být použity jednak křemíkové (Si;  $E_g = 1,12$  eV) či germániové (Ge;  $E_g = 0,66$  eV) články, ale také články obsahující prvky jako je galium (Ga), indium (In), arsen (As), antimon (Sb), fosfor (P) – GaAs ( $E_g = 1,42$  eV), GaSb ( $E_g = 0,72$  eV) dále také GaInAs, GaInAsSb, InAsSbP a mnohé jiné [1][2].



Obrázek 1: Základní princip termofotovoltaických systémů. [3]

Na základě toho, jaký FV článek je použit, se volí parametry dalších dvou částí systému. Jednou z nich je filtr, který může být součástí systému, ale také nemusí. Proto, aby bylo dosaženo co nejvyšší účinnosti celého systému, musí použitý filtr splňovat základní podmínky – minimální absorpce záření, velká odrazivost fotonů s energií ( $E$ ) nižší než je šířka zakázaného pásu ( $E_g$ ) použitého FV článku zpět k radiátoru a maximální propustnost pro fotony o energiích  $E > E_g$ . [4] Termofotovoltaické filtry je možné rozdělit do 4 základních skupin  $\Rightarrow$  interferenční (úzkopásmové), plazmové, kombinované interferenčně-plazmové a maticové filtry.

Interferenční filtry se vyznačují velkou propustností v daném rozsahu spektra a velkou odrazivostí pro nežádoucí vlnové délky, ale mají také zhoršenou odrazivost pro velké vlnové délky, což se projevuje částečnou absorpcí. Nejčastějšími materiály jsou

dielektrika. Oproti tomu plazmové filtry mají velkou odrazivost, ale také mnohem výraznější absorpci v propouštěném spektru. Nejčastějšími materiály jsou vodiče a polovodiče. Optimální variantou se tedy jeví kombinace těchto dvou filtrů, kdy bude interferenční filtr zařazen před filtr plazmový a tím se docílí požadovaných vlastností obou filtrů. Posledním typem filtru je maticový, který si lze představit jako skupinu drobných otvorů, které propustí pouze požadované vlnové délky. Velikosti a rozestupy těchto otvorů musí být menší než vlnová délka. Od těchto filtrů se očekává velká odrazivost fotonů s nízkou energií. Nejčastěji se používají sloučeniny kovů. [3] Místo filtru může být také použita reflexní vrstva na zadní straně FV článku, která bude odrážet nežádoucí fotony zpět k radiátoru.[3][4] Zda je potřeba filtr v systému použít, rozhodují vlastnosti nejdůležitějšího prvku systému a tím je radiátor.

TFV radiátor plní v systému dvě základní funkce – funkci absorbéru a emitoru. Blíže ke zdroji záření je absorpční strana radiátoru, která má za úkol absorbovat co nejvíce dopadajícího záření na povrch radiátoru. Proto, aby se minimalizovaly zpětné odrazy a rozptýlení dopadajícího záření, je potřeba použít i antireflexní vrstvu (např.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Druhá strana radiátoru, tedy ta blíže k článku či filtru, plní funkci emitoru fotonů, které mají být použity při FV přeměně. Základní vlastností správného radiátoru je schopnost maximální emise fotonů o energii  $E \geq E_g$  a minimální emise fotonů o energii  $E < E_g$ . [4] Pro správnou funkci radiátoru je důležitá jeho stálá teplota, která by se měla pohybovat mezi  $1\,200 \leq T_E \leq 2\,000\text{ K}$  ( $900\text{ °C}$  a více)[1][3]. Teplota je udržována dvěma způsoby – ze zdroje záření a pomocí zpětně odražených fotonů, jejichž energie je velmi malá na přeměnu, ale dostatečná pro udržení teploty radiátoru. Tyto fotony mohou přispět k ohřevu radiátoru, nebo mohou být využity při další emisi.

Ideálním radiátorem by bylo dokonale černé těleso se schopností absorbovat všechno záření pro jakýkoliv úhel dopadu a nulovým zpětným odrazem. Zároveň by fungoval jako perfektní zářič se stálou teplotou a množství emise by se rovnalo absorpci. Ideální materiály samozřejmě neexistují, ale jsou materiály, které se některými svými vlastnostmi černému tělesu podobají – černý uhlík, černá platina, černé zlato, karbid křemíku. Nevýhodou však bývá cena, dostupnost či toxicita. [3]

Podle Planckova vyzařovacího zákona je spektrální emisivita černého tělesa funkcí dvou proměnných – teploty a vlnové délky (1.1). Zahřáté těleso vyzařuje energii, která závisí na vlnové délce. Uplatňuje se také Wienův posunovací zákon (1.2), z kterého vyplývá, že maximum spektrální emisivity (intenzity záření) se posouvá ke kratším vlnovým délkám s rostoucí teplotou tělesa.

$$I_{\lambda,T} = \frac{2\pi^2 h}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1)} \quad (1.1)$$

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad (1.2)$$

Spektrální emisivita  $I_{\lambda,T}$  je podle rovnice (1.1) dána rychlostí světla  $c$  ( $3 \cdot 10^8\text{ m/s}$ ), Planckovou konstantou  $h$  ( $6,6262 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$ ), Boltzmanovou konstantou  $k$  ( $1,38 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$ ), vlnovou délkou  $\lambda$  (m) a teplotou  $T$  (K). Stejně tak vlnová délka pro maximum vyzáření energie  $\lambda_{\max}$  je podle rovnice (1.2) závislá na teplotě  $T$  a Wienově konstantě  $b$  ( $2,898 \cdot 10^{-3}\text{ m}\cdot\text{K}$ ). Z rovnic (1.3) a (1.4) vyplývá, že s rostoucí vlnovou délkou klesá frekvence a energie fotonů  $E_p$  (J; eV).

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (1.3)$$

$$E_p = h \cdot f \quad (1.4)$$

Reálné radiátory můžeme rozdělit na dva typy, podle specifických vlastností - šedý a selektivní radiátor. Hlavním rysem šedého radiátoru je stejná spektrální emise pro všechny vlnové délky. Je tedy zřejmé, že při použití tohoto radiátoru bude zapotřebí i filtr pro správné spektrální řízení systému. Vhodné jsou především materiály s vysokým bodem tavení. Nejpoužívanějšími jsou platina (Pt), wolfram (W) a karbid křemíku (SiC). [1][3] Ale opět se zde setkáváme s určitými problémy, jako je oxidace materiálu mimo vakuum, degradace materiálů při velmi vysokých teplotách, jejich odpařování, horší emisivita pro určité vlnové délky a mnoho jiných.

Naproti tomu selektivní radiátory se vyznačují selektivitou, tedy citlivostí na určité vlnové délky. Takovýto radiátor může mít dvě provedení v podobě plynné či pevné fáze. Plynná fáze (také plazmový radiátor) má jednu zásadní nevýhodu oproti ostatním radiátorům. Pro svou činnost potřebuje velmi vysoké teploty (nad 1 700 °C) a vzhledem k tomu, že hustota plazmy je nízká, je výsledkem také poměrně malý výkon. Oproti tomu radiátory pevné fáze vyžadují znatelně nižší teploty (okolo 900 °C – vlnová délka cca 1 μm až 10 μm)[4], což snižuje i nároky na potřebný zdroj záření. I v tomto případě jsou však zapotřebí materiály s vysokou teplotou tavení jako jsou sloučeniny lanthanoidů s jinými prvky, keramiky či různé kovy.[3][5][6]

Podle toho, jaký zdroj tepla TFFV systém využívá, se dá rozdělit do tří skupin, od kterých se odvíjí i samotná oblast uplatnění. První z nich je „Solární TFFV systém“, kde je zdrojem záření slunce. Tyto systémy se vzhledově a použitím příliš neliší od běžných FV systémů. Jediným rozdílem je nutnost fokusovat sluneční záření pomocí čoček (zrcadel), aby bylo dosaženo dostatečné teploty radiátoru. Druhou skupinou TFFV systémů jsou tzv. „Nukleární TFFV systémy“, které jsou založeny na rozkladu radioisotopů. Největší využití se předpokládá v hlubokém vesmíru, kde je solární záření příliš malé pro přeměnu. Poslední skupinou jsou „Systémy řízeného spalování“, kde se jako zdroj tepla uplatňují různé podoby spalování (plyny, tuhá paliva) a pro TFFV přeměnu se využívá vzniklé teplo. Tento systém funguje na principu rekuperace, kdy může vyrábět jednak teplo pro vytápění a zároveň lze toto teplo využít i pro výrobu elektrické energie. Velký zájem o tuto technologii je především v oblastech bez elektrické energie – horské oblasti, severské státy. Stejný zájem projevují i armády či výrobci hybridních vozidel.[1][3] Je tedy možné říci, že tento systém provedení může mít velmi široké komerční uplatnění oproti prvním dvěma variantám, a proto není od věci se této problematice věnovat více.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

První zmínky o termofotovoltaice se začaly objevovat přibližně v 50. letech 20. století. Jedním z prvních, kdo se věnoval problematice selektivních emitorů, byl Robert E. Nelson a po něm následovali další a další. Zájem o oblast termofotovoltaiky po nějaké době poklesl, ale na přelomu 20. a 21. století opět stoupl a to hned z několika důvodů. Největším z nich je znatelný pokrok v oblasti fotovoltaiiky a rozvoji nových technologií, díky kterým bylo možné využít jiné postupy. Samozřejmě velký vliv na poslední rozvoj byl zapříčiněn zvýšeným zájmem o využití alternativních zdrojů energie. [1][3] Od konce 20. století se snaží mnoho vědců po celém světě docílit co nejlepší emisivity selektivního emitoru na fotovoltaiický článek. Přitom musí brát v úvahu i další problémy vyplývající z použití takového systému, daných materiálů a technologií. Je několik směrů, kterými se tato oblast výzkumu v posledních letech ubírá.

### 2.1 Prototypy selektivních emitorů

V roce 1994 se vědci z Kent State University a NASA pokusili vytvořit selektivní emitor. Základem byl platinový substrát, na který byly nanесeny tenké vrstvy YAG (Yttrium Aluminium Granát,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) dopované 25 % holmia (Ho). Velký důraz byl kladen na schopnost emitovat záření v rozsahu 1,2 až 3,2  $\mu m$  a především závislost použitých materiálů na teplotě. Výsledky měření byly velmi dobré a potvrdily, že prvky lanthanoidů, především Yb, Er, Ho, Tm, Dy a Nd mají velmi dobré emisivní schopnosti vhodné pro selektivní emitory. [7] Problematice selektivních emitorů a vhodných materiálů se velmi pečlivě věnovali a stále věnují vědci v NASA. Několik studií prokázalo, že vhodnými materiály pro selektivní emitory jsou sloučeniny lanthanoidů (Tabulka 1: ).

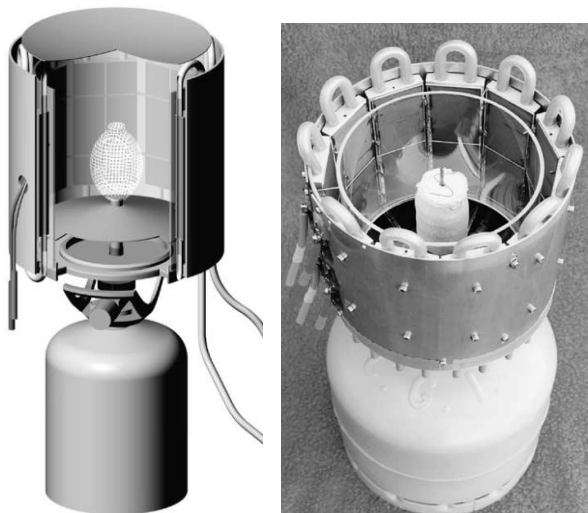
**Tabulka 1:** Možné sloučeniny lanthanoidů (R) pro selektivní radiátory. [3]

| Sloučeniny              | Teplota tavení [°C] | Číselný index<br>(počet atomů) |
|-------------------------|---------------------|--------------------------------|
| $R_2O_3$                | > 2 200             | -                              |
| $R_xY_{3-x}Al_5O_{12}$  | 1 930               | $0 < x < 3$                    |
| $R_xGd_{3-x}Ga_5O_{12}$ | 1 750               | $0 < x < 3$                    |
| $R_xMg_{1-x}Al_2O_4$    | 2 100               | $0 < x < 1$                    |
| $R_xZr_{1-x}O_2$        | 2 700               | $0 < x < 1$                    |
| $R_xY_{2-x}O_3$         | 2 400               | $0 < x < 2$                    |

V oblasti selektivních emitorů přispěl svým výzkumem i Paul Scherrer Institut ve Švýcarsku. Vědci vyvinuli hned několik prototypů. První z nich se skládal z konvenčního butanového hořáku a emitoru vyrobeného z ytterbia  $Yb_2O_3$ . Emitor měl přitom sférický (kruhový) tvar a byl umístěn před FV články v cylindrovém plášti kolem hořáku. Pro fotovoltaiickou přeměnu byly použity komerční křemíkové články (každý 5 x 10 cm; 50 cm<sup>2</sup>) s účinností 16 %. Mezi emitorem a FV články byla umístěna infračervená radiačně-absorbční vodní vrstva, která měla za úkol chránit FV články před přehřátím. Tento prototyp dosáhl elektrického výstupního výkonu okolo 15,2 W

při dodávaném tepelném vstupním výkonu 1,35 kW. V maximálním bodě výkonu (MPP) bylo dosaženo 4,6 A a 3,3 V. Účinnost přeměny na elektrickou energii tedy činila okolo 1,1 %. Přičemž bylo nutné použít přídavné chlazení článků, jejichž činnost byla limitována teplotou 55 °C. [8][10]

Druhý prototyp byl založen na podobném principu, ale odstraněním některých problémů z předchozího pokusu, došlo ke zvýšení výstupního výkonu systému. Opět byl použit butanový hořák, totožné křemíkové články a  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  emitor. Ovšem tento emitor měl již elipsoidní tvar. Změnou tvaru mělo být docíleno rovnoměrnějšího osvětlení článků. Změnou byl také vodní filtr (skleněná trubice), který redukoval vlivy tepla na FV články. Ale zároveň také absorboval určitou část emitovaného záření. Dalším rozdílem bylo použití menších rozměrů 16 solárních článků (2,4 x 9,8 cm), které produkovali nižší proudy, proto aby byly minimalizovány ztráty zapříčiněné velkými sériovými odpory. Dalším problémem, který bylo potřeba odstranit, byly radiační ztráty. Proto se do spodní a horní části cylindru nainstalovaly reflektory (Obrázek 2). Čímž se sice radiační ztráty minimalizovaly, ale také docházelo ke špatné cirkulaci vzduchu. Pod odstranění nedostatků prvního prototypu dosáhl tento systém při tepelném vstupu 1,905 kW elektrického výstupu 29 W (MPP => 3,7 A a 7,8 V) a účinnosti 1,5 %. [8][9][10]



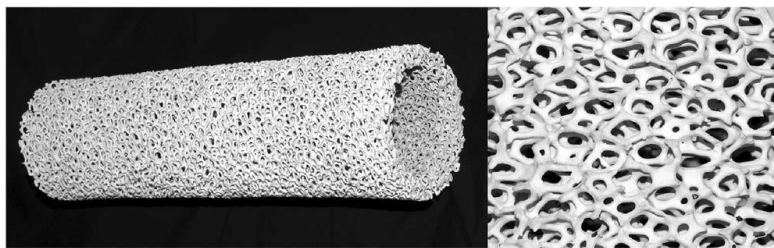
**Obrázek 2:** Prototyp TFCV systému. [10]

Na základě získaných zkušeností z předchozích pokusů, vytvořit funkční TFCV systém, vznikl již třetí prototyp. Opět byl převzat selektivní  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  emitor, který se již osvědčil v předchozích pokusech. Solární články byly křemíkové (monokrystalické), ale tentokrát měly vyšší účinnost (21 %). Prostor mezi radiátorem a články byl minimalizován, aby se docílilo využití větší aktivní plochy solárních článků a tím se eliminovaly radiační ztráty. Opět byl použit i vodní filtr (skleněná trubice), ale navíc byla na jeho obou koncích připevněna „infračervená zrcadla“ (skla s 1 mm zlatým nátěrem), která měla odrážet emitovanou energii zpět k solárním článkům. Vrchní reflektor měl tentokrát ve svém středu vytvořen otvor, aby mohly odcházet plyny, vznikající při spalování, ven. Tepelný vstupní výkon systému činil 1,985 kW a elektrický výstupní výkon činil 47,9 W (MPP => 3,76 A a 12,73 V), přičemž teplota článků se pohybovala okolo 23 °C. Zároveň tento systém využíval predehřátý vzduch na cca 350 °C při spalování. Účinnost tohoto systému činila až 2,8 %. [8][10] Otázkou je, kolik emitovaného záření bylo pohlceno vodním filtrem, na jakou teplotu se tento filtr

ohřál (nutná cirkulace vody), zda částečně zastiňoval solární články a tím snížil využitelnou plochu, jak probíhal samotný přehřev vzduchu, nebo zda bylo potřeba přidavné vhánění vzduchu do systému.

Zhruba ve stejné době (od r. 2000) vědci Takashi a Masafumi prezentovali výsledky experimentu dvou TFCV systémů. Oba systémy používaly butanový hořák. Jeden z těchto systémů používal GaSb solární články a oxid erbia ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) jako selektivní emitor. Druhý systém používal Si solární články a oxid ytterbia ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) jako selektivní emitor. Při stejném tepelném vstupu 305 W vyprodukoval systém s GaSb články 0,25 W a systém s Si články pouze 0,11 W. Účinnost obou systémů byla velmi malá. Hlavní příčinou malých výstupních výkonů bylo špatné využití plochy (použito málo solárních článků) a malá teplota emitoru.[8]

V roce 2007 přišli vědci z Paul Scherrer Institutu ve Švýcarsku s dalšími objevy. Jako substrát pro selektivní emitor byl použit křemík (Si) s pěnou karbidu křemíku ( $\text{SiC}$ ). Na tento materiál byly následně nanášeny tenké vrstvy již odzkoušeného oxidu ytterbia ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). Jednalo se o kombinaci vlastností a materiálů šedého a selektivního radiátoru. Jako tepelný zdroj (kapacita 1,4 – 2,2 kW) byl použit butanový a metanový hořák s přísunem vzduchu (vždy vzduch/palivo 1:1,3). Systém měl opět tvar cylindru (válce). Pěna použitá pro radiátor je velmi porézní (Obrázek 3). Aby u radiátoru nepřevažovaly vlastnosti šedých radiátorů, je nanášena vrstva (50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  a 130  $\mu\text{m}$ ) ytterbia pro docílení selektivních vlastností. [11]



**Obrázek 3:** Substrát porézní pěny Si-SiC.[11]

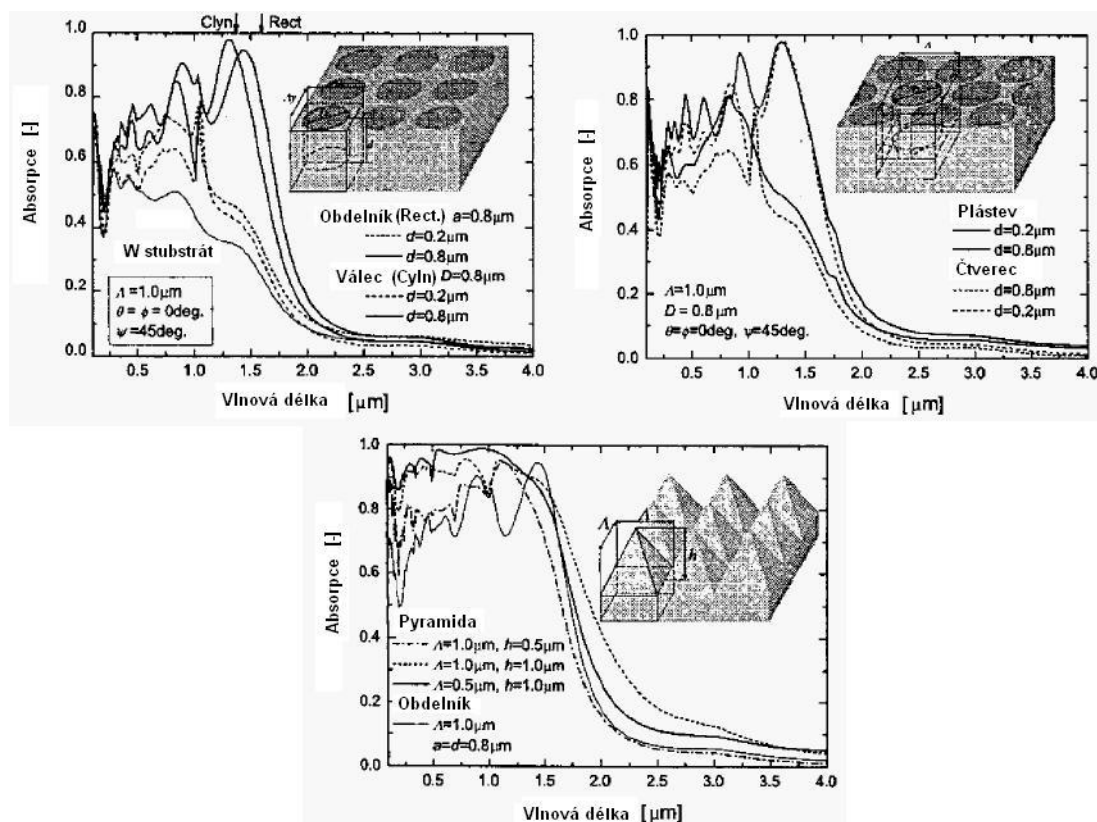
Druhé provedení tohoto systému spočívalo v použití vysoce porézní tkaniny vyrobené z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  korundové pěny (Nextel 440) jako substrátu, na který byla následně nanášena vrstva ytterbia (cca 50  $\mu\text{m}$ ). Svazky vláken tkaniny měly průměr asi 1 mm a mezery mezi vlákny byly cca 1 mm<sup>2</sup>. Výhodou tohoto substrátu jsou jeho mechanické vlastnosti – dobře tvarovatelný před nanášením ytterbia. Emitor byl dlouhý 200 mm a měl průměr 50 mm. Stejně jako u dřívějších pokusů byl v obou těchto případech použit vodní filtr, z něhož bylo teplo (teplá voda) použito buď pro přehřev vzduchu, nebo pro ohřev vody (vodní tank ve vrchní části systému). Voda v tanku přitom nepřevyšovala 75 °C. V tomto případě nebyl ani zapotřebí další zdroj elektrické energie pro pohánění vodního čerpadla. Kromě vodního filtru byl použit ještě jeden filtr. Ten byl vytvořen z transparentních vodivých oxidů (TCO), přímo pro použití s křemíkovými solárními články. Jednalo se o skleněný substrát, na který byla nanášena tenká vrstva oxidu cínu ( $\text{SnO}_2$ ) dopovaného fluorem (F). [11] Zásadní nevýhoda těchto systémů je poréznost, resp. velikosti otvorů, které jsou dost velké a mohou tedy zapříčinit nadměrný průchod nežádoucího tepelného záření k ostatním částem systému.

## 2.2 Prototypy selektivních emitörů se strukturou

Spektrální vlastnosti používaných materiálů pro TFV emitory se liší. Začátkem 21. století se mnoho vědců začalo věnovat této problematice a snažili se přijít na to, jak docílit lepší selektivity těchto materiálů. Optické vlastnosti látek je možné částečně regulovat pomocí různých struktur, vytvořených na povrchu materiálů. Vlastnosti vytvořených struktur bylo potřeba ověřit matematicky. Na schopnost emitovat či absorbovat určité spektrum má vliv několik parametrů – optické a spektrální vlastnosti samotného materiálu, úhel dopadu záření, rozměry vytvořené struktury a perioda výskytu struktury, vliv elektromagnetických vln, plazmonové polaritony, povrchové fononové polaritony atd. Proto se využívá pro matematické propočty periodických struktur (mřížek) různých počítačových programů, které pracují na principu Metody vázaných vln (RCWA) nebo Metody konečných diferencí v časové oblasti (FDTD). Obě tyto metody jsou hojně využívány k různým propočtům. FDTD metoda je velmi často používaná při řešení radioelektronických a mikrovlnných obvodů a RCWA metoda analyzuje především tří-dimenzionální mřížku a její difrakční problémy. Obě metody vycházejí ze známých zákonů a principů, používaných v různých oblastech (Kirchhoffův zákon, Maxwellovy rovnice, Helmholtzovy rovnice, Besselovy funkce, Fourierova rozložení aj.).

Jeden z prvních pokusů o ověření propočtů uskutečnili vědci z Toyota Technological Institutu a Tohoku University v Japonsku. Vlastnosti substrátu a mikrostruktur byly nejdříve propočítány RCWA metodou. Na základě provedených simulací, byly výsledky velmi dobré a mohly by být i v reálu použitelné pro selektivní emitör. Pro simulace byla uvažována perioda mezi jednotlivými otvory struktury 1,0  $\mu\text{m}$  a tvar struktury byl obdélníkový. Výsledky byly následně ověřeny na monokrystalickém wolframovém (W) substrátu za pomoci elektronové litografie (EB lithography) a leptacích technik FAB (Fast Atom Beam Etching). Takto vytvořená mřížka vykazovala zvýšenou emisivitu ve viditelné oblasti (VIS) až po velkou emisivitu v blízké infračervené oblasti (NIR), což koresponduje se spektrální citlivostí GaSb článků. Výpočty závislosti struktury substrátu na směrovém úhlu ukazují, že materiál s vytvořenou mřížkou by měl být jen málo závislý na změně úhlu. Vědci také potvrdili, že spektrální emisivita emitörü je značně závislá na teplotě. [13] Potencionální výhodou vytvořené struktury je možnost regulovat spektrální citlivosti daného povrchu v porovnání s čistým substrátem.

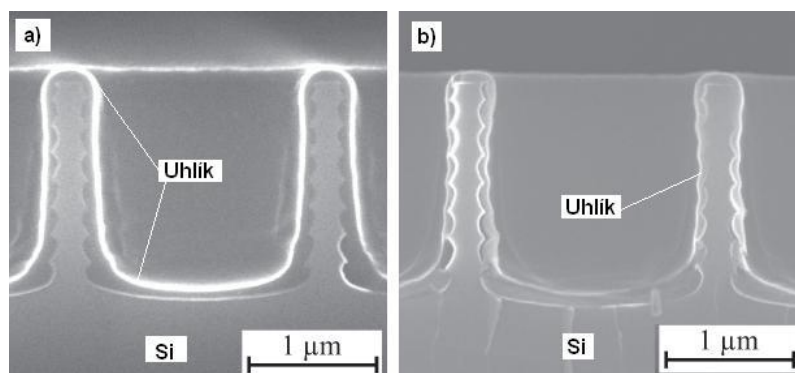
Během následujících dvou let si stejní vědci pokládali otázku, jaký vliv bude mít na emisivitu substrátu vytvoření jiného tvaru mikrostruktur. Pomocí RCWA a FDTD metod otestovali kromě obdélníkových a čtvercových (resp. kvádrových a krychlových) otvorů, také kruhové (válcové) a pyramidové struktury. Opět volili při výpočtech periodické rozmístění struktury. Na základě simulace všech zmíněných struktur dospěli k závěru, že vlastnosti mikro otvorů jsou závislé nejen na rozměrech, ale také na tvaru struktury (Obrázek 4). [14]



Obrázek 4: Srovnání vlastností mikro/nano struktur. [14]

U obdélníkových, čtvercových a válcových otvorů je pouze nepatrný rozdíl. Ovšem válcové otvory mohou být uspořádány dvěma způsoby – pravidelně pod a vedle sebe nebo mohou být uspořádány jako plástev. Co se týče vlastností obou uspořádání opět je zde pouze nepatrný rozdíl. Při prvotní myšlence se uvažovalo, že rozložení ve tvaru plástve pokryje větší plochu substrátu, ovšem ne všechny otvory jsou celé. Krajní otvory jsou pouze poloviční a tím se snižuje jejich funkční význam. Neefektivnější se jeví pyramidová struktura. Bohužel stejně jako čtvercová či obdélníková, u kterých je obtížné vytvořit pravoúhlé rohy, i pyramidová je velmi obtížná pro výrobu. Na základě simulací vědci vyhodnotili válcové otvory jako nejefektivnější, co se týče reálné proveditelnosti a samotné efektivity struktury. [14]

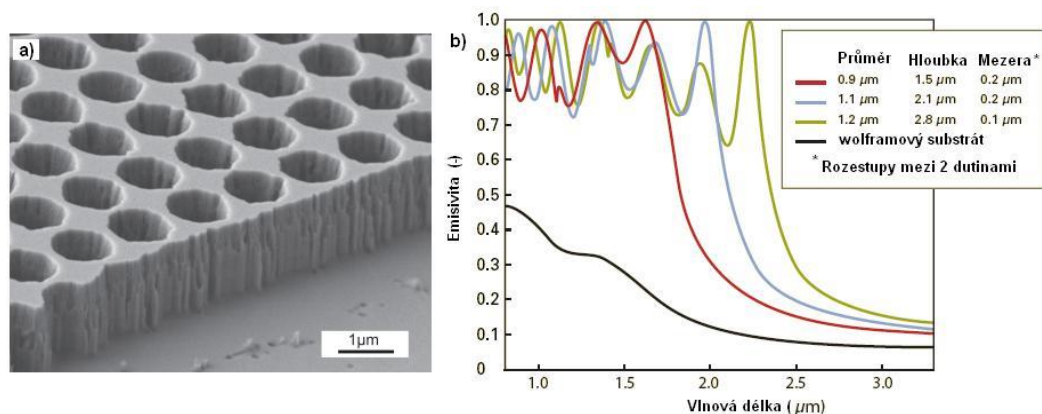
Na univerzitě v Tokyu byl vytvořen prototyp selektivního emitoru, který byl zhotoven pomocí parylene pyrolýzy (parylene-pyrolyzed) na křemíkový substrát. Pomocí elektronové litografie a leptání byly na povrchu Si substrátu vytvořeny mikro otvory o rozměrech stran  $1,4 \times 1,4 \mu\text{m}$  a hloubkou  $2,0 \mu\text{m}$ . Na takto upravený povrch byla nanášena  $2,3 \mu\text{m}$  tlustá vrstva parylen - uhlíku (C) a následovalo nanášení  $\text{C}_x\text{F}_x$  (uhlíkovo-fluorový polymer)  $110$  až  $420 \text{ nm}$  tlusté vrstvy pomocí  $\text{C}_4\text{F}_8$  plazmatu. Takto vytvořené vrstvy  $\text{C}/\text{C}_x\text{F}_x$  byly zpracovány pyrolýzou v  $\text{N}_2$  atmosféře při teplotách až  $600^\circ\text{C}$ . Nejvyšší emisivity emitoru bylo docíleno při  $2,6 \mu\text{m}$ . Velkou nevýhodou emitoru je degradace uhlíkové vrstvy resp. jejího tvaru a tloušťky po zahřátí teplotou do  $900^\circ\text{C}$  při  $4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  po dobu 2 hodin, ve struktuře Si jsou navíc patrné praskliny (Obrázek 5). [17]



**Obrázek 5:** Prototyp emitoru s mikro otvory: a) Struktura s nanesenými vrstvami uhlíku; b) stav použitých materiálů po zahřátí. [17]

V roce 2010 zveřejnili vědci z univerzity v Tokyu výsledky prototypu emitoru, vyrobeného pro Ge FV články. Základním použitým materiálem byl křemík. Na křemíkový substrát byla pomocí elektronové litografie a leptání spojitou SF<sub>6</sub> plazmou vytvořena struktura (čtverce). Následovalo naprášení vrstvy platiny (Pt) na zadní stranu substrátu, aby se tak předešlo propustnosti IR záření přes substrát. Posledním krokem bylo napaření vrstvy titanu (Ti) cca 50 nm na strukturovanou stranu substrátu. Proto, aby se předcházelo tepelným ztrátám a oxidaci materiálů, byly vzorky (emitory) umístěny ve vakuové komoře. [18]

Velký úspěch v oblasti selektivních emitorů zaznamenali i vědci z Massachusetts Institute of Technology v USA. Pro realizaci válcových otvorů v monokrystalickém wolframovém substrátu použili interferenční litografii (interference lithography; IL) pro vytvoření požadované masky, podle které byly následně reaktivním iontovým leptáním (reactive ion etching; RIE) vytvořeny otvory v substrátu. Účinnost přeměny tepelné energie na elektrickou se pohybovala kolem 3 %. [19][20]



**Obrázek 6:** Prototyp emitoru s mikro otvory: a) Vytvořená struktura s válcovými otvory; b) emisivita v závislosti na velikosti otvorů. [20]

### 3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Hlavním záměrem práce bylo docílení eliminace nežádoucích tepelných vlivů na fotovoltaický článek a zároveň zvýšení účinnosti termofotovoltaických systémů pomocí speciálně vyvinutého selektivního emitru. Na základě tepelných požadavků na selektivní emitor byly použity vysokoteplotní materiály. Za pomoci experimentů jsme ověřovali teoretické předpoklady a požadavky kladené na tepelné a selektivní vlastnosti emitru.

Na základním wolframovém substrátu byly odlišnými metodami (litografie a leptání, iontové odprašování) vytvářeny velmi jemné struktury s požadovanými parametry tak, abychom docílili zvýšení selektivních vlastností emitru. Cílem bylo vyvinout metodu za použití dostupných prostředků, pomocí které je možné vytvářet velice jemné struktury, jež nejsou běžně vyráběny a tím docílit požadované selektivity. Vytvořené struktury resp. otvory, plní funkci dutinových rezonátorů. Rezonanční vlastnosti otvorů byly nejdříve simulovány a následně experimentálně ověřeny. Vytvořené struktury i základní substrát byly průběžně pozorovány pomocí mikroskopie a byly podrobeny zkouškám emisivity. Na základě vytvořených struktur odlišnými metodami a porovnáním výsledků, byla zvolena nejefektivnější metoda pro tvorbu těchto struktur.

V další části experimentu jsme se zaměřili kromě wolframu i na vysokoteplotní keramické materiály (oxidové keramiky). Některé z těchto keramických materiálů byly navíc obohaceny o malé množství lanthanoidu, který jim propůjčil potřebné selektivní vlastnosti. Na vybrané vysokoteplotní keramické materiály byly za pomoci magnetronového naprašování naneseny různé tloušťky tenkých vrstev wolframu, které měly za úkol podpořit selektivně tepelné vlastnosti. Wolframové vzorky se strukturou i bez ní, stejně jako vzorky vysokoteplotních keramik s tenkými vrstvami, byly podrobeny environmentálním zkouškám a následně analyzovány prostřednictvím mikroskopie a prvkové analýzy, abychom zjistili případné povrchové změny, změny struktur, nárůsty oxidových či jiných vrstev a mohli zhodnotit odolnost těchto materiálů v konkrétních podmínkách.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Z válcovaného wolframového plátu byly vyřezány vzorky za použití metody řezání vodním svazkem. Vzorky prošly následně metodami povrchových úprav, aby se docílilo co nejefektivnějšího snížení drsnosti povrchu vzorku. Pro tyto účely bylo použito lapování, elektrochemické leštění a iontové odprašování. Po docílení požadované drsnosti, byly vytvářeny mikro/nano struktury pomocí metod iontového odprašování a RIE. Postupně zhotovované vzorky v jednotlivých fázích, byly podrobovány analýzám pomocí mnoha metod. Jedna z etap vývoje se zaměřila také na kombinaci HT (High Temperature) vysokoteplotních keramických materiálů a wolframu.

Vzorky byly rozděleny do třech sad, z nichž první sada obsahovala wolframové vzorky větších rozměrů (20 x 20 mm) a sloužily primárně k optimalizaci postupů povrchových úprav různými metodami za účelem dosažení co nejnižší drsnosti povrchu. Docílení nízké drsnosti povrchu bylo klíčovou složkou pro další postupy. Druhá sada obsahovala rovněž wolframové vzorky, ovšem tentokrát již menších rozměrů (10 x 10 mm), aby bylo možné realizovat více pokusů s vytvářením konkrétních mikro/nano struktur. Třetí sada vzorků byla již složena z vybraných vysokoteplotních keramických materiálů, na něž byly nanášeny TV (tenké vrstvy) wolframu, za účelem zvýšení efektivity termofotovoltaických systémů pro HT oblasti použití. Pro lepší orientaci je první sada vzorků dále označována jako „A“, druhá sada vzorků jako „B“ a třetí sada vzorků jako „C“.

### 4.1 Povrchové úpravy a příprava vzorků

#### 4.1.1 Řezání vzorků

Z válcovaného plechu wolframu 99,95 % o tloušťce 1 mm byly za pomoci vodního svazku nařezány čtvercové vzorky o rozměrech 20 x 20 mm a kruhové vzorky o průměru 3". V sadě vzorků A. Řezání probíhalo na zařízení Water Jet Sweden NC4030T společnosti Aquadem, s. r. o.

Z nabízených možností řezání wolframového substrátu připadaly v úvahu mechanické řezání, řezání laserem a řezání vodním svazkem. Při výběru metody byly brány v potaz jednak časová náročnost, dostupnost technologie, účinnost provedení vzhledem k použitému materiálu a mnoho dalších faktorů.

U vodního svazku je velice vysoká přesnost řezu i pro tvrdé a silné materiály bez ohledu na řezaný tvar. Samotné provedení řezu je vysoce efektivním a ekologickým procesem, řezaná hrana a plocha nepotřebují další opracování, jak je tomu u jiných metod, navíc díky studenému řezu nedochází k pnutí materiálu, čímž je zachována látková stabilita a materiál není tedy ani ovlivňován z pohledu fyzikálních či chemických procesů.

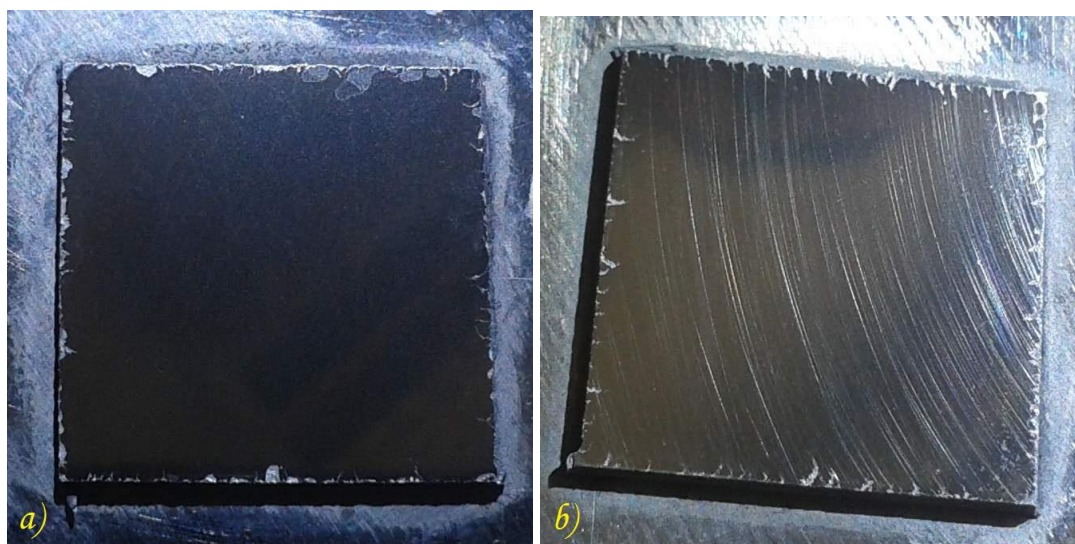
Při řezání sady vzorků A, došlo k mírnému odloupení vrchní vrstvy vzorku, což je přičítáno způsobu, jakým byl wolframový plát vyroben. U řezání sady B, byl tento jev o něco menší.

#### 4.1.2 Mechanické lapování vzorků

Protože pro další postupy vytváření mikro/nano struktur je velmi důležitá co nejnižší drsnost povrchu vzorků, byly změřeny drsnosti za pomoci profilometru a AFM před a po lapování. Mechanické lapování vzorků sady A probíhalo na ÚPT AV na přístroji MTH Kompakt 1031 s poloautomatickým nástavcem APX 010, určeného pro metalografické výbrusy.

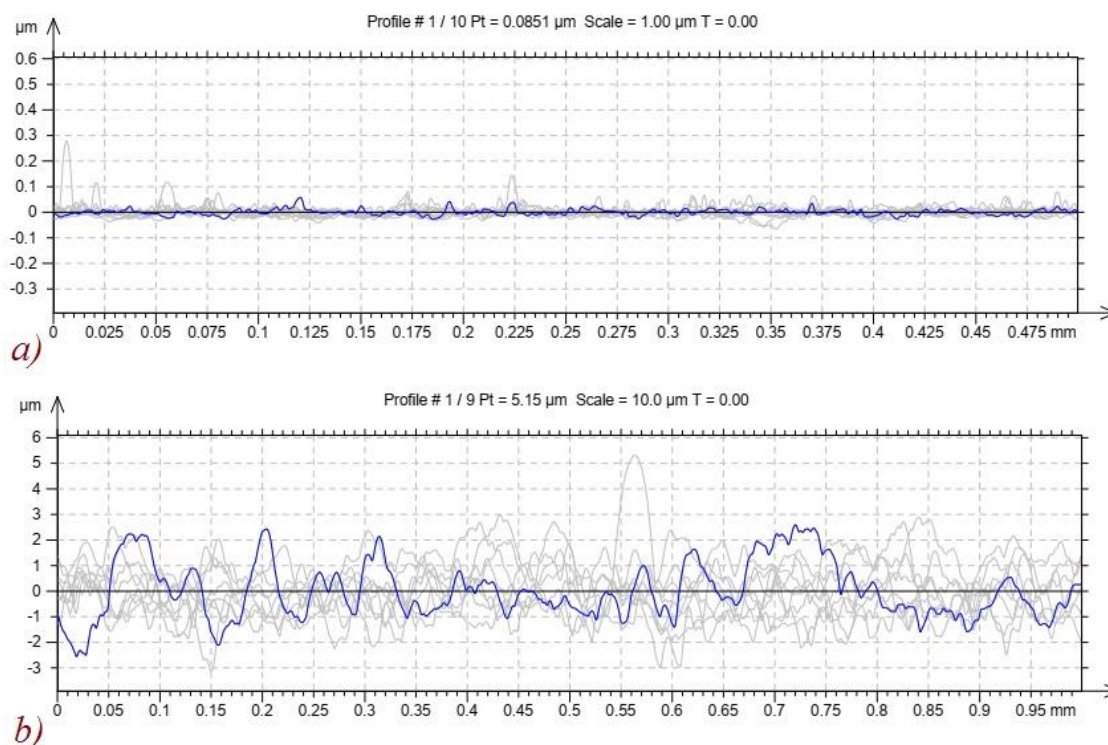
Vzorky se přilepily na horní nástavec a na dolní nástavec se přidělal brusný papír se zrnitostí 800, 400 a 40 (korund), o průměru kotouče 230 mm. Tyto kotouče byly samy o sobě neúčinné, proto se přešlo k procesu lapování pomocí pasty, kdy byly nanášeny diamantové lapovací pasty od společnosti Diamapa s hrubostí zrn 25  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$  spolu s průběžným zvlhčováním brusného povrchu pro lepší kluznost a odvod tepla. Pro lapování se osvědčil jako nejlepší střední přtlak, tj. 40 N. Při nižších přtlacích (20 N) nedocházelo k požadovanému efektu a při větších přtlacích docházelo k přílišnému vytlačování a odplavování pasty.

Lapování se provádělo ve dvou fázích – hrubá a jemná, na vzorcích čtvercových, i na vzorcích kruhových (sada A). Neoptimálnějšího stavu v první fázi (hrubá fáze) bylo dosaženo použitím 20  $\mu\text{m}$  pasty, přtlaku 40 N a dobou lapování 4 dny, přičemž se po několika hodinách vždy musel proces pozastavit, doplnit lapovací pasta a pootočit vzorek, aby nedocházelo pouze k částečné úpravě povrchu vzorku, kdy se po delší době projeví rýhy v jednom směru (Obrázek 7).



**Obrázek 7:** Wolframový vzorek sady A: a) před lapováním, b) po lapování 20  $\mu\text{m}$  pastou.

Po hrubé fázi jsme přešli na fázi jemného lapování, abychom odstranili případné rýhy, vzniklé hrubým lapováním a sjednotili tak povrch co nejvíce. Pro jemnou fázi se osvědčila 1  $\mu\text{m}$  pasta, opět za stejných podmínek, jako tomu bylo při hrubé fázi. Po dokončení jemné fáze, jsme se dostali na průměrnou drsnost  $R_a = 11,46 \text{ nm}$ , kdy bylo provedeno vždy 10 odečtů v lince délky 1 mm. Původní drsnost vzorku před lapováním se pohybovala okolo 600 nm.



**Obrázek 8:** Drsnosti povrchu wolframového vzorku sady A: a) leštěný; b) neleštěný.

Na 3" vzorcích se objevovaly stále značné prohlubně, které se díky prodloužení doby lapování částečně snížily. I přes to, lapování malých vzorků bylo mnohem úspěšnější, protože docházelo k mnohem rovnoměrnějšímu lapování, než u vzorků větších.

#### 4.1.3 Elektrochemické leštění vzorků

Pro srovnání jsme vzorky také podrobili procesu elektrochemického leštění. Tato metoda leštění byla realizována v laboratořích Ceitec ve spolupráci s Ing. Ondřejem Manem, Ph.D. Pro elektrochemické leštění byl použit přístroj LetroPol-5. Přístroj je určen pro leštění a leptání metalografických vzorků. Předem se spustí funkce skenování rozsahu napětí a tím se zjistí křivka hustoty proudu, která slouží pro určení správného napětí při leštění a leptání. Zařízení obsahuje databázi s postupy pro různé materiály, ale wolfram je jeden z materiálů, jehož leštění a leptání se provádí experimentálně, jelikož není v databázi zahrnut. V průběhu celého procesu je pomocí měřicího a řídicího

systému, jež je součástí zařízení, kontrolována teplota elektrolytu. Součástí sestavy je rovněž recirkulační chladič Lauda RP 870, který dokáže dosáhnout teploty elektrolytu až do  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Leštěný povrch vzorku je vystaven elektrolytu skrze otvor v masce nebo v případě potřeby je elektrolyt v externí nerezové nádobce a do něj je vzorek ponořen.

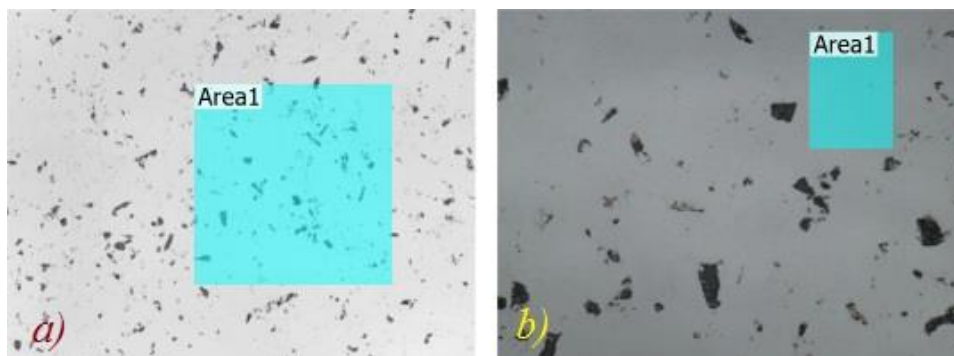
Pro leštění jsme použili neleštěné vzorky ze sady A. Leštění bylo provedeno skrze masku, odpovídající rozměrům vzorků. Leštění probíhalo s pomocí 2% roztoku NaOH, při napětí 25,0 V po dobu 120 s, při teplotě elektrolytu  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tyto hodnoty byly zvoleny na základě dřívějších zkoušek leštění wolframových vzorků a pro dané účely se jeví jako nejlepší.

Před elektrochemickým leštěním byly u vzorků změřeny drsnosti povrchu pomocí profilometru na 10 místech. Neleštěný vzorek měl průměrnou drsnost  $R_a = 599,22\text{ nm}$ , po elektrochemickém leštění se drsnosti pohybovaly kolem  $R_a = 405,8\text{ nm}$ . Vezmeme-li v úvahu dobu elektrochemického leštění oproti mechanickému, je bezesporu tento proces rychlejší, bohužel pro dosažení co nejnižší drsnosti povrchu by si u tohoto materiálu vyžadoval samotný proces odladění postupu mnohem delší čas. Dalším limitujícím faktorem u elektrochemického leštění jsou rozměry vzorků, jež mohou být opracovávány vzhledem k použitému zařízení.

#### **4.1.4 Řezání a leštění vzorků sady B**

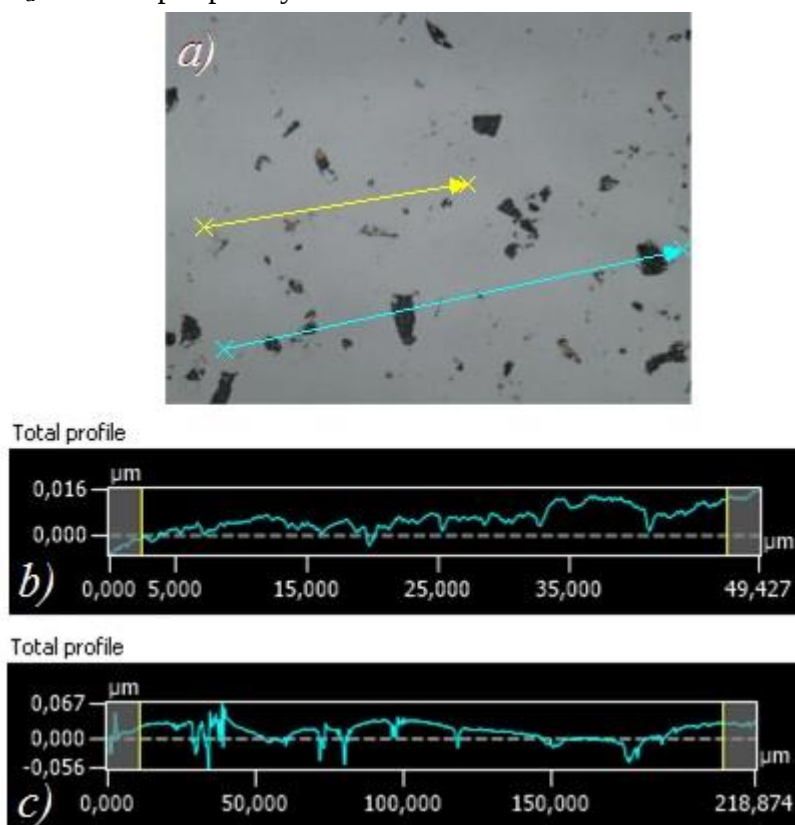
Jelikož proces mechanického lapování na sadě A se nám osvědčil, ale vzhledem k použitému zařízení byl časově poměrně náročný, zvolili jsme pro předúpravu povrchu vzorků sady B obdobné postupy řezání a mechanického lapování, ovšem tentokrát veškeré procesy probíhaly ve společnosti Thermo Fisher Scientific, kde pro tyto účely mají profesionální lapovací zařízení a mnohem více propracované postupy jednotlivých procesů.

Vzorky jsme následně podrobily měření drsnosti v linii i v ploše, abychom dostali co nejucelenější přehled o drsnosti povrchu daných vzorků sady B. Při pohledu na vzorky pod optickým/laserovým mikroskopem (Keyneck) bylo patrné, že povrch není zcela rovnoměrný. Proto při měření v ploše (Obrázek 9) i v linii (Obrázek 10) byly vždy zvoleny dvě odlišné oblasti – jedna s patrným malým výskytem nerovností a druhá s výrazně větším výskytem nerovností. U měřených drsností v ploše jsme se dostali na rozmezí  $R_a = 8\text{ nm}$  pro plochy s malou nerovností a  $R_a = 23\text{ nm}$  pro plochy s větší nerovností.



**Obrázek 9:** Drsnost v ploše (laser + optical) u wolframového vzorku sady B: a) plocha s větší nerovností (x50); b) plocha s malou nerovností (x150).

U drsností v linii jsme se dostali na rozmezí  $R_a = 3 \text{ nm}$  pro plochy s malou nerovností a  $R_a = 34 \text{ nm}$  pro plochy s větší nerovností.



**Obrázek 10:** Drsnost wolframového vzorku sady B v linii: a) žlutá – linie s malou nerovností povrchu; modrá – linie s velkou nerovností povrchu (x150); b) celkový profil malých nerovností v linii; c) celkový profil větších nerovností v linii.

## 4.2 Mikro/nano struktury

Při navrhování a vytváření struktur pro zlepšení emisivity ve VID a NIR spektru, vycházeli z principu vlnovodů, jež jsou na základě svých rozměrů schopny rezonovat na určité vlnové délce. Provedli jsme výpočty kruhových dutin, jež mají plnit funkci vlnovodů tak, aby se co nejvíce blížily potřebám běžně dostupných křemíkových FV článků, jež pokrývají především VID a případně NIR spektrum.

Vycházeli jsme tedy ze šířky zakázaného pásu  $E_g$  křemíkového FV článku, kde  $E_g = 1,11$  eV. Na základě této hodnoty jsme mohli určit požadovanou rezonanční vlnovou délku  $\lambda_{nm}$  [nm]

$$\lambda_{nm} = \frac{h \cdot c}{E_g} = \frac{4,357 \cdot 10^{-15} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{1,11} = 1,117 \mu\text{m} \quad (3.1)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta [eV],  $c$  rychlost světla [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ] a  $E_g$  šířka zakázaného pásu. Z vypočtené hodnoty rezonanční vlnové délky jsme byli již schopni vypočítat potřebný průměr válcové dutiny  $D$  [nm]. Výpočet průměru válcové dutiny odvodíme ze vzorce

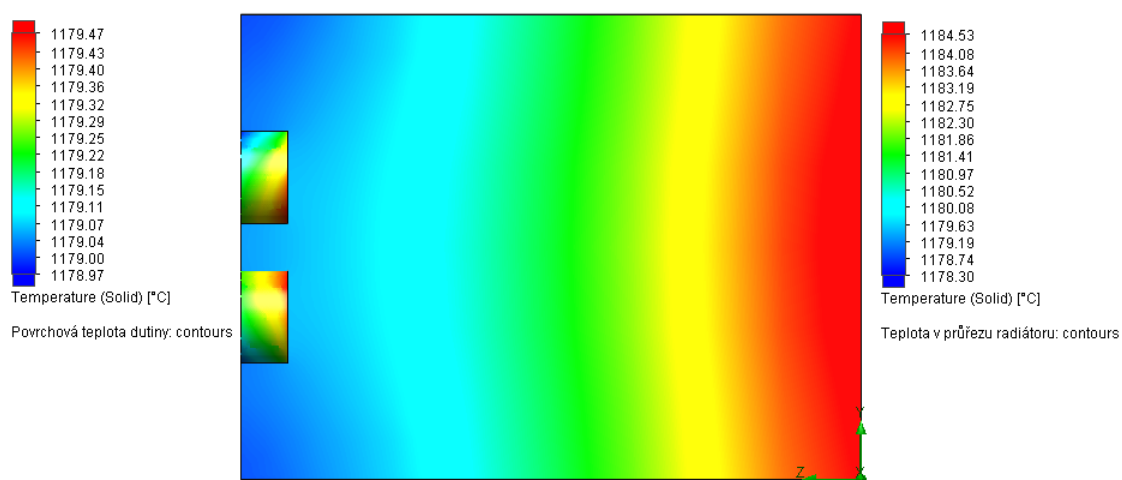
$$\lambda_{nm} = \frac{\pi D}{\rho_{nm}} \text{ nebo } \frac{\pi D}{\rho'_{nm}}, \quad (3.2)$$

kde  $D$  je průměr válcové dutiny,  $\rho_{nm}$  a  $\rho'_{nm}$  značí  $m$ -tý nulový bod  $n$ -té Besselovy funkce  $J_m$ . Nejmenší možné hodnoty těchto parametrů udávají mezní vlnovou délku  $\lambda$  [36]. Pomocí Besselových funkcí je možné řešit řadu úloh, které mají rotační nebo sférickou symetrii. V optických systémech, jako jsou námi požadované struktury, je častá rotační symetrie. Po odvození tedy dostáváme

$$D = \frac{\lambda_{nm} \cdot \rho}{\pi} = \frac{1,117 \cdot 1,841}{\pi} = 0,655 \mu\text{m} \quad (3.3)$$

kde  $\rho$  je konstanta určená z kořene Besselovy funkce prvního řádu a  $\pi$  je Ludolfovo číslo (3,14). Konstanta  $\rho$  koresponduje k vidu  $\text{TE}_{11}$  (transversálně elektrická vlna), který je v dutině videm dominantním [36]. Ideální rozměry struktury by tedy měly mít průměr dutin 655 nm, hloubku dutin 440 nm a periodu max. 1  $\mu\text{m}$ . Hloubka dutiny byla stanovena experimentálně, na základě poznatků z dostupných dosavadních zahraničních experimentů, získaných pomocí simulací.

Vzhledem k finanční náročnosti použitých materiálů a procesů, jsme před samotným fyzickým vytvářením struktur provedli simulace, abychom viděli, jak by měla v reálu fungovat požadovaná mikro/nano struktura z pohledu rezonance ve struktuře. Simulace probíhala pomocí Software Solidworks 3D CAD. Pro tyto účely jsme využili modul Solidworks Flow Simulation a pomocí něj pozorovali šíření tepla v selektivním radiátoru. Flow Simulation pracuje s metodou konečných objemů FVM (Finite Volume Method), jež pracuje na principu rozdělení dané oblasti na konečný počet malých objemů pomocí sítě. Pro účely simulace byl definován wolframový materiál o tloušťce 1 cm při teplotě zdroje 1200 °C, což odpovídá rozsahu pracovních teplot radiátoru.



**Obrázek 11:** Simulované zahřívání wolframového emitoru s mikro/nano strukturou.

Na základě provedené simulace je vidět šíření tepla v dutinách oproti okolí, z čehož se můžeme domnívat, že skutečně dochází k předpokládané rezonanci uvnitř dutin. Na základě výpočtu a simulace jsme struktury realizovali již fyzicky, přičemž fyzické vytváření struktur jsme rozdělili do dvou částí, a to na struktury vytvořené fokusovaným iontovým svazkem (FIB) a na struktury vytvářené reaktivním iontovým leptáním (RIE).

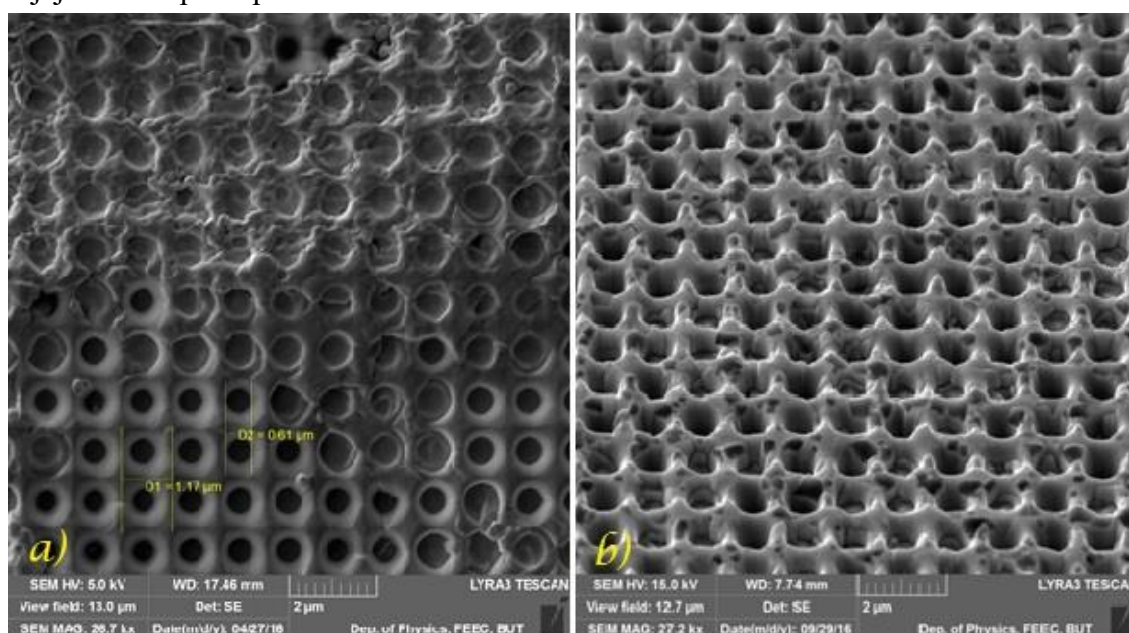
#### 4.2.1 Fokusevaný iontový svazek

Vytváření struktur fokusovaným iontovým svazkem bylo realizováno na Ústavu fyziky VUT v Brně za pomoci Ing. Pavla Škarvady, Ph.D. na zařízení Lyra3. Struktury byly vytvářeny na neleštěném wolframu ze sady vzorků A.

Po mnoha pokusech se nám podařilo docílit vytvoření struktury, která měla požadovaný tvar válcové matrice, bohužel docílení požadovaných rozměrů a hloubky otvorů se nedařilo. Odprašování v mikroskopickém měřítku může pro některé materiály trvat velice dlouhou dobu a ani tak není zaručeno, že se podaří docílit požadovaných rozměrů struktury. Hlavní limitací bývají možnosti samotného iontového svazku, ne vždy je možné jej fokusovat na tak malé rozměry, navíc zaměřování oblasti a vytváření

otvorů je náročný proces, protože nelze vytvářet více otvorů najednou, ale pouze jeden po druhém. Velkou roli rovněž hraje elektronová vodivost materiálu, ale také nerovnosti povrchu a použitý materiál sám osobě.

Po odladění procesu jsme vytvořili za pomoci iontového svazku 50 x 50 otvorů, což odpovídalo pokrytí plochy (57,08 x 57,08)  $\mu\text{m}$  a obnášelo necelé 2 h práce, včetně přípravy. Průměry otvorů se již pohybovaly kolem 600 nm, což odpovídá našim požadavkům. Bohužel i zde jsme se setkali se značnými problémy a to především s opakovatelností procesu a tvarem, jelikož povrch vzorku A (neleštěného) byl značně nerovný (Obrázek 12). Tento problém by mohl být z větší části eliminován předchozím vyleštěním povrchu vzorku, což jsme ověřili v zápětí. V době realizace prvních struktur pomocí FIB jsme měli k dispozici pouze vzorky neleštěné, což byl jeden z podnětů k jejich další předúpravě.



**Obrázek 12:** Struktura na vzorku wolframu: a) neleštěný - rozměry dutin vytvořené struktury spolu s projevy nerovnosti povrchu materiálu; b) leštěný – jemnější struktura.

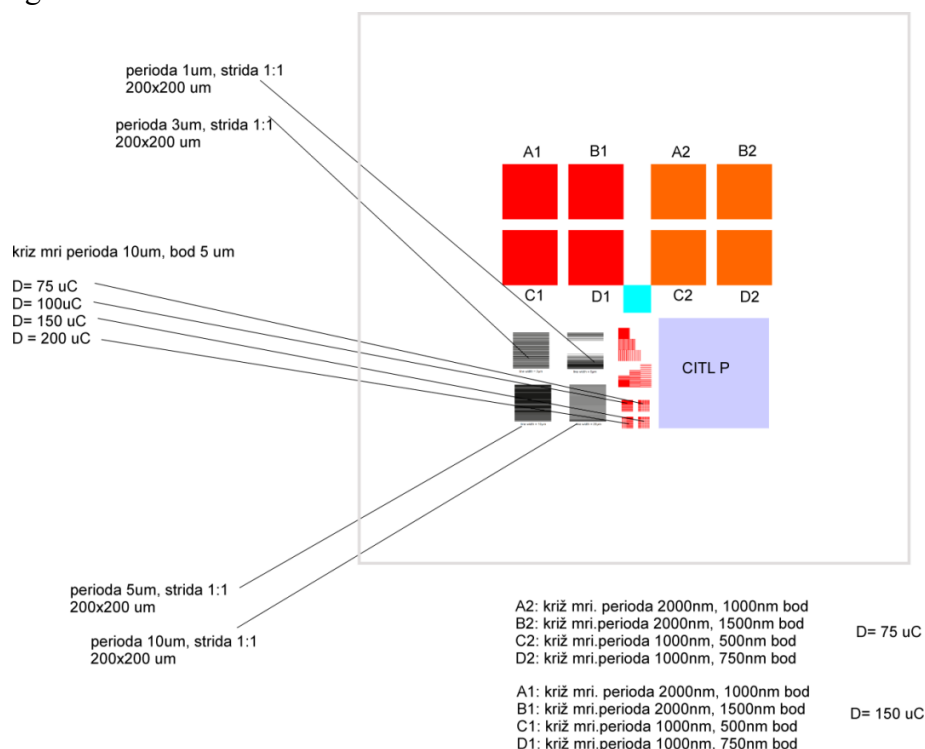
Ideální rozměry požadované struktury by měly mít průměr dutin 655 nm, hloubku dutin 440 nm a periodu max. 1  $\mu\text{m}$ . Postupem času jsme se propracovali až ke struktuře s průměrem otvorů 350 nm a periodou 1  $\mu\text{m}$  na již leštěných vzorcích wolframu sady A (Obrázek 12). Velký vliv na lepší tvorbu struktur měly právě mechanické předúpravy vzorků.

I přes značné pokroky z pohledu rozměrů struktury, zůstalo velkým problémem pokrytí větší plochy materiálu samotnou strukturou, což by byl velice zdoluhavý a časově náročný proces. Časová limitace vzhledem k větší ploše nás tedy vedla k opuštění této metody.

#### 4.2.2 Reaktivní iontové leptání

Jako další metodu pro vytváření jemných struktur jsme vyhodnotili RIE. Vytváření struktur pomocí RIE jsme realizovali za podpory ÚPT AV v Brně ve spolupráci s Ing. Milanem Matějkou, Ph.D. Pro první pokusy odladění optimálního postupu leptání wolframového materiálu, což nebývá běžně používaný materiál pro tyto metody, jsme použili zbylé vzorky wolframu sady A. Na těchto vzorcích jsme provedli zkoušky litografie leptací masky a následného opletání v plazmě resp. RIE. Za pomoci vzorků sady A jsme experimentálně vytvářeli odlišné postupy, tak abychom se přiblížili požadovaným parametrům struktury a mohli navrhnout novou optimální metodu pro tvorbu takovýchto jemných struktur na wolframovém substrátu. Nejdříve jsme se zaměřili na vytváření hrubších struktur, abychom optimalizovali jednotlivé postupy metody. Až teprve následně jsme pro další vytváření struktur použili již mechanicky lapované vzorky sady B. Na těchto vzorcích jsme se již zaměřili na vytváření nikoliv hrubších struktur, jako tomu bylo u vzorků sady A, ale vytvářeli jsme postupně co nejjemnější struktury, které by odpovídaly našim požadavkům.

Před samotným vytvářením struktur jsme opět změřili drsnosti povrchů vzorků pomocí profilometru. Drsnosti se pohybovaly v ploše kolem  $R_a = 8 - 23 \text{ nm}$ , v linii kolem  $R_a = 3 - 34 \text{ nm}$ . Pro co největší efekt zjištění optimálního postupu pro realizaci výsledné požadované struktury, byla v prvním kroku tvorba masky s odlišnými jemnostmi struktur (Obrázek 13), pomocí kterých jsme optimalizovali postup pro požadovanou výslednou strukturu. Motivy pro leptání struktur vytvářel dle našich návrhů Ing. Petr Meluzín z ÚPT AV.



**Obrázek 13:** Jeden z motivů maskování pro odladění leptacího procesu struktur na vzorcích sady B.

Jeden z posledních vzorků s tímto motivem prošel následujícím procesem zpracování s tím, že hloubku leptu ve wolframu v ploše jsme sledovali v kontrolním poli pro sledování citlivosti.

1) Depozice rezistu odstředivým litím

4000 rpm / 45 s; rezist 6200.13 CSAR

2) Sušení

IR horká plotna 130°C @ 60s

3) Expozice e-beam, označení vzorku V084/20\_001

expoziční dávka 150  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

mřížky křížové:

A2 perioda 2000 nm, bod 1000 nm

B2 perioda 2000 nm, bod 1500 nm

C2 perioda 2000 nm, bod 500 nm

D2 perioda 2000 nm, bod 750 nm

4) Vyvolání

vývojka na bázi nAAc; 190 s @ 23.7 °C

5) Měření AFM / SP

wCSAR = 470 nm

měřeny motivy mřížek A2, B2, C2, D2 na AFM

6) RIE

leptací směs SF<sub>6</sub>-Ar; 3000 W / 15 W

a) 10 s

b) 30 s

c) 15 s

d) 15 s

zbytek rezistu v masce 100 nm

7) Plasmatické stripování rezistu

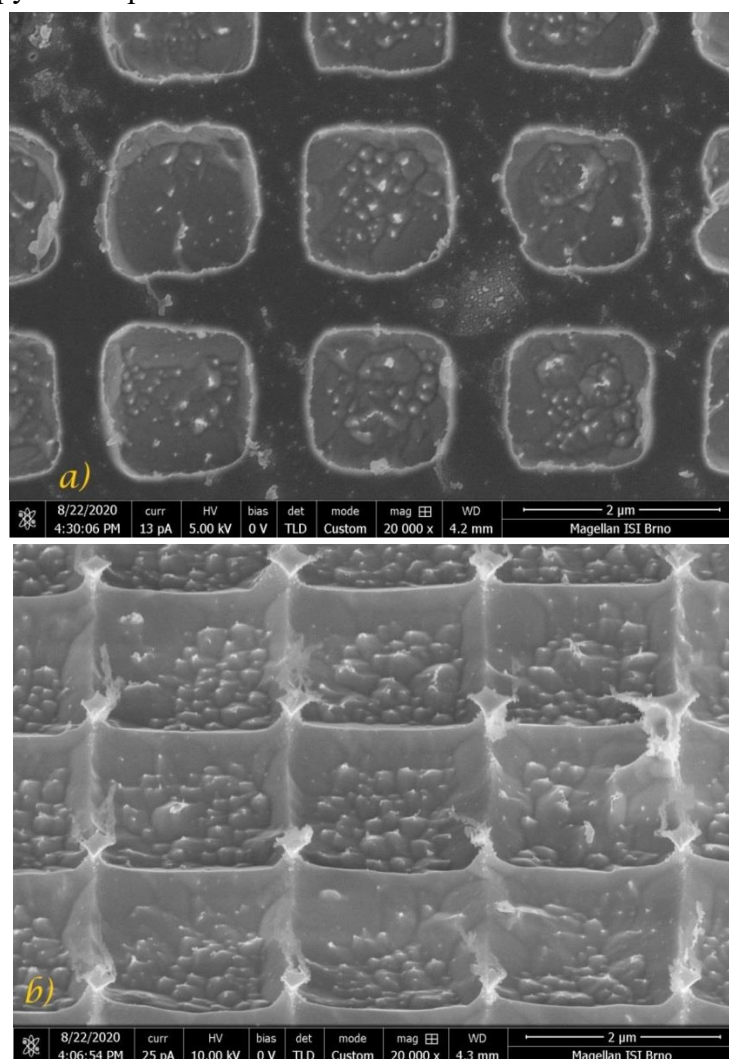
leptací směs O<sub>2</sub>, 3000 W / 50 W, 3 min.

8) Měření SP

hloubka leptu ve wolframu v ploše je přibližně 650 nm

Vytvořené struktury v polích A2, B2, C2, D2 jsme podrobili bližšímu zkoumání pod SEM mikroskopem Magellan, FEI za pomoci Mgr. Zuzany Pokorné, Ph.D. a Ing.

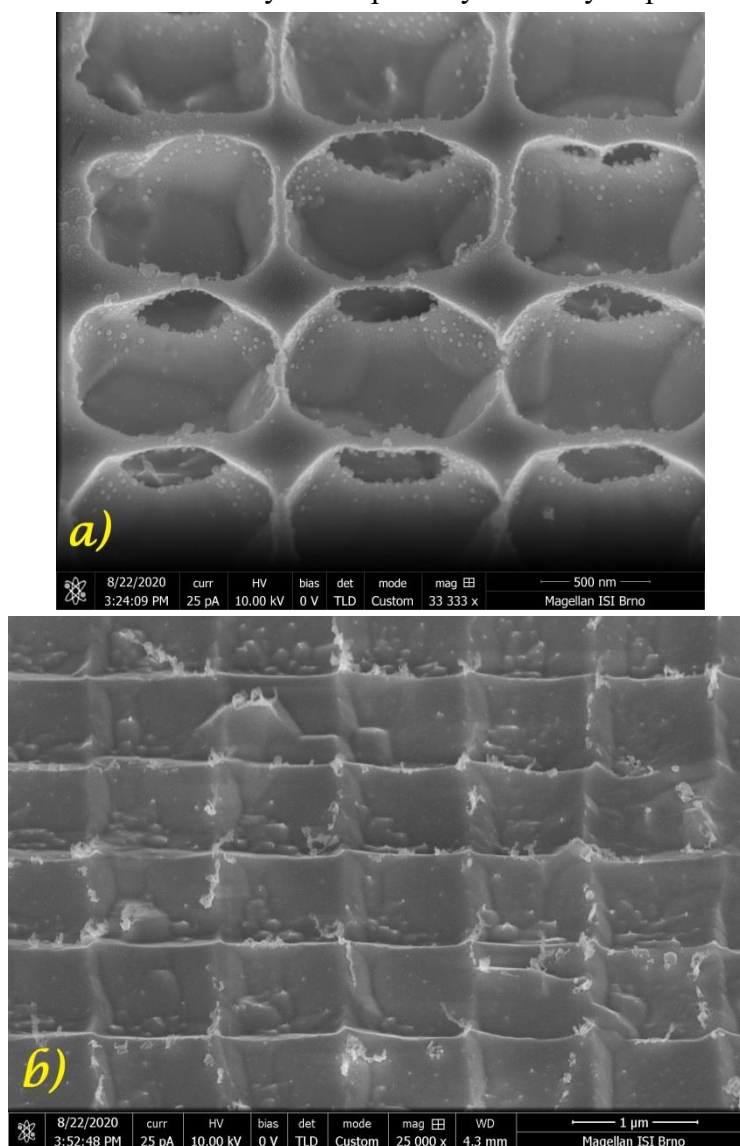
Filipa Miky, Ph.D. U mřížky A2 (Obrázek 14) jsou patrné nerovnosti u vytvořených otvorů, což mohlo být způsobeno jednak dobou leptání a jednak nečistotami na povrchu wolframového čipu. Při bližším pohledu je patrné, že jsme leptáním odkryli krystalickou strukturu samotného wolframového materiálu. U mřížky B2 jsou již téměř nepatrné rozestupy mezi jednotlivými otvory. Jejich tvar je pravidelný a opět při bližším pohledu jde krásně vidět struktura samotného wolframového čipu, jež nám díky leptání vylezla mnohem více, než už mřížky A2. Jedinou nevýhodou, s níž jsme se setkali u všech vytvářených struktur, jsou nečistoty na povrchu všech vzorků, jež nebylo možné běžnými postupy čištění povrchů vzorků odstranit.



**Obrázek 14:** Ukázka vytvořených struktur pod SEM mikroskopem: a) mřížka A2; b) mřížka B2 v náklonu 45 °.

U mřížky C2 je pravidelnost vytvořené struktury na první pohled poměrně pravidelná, ale při bližším pohledu je vidět, že dochází u některých otvorů k mírnému zakulacování hran (Obrázek 15), což je pravděpodobně způsobeno delším časem leptání v jednotlivých krocích. Při bližším pohledu na vnitřek jednotlivých otvorů se v první moment zdálo, že došlo k vytvoření mirkočoček (čočkový efekt), ovšem při pohledu na

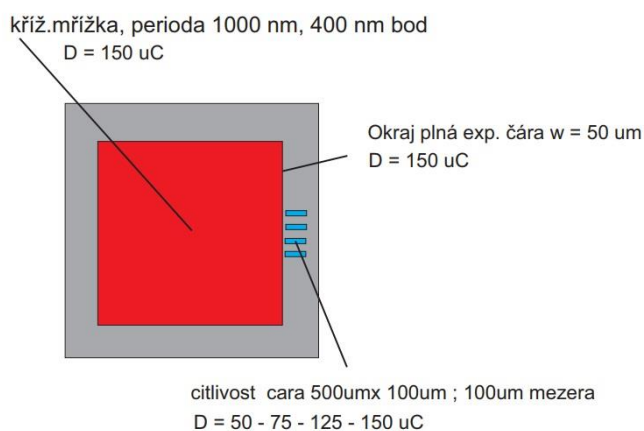
strukturu pod náklonem  $45^\circ$  jsme zjistili, že se nejedná o mikročochky, ale že došlo u většiny otvorů k jejich podleptání. Na více energiích jsme se zaměřili také na podivné obrazce na dně otvorů. Po prvním zhodnocení jsme se domnívali, že se jedná o krystalografii – kanálování. Ovšem na energiích 1,5 keV a 10 keV není znatelný rozdíl, pravděpodobně půjde tedy o projev morfologie, kdy dochází k přednostnímu leptání některých krystalografických směrů. Dost podobně jako mřížka B2 se projevila i mřížka D2. Rozestupy mezi jednotlivými otvory jsou nepatrné a ze snímků ze SEM mikroskopu si můžeme všimnout struktury wolframového materiálu. Otvory jsou oproti B2 méně vykreslené a dosti se na výsledku podílely nečistoty na povrchu vzorku.



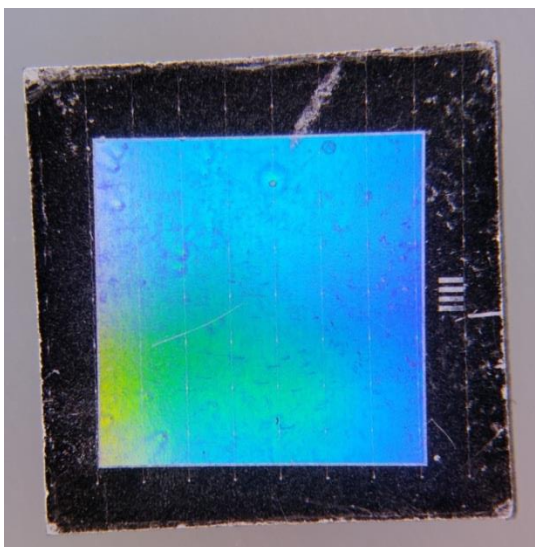
**Obrázek 15:** Ukázka vytvořených struktur pod SEM mikroskopem: a) mřížka C2; b) mřížka D2.

Výstupem výše uvedených postupů bylo docílení takového postupu, díky kterému jsme byli schopni vytvořit požadovanou souvislou strukturu na celou plochu vzorku, vyjímá krajů, jež zůstaly bez struktury, pro účely lepší manipulace. I při tomto postupu byl použit totožný fotorezist a jeho nanášení, sušení i ostatní postupy a

nastavení vyjímá doby leptání RIE a počtu opakování (Obrázek 16). Opět jsme v průběhu procesu sledovali na citlivostním poli, jaké hloubky jsme během leptání dosáhli.

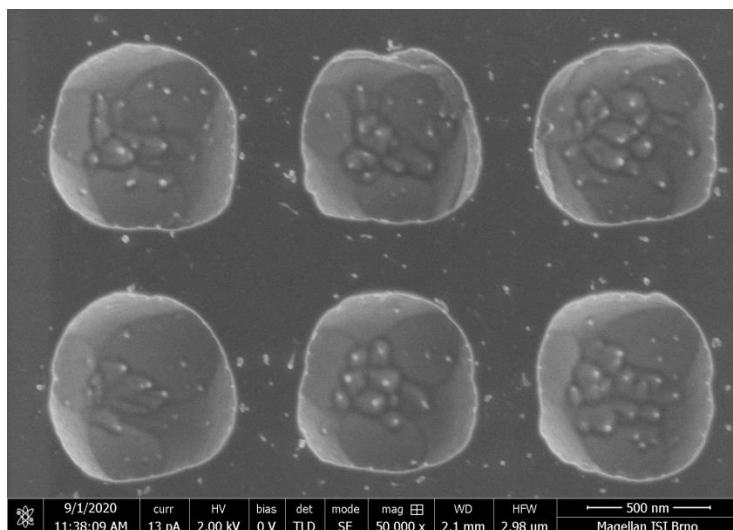


**Obrázek 16:** Hlavní motiv masky pro požadovanou strukturu.



**Obrázek 17:** Wolframový čip s vytvořenou výslednou strukturou, jež pokrývá většinu plochy vzorku.

Výsledná mřížka, dosahovala požadovaných parametrů tj. průměr dutin 655 nm, hloubku dutin 440 nm a periodu max. 1  $\mu$ m. Strukturu jsme opět zkontrolovali pomocí SEM mikroskopu a výsledek je velice uspokojivý (Obrázek 18). Skutečné rozměry odpovídají požadovaným, navíc při pohledu pod úhlem 45° nedošlo ani k podleptání a narušení struktury a otvorů, jako tomu bylo u dřívějších pokusů. Hrany otvorů byly sice opět zaoblené, což nám nikterak nevadilo, jelikož kruhové otvory mají pro naše účely daleko větší efekt. Stejně jako u ostatních expedimentů, i zde byla na dně dutin vidět krystalická struktura wolframového substrátu.



**Obrázek 18:** Výsledná mřížka na wolframovém čipu - detail na strukturu vytvořených dutin (50x).

Stejně jako u předchozích struktur, i zde byly hlavním nedostatkem nečistoty, které pokrývaly nepravidelně wolframový vzorek a tím vnášely co celého procesu značnou chybu. Proto jsme se v dalším kroku rozhodli, pokusit se tyto nečistoty identifikovat a odstranit, abychom se případným problémům v budoucnu vyhnuli.

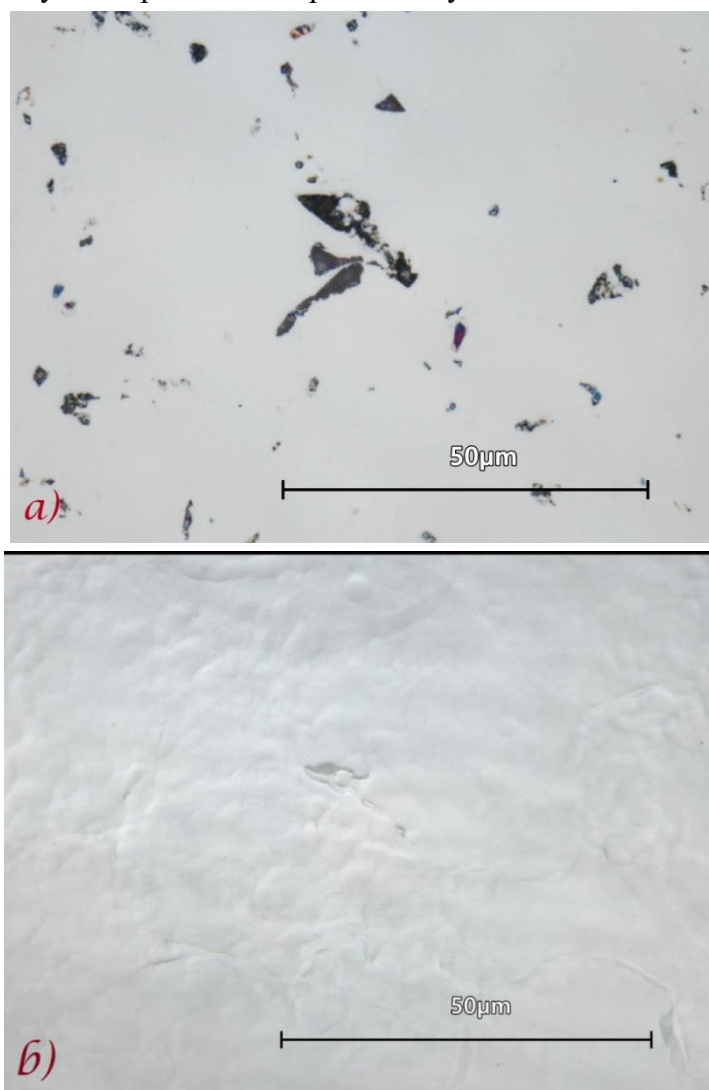
### 4.3 Určení a odstranění nečistot

Na povrchu leštěných wolframových vzorků sady A jsme zaznamenali značné množství drobných nečistot. Tyto nečistoty se objevily rovněž u vzorků sady B. Jelikož tyto nečistoty nebylo možné odstranit běžnými postupy, jež se používají při čištění vzorků od prachu, otisků prstů apod., rozhodli jsme se na tuto problematiku zaměřit blíže. Za pomoci SEM mikroskopie jsme blíže prozkoumali nečistoty na vzorcích sady B. Vzhledem k tomu, že nečistoty byly náhodně rozmístěny o různých velikostech a byly rovněž přítomny i na ploše s vytvořenou strukturou, došli jsme k závěru, že se jedná o zbytky zrn z leštící pasty, jež se při mechanickém lapování povrchu vzorků zachytily ve struktuře wolframových vzorků. Tento předpoklad jsme si ověřili za pomoci energetické disperzní rentgenové spektroskopie EDX (Magellan, FEI) na několika vzorcích sady B. Dle výsledků se skutečně jednalo o zbytky korundu z leštících past, zachycený během procesu leštění v substrátu. Jelikož potřeba vytváření jemných struktur na wolframových vzorcích je těmito zbytky poměrně narušena, věnovali jsme úsilí rovněž problematice odstranění těchto zbytků po leštění. V případě potřeby pokrytí strukturou větší plochy, by mělo již značný vliv na konečný výsledek v budoucnu.

Klíčovou myšlenou bylo, pokusit se odstranit zbytky korundu tak, aby se drsnost povrchu příliš nezměnila. Nejdříve jsme se pokusili odstranit zbytky pomocí vysokoteplotní pyrolýzy. Zde jsme byli bohužel neúspěšní, především díky teplotním vlastnostem korundu. Předpokládali jsme, že zbytky jsou zachyceny v hloubce několika stovek nm až jednotek  $\mu\text{m}$ . Proto bylo zapotřebí použít jiných postupů. Osvědčilo se

iontové odprašování povrchu vzorku, které jsme realizovali na výrazně starším iontovém děle z roku 1989, ale pro naše účely bylo dostačující. Zařízení má dvě hlavice, na každé z nich se dá manuálně nastavit úhel, pod kterým bude pracovat a do prostředka komory se vloží vzorek.

Při odprašování povrchu jsme použili vysoké napětí  $U_1 = 8,5 \text{ kV}$  a  $I_1 = 50 \text{ } \mu\text{A}$ ,  $U_2 = 7 \text{ kV}$  a  $I_2 = 10 \text{ } \mu\text{A}$ . Tlak v komoře jsme udržovali na  $P = 3 \cdot 10^{-5} \text{ thor}$ . Při nastavování parametrů zařízení jsme vycházeli z dřívějších pokusů a z manuálu pro toto zařízení. Před odprašováním a následně po odprašení jsme si pomoci konfokálního mikroskopu (Olympus LEXT OLS 3100), udělali snímky povrchu vzorku v konkrétní oblasti, abychom byli schopni následně porovnat výsledek.



**Obrázek 19:** Srovnání odprašované oblasti vzorku: a) vybraná oblast před odprašením (150x); b) vybraná oblast po odprašení s prohlubněmi po odstraněných nečistotách (150x).

Za pomoci konfokálního mikroskopu jsme přiblížili vybranou oblast, na kterou jsme se při odstraňování nečistot zaměřili, abychom mohli sledovat změny před a po procesu odprašování. Z pořízených snímků viz Obrázek 19, je patrné, že za daných

podmínek se nám podařilo odstranit veškeré zbytky po leštění spolu s částí povrchu vzorku. Po hlouběji usazených nečistotách zůstaly v materiálu ještě drobné prohlubně, jež kopírují tvar nečistoty v místě jejího předchozího zachycení. Celá oblast, na kterou jsme se zaměřili, byla po odprašení mírně prohnutá. Do budoucna se dá tomuto nechtěnému efektu vyhnout správným náklonem iontových hlavic a pohybem vzorku tak, aby se docílilo co nejrovnoměrnějšího odprašení na plochu.

Před odprašováním i po něm, jsme si rovněž na profilometru změřili drsnosti povrchu v této oblasti. Provedly jsme vždy několik měření, abychom měli ucelenější hodnoty. Drsnost povrchu v dané oblasti byla před odprašováním přibližně  $R_a = 44,5$  nm a po odprašení se i přes odstranění zbytků, drsnost pohybovala kolem  $R_a = 200$  nm. Větší drsnost povrchu lze přičíst jednak nerovnoměrnému odprašování na plochu v důsledku sklonu hlavic, ale také nedostatečnému odprašení wolframového substrátu, díky kterému by došlo ke sjednocení povrchu a došlo by tak i k eliminaci drobných prohlubní a dírek po odstraněných zbytcích, jak je vidět na snímcích z mikroskopu. V budoucnu by tedy bylo záhodno odprašit ještě alespoň několik set nm až jeden  $\mu$ m rovnoměrně na plochu.

Pro budoucí aplikaci tohoto procesu při odstraňování zbytků po lapování, bude zapotřebí tento proces dostatečně odladit, ať už z pohledu doby odprašování, rovnoměrného pohybu vzorku při odprašování a úhlu, pod kterým je povrch odprašován. Další potenciální metodou, jak tyto zbytky odstranit, by mohlo být elektrochemické leptání/leštění. Účinnost této metody pro účely odstranění zbytků z povrchu jsme již neověřovali.

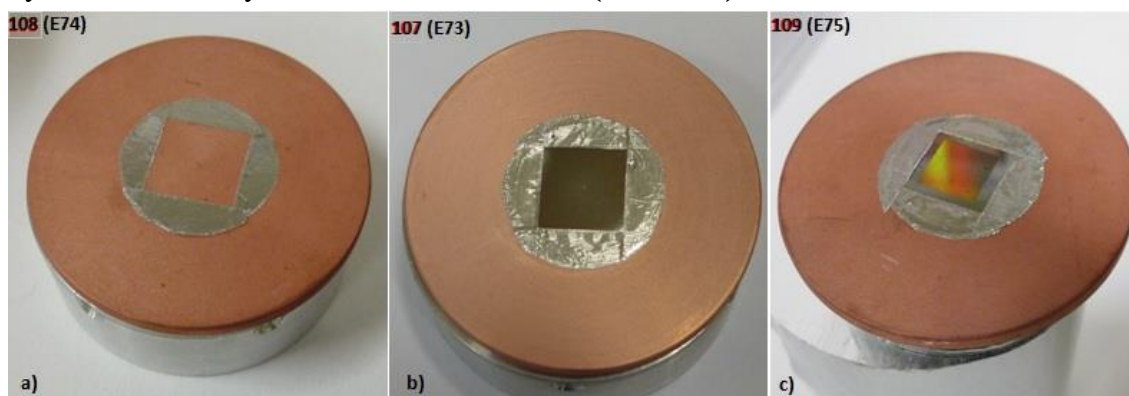
## 4.4 Měření emisivity struktur

Na wolframových vzorcích sady B, byly měřeny emisivity kryogenní metodou, jež je určená pro měření emisivity a absorpce u vysoce reflexních povrchů. Měření probíhala na ÚPT AV ve spolupráci s Ing. Tomášem Králíkem, Ph.D. Měření byl vždy vzorek bez struktury a následně s výslednou jemnou strukturou, jež jsme před tím vytvořili za pomoci RIE. Běžná velikost vzorků pro tato měření bývá o průměru 40 mm, což odpovídá požadavkům zkušební komory. Abychom mohli měřit emisivitu i na našich značně malých nekruhových vzorcích, byla jako základní nosič použita měděná kruhová destička.

Jelikož vzorky wolframu jsou značně malé oproti celkové ploše nosiče, bylo zapotřebí vyzkoušet různé postupy pro to, aby bylo možné měření realizovat. Samotná měď mívá emisivitu do 1 %, ale při přilepení na střed nosiče wolframového vzorku, by v důsledku tmavých až černých hran, mohly do měření vnést velkou chybu. Jedno procento stoprocentně černé plochy na odrazivém povrchu vzorku s 1 % absorptivitou zvýší celkovou absorptivitu vzorku přibližně na dvě procenta. Bylo tedy nutností vyřešit otázku vyloučení parazitních jevů, když vzorek není přes celou plochu Cu nosiče. Tento činitel má velký vliv na výslednou absolutní přesnost výsledků.

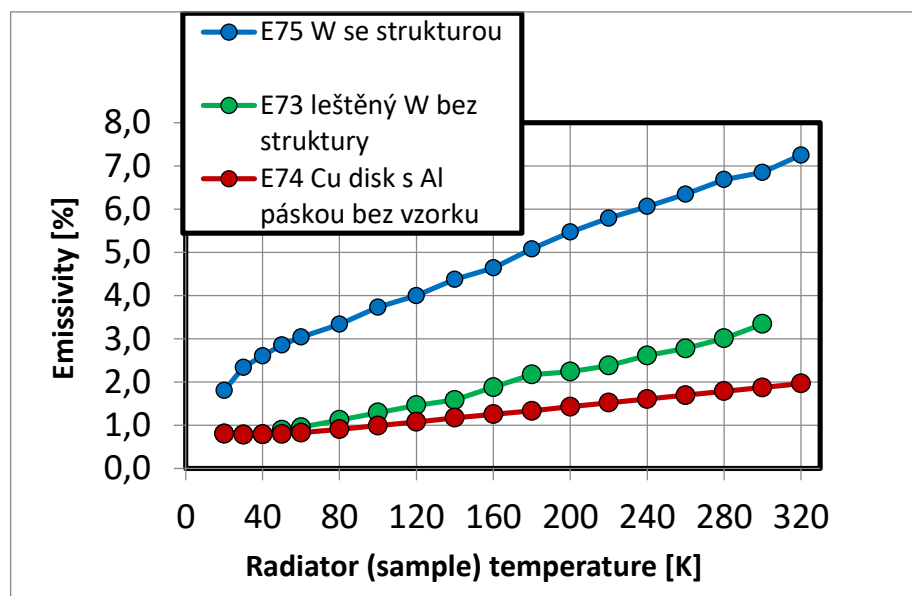
Po několika úpravách a měřeních při teplotě 240 K, což je teplota, při které se emisivita měří nejlépe, jsme následně realizovali referenční měření. Změřili jsme v rozsahu 20 – 320 K emisivitu použitého nosiče. Následně jsme do středu Cu nosiče přilepili wolframový vzorek a jeho hrany oblepili Al páskou. Na druhém kuse nosiče jsme ve stejném rozestupu, ovšem tentokrát bez wolframového vzorku, nalepili stejným způsobem Al pásku. Příprava jednoho vzorku před měřením zabrala cca 1 den, následně pro každé měření je zapotřebí další minimálně den, někdy i více, podle výsledků a nutných úprav či technických problémů.

V dalším kroku jsme tedy změřili emisivitu samotného Cu nosiče v daném teplotním rozsahu. Následně jsme změřili za stejných podmínek emisivitu Cu nosiče s Al páskou. Až po té jsme změřili nosič s čistým vzorkem wolframu oblepený Al páskou a na závěr nosič s wolframovým vzorkem se strukturou, oblepený rovněž Al páskou totožně, jako v předchozích případech. Jelikož každý z materiálů vnáší do výsledného měření určitou vlastní emisivitu, a tedy pro nás vlastně chybu, bylo zapotřebí ze všech výsledků provést korelaci na wolframový vzorek bez struktury a následně se strukturou. Cu nosič a Al páška pro nás byly v tomto případě pozadí stejně jako plocha čistého wolframu, abychom byli schopni zjistit výslednou emisivitu pouze vytvořené struktury na wolframovém vzorku (Obrázek 20).



**Obrázek 20:** Vzorky pro měření emisivity a následnou korelaci: a) Cu nosič s Al páskou; b) Cu nosič s čistým wolframovým vzorkem a Al páskou; c) Cu nosič s wolframovým vzorkem se strukturou a Al páskou.

Po provedení korelace, jsme dostali emisivitu wolframového vzorku s jemnou strukturou. Emisivita se pohybovala od 1,8 % do 7,25 % v závislosti na teplotě (Obrázek 21), tj. 20 K – 320 K. Pomocí Wienova posunovacího zákona můžeme vypočítat rozsah vlnových délek, které odpovídají daným teplotám, při kterých byla emisivita měřena. Pro teploty 20 K - 320 K se pohybujeme v rozmezí vlnových délek 144,90  $\mu\text{m}$  - 9,056  $\mu\text{m}$ , což odpovídá infračervené oblasti záření.



**Obrázek 21:** Výsledná emisivita wolframového vzorku se strukturou (modrá křivka) po korelaci vzhledem k emisivitě čistého wolframového substrátu (zelená křivka) a základního měděného nosiče s hliníkovou páskou (červená křivka).

Porovnáme-li emisivitu čistého wolframového vzorku a emisivitu vytvořené struktury, je zde vidět značný nárůst emisivity, což je velice žádoucí pro použití v oblasti selektivních emitorů pro termofotovoltiku. Pro lepší představu o emisivitě v různých podmínkách by bylo do budoucna vhodné tento experiment realizovat ještě několikrát. Jedinou nevýhodou této metody je, že je určená pro měření pouze do pokojové teploty a není možné pomocí ní ověřit emisivitu při teplotách vyšších. I tak je z grafu patrné, že s rostoucí teplotou roste i emisivita struktury, na základě čehož můžeme předpokládat, že ve vyšších teplotách se bude chovat velice obstojně. A tedy i v oblasti viditelného záření by měla být emisivita znatelnější, což je klíčové pro tento experiment.

## 4.5 Vybrané HT keramiky v kombinaci s TV wolframem

Okrajově jsme se věnovali i potencionálnímu využití některých vysokoteplotních keramik pro selektivní emitory v kombinaci s TV wolframem. Za pomoci magnetronového naprašování, jsme na ÚPT AV ve spolupráci s Ing. Tomášem Fořtem, Ph.D. a Ing. Jaroslavem Sobotou, CSc. vytvářeli wolframové TV odlišných tloušťek.

Vzhledem k dostupnosti materiálů a jejich vlastnostem, jsme zvolili dvě keramiky. Jednu běžně dostupnou - korundovou keramiku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a druhou vyrobenou prof. Cihlářem z Ceitec - zirkoničitou keramiku dopovanou 3mol% yttria  $\text{ZrO}_2$ -3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Klíčovou vlastností těchto materiálů byla teplota tání, jež se pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pohybuje nad 2000 °C, TZ3YB okolo 2700 °C, wolfram 3422 °C. Zaměříme-li se ovšem na teplotní roztažnost těchto materiálů, je zřejmé, že keramické materiály na rozdíl od wolframu mají teplotní roztažnost mnohem větší. Pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pohybuje okolo

$8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , TZ3YB  $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , wolfram  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . I přes značný rozdíl v teplotních roztažnostech keramik vzhledem k wolframu, jsme následně podrobili kombinaci těchto materiálů vysokoteplotním zkouškám, abychom zjistili, jak budou reagovat keramiky jakožto nosný substrát spolu s TV wolframu o tloušťkách  $0,5 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$  a  $1,5 \mu\text{m}$  při vysokých teplotách. Před samotným procesem naprašování jsme zařízení kompletně vyčistili, abychom předešli případné kontaminaci vzorků zbytky materiálů, jež byly naprašovány v minulosti. Naprašování probíhalo na zařízení VPA-19 společnosti Aurion Anlegentechnik. Dle zvolené tloušťky, jež jsme požadovali vytvořit, jsme vzorky rozdělili do 3 ze 4 oblastí, k tomu určených a 4 oblast jsme zaslepili, aby nedocházelo k naprašování na prázdnou oblast a zbytečnému plýtvání materiálu. Pro naprašování byl použit wolframový target. Proces probíhal za následujících podmínek:

- První fáze – leptání

wolframový terč v pozici C, leptací talíř v pozici B.

Ventil V1 pro vyšší tlaky v komoře, tlak při 40 sccm Ar

Leptání pozice 1, 2, 3 při 150 W, 300 s, 8,19 sccm Ar,  $P = 0,275 \text{ Pa}$

Po leptání tlak  $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

- 1. ohřev vzorků

Startovací  $P = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

Ve 4 min, výkon 100 %,  $T_{\text{max}} 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

V 56 min, výkon 50 %, v 60 min  $582 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

- 2. ohřev vzorků

Startovací  $P = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ , startovací  $T = 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Ve 4 min, 100 %,  $T_{\text{max}} 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

V 56 min, 50 %, v 60 min  $582 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

- 3. ohřev vzorků

Startovací tlak  $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

Ve 4 min, 100 %,  $T_{\text{max}} 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

V 56 min, 50 %, v 60 min  $582 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$

- Depozice wolframu – 500 nm pozice 1, 100 nm pozice 2, 1500 nm pozice 3

Startovací tlak  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$

Předprašování, 600 W, 300 s, 40 sccm Ar, přiškrcení V1  $U_{\text{mag}} = -123 \text{ V}$ ,  $P = 1,20 \text{ Pa}$

Naprašování poz.1, 600 W, 1600 s, 40 sccm Ar, přiškrc. V1  $U_{\text{mag}} = -125 \text{ V}$ ,  $P = 1,20 \text{ Pa}$

Oscilace  $\pm 45^{\circ}$ , 2,726 ot/min,  $C_1 = 43,0\%$ ,  $C_2 = 13,3 \%$ ,  $U_{\text{sub}} = -14 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

Naprašování poz.2, 600 W, 3200 s, 40 sccm Ar, přiškrc. V1  $U_{\text{mag}} = -121 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

Oscilace  $\pm 45^{\circ}$ , 2,726 ot/min,  $C_1 = 43,0\%$ ,  $C_2 = 13,3 \%$ ,  $U_{\text{sub}} = -15 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

Naprašování poz.3, 600 W, 4800 s, 40 sccm Ar, přiškrc. V1  $U_{\text{mag}} = -120 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

Oscilace  $\pm 45^{\circ}$ , 2,726 ot/min,  $C_1 = 43,0\%$ ,  $C_2 = 13,3 \%$ ,  $U_{\text{sub}} = -15 \text{ V}$ ,  $P = 1,21 \text{ Pa}$

- Ustálení tlaku na  $9 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ , konec procesu.

Společně s keramikami, jsme naprašovali rovněž totožné vrstvy i na laboratorní sklíčka a kousek křemíkového waferu, které sloužily, jako kontrolní vzorky a pro měření tloušťky nanesené vrstvy. Na waferu jsme udělali permanentním fixem kontrolní čáru. Po naprášení TV jsme mechanicky pod mikroskopem odstranili TV v místě kontrolní čáry. Vzorek jsme očistili od případných zbytků jednak kombinací líh + benzín a následně jsme jej na okamžik ponořili do studené ultrazvukové lázně a poté jsme jej ofoukli pod proudem vzduchu, aby nám zbytky nevnašely chybu do měření. Následně jsme profilometrem změřili tloušťku vytvořené vrstvy. Pro každý vzorek jsme provedli 5 měření v různých částech kontrolní čáry. Změřená tloušťka TV nám vyšla pro 0,5  $\mu\text{m}$  v rozmezí 0,506 - 0,507  $\mu\text{m}$ , pro 1,0  $\mu\text{m}$  v rozmezí 1,0 - 1,01  $\mu\text{m}$  a pro 1,5  $\mu\text{m}$  vyšla měření v rozmezí 1,51 – 1,52  $\mu\text{m}$ . Z výsledků profilometru je zjevné, že námi zvolený postup a nastavení pro vytváření wolframových TV byl velmi přesný.

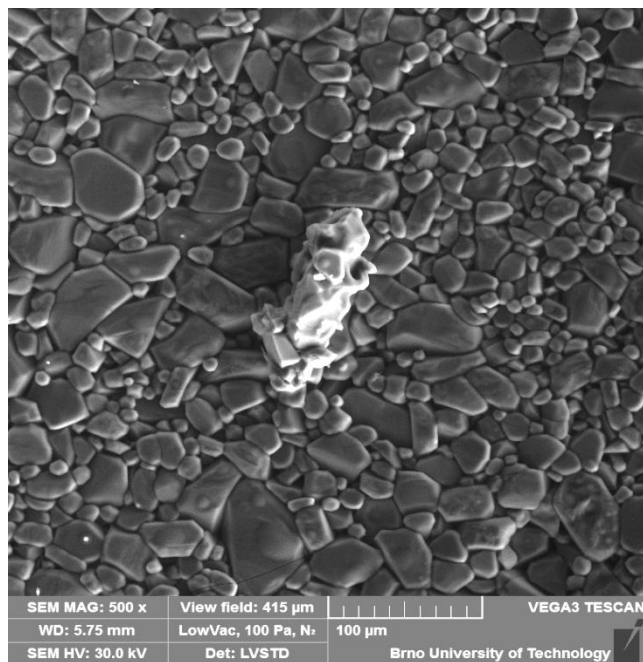
## 4.6 Zkoušky vysokoteplotního stárnutí

Zkoušky byly realizovány dle normy ČSN EN 60068-2-2: Zkoušky – Zkouška B: Suché teplo (2008). V teplotní komoře není možnost nastavení proudění vzduchu, nedocházelo tedy k nechtěnému ochlazování zkoušených vzorků. Změna teploty v komoře probíhala pozvolně, tj. vzorek byl do komory vložen při okolní teplotě a následně docházelo k pozvolnému zvyšování teploty v komoře, dokud nedosáhla tempování na požadovanou teplotu. Stejným způsobem byla teplota snižována po dokončení ohřevu na danou teplotu. Tím se docílilo rovnoměrného prohřátí vzorku a nedocházelo k teplotním šokům vzorků. Průměrná rychlost změny teploty v komoře nesmí přesáhnout 1 K/5 min. K teplotním zkouškám byla použita vsázková vypalovací pec ST-1700MX-I výrobce Zhengzhou Sutong Electric Equipment Co. Vnitřní rozměry pece jsou 150 × 150 × 150 mm a pro ohřev slouží celkem 6 topných těles z MoSi<sub>2</sub> (disilicid molybdenu, elektricky vodivý, odolný oxidaci, používá se k vytápění až do 1800 °C a teplota tání je 2030 °C). Izolace je z lehkého korundového vlákna (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Měření bylo realizováno dvěma metodami. První metodou byly dlouhodobé zkoušky tepelné odolnosti, druhou metodou krátkodobé zkoušky tepelné odolnosti. Stupně přísnosti pro dlouhodobé měření byly → 1600 °C po dobu 168 h. Teplotám byly vystaveny vzorky sady C, tj. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keramiky s TV wolframu, TZ3YB s TV wolframu a dále vzorky sady B, tj. lapovaný wolfram bez struktury a se strukturou. Celkem bylo 9 keramických vzorků, z toho 3x2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 3x1 TZ3YB. Na keramických vzorcích byly naneseny TV ve třech tloušťkách – 0,5  $\mu\text{m}$ , 1,0  $\mu\text{m}$  a 1,5  $\mu\text{m}$ . TV byly vytvořeny pomocí magnetronového naprašování na ÚPT AV. Po dokončení dlouhodobých teplotních zkoušek jsme pomocí konfokálního mikroskopu, SEM mikroskopu a prvkové analýzy zkontrolovali změny, jež na vzorcích během zkoušky proběhly.

U keramických materiálů došlo k naprosté eliminaci wolframových TV. Korundové keramiky navíc značně zbělaly a nepravidelně se na jejich povrchu vytvořily shluky (Obrázek 22). Soudržnost materiálu byla zachována. Po prvkové analýze jsme zjistili, že

výsledný materiál substrátu je oxid hliněnatý AlO s hmotnostním obsahem 38,04 % kyslíku O, 59,42 % hliníku Al a se stopovým množstvím hořčíku Mg a křemíku Si. Nepravidelné shluky, jež se vytvořily na povrchu korundových vzorků, měly totožné složení jako vzorek sám, jednalo se tedy o částečné uvolnění a shlukování základního materiálu vzorku na jeho povrchu. Přičemž ke ztrátě tloušťky vzorku prokazatelně ve větší míře nedošlo.



**Obrázek 22:** Shluk na povrchu korundové keramiky po dlouhodobé vysokoteplotní zkoušce.

Po TV wolframu nezůstaly ani stopové zbytky na povrchu substrátu. Domnívali jsme se, že zbytky TV mohly částečně sublimovat do substrátu vzorku, což ale prvková analýza, provedená v lomu korundového vzorku nepotvrdila. Složení dle analýzy byl hliník Al (wt 47,21 %), kyslík O (wt 41,10 %), uhlík C (wt 10,38 %) a stopové množství hořčíku Mg a křemíku Si. Došlo tedy pravděpodobně k odpaření TV vlivem působení kyslíku a vysoké teploty po celou dobu zkoušky.



**Obrázek 23:** Krystalky v okolí keramických vzorků po dlouhodobé vysokoteplotní zkoušce.

V okolí korundových i zirkoničitých keramik byl větší i menší výskyt krystalků na nosné podložce, jež k ní ale nebyly připečeny (Obrázek 23). Tyto krystalky jsme rovněž podrobili prvkové analýze, která zaznamenala kyslík O (wt 36,95 %), křemík Si (wt 30,62), uhlík C (wt 28,58 %), stopové množství hliníku Al a sodíku Na. U vzorků zirkoničité keramiky došlo k výraznému prohnutí od krajů ke středu směrem nahoru. TV wolframu byly stejně jako u korundové keramiky pryč. Stopové zbytky W rovněž nebyly nalezeny ani na jeho povrchu ani v blízkém okolí. Na povrchu zirkoničité keramiky byly pouze jasně patrné praskliny způsobené tepelným namáháním.

Třetím druhem vzorků byly lapované wolframové vzorky (jeden s vytvořenou strukturou, druhý bez struktury), abychom mohli pozorovat případné změny jak na samotném povrchu, tak na struktuře. Bohužel tyto vzorky se v průběhu teplotních zkoušek rovněž „odpařily“ a na jejich místě zůstaly mírné prohlubně, odpovídající rozměrům vzorku. Tato reakce je u wolframu trochu nečekaná, vzhledem k teplotě tání, která se pohybuje kolem 3422 °C, je tento materiál považován za jeden z nejobtížněji tepelně zpracovatelných mezi kovy. Jednou z možností je, že u wolframu docházelo k postupné oxidaci, až se oxid změnil na skupenství kapalné a byl odpařen či sublimoval do podložky. Ve zbylých prohlubních po wolframových vzorcích a jejich blízkém okolí, byly nalezeny jemné krystalky (Obrázek 24).



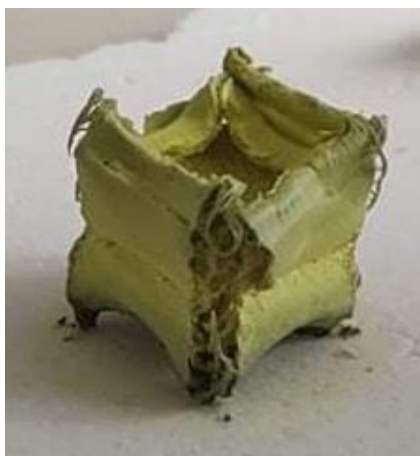
**Obrázek 24:** Krystalky v prohlubních po wolframových vzorcích a jejich blízkém okolí.

Tyto krystalky byly připečeny k povrchu podložky, tudíž jsme odebrali část krystalků spolu s částí podložky, jež jsme před tím analyzovali samostatně a následně jsme podrobili prvkové analýze také odebrané vzorky krystalků s podložkou. Je zde možnost, že wolframové vzorky v daných podmínkách mohly s podložkou zareagovat a tím se podílet na jeho eliminaci, nebo mohlo dojít ke změně skupenství a wolfram částečně sublimoval do podložky. Bez pochyby měla na celém procesu opět velký vliv přítomnost kyslíku spolu s teplotou a dobou, po kterou byl experiment prováděn. Na základě analýzy jsme zjistili, že nosná podložka se skládá z kyslíku O (wt 41,32 %), hliníku Al (wt 31,94 %), uhlíku (wt 18,88 %) a stopového množství křemíku Si. Podložkou je tedy korundová keramika. Po provedení prvkové analýzy vzorku

přípečených krystalků spolu s částí podložky, nám vyšlo složení kyslíku O (wt 40,32 %), hliníku Al (wt 39,21 %) a uhlíku C (wt 20,47 %), což odpovídá složení nosného podložky. Je tedy možné, že se jedná opět o shluky korundové keramiky, které se vytvořily i na povrchu korundových substrátů. I v tomto případě vše naznačuje tomu, že došlo k odpaření i wolframových vzorků o tloušťce 1 mm.

Abychom zjistili, za jakých teplot dochází u wolframových vzorků k jejich eliminaci, podrobili jsme je následně krátkodobým zkouškám, kdy byl použit pouze vzorek lapovaného wolframu sady B se strukturou na 1/2 vzorku. Nosná deska byla opět z totožného materiálu jako v předchozí zkoušce. Bylo tedy možné pozorovat jak oblast struktury, tak samotný vzorek a vzájemnou reakci s nosnou podložkou. Navržené stupně přísnosti pro tuto zkoušku byly 1000 °C po dobu 2 h, kontrola vzorku, 1200 °C po dobu 2h, kontrola vzorku a 1400 °C po dobu 2 h, konečná kontrola vzorku. Před započítáním teplotních zkoušek jsme pozorovali pomocí optického mikroskopu zvolenou oblast se strukturou tak, aby byl vidět leptaný motiv a mohli jsme následně pozorovat případné změny na přechodu struktura-substrát. Náběh a sestup teploty v komoře byl opět po celou dobu pozvolný, stejně jako v předchozím experimentu.

Po prvním kroku stupně přísnosti 1000 °C po dobu 2 h jsme již pozorovali razantní změny na W vzorku. Vzorek od horizontálního středu narostl do obou směrů (nahoru i dolů) a zvětšil svou výšku z 1 mm na 10 mm a zároveň došlo k propadu ve středové části z obou narostlých stran. Vzorek značně změnil také barvu ze stříbrné na nazelenalou až zeleno žlutou (Obrázek 25). Materiál byl poměrně křehký, uvolňovaly se otřepy a bylo pozorováno oddělování vrstev materiálu.



**Obrázek 25:** Wolframový vzorek po krátkodobých teplotních zkouškách - 2h na 1000 °C.

Zkouška prokázala jasný projev oxidace wolframového vzorku. Teoreticky mohlo dojít k přeměně na oxid wolframičitý  $\text{WO}_2$ , jež má teplotu tání okolo 1700 °C, projevuje se bronzovým zbarvením a vzniká převážně v důsledku nedostatku kyslíku, což neodpovídá projevům pozorovaným na našem vzorku. Mnohem pravděpodobnější je, že došlo k přeměně na oxid wolframový  $\text{WO}_3$ , jehož teplota tání se pohybuje okolo 1470 °C a jeho zbarvení bývá žluto zelené [31]. Vezmeme-li v úvahu zbarvení a teplotu

tání, došlo tedy s největší pravděpodobností u prvních teplotních zkoušek nejdříve k oxidaci wolframu na  $\text{WO}_3$  a po dosažení resp. překročení teploty  $1470^\circ\text{C}$  po dobu dostatečně dlouhou, přešel tento oxid ze skupenství pevného do skupenství kapalného a následně byl v důsledku vysoké teploty  $1600^\circ\text{C}$ , působící dlouhodobě, úplně odpařen. Na základě těchto výsledků již nebylo zapotřebí pokračovat v dalším zvyšování teplot.

#### **4.7 Zkoušky radiační odolnosti**

Zkoušky radiační odolnosti byly provedeny ve společnosti VF, a. s. v kontrolovaném pásmu na ozařovači OG-8 za pomoci ZIZ, který simuloval vystavení wolframového vzorku záření gama o energii  $0,6616\text{ MeV}$ . Tato zkouška byla provedena pouze jako doplňující, protože termofotovoltaické systémy mohou být použity i v oblasti vesmíru, kde je zvýšený výskyt radiace. Vzhledem k vlastnostem wolframu, jež patří mezi jedny z materiálů s velice dobrými stínícími schopnostmi vůči IZ, nebyly výsledky zkoušky nijak zvlášť překvapivé.

Vzorky byly ozařovány Cs-137, dávkovým příkonem  $8\text{ Gy/h}$  po dobu  $600\text{ s}$ . Po době kratší než  $1\text{ h}$ , byla tato zkouška opakována. Postup pro ozařování byl použit totožný, jaký se používá při zkouškách přetížení. Před zkouškou a po ní byl vzorek pozorován pod optickým a SEM mikroskopem, kde jsme sledovali povrchové změny materiálu. Na vzorku nebyly zaznamenány žádné změny oproti stavu před započítím zkoušky. Vzhledem k radiační odolnosti wolframu by bylo zapotřebí v budoucnu provést tuto zkoušku v rámci celého TFFV systému, aby bylo možné sledovat odezvy tohoto systému v reálném čase před, během a po zkoušce dle příslušných postupů stanovených normou.

## 5 DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Hlavním záměrem dizertační práce bylo, využít běžně dostupné technologie a vyvinout novou metodu speciálně pro vytváření nano-struktur za účelem zvýšení emisivity vzorků tak, aby jejich selektivní vlastnosti byly v souladu s potřebami křemíkových FV článků. TFFV systémy, na kterých se doposud prováděly výzkumy ve světě, se specializovali především na použití VF článků z materiálů jako je arsenit-gálium, jež dosahují větší výnosnosti v IR oblasti, kdežto křemíkové jsou vhodnější pro oblast VID a NIR. A právě na tuto oblast jsme se zaměřili my. Pro vytváření velmi jemných struktur je klíčovou složkou použitého substrátu drsnost povrchu. Z toho důvodu jsme se v první fázi věnovali úpravě drsnosti povrchu. Tyto úpravy byly realizovány na dvou sadách vzorků (A a B) pro které byl použit v obou případech wolframový materiál s vysokou čistotou. Zvolili jsme mechanické lapování, jež probíhalo ve dvou fázích – hrubé a následně jemné, pro docílení co nejlepších výsledků. U vzorků sady A jsme takto docílili z původní drsnosti 599 nm na 11 nm po lapování. Pro vzorky sady B jsme již využili profesionálních zařízení společnosti Thermo Fisher Scientific, kde jsme se dostali na drsnosti 3 až 34 nm. Metoda elektrochemického leštění se v tomto případě příliš neosvědčila.

Před samotným vytvářením jemných struktur jsme provedli simulaci pomocí Solidworks 3D CAD, kdy jsme si ověřili, zda při vytvoření požadovaných struktur, bude tato struktura resp. jednotlivé dutiny, fungovat jako rezonátor, jež mají za úkol podpořit selektivní vlastnosti emitoru. Na základě úspěšné simulace, jsme zvolili dvě z dostupných technologií, u kterých byla pravděpodobnost proveditelnosti námi požadovaných jemných struktur reálná. Vytváření struktur za pomoci FIB jsme použili dva druhy materiálu – zirkoničitou keramiku dopovanou oxidem yttria a wolfram. Keramické materiály byly zařazeny do procesu vývoje selektivních emitorů, pro jejich výborné tepelné vlastnosti. Technologie FIB dosahovala dobrých výsledků pro oba materiály, bohužel zdlouhavost procesu v důsledku limitů této metody by byla pro pokrytí větších ploch strukturou naprosto nevhodná. Proto jsme přešli k druhé zvolené technologii, již bylo RIE. V tomto procesu jsme vynechali keramické materiály, které jsme zařadili až do dalších experimentů. Pro vytváření struktur RIE jsme tedy použili pouze wolframové vzorky sady A, pro docílení optimálního postupu a následně wolframové vzorky sady B, pro vytváření výsledných požadovaných struktur, jejíž rozměry pro podmínky VID a NIR oblasti jsou následující – průměr dutin 655 nm, hloubka dutin 440 nm a perioda max. 1  $\mu$ m. Rozměry struktury byly vypočítány na základě šířky zakázaného pásu křemíkového FV článku a za pomoci Besselových funkcí, které se běžně používají pro výpočty rezonátorů. V průběhu optimalizačního postupu na vzorcích sady A jsme volili odlišné jemnosti struktur, na základě kterých jsme zjišťovali, za pomoci mikroskopie, který ze zvolených postupů nám vnáší do procesu nežádoucí výsledky jako např. podleptání. Po dosažení optimálního postupu

jsme použili vzorky sady B, na které jsme novou metodu aplikovali pro tvorbu výsledné požadované struktury.

U výsledné struktury jsme provedli zkoušku emisivity, abychom zjistili, zda došlo ke zlepšení selektivních vlastností emitoru, což je pro tuto práci velmi klíčový faktor. Jelikož povrch wolframového vzorku byl vysoce reflexní, nemohli jsme použít běžné metody pro měření emisivity. Pro tyto účely bylo možné použít kryogenní metodu, jež je určena pro měření emisivity od 20 K do 320 K, což odpovídá vlnovým délkám infračervené oblasti. V důsledku velikosti vzorku a případného vnesení chyb do měření z povrchu hran vzorku, jež byly tmavší, jsem po několika měřeních na základě korekce výsledků pro zaměření se na danou strukturu, jsme došli k velmi pozitivnímu výsledku. Emisivita lapovaného wolframového substrátu se pohybovala od 0,8 % do cca 3 %, kdežto emisivita wolframového vzorku se strukturou resp. emisivita struktury jako takové, se pohybovala cca od 2 % do 7 %. Můžeme tedy říci, že požadované zvýšení emisivity díky jemné struktuře vytvořené námi vyvinutou metodou se skutečně potvrdilo. Při tomto experimentu jsme byli limitováni teplotami, při kterých jsme mohli emisivitu měřit, což znamená, že pro teploty okolo 900 K a výše nebylo v rámci této technologie možné přímo změřit. Ovšem z křivky nárůstu emisivity v závislosti na teplotě, se dá předpokládat, že i za vyšších teplot tj. i ve viditelné oblasti spektra, bude emisivita struktury stoupat. V budoucnu by bylo vhodné provést simulaci za pomoci výpočtových programů předpokládaného vývoje emisivity při vyšších teplotách.

I přes to, že dosažené drsnosti lapovaného povrchu byly výborné, rozsahy drsnosti povrchu v ploše i v linii se lišily a dle pohledu na vzorky sady A i sady B pomocí mikroskopu, byly zjištěny zbytky zrn lapovacích past, jež zůstaly zachyceny v základním materiálu. Rozmístění a velikosti těchto nečistot byly nepravidelné a byly dosti nepříjemnou součástí při vytváření struktur. Proto jsme se v závěru experimentu vytváření struktur zaměřili na jejich eliminaci, která bude jistě přínosem pro budoucí experimenty, kde se tento postup lapování může používat. Této oblasti jsme nevěnovali tolik času, jako samotným experimentům struktur, i tak technologie iontového odprašování vrchní vrstvy vzorku spolu s nečistotami či jejich odleptání elektrochemickou cestou mají v budoucnu své místo.

Protože TFCV systémy mohou být využity například v oblasti vojenství, kde zdrojem širokého spektra záření může být např. hoření plynů, kde by se TFCV systém uplatnil i jako rekuperační systém, tak rovněž může být použit například pro vesmírné účely, kde zdrojem záření bude radiace. Velkým rozdílem v těchto dvou oblastech použití jsou teploty, při kterých by TFCV systém pracoval. Pro vojenské účely se jedná o teploty vysoké v rozmezí 900 K až 2000 K, kdežto v podmínkách vesmíru se pohybujeme v teplotách blízkých absolutní nule. Vlastnosti vytvořených struktur v podmínkách blízkých absolutní nule jsme ověřili při měření emisivity, kdy byly vzorky vystaveny teplotám až kolem 20 K. Pro účely tepelné odolnosti použitých materiálů ve vysokých teplotách jsme provedli teplotní zkoušky na vzorcích dvou HT

keramik (zirkoničitá s oxidem yttria a korundová) s nanesenými TV wolframu o různých tloušťkách. Stejným teplotním zkouškám jsme vystavili i wolframové substráty. U vzorků bylo hlavním cílem pozorovat soudržnost TV s keramickými materiály a u všech vzorků případné změny z pohledu nárůstu oxidových vrstev či povrchových změn. Při dlouhodobém experimentu byly stupně přisnosti 1600 °C, doba 168 h. Po dokončení dlouhodobé tepelné zkoušky jsme přišli o všechny TV i samotný wolframový substrát. U keramických substrátů došlo k mírné změně barvy a narušení povrchu. Na povrchu a v lomu keramických materiálů bylo za pomoci prvkové analýzy zjišťováno, zda wolfram sublimoval do substrátu či nikoliv. Tato teorie se nepotvrdila, stopové zbytky wolframu nebyly nalezeny ani na povrchu ani v samotném substrátu. Abychom zjistili, k jakým procesům v průběhu zkoušek došlo, provedli jsme tento experiment ještě jednou, tentokrát pouze s wolframovým substrátem se stupněm přisnosti 1000 °C, po dobu 2 h. Po této době došlo k masivnímu nárůstu wolframu od horizontální roviny v obou směrech tj. nahoru i dolů. Teplota při experimentu byla značně nižší, než je teplota tání wolframu, ale dle barvy vzorku a jeho křehkosti bylo patrné, že došlo, i při těchto relativně nízkých teplotách pro wolfram, k jeho oxidaci. Z toho můžeme předpokládat, že při vyšší teplotě a delší době působení se tento proces rovněž projevil. V důsledku přítomnosti kyslíku došlo k oxidaci wolframového materiálu, následně ke změně skupenství, až k jeho úplnému odpaření. Přítomnost kyslíku a doba, po kterou byl wolfram vystaven daným podmínkám, byly pro tento stav klíčové. Pro účely budoucího výzkumu je nezbytné při teplotních experimentech využít inertní atmosféru nebo vakuum. Ani jednu z těchto možností jsme bohužel neměli k dispozici, nebylo tedy možné experiment zopakovat ještě v těchto podmínkách. Ovšem jedná se o velmi klíčový faktor, pro použití TFV systému ve vysokoteplotních podmínkách.

I přes velice dobré stínící schopnosti wolframu vůči IZ, jsme provedli jakožto doplňující experiment také zkoušky radiační odolnosti wolframového vzorku. V kontrolovaném pásmu byl vzorek vystaven ZIZ Cs-137, který představuje záření gama. Před zkouškou i po ní byl vzorek pozorován pod mikroskopem. Po zkoušce radiační odolnosti se neprojevily žádné rozdíly. V budoucnu by určitě bylo vhodné tuto zkoušku zopakovat, ovšem tentokrát pro celý TVF systém, kde by se případná poškození, degradace materiálů či zhoršení funkčnosti projevíly mnohem efektivněji.

Shrňme-li výsledky v rámci této práce, můžeme říci, že i přes problémy, které se během experimentů vyskytly a jejichž eliminaci jsme věnovali rovněž určité úsilí, mohou v budoucnu sloužit jako podnět pro další výzkum a vývoj. I přes tyto komplikace se nám podařilo zavést a ověřit novou metodu pro vytváření velice jemných struktur na wolframových substrátech za použití dostupných technologií. Pomocí takto vytvořených struktur jsme potvrdili rovněž nárůst emisivity vytvořeného prototypu selektivního emitru, čímž jsme dosáhli požadovaných výsledků, jež byly v rámci této práce stanoveny v hlavních cílech.

## 6 LITERATURA

- [1] COUTTS, Timothy J. An overview of thermophotovoltaic generation of electricity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001, roč. 66, 1-4, s. 443-452. ISSN 09270248.
- [2] CHEETHAM, K.J., P.J. CARRINGTON, N.B. COOK a A. KRIER. Low bandgap GaInAsSbP pentanary thermophotovoltaic diodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011, roč. 95, č. 2, s. 534-537. ISSN 09270248.
- [3] CHUBB, Donald L. Fundamentals of thermophotovoltaic energy conversion. 1st ed. Boston: Elsevier, 2007, xiii, 515 p. ISBN 04-445-3111-4.
- [4] DEPOY, D. M. et al Thermophotovoltaic Spectral Control. In: *Information Bridge: DOE Scientific and Technical Information* [online]. 2004 [cit. 10.4.2013]. Dostupné z: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/850113-2PRErD/850113.pdf>
- [5] BAUER, T., I. FORBES, R. PENLINGTON a N. PEARSALL. Heat transfer modelling in thermophotovoltaic cavities using glass media. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005, roč. 88, č. 3, s. 257-268. ISSN 09270248.
- [6] GREEN, Martin A. Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion. New York: Springer, 2006, xi, 160 p. Springer series in photonics, v 12. ISBN 35-404-0137-7.
- [7] LOWE, R. A., D. L. CHUBB a B. S. GOOD. The effect of temperature on the radiative performance of Ho-YAG thin film selective emitters. *IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: conference record of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York, N.Y: IEEE, 1994, roč. 1, č. 2, 1851 - 1854. ISBN 0-7803-1460-3.
- [8] BOSI, M. et al. Thermophotovoltaic generation: A state of the art review. *Proceedings of ECOS 2012: The 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*. Perugia, Italy, 2012, 1 - 21.
- [9] BITNAR, B. et al. A TPV system with silicon photocells and a selective emitter. *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*. 2000, 1218 - 1221. ISSN 0160-8371.
- [10] DURISCH, W., B. BITNAR, J.-C. MAYOR, Fritz VON ROTH, H. SIGG, H.R. TSCHUDI a G. PALFINGER. Small self-powered grid-connected thermophotovoltaic prototype system. *Applied Energy*. 2003, roč. 74, 1-2, s. 149-157. ISSN 03062619.
- [11] DURISCH, W., F. VON ROTH a W. J. TOBLER. Advances in Gas-Fired Thermophotovoltaic Systems. *Journal of Solar Energy Engineering*. 2007, roč. 129, č. 4, s. 416-. ISSN 01996231.
- [12] Viking 29: A Thermophotovoltaic Series Electric Hybrid. In: *WWU VRI: Western Washington University's Vehicle Research Institute* [online]. [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://vri.etec.wvu.edu/cars.html>

- [13] SAI, H., Y. KANAMORI a H. YUGAMI. Spectral and thermal properties of tungsten selective emitters with rectangular microcavities for thermophotovoltaic generations. *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion: joint conference of 13th PV Science*. Osaka, Japan: WCPEC-3 Organizing Committee, 2003, roč. 3, č. 1, 208 - 211. ISBN 4-9901816-0-3.
- [14] SAI, H., Y. KANAMORI, K. HANE, H. YUGAMI a M. YAMAGUCHI. Numerical study on tungsten selective radiators with various micro/nano structures. *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record of the Thirty-First IEEE*. 2005, 762 - 765. ISSN 0160-8371.
- [15] CHEN, Y.-B. a K.-H. TAN. The profile optimization of periodic nano-structures for wavelength-selective thermophotovoltaic emitters. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2010, roč. 53, 23-24, s. 5542-5551. ISSN 00179310.
- [16] CHEN, Y.-B. a Z.M. ZHANG. Design of tungsten complex gratings for thermophotovoltaic radiators. *Optics Communications*. 2007, roč. 269, č. 2, s. 411-417. ISSN 00304018.
- [17] TAKAGI, D., Y. SUZUKI a N. KASAGI. Pyrolyzed parylene structure as selective emitter for high-efficiency thermophotovoltaic power generation. *MEMS: IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*. 2010, 883 - 886. ISSN 1084-6999.
- [18] KIRIKAE, D., Y. SUZUKI a N. KASAGI. Selective-emitter-enhanced micro thermophotovoltaic power generation system. *MEMS: IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*. 2010, 1195 - 1198. ISSN 1084-6999.
- [19] CELANOVIC, I., N. JOVANOVIĆ a J. KASSAKIAN. Two-dimensional tungsten photonic crystals as selective thermal emitters. *Applied Physics Letters*. 2008, roč. 92, č. 19, s. 193101-. ISSN 00036951.
- [20] STAUFFER. Making electricity with photovoltaics: No sunshine required. *Energy futures*. 2011, 4 - 8. ISSN 1942-4671.
- [21] SAI, H., H. YUGAMI, Y. KANAMORI a K. HANE. Surface microstructured selective emitters for TPV systems. *Photovoltaic Specialists Conference: Conference Record of the Thirty-First IEEE*. 2005, 1016 - 1019. ISSN 0160-8371.
- [22] KRISHNA, M. G. et al Spectral emissivity of ytterbium oxide-based materials for application as selective emitters in thermophotovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1999, roč. 59, č. 4, s. 337-348. ISSN 09270248.
- [23] Keramické materiály. In: *Euromise* [online]. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: <http://ucebnice.euromise.cz/index.php?conn=0&section=biomech&node=node56>
- [24] Oxidová keramika – oxid hlinitý (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): Nejznámější materiál oxidové keramiky. In: *CeramTec* [online]. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: <http://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/aluminum-oxide/>
- [25] Oxidová keramika – oxid zirkoničitý (ZrO<sub>2</sub>): Univerzální konstrukční materiál. In: *CeramTec* [online]. [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: <http://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/zirconium-oxide/>

- [26] PARK, Joon Bu. *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*. New York: Springer, c2008, xii, 359 p. ISBN 978-038-7095-448.
- [27] EL-HOFY, Hassan. *Advanced machining processes: nontraditional and hybrid machining processes*. New York: McGraw-Hill Professional, 2005. ISBN 9780071453349.
- [28] SCHNEIDER, G. *Cutting Tools Applications*. George Schneider, Jr. Farmington Hills. Michigan. USA. ISBN 0-615-12191-8. 243 pp.
- [29] KOCMAN, K., PROKOP, J.; *Technologie obrábění*. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM s.r.o., 2005. ISBN 80-214-3068-0.
- [30] KOSMAČ, A.; *Elektrolytické leštění korozivzdorných ocelí* [online]. 2009 [cit. 2017-01-06]. ISBN 978-2-87997-319-7. Dostupné z: [http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-imagefiles/PDF/Euro\\_Inox/Electropolishing\\_CZ.pdf](http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-imagefiles/PDF/Euro_Inox/Electropolishing_CZ.pdf)
- [31] JÄGER A.; *Mikroobrábění fokusovaným iontovým svazkem* [online]. 2017 [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/aktuality/mikroobrabeni-fokusovany-iontovym-svazkem>
- [32] FRANSSILA S., SAINIEMI L. (2008) Reactive Ion Etching (RIE). In: Li D. (eds) *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-48998-8\\_1344](https://doi.org/10.1007/978-0-387-48998-8_1344)
- [33] FITL. P., VLČEK J., MAREŠOVÁ E., HAVLOVÁ Š.; *Naprašování* [online]. [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0040~84sPC1FITcksAQA.pdf?redirected>
- [34] *Numerical study on tungsten selective radiators with various micro/nano structures*. Japan: IEEE, 2005. ISBN 0-7803-8707-4.
- [35] KOMRSKA, J. *Fourierovské metody v teorii difrakce a ve strukturní analýze: Besselovy funkce* [online]. Brno, 2007 [cit. 2013-11-18]. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/~komrska/Fourier/DodFB.pdf>. Skriptum. Vysoké učení technické.
- [36] *Vlnovody*. In: *Elektromagnetické vlny, vedení a antény* [online]. Brno, 2012 [cit. 2013-11-16]. Dostupné z: [http://www.urel.feec.vutbr.cz/~raida/beva/lecture/lect\\_06.pdf](http://www.urel.feec.vutbr.cz/~raida/beva/lecture/lect_06.pdf)
- [37] ANTUSCH, S., ARMSTRONG, D. E. J., BRITTON, T. B., COMMINS, L., GIBSON, J. S. K.-L., GREUNER, H., HOFFMANN, J., KNABL, W., PINTSUK, G., RIETH, M., ROBERTS, S. G., WEINGEARTNER, T.; *Mechanical and microstructural investigations of tungsten and doped tungsten materials produced via powder injection molding*. Nuclear Materials and Energy, 2015. DOI: 10.1016/j.nme.2015.04.002