

综述

热光伏器件中的光谱调控*

熊家骋¹⁾ 黄哲群^{2)†} 张恒¹⁾ 王启祥¹⁾ 崔可航^{1)‡}

1) (上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

2) (上海交通大学致远创新研究中心, 上海 200240)

(2024年5月7日收到; 2024年5月26日收到修改稿)

热光伏器件是一种利用光伏效应将热源的热辐射转化为电能的器件. 高效热光伏器件在电网规模的热能存储、全光谱太阳能转换、分布式联合发电、废热回收等方面有着广阔的应用前景. 然而, 大多数热辐射处于低能量波长范围, 无法有效激发光伏电池半导体的电子跃迁从而产生电能. 因此, 对热辐射光谱发射的选择性调控是实现高效热光伏器件的关键. 近年来, 伴随着纳米光子学、材料科学与人工智能赋能科学的发展, 热光伏器件中的光谱调控也取得了极大进展. 本文首先回顾了热光伏器件的发展历史, 继而围绕热光伏器件中热端和冷端的光谱调控, 详细讨论了超结构选择性发射器、本征选择性发射器、光滤波器以及背表面反射器的热辐射光谱调控物理机制与调控手段, 并梳理和总结了近场热光伏的相关研究, 最后对热光伏器件的未来发展进行了展望.

关键词: 热光伏, 热辐射, 光谱调控, 热光子学**PACS:** 44.40.+a, 78.67.Pt, 42.79.Ci**DOI:** 10.7498/aps.73.20240629

1 前言

热光伏 (thermophotovoltaic, TPV) 器件通过光伏作用将热辐射直接转换为电能输出, 是一种极具潜力的新型清洁能源器件. TPV 器件的能量来源广泛且容易获取, 诸如太阳能、电能、风能、化学能、核能、高温废热等都能成为 TPV 器件的能量来源. 相对于其他能源器件, TPV 器件具有以下诸多优势. 1) TPV 器件通过热辐射的光谱选择性调控, 可以有效抑制热辐射中的亚带隙能量损耗以及电子热化损耗, 从而克服光伏器件中的 Shockley-Queisser 极限, 实现极高的能量转换效率; 2) TPV 器件中无机械运动部件, 可实现静音发电; 3) TPV 器件功率密度高, 输出稳定, 且可以实现昼夜连续

发电; 4) TPV 器件可以将输出不稳定的光伏与风力发电转换为高温热能并存储于蓄热介质中按需使用, 实现长时储能^[1]. 另外, TPV 器件还可以发展为高能量密度的便携式电源设备^[2,3].

TPV 器件的主体结构如图 1 所示. 根据工作温度的不同, TPV 器件可分为热端和冷端. 热端通常工作在 1000 K 以上的高温下, 主要部件是热发射器; 冷端通常工作在室温下, 主要部件包括光伏电池、光滤波器以及背表面反射器. TPV 器件和太阳能电池的工作原理相似, 两者主要的不同之处在于: 太阳能电池的能量来源是太阳 (表面温度约 6000 K) 的黑体辐射, 而 TPV 器件的能量来源是热发射器 (温度范围 1000—3000 K) 的热辐射. 值得注意的是, 热辐射的光谱分布覆盖较宽的波长范围, 但 TPV 器件中光伏电池仅能将高于其带隙能

* 国家自然科学基金 (批准号: 52371139)、上海市扬帆计划 (批准号: 21YF1419700) 和上海市浦江人才计划 (批准号: 19PJ1404600) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huangzhequn@sjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cuikehang@sjtu.edu.cn

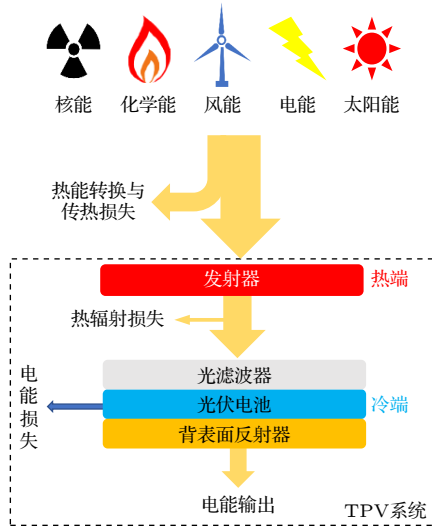


图 1 TPV 器件中的能量传输示意图

Fig. 1. Energy transport and schematic diagram of TPV devices.

量的热辐射光子转化为电能. 因此, 热辐射光谱调控是提升 TPV 器件光电转换效率的关键. TPV 器件的能量转换效率 η_{TPV} 的计算公式为

$$\eta_{TPV} = P_{out}/Q_h = \eta_{SE}\eta_{QE}\eta_V\eta_{FF}\eta_{CE}, \quad (1)$$

其中 P_{out} 为光伏电池的输出功率, Q_h 为热发射器向外辐射的功率. η_{TPV} 由以下几个部分决定, 分别是与光伏电池相关的性能参数——光伏电池内量子效率 η_{QE} 、电压系数 η_V 、填充因子 η_{FF} , 以及与发射器相关的性能参数, 即光谱效率 η_{SE} :

$$\eta_{SE} = \frac{\int_0^{\lambda(E_g)} I_{BB}(\lambda)\varepsilon(\lambda)\frac{\lambda}{\lambda(E_g)}\eta_{QE}d\lambda}{\int_0^\infty I_{BB}(\lambda)\varepsilon(\lambda)d\lambda}, \quad (2)$$

其中 ε 为热发射器的光谱发射率, I_{BB} 为黑体的辐射能量密度, $\lambda(E_g)$ 为光伏电池带隙对应的波长. 在系统层面, TPV 的能量转换效率还与器件腔体

内发射器与光伏电池的相对位置以及腔体热损耗相关, 由器件腔体的热辐射损耗 η_{CE} 描述:

$$\eta_{CE} = \frac{Q_{abs}}{Q_h}, \quad (3)$$

其中 Q_{abs} 为热发射器向外辐射的能量中能够被光伏电池吸收的部分, 主要受热发射器与光伏电池之间的辐射视觉因子的影响.

TPV 的发展历史节点如图 2 所示. TPV 的概念由 Aigrain 在 1956 年于美国麻省理工学院的授课过程中首次提出; 同年, 美国林肯实验室的 Kolm 用白炽光源与 Si 光伏电池首次实现了 TPV 器件^[4,5]. 但是由于 Si 光伏电池的带隙较大 (1.12 eV), 当热发射器工作温度较低时, TPV 器件的能量转换效率也较低. 1963 年, Wedlock^[6] 首次将低带隙的 Ge 光伏电池应用于 TPV 器件. 相较于 Si 光伏电池, Ge 光伏电池对于热发射器的工作温度要求相对较低. 1968 年, Guazzoni 等^[7] 首次提出使用 Er, Sm, Dy 等稀土氧化物作为 TPV 热发射器. 稀土氧化物具有良好的高温稳定性且在红外波段具有高发射率, 可与 Ge 光伏电池的带隙相匹配. 但是稀土氧化物的亚带隙发射损耗较高, 因此 TPV 器件的能量转换效率并不高. 另外, Ge 光伏电池的电子有效质量高、反向饱和电流大、开路电压小、且难以开发合适的钝化层^[4]. 随后相当长的一段时间里, TPV 器件的能量转换效率一直偏低, 且研究进展缓慢. 1978 年, Swanson^[8,9] 首次提出在 Si 光伏电池底端设置 Ag 背反射镜, 将亚带隙的热辐射反射回热发射器进行回收利用. 采用该设计思路的 TPV 器件在理论上可实现 26% 的能量转换效率. 20 世纪 80 年代后, III-V 族化合物光伏电池的发展再次掀起了 TPV 研究的热潮. 1986 年, Woolf 等^[10] 首次将 InGaAs 光伏电池应用于 TPV 器件. III-V 族

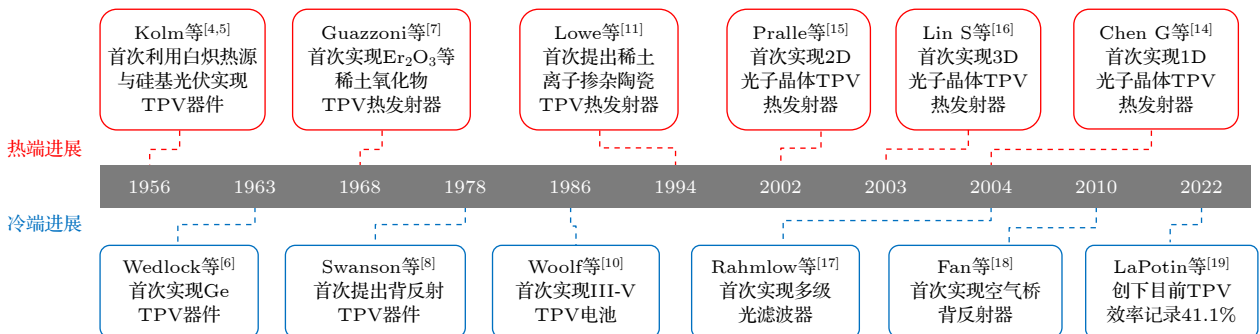


图 2 TPV 发展历史中的重要节点^[4-8,10,11,14-19]

Fig. 2. Key milestones in the history of TPV development^[4-8,10,11,14-19].

化合物光伏电池更低的带隙进一步降低了对热发射器工作温度的要求, 于是 TPV 领域的研究重点再次回到了热端. 1994 年, Lowe 等^[11]发现使用 Er, Yb 等稀土掺杂的钇铝石榴石 (yttrium aluminum garnet, YAG) 可有效抑制稀土氧化物的亚带隙高发射率, 同时具有与 III-V 族化合物光伏电池相匹配的高发射峰. 21 世纪后, 光子晶体概念的提出与纳米光子学^[12,13]的快速发展, 使得利用一维^[14]、二维^[15]、三维^[16]光子晶体结构来调控 TPV 热辐射光谱成为可能. 由于多维结构在热稳定性、加工难度、规模化制备等方面一直存在诸多问题, 近年来, 科学家将研究重心又转回一维结构, 并借助计算机、人工智能等手段对微纳结构进行更加深入的研究与优化. 与此同时, 纳米光子学超结构的快速发展使得冷端光谱调控研究也取得了较大进展^[17-20]. 目前 TPV 的最高光电转换效率已达到 41.1%^[19], 可以比肩最先进的燃气轮机、内燃机等热机效率.

回顾 TPV 发展历史可以发现, TPV 器件中的光谱调控方法主要可分为亚带隙热辐射抑制与光子循环回收利用两种. 本质上两者均是通过改变 TPV 器件中热辐射光谱的能量分布来增加能量利用的效率. 在本文中, 这两条路径分别被称为热端光谱调控与冷端光谱调控. 热端光谱调控通过使用超结构选择性发射器或本征选择性发射器 (如图 3 所示) 对热发射器的热辐射选择性进行调控, 使发射光谱更集中于超过光伏电池带隙能量的部分; 而冷端光谱调控通过使用光滤波器或背表面反射器 (如图 3 所示), 将低于光伏电池带隙能量的光子反射回热发射器, 实现能量的回收利用. 本文对 TPV

器件热端光谱调控与冷端光谱调控的方法、工作原理、研究成果进行梳理与总结, 对 TPV 器件的发展现状与面临的主要问题进行分析, 并对 TPV 器件的发展趋势进行展望.

2 热端调控

热端发射器的光谱调控主要有两种途径. 第 1 种途径是基于热光子学的超结构选择性热发射器. 热光子学超结构利用亚波长尺度下光与物质的强耦合作用, 通过设计与优化拓扑结构, 实现对特定波段热辐射发射率的选择性增强与抑制. 第 2 种途径是基于材料能级结构与电子态密度的本征选择性发射器. 能级结构和能带会影响物质中电子的能量和分布, 导致对光的吸收和发射的能力发生改变. 实际物体中存在的带隙也会限制物质对特定能量辐射的响应. 因此, 可以通过调控物质的微纳结构与电子能级结构, 来抑制能量低于光伏电池带隙的光子发射, 增强能量高于光伏电池带隙的光子发射, 从而实现对发射器光谱发射率的选择性调控.

2.1 超结构选择性发射器的光谱调控

理想的热发射器应具有类阶跃函数的光谱选择性, 即在低于光伏电池带隙的波段发射率为零, 在高于光伏电池带隙的波段发射率为 1, 在带隙附近呈现单截止特性. 早期热辐射调控机理主要基于光子晶体的概念, 即利用二维或三维金属/介质亚波长周期结构的微腔谐振效应和光子禁带效应, 实现对某一波段的热辐射光谱选择性增强或抑制. Ta, Nb, W^[3,21,22]等难熔金属的熔点高, 具备一定的光谱发射率选择性, 与常用基底材料 (例如 Si) 兼容性良好, 且在刻蚀加工中化学性质稳定, 是制备光子晶体发射器的常用材料. Fleming 等^[23,24]首次将光子晶体的概念应用于高温热辐射调控^[23]以及热光伏发射器^[24]中, 制备了金属 W 正交叠层光栅结构, 在光子禁带带隙边缘处观察到了发射率的增强. 有趣的是, 他们在论文里声称观测到了超普朗克 (super-Planckian) 热辐射, 当时引发了广泛讨论^[25]. 但不久之后, 他们对该结论进行了更正: “超普朗克热辐射现象”是由于温度测量精度不足以及对温差估计不足导致的, 光子晶体在高温下并不能实现超普朗克热辐射. 尽管三维光子晶体发射器的研究起步得最早, 但是其设计与制备的难度

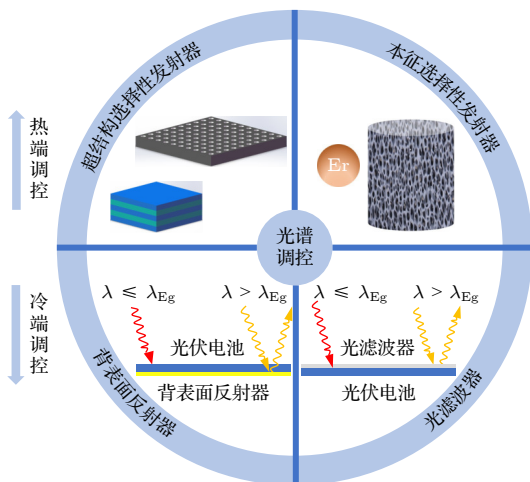


图 3 TPV 器件中光谱调控的主要方法
Fig. 3. Main methods of spectral regulation in TPV devices.

高,且很难在高温下保持结构稳定,导致跟进研究和后续报道较少. Arpin 等^[26,27]采用模板定向电沉积方法制备了 W 反蛋白石结构三维光子晶体,一定程度上提高了三维光子晶体的规模化制备程度.但是在长期高温服役过程中,由于难熔金属材料存在表面扩散、晶粒生长、氧化等问题,上述三维光子晶体的光学性能降低严重且高温稳定性较差.截止目前,三维光子晶体的材料选择、参数设计、光学优化、加工制备等仍然极具挑战.二维光子晶体结构主要通过调整周期性的孔或柱的直径、间距等参数来调控光学性能,并利用腔体共振与谐振腔来实现品质因子匹配 (*Q*-matching)^[28].二维光子晶体结构可通过无掩模干涉光刻法来制备,麻省理工学院的士兵纳米技术研究所 (Institute of Soldier Nanotechnologies) 在该领域开展了系列研究工作^[3,29,30].尽管相较于三维光子晶体结构,二维光子晶体的加工可拓展性得到了大幅提高,但其制备工艺仍然相当复杂,严重制约了其在大尺寸 TPV 器件中的规模化应用.

Narayanaswamy 和 Chen^[14]利用涨落耗散理论计算发现一维金属/介电材料叠层结构具有一定的热辐射光谱调控性能,这一重要研究成果大幅降低了超材料的制造难度,有望实现其规模化制备.近年来,一维结构的光谱发射率调控新机制已成为国内外的前沿研究热点.其中,介电常数近零 (*epsilon*-near-zero, ENZ)、介电常数近极 (*epsilon*-near-pole, ENP) 及 Tamm 等离子极化激元 (Tamm plasmon polariton, TPP) 都展现了较好的发展前景.

ENZ 相关基础理论由 Nader Engheta 等^[31,32]于 2006 年前后发展并建立.材料在满足 ENZ 条件时,介质中的光速趋近于无穷大,光场只在时域振荡而在介质全空域内呈现强烈共振模式,展现出特殊的光学响应.相较于 ENZ, ENP 的损耗增大,阻抗失配降低,可在窄带区域实现高发射率. ENZ 与 ENP 可通过金属层与介电层交叠的一维结构实现.在平行于金属层/介电层界面的方向上,有效介质参数遵循金属的频率色散关系,产生 ENZ;而在垂直于界面的方向上,自由电子被限制在金属界面附近,产生 ENP. Vassant 等^[33]首次将 ENZ 应用于热辐射调控中,发现沉积在金属基板上的介电薄膜具有光场强耦合作用,且与表面等离子极化激元 (surface plasmon polariton, SPP) 不同. Vassant 等^[33]认为该强耦合作用是基于 Berreman 模的

ENZ. Molesky 等^[34]进一步探索了 ENZ 及 ENP 在热光伏发射器中的应用.研究发现,适当增大损耗可有效改善 ENZ 材料和 ENP 材料的光谱选择性吸收.在 $\text{Re}(\epsilon) \rightarrow 0$ 的波长附近,损耗的增大可以降低 ENZ 材料与自由空间的阻抗失配;而在波长小于 $\text{Re}(\epsilon) \rightarrow 0$ 的范围内,材料的阻抗类似于自由空间,损耗的增大可以显著增强材料的吸收率.在较高的损耗下,以上两种效应结合可形成一个高吸收率光谱区域.如图 4(a) 展示了满足 ENZ 条件的 100 nm 厚介电材料薄膜在完美反射器上的吸收率,其在 0.9—1.1 μm 波长范围内展示了明显的吸收率增强. ENP 材料具有极端色散特性,即在极窄波段内介电常数由 $-\infty$ 变化为 $+\infty$.得益于该特性, ENP 材料能够实现严格的光谱控制.除此以外,适当增大损耗可以有效减少 ENP 材料与自由空间的阻抗失配,实现窄带区域的吸收增强.图 4(b) 展示了满足 ENP 条件的 100 nm 厚介电材料薄膜在完美反射器上的吸收率,其在 1.05 μm 波长处对于空间所有角度均具有高吸收率且无偏振灵敏性. Dyachenko 等^[35]首次制备了基于 ENZ 的 W/HfO₂ 一维结构 (如图 4(c) 插图所示). Dyachenko 等^[35]基于有效介质理论对结构中各层的介电常数与厚度进行了设计,构筑了 ENZ 材料,并实现对红外光谱发射率的选择性抑制与增强.图 4(c) 展示了该结构在 1—3 μm 波长范围内的吸收特性,在 1.0—1.4 μm 同时具有 ENZ 与阻抗匹配的特性,实现了接近完美的吸收特性.在该波段以外,由于材料的色散,ENZ 逐渐消失,材料的发射率逐渐降低,使得该材料呈现良好的光谱选择性.

TPP 是存在于金属与分布式布拉格反射结构 (distributed Bragg reflector, DBR) 之间的表面电磁模式,其中的 DBR 由具有不同光学常数的介电材料周期叠加构成^[36]. TPP 将 SPP 的金属-介质界面模拓展至金属与 DBR 结构中.与 SPP 不同, TPP 平面波矢量为零,因此可以通过自由空间光直接激发而产生,不需要额外的矢量补偿. TPP 的名称源于电子在晶体中传播时周期性终止表面呈现出的 Tamm 特性. Jeon 等^[37]首次提出利用 TPP 设计选择性热辐射材料,并以难熔金属钨为基底层,以 SiO₂/TiO₂ 叠层结构为 DBR 层,构筑了太阳能吸收涂层.但由于 TPP 的拓扑结构十分复杂,设计难度大,在该叠层结构的电场分布中,并未观测到显著的 TPP.

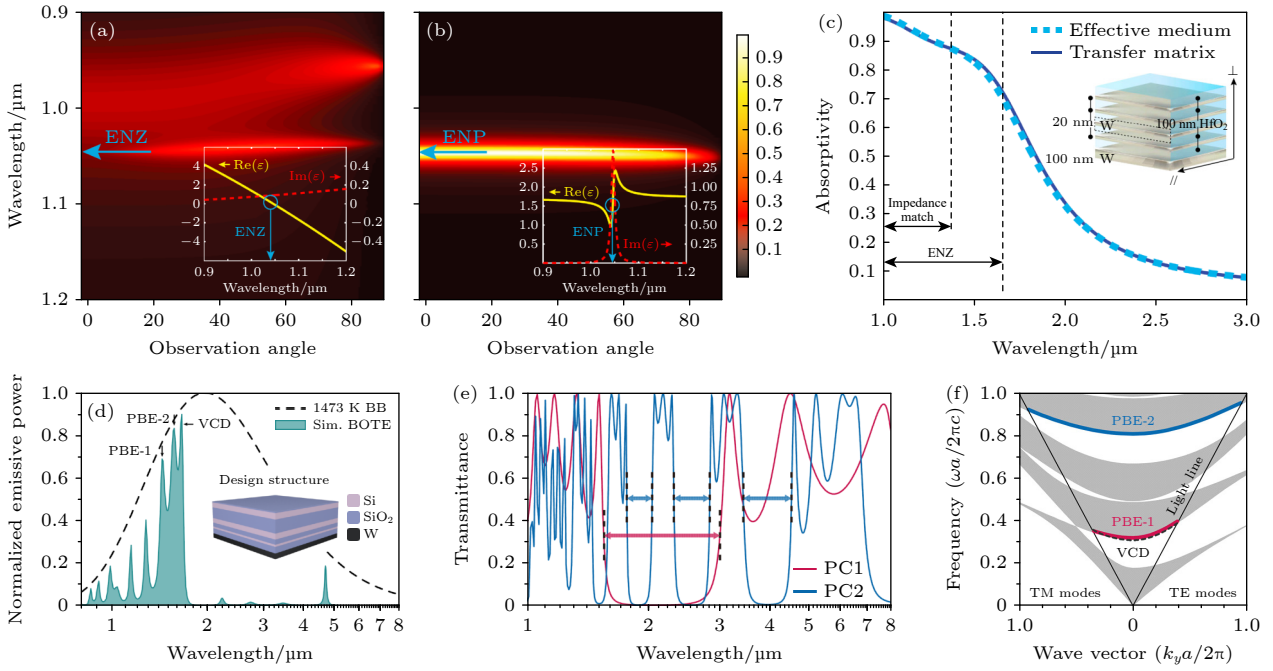


图 4 一维超结构选择性热发射器的光谱调控 (a), (b) 100 nm 厚的 ENZ 与 ENP 薄膜在完美反射器上的吸收率^[34]; (c) W/HfO₂ 一维结构的吸收特性及示意图^[35]; (d) W-SiO₂/Si 一维超结构选择性热发射器的结构示意图及其光谱发射率^[39]; (e) W-SiO₂/Si 一维超结构选择性热发射器中两个 DBR 的透光率^[39]; (f) W-SiO₂/Si 一维超结构选择性热发射器在 TM 和 TE 极化下的能带分布图^[39]

Fig. 4. Spectral regulation in one-dimensional metamaterial thermal emitter: (a), (b) Absorptivity of 100 nm-thick ENZ and ENP films on a perfect reflector^[34]; (c) the spectral absorption and the structure of the one-dimensional W/HfO₂ thermal emitter^[35]; (d) the spectral emissivity and the structure of the one-dimensional W-SiO₂/Si thermal emitter^[39]; (e) the spectral transmittance of two DBRs in the one-dimensional W-SiO₂/Si thermal emitter^[39]; (f) the photonic band diagram of the W-SiO₂/Si thermal emitter under TM and TE polarization^[39].

近年来, 人工智能技术快速发展. 借助机器学习算法可加速拓扑结构的筛选, 并有效提高材料的光谱选择性. Hu 等^[38] 利用蒙特卡罗树搜索算法 (Monte Carlo tree search, MCTS) 对 TPP 结构进行了进一步优化. 机器学习算法将拓扑结构的筛选范围扩大至 5×10^6 个, 并将一部分非周期性结构也纳入了筛选范围. MCTS 算法将几何结构抽象为根和叶的序列, 在有限次模拟中, 选择最大置信度的结构继续优化, 并通过反向传播更新优化策略, 最终得到一系列最优解. Hu 等^[38] 在最优拓扑结构的电场分布中成功观测到了 TPP.

以上超结构发射器多基于单截止设计方案, 即只考虑了亚带隙热辐射的抑制, 并未考虑来源于超带隙热辐射电子的弛豫导致的光谱效率损失. 采用双截止方案可进一步提高光谱效率. Wang 等^[39] 首次实现了晶圆级可控双截止热发射器的设计与制备. Wang 等^[39] 针对非周期结构多维设计空间, 通过级次贝叶斯优化算法对 4.8×10^{21} 个拓扑结构进行了快速筛选, 得到了具有双截止发射特性的一维 W-SiO₂/Si 七层叠层结构 (图 4(d)). 该非周期

结构由两个 DBR 与一个垂直空腔缺陷构成. 两个 DBR 的光子带隙与金属基底界面耦合构成 TPP, 分别贡献了 1.45 μm 及 1.57 μm 处的发射峰; 垂直空腔缺陷与金属基底耦合构成 SPP, 贡献了 1.66 μm 处的发射峰 (图 4(e), (f)). 另一方面, 两个 DBR 的光学禁带复合, 实现了对 1.7—4.6 μm 范围内发射率的有效抑制. 具有双截止特征的发射率增强带与亚带隙发射率抑制相结合, 大幅提高了热发射器的光谱效率, 实验制备的 6 英寸超结构热发射器的光谱效率高达 65.6%.

2.2 超结构选择性发射器的高温稳定性

超结构选择性发射器在高温工况下, 原子动能增大, 材料中的扩散现象加剧, 可能会产生以下问题: 1) 材料发生相变导致光学参数发生变化^[40]; 2) 材料晶粒生长使得其晶粒尺寸大于特征结构尺寸, 导致超结构失效^[41,42]; 3) 尖锐结构的边缘变得圆滑^[26,43]; 4) 发生化学反应, 例如氧化^[41,44,45]、碳化^[30,46]; 5) 热膨胀系数失配导致材料开裂或分层^[26,27,47]. Peykov 等^[43] 对金属 Ta 空腔光子晶体在高温下的表面扩

散进行有限差分仿真计算后发现, 1200 K 高温会导致 Ta 原子扩散加剧, 腔体尺寸和孔径宽度发生显著变化, 最终导致共振峰的偏移与发射率的下降. 长期高温工况对该结构的影响如图 5(a)–(c) 所示.

在制备选择性发射器时, 需要对材料进行合理的选择和优化, 以提高其与高温工作环境的适应性, 并减少因高温引起的性能下降、材料失效等问题. 采用透明耐火涂层可以阻碍表面反应和抑制原子扩散, 有效增大微纳结构的稳定性. HfO_2 的熔点超过 2700 °C, 化学惰性高, 且在可见近红外波段透明, 因此被广泛研究. Chirumamilla 等^[45,48]研究了 HfO_2 耐火涂层对 W/ HfO_2 一维超结构热发射器高温稳定性的影响. 图 5(d), (e) 展示了该结构制备完成时与 1400 °C 真空高温退火后的 SEM 横截面图. 1400 °C 高温下晶体的生长导致了 W 层表面粗糙, 但 HfO_2 耐火涂层增加了 W 层的界面束缚. 因此, W- HfO_2 超结构热发射器表现出优异的高温热稳定性. 为克服二维 Ta 光子晶体在高温下的表面扩散和晶粒生长的问题, Rinnerbauer 等^[22,30]将原子层沉积的 HfO_2 作为表面保护层, 既提高了光子晶体的高温热稳定性, 也抑制了 Ta 碳化物的形成, 在 1173 K 退火 144 h 后, 该超结构热发射器的光谱性能无明显变化. Nagpal 等^[46]制备了一

种 Hf 金属涂层并应用于 W 光子晶体, 在高真空 1273 K 下退火 5 h 后, W 光子晶体依然保持结构稳定. 另一方面, 通过改变材料微观结构, 获得更稳定的微观形貌, 也可以提高材料稳定性. Lee 等^[41]研究了二维光子晶体腔体曲率对热稳定性的影响, 并以 HfO_2 填充 W 二维光子晶体的腔体得到了几何平坦的表面, 避免了因为曲率改变而导致的热稳定性下降. 加速失效试验的结果表明, 填充后的 W 光子晶体在 1100 K 下的寿命超过 30 年. 除此以外, 使用单晶作为基底可以避免晶粒生长带来的问题, 或者通过预先退火处理可以增强热稳定性. Sai 等^[42]使用单晶制备了 W 二维光子晶体, 在 1400 K 下表现出良好的稳定性, 成功避免了多晶在高温下由于晶体长大而导致的变形. Cui 等^[49]通过优化结构设计, 制备的 W-CNT 二维光子晶体在 1273 K 高温下服役 168 h 后光谱性能几乎无变化, 从图 5(f), (g) 可见, W-CNT 二维光子晶体在高温退火后结构保持稳定. McSherry 等^[50]通过密度泛函计算筛选了界面缺陷生成能极高、晶格常数相似、折射率不同的两种高熔点材料 (即 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_3$ 和 MgO), 并通过外延生长法制备了一维叠层超结构. 较高的界面缺陷生成能有效避免了晶粒生长与层间扩散, 大幅提升了高温热稳定性, 该结构在空气中的热稳定性达到了 1373 K.

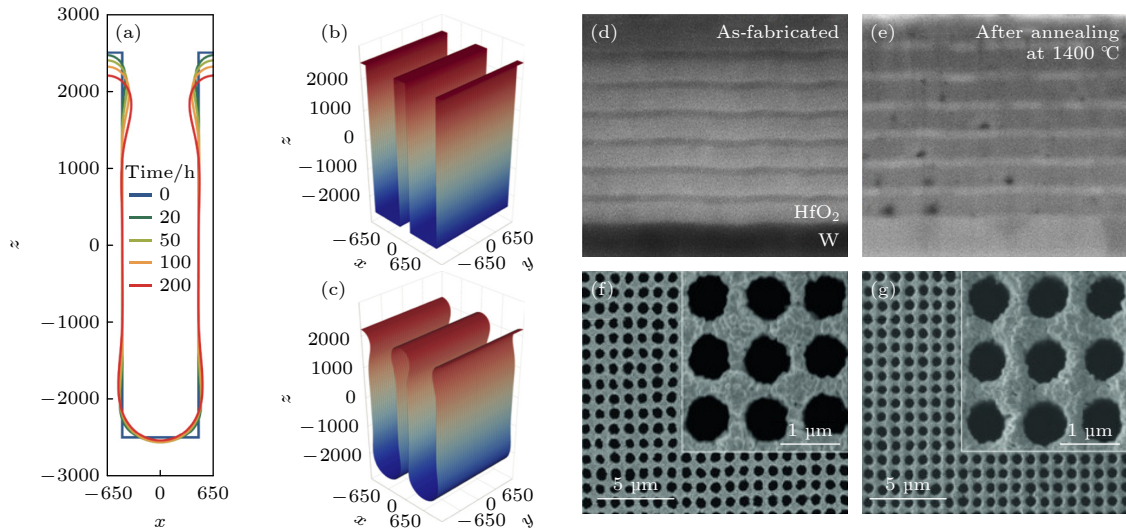


图 5 选择性热发射器在高温下的热稳定性 (a)–(c) Ta 空腔光子晶体在 1200 K 高温工况下的结构变化仿真 (a) 2D 截面图^[43]; (b) 3D 投影图^[43]; (c) 200 h 退火后的 3D 投影图^[43]; (d), (e) W/ HfO_2 热发射器制造完成时和 1400 °C 真空退火 6 h 后的 SEM 横截面图^[45]; (f), (g) W-CNT 二维光子晶体热发射器在 1273 K 下退火 12 h 和 168 h 后的 SEM 图像^[49]

Fig. 5. Thermal stability of selective thermal emitters at high temperatures: (a)–(c) Simulation results of structural change of the Ta PhC at 1200 K, (a) 2D cross-section image, (b) 3D projection image after 0 hours, and (c) after 200 h annealing^[43]; (d), (e) cross-sectional SEM images of the W/ HfO_2 selective thermal emitter (d) before and (e) after annealing at 1400 °C for 6 h under vacuum pressure^[45]; (f), (g) SEM images of the W-CNT PhC selective thermal emitter after 12 h and 168 h annealing at 1273 K^[49].

考虑到微纳结构的热稳定性与加工难度, Dias 等^[51] 采用了截然不同的设计思路, 将结构限定为简单的两层, 仅通过改变材料种类和调整厚度来调控光谱, 对 2809 种结构进行了筛选, 得到了热稳

定性有望超过 1800 °C 的系列双层堆叠结构. 筛选出来的双层结构热发射器与 InGaAsSb, InGaAs, Ge 以及 Si 光伏电池进行匹配, 可实现超过 45% 的能量转换效率 (如图 6(a)—(d) 所示). Dias 等^[51]

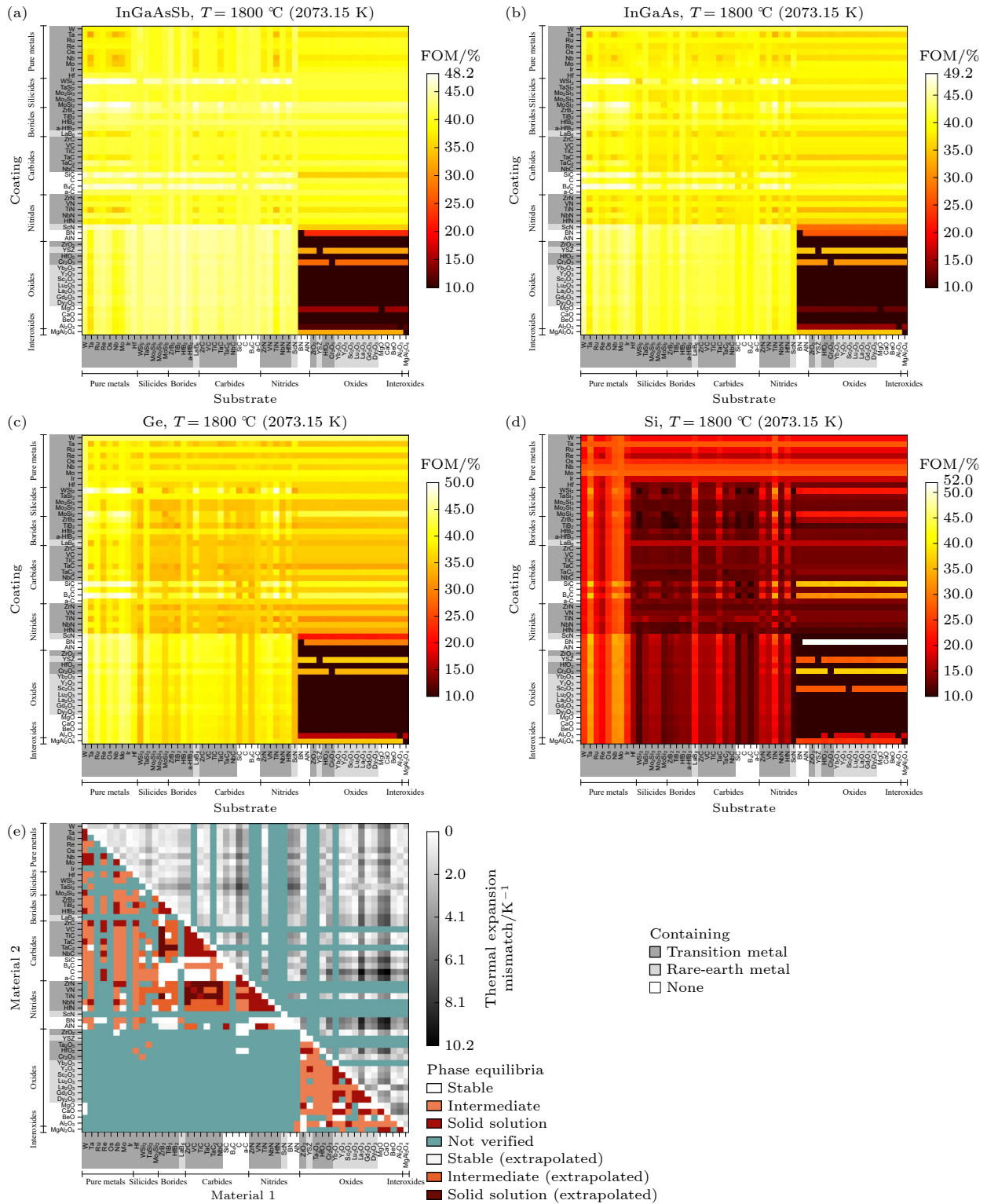


图 6 双层薄膜结构发射器^[51] 基于双层结构热发射器的 (a) InGaAsSb, (b) InGaAs, (c) Ge, (d) Si TPV 性能; (e) 双层结构的热膨胀系数匹配度的评估标准

Fig. 6. Bi-layer thin film structure emitter^[51]: (a) InGaAsSb, (b) InGaAs, (c) Ge, (d) Si TPV performance based on series of bi-layer thermal emitters; (e) design criteria of thermal expansion mismatch for bi-layer thermal emitters.

进一步提出了双层薄膜结构热膨胀系数匹配度的评估标准 (如图 6(e) 所示), 为双层结构热发射器的设计提供了重要参考。

2.3 本征选择性热发射器的光谱调控与高温稳定性

本征选择性热发射器的选择性激发是基于材料本身的特性。稀土元素是典型的本征发射材料。稀土元素具有特殊的 4f 电子轨道, 其电子能级间的可能跃迁通道近 20 万个, 比其他元素多 1—3 个数量级, 且外层的 5s 和 5p 电子可有效“屏蔽”晶体中的周围离子对 4f 价态电子的影响, 内层电子能够被很容易地激发到高能态的 d 层或 f 层, 然后跃迁到基态并释放出对应能量的光子。若其本征跃迁发射能够与光伏电池的带隙相匹配, 便可实现光谱的选择性调控。基于稀土掺杂高温陶瓷的本征选择性热发射器的制备过程简单, 且具有出色的高温稳定性, 应用温度范围通常比超结构选择性热发射器的更加宽广。

Torsello 等 [52] 提出一种量子热力学模型, 用以描述稀土氧化物材料中电子的热泵浦 (thermal pumping) 和辐射跃迁机制。Torsello 等 [52] 发现, 4f 价态电子的跃迁效率与稀土原子周围晶体场 (crystal field) 的对称性密切相关。例如, 荧光与阴极发光实验显示完美石榴石结构的钪掺杂氧化铝在高温下可完美屏蔽 4f 价电子的非辐射跃迁。在 1770 K 下, 具有完美石榴石结构的钪掺杂氧化铝在 1.3—1.6 μm 波长范围的发射率达到了黑体辐射的 0.7, 而在这一波长范围外的发射率仅为黑体辐射的 0.3, 具备良好的发射选择性。这一量子热

力学模型为稀土发射器光谱选择性的提升提供了理论依据。在稀土元素中, Er, Yb, Ho 的电子从第一激发态到基态跃迁引起的发射带位于近红外区域 ($800 \text{ nm} \leq \lambda \leq 3000 \text{ nm}$), 因此被研究得最为广泛。Lowe 等 [11] 研究了 Ho 和 Er 掺杂的钇铝石榴石 (YAG) 的发射特性, 发现 Ho 和 Er 分别在 1.8—2.1 μm 与 1.4—1.6 μm 波段存在特征激发。Bitnar 等 [53,54] 研究了 Yb_2O_3 和 Er_2O_3 两种稀土氧化物选择性发射器。如图 7(a), (b) 所示, Yb_2O_3 的选择性发射带在 1.1—1.5 eV 之间, 而 Er_2O_3 存在两个选择性发射带, 分别为 1.4—1.8 μm 和 0.9—1.1 μm , 且 Yb 的特征激发峰与 Si 光伏电池的带隙范围匹配较好。Bitnar 等 [53,54] 制备的 Yb_2O_3 选择性热发射器在 1735 K 下实现了 18% 的光谱效率。Nakagawa 等 [55,56] 研究发现, 由于 Er^{3+} 的 4f 电子轨道激发, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (EAG) 共晶陶瓷材料在 0.83 eV 附近存在较强的选择性发射峰, 与 GaSb 光伏电池的带隙范围相匹配。在 1850 K 下, 该热发射器的光谱效率高达 32%。

在过渡族元素中, 同样存在未满足的 d 或 f 亚层电子轨道。通过引入其他外场 (例如掺杂) 可以使亚层电子轨道出现分裂而表现出特殊的发射特性。Shimizu 等 [57] 在 W 衬底上沉积了多层 Y 掺杂 ZrO_2 薄膜, 实现了具有高效光谱选择性的热发射器。搭建的 GaSb TPV 器件实现了超过 24% 的能量转换效率。Ferguson 和 Dogan [58] 研究表明, 在低红外发射率材料 MgO 中, 掺杂 2% 的 NiO, 可在 1—2 μm 波段激发较强的发射峰。在 1677 K 高温下, 掺杂了 NiO 的 MgO 热发射器与带隙为 0.65 eV 的光

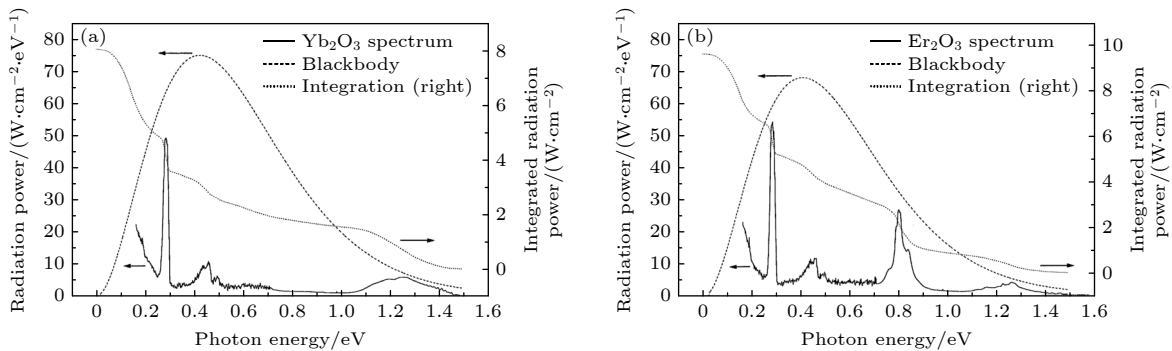


图 7 本征选择性发射器的光学性能 (a) Yb_2O_3 选择性热发射器与 1735 K 黑体的辐射强度对比 [53]; (b) Er_2O_3 选择性热发射器与 1735 K 黑体的辐射强度对比 [53]

Fig. 7. Optical properties of the intrinsic selective emitters: (a) Comparison of radiation intensity between Yb_2O_3 selective thermal emitter and 1735 K blackbody [53]; (b) comparison of radiation intensity between Er_2O_3 selective thermal emitter and 1735 K blackbody [53].

伏电池相匹配, 光谱效率达到了 49%. 受限于金属氧化物陶瓷固有的光学声子以及晶格中离子的机械振动, 金属氧化物在中红外波段的发射率较高, 因此, 本征选择性热发射器的光谱效率一般低于超结构选择性热发射器.

2.4 热端光谱调控策略总结

本文中出现的超结构选择性热发射器与本征选择性热发射器的光谱调控策略与性能总结于表 1 中. 需要注意的是, 光谱效率的计算数据会受到测试波长范围的影响.

3 冷端调控

TPV 器件中的冷端光谱调控主要通过以下两种方法实现. 1) 在发射器与光伏电池之间设置光滤波器. 光滤波器对亚带隙热辐射光子具有高反射性, 可实现光子回收, 而对能量在光伏电池带隙以上的热辐射光子具有高透过性, 这一部分光子可被光伏电池转换为电能, 实现高能量转换效率. 2) 在光伏电池的后端设置背反射镜, 利用光伏电池自身的带隙作为滤波器. 那些不能被光伏电池利用的亚带隙光子在穿过光伏电池后, 被背反射镜反射回发射器, 实现光子回收. 相较于热端调控, 冷端调控的巨大优势在于避免了高温下材料的失效以及材

料光学性能对温度的依赖, 因此, 可以将材料的光谱调控与热稳定性调控进行有效解耦.

3.1 光滤波器

在选择性发射器与光伏电池之间添加光滤波器可以对选择性发射器的发射光谱进行调控, 从而实现亚带隙热辐射能量进行回收利用的目的. 高性能的光滤波器需要同时具备超带隙波段高透光率、亚带隙波段高反射率以及全波段低吸收率. 不同于热发射器 (需运行于极高的工作温度下), 光滤波器的工作温度相对较低, 因此材料选择更为广泛, 且可以灵活使用更为复杂和精密的超材料结构, 以实现更加高效的光谱调控. 光滤波器主要分为两种, 一种是基于金属二维光栅的 Fano 干涉增透膜, 一种是基于一维光子晶体的 DBR 滤光器.

Fano 干涉增透膜机制最早由 Shanhui Fan^[20] 与 Albert Polman^[59] 确立. Shemelya 等^[60] 首次将这一机制应用于热光伏电池, 在 GaSb 光伏电池的上表面沉积 Au 亚波长网格结构. Au 亚波长网格结构不仅可以作为 Fano 干涉增透膜, 还可作为电极替代光伏电池的叉指电极. 这一设计同时提升了超带隙波段透光率与电极的电导率, 大幅提升了光电流. Zhang 等^[61] 通过时域有限差分法讨论了不同形状的空腔对于光栅性能的影响, 发现六边形蜂巢形状的光栅具有最高的超带隙透光率以及亚带

表 1 TPV 热发射器的结构及其光谱性能汇总

Table 1. Summary of the structures and performance of TPV thermal emitters.

参考文献	材料与结构	测试波长范围/ μm	设计温度/K	测试温度	光伏电池带隙/eV	光谱效率/%
[2]	1D Si/SiO ₂	1.00—8.00	1293	工作温度	0.55	34.5
[39]	1D Si/SiO ₂ /W	0.40—8.00	1473	室温	0.73	65.6
[37]	1D W+SiO ₂ /TiO ₂ +合金	0.80—6.00	1373	工作温度	0.55	46.8
[35]	1D W/HfO ₂	0.65—10.0	1273	室温	0.55	49.5
[45]	1D W/HfO ₂	0.50—4.00	1673	室温	0.72	50.2
[48]	1D W/HfO ₂	0.50—3.50	1673	室温	0.72	48.3
[57]	1D YSZ/W/YSZ	0.30—4.00	1640	室温	0.67	50.1
[38]	W+Al ₂ O ₃ +SiO ₂ /TiO ₂ +W-Al ₂ O ₃	0.50—5.00	1696	模拟	0.73	57.3
[3]	1D多晶Ta	1.00—3.00	1327	室温	0.62	60.0
[22]	2D Ta + HfO ₂ 涂覆	0.25—2.50	1000	室温	0.54	71.2
[49]	2D W + CNT	0.50—5.00	1273	室温	0.74	42.1
[27]	3D W反蛋白石结构	0.50—5.00	1673	室温	0.67	33.9
[54]	Yb ₂ O ₃	0.80—45.0	1735	工作温度	0.69	18.9
[55]	Al ₂ O ₃ /EAG	1.00—9.00	1850	工作温度	0.72	36.0
[58]	NiO掺杂MgO	1.00—5.00	1473	工作温度	0.69	45.9

隙反射率. 同时, 较高的光栅结构有助于减少入射光子的散射, 可进一步提升 TPV 器件的效率.

一维光子晶体 DBR 滤波器利用具有高折射系数与低折射系数的材料叠层构成的光子禁带来反射亚带隙的热辐射光子. 一维光子晶体 DBR 滤波器通常由非氧化物介电材料构成, 以避免中红外波段的声子激元发射损耗. 早期研究中, 高折射系数材料通常选用 Sb_2Se_3 , 而低折射系数材料通常选用 YF_3 . Gratrix 等 [62,63] 采用双层串联结构对入射光谱进行调控, 即在等离激元滤波器上沉积 Sb_2Se_3 - YF_3 干涉滤波器构成串联光滤波器结构. Sb_2Se_3 - YF_3 干涉滤波器可反射 2—6 μm 的光子, 而等离激元滤波器可反射更长波段的光子. 但非垂直入射条件下 Sb_2Se_3 - YF_3 一维 DBR 滤波器会发生近红外 0.72—2.5 μm 波段显著的吸收, 导致带内光子密度减少, 输出功率降低.

上述一维光子晶体 DBR 滤波器均直接沉积在光伏电池的表面. Bierman 等 [64] 将滤波器与光伏电池分离, 利用商用梳齿型啁啾滤波器成功抑制了 80% 的带隙能量以下的热辐射光子, 基于此搭建的 TPV 示意图如图 8(a) 所示. 由于梳齿型啁啾滤波器多为复杂的非周期结构, 因此对结构设计提

出了巨大挑战. 随着人工智能技术的发展, 借助算法对滤波器结构进行优化可以实现更优异的光学性能. Varner 等 [65] 对固定层数与材料的多层结构进行优化, 并通过传递矩阵方程的解析微分获得目标函数的梯度. 与数值微分方法相比, 传递矩阵法能够更加精确地计算出结构的光学性能. Jiang 和 Fan [66] 基于 ResNet 神经网络, 完成了一维多层结构的多目标分类全局优化, 如图 8(b) 所示. 该算法中的残差网络引入了跳跃连接, 在层数更少的同时保证了优化精度, 极大简化了计算复杂度. Jiang 和 Fan [66] 针对可见光滤波器, 对包含 7 种介电材料的一维结构进行了优化. 经优化后的滤波器光学性能如图 8(c)—(e) 所示. Wang 等 [67] 采用近似策略优化, 通过训练深度递归的神经网络输出最优的光学设计. McSherry 等 [50] 利用晶格匹配的 $\text{BaZr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_3$ (BZHO) 钙钛矿结构材料与 NiO - MgO 固溶体材料为构筑单元, 实验制备了 DBR 反射器. 由于结构较为简单, 其光谱选择性并不高, 但是该结构具有优良的高温稳定性, 可以大幅缩短发射器与光伏电池之间的距离, 提升二者之间的辐射视觉因子, 实现能量转换效率与输出功率的协同提高.

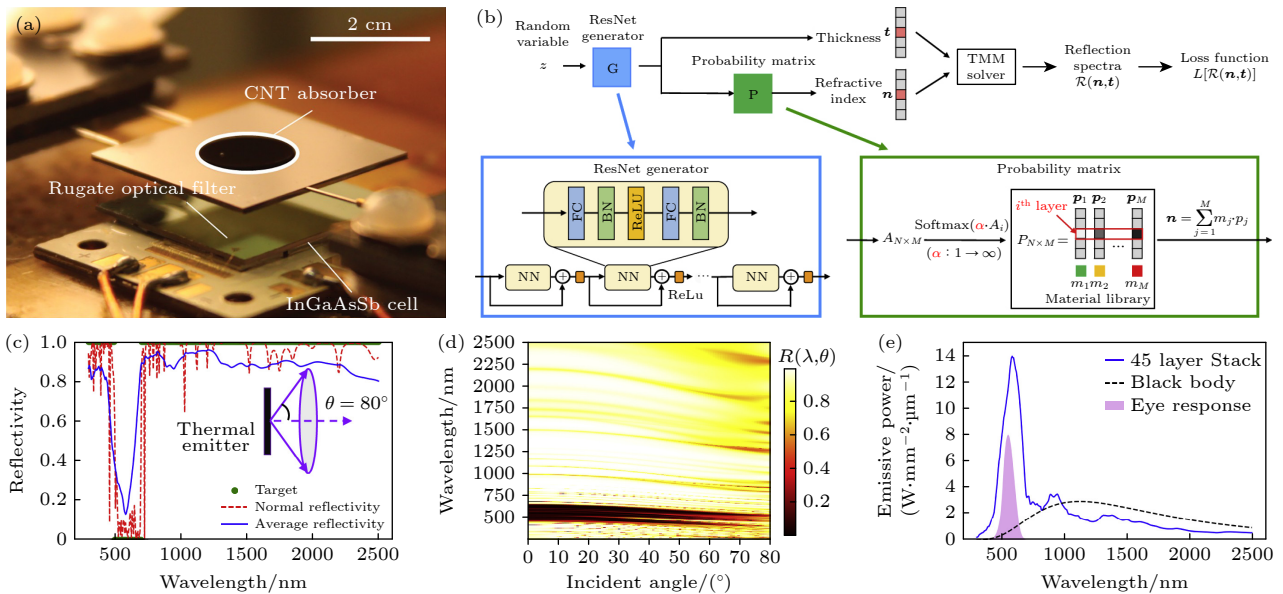


图 8 光滤波器的设计、优化与应用 (a) 使用梳齿型啁啾滤波器的 TPV 器件结构 [64]; (b)—(e) 基于 ResNet 生成神经网络的一维多层结构多目标全局优化 [66], (b) ResNet 全局优化示意图; (c) 优化所得到的 45 层滤波器的光谱反射率; (d) 优化所得到的 45 层滤波器的光谱反射率随入射角变化的函数; (e) 黑体白炽光源和优化所得到的 45 层滤波器后等效光源的发射功率

Fig. 8. Design, optimization and application of optical filter: (a) Structure of TPV devices using chirped mirror optical filter [64]; (b)—(e) multiobjective global optimization of photonic structures based on ResNet generative neural networks [66]; (b) schematic of the ResNet Global optimization; (c) reflection spectra of a 45-layer ResNet-optimized optical filter; (d) reflection spectra of the 45-layer ResNet-optimized optical filter as a function of the incident angle; (e) emissive power of a blackbody incandescent source and an equivalent source sandwiched by the filter featured in (c).

3.2 背表面反射器

背表面反射器 (back surface reflector, BSR) 通过光伏电池背面具有全波段高反射率的反射镜, 将未被光伏电池吸收的光子反射回发射器, 从而实现亚带隙热辐射光子的回收利用. 此外, 金属本身良好的导电性也可以起到收集电荷的作用. 与前置光滤波器相比, BSR 不会降低入射到光伏电池表面的带内光子浓度, 但由于光子回收的光程较长, 该途径对于光伏电池的缺陷与厚度控制提出了更高的要求. 光伏电池对于亚带隙热辐射的吸收主要包括以下几个方面: 1) 光激发自由载流子的吸收; 2) 金属电极与光电半导体界面处的极化激元吸收; 3) BSR 表面的吸收; 4) 表面金属电极的吸收; 5) 光伏半导体自身的吸收. Swanson^[9] 首次通过优化光伏制备工艺, 并以 Ag 作为 BSR, 在黑体发射器工作温度为 2300 K 的条件下, 实验实现了能量转换效率为 29.0% 的 Si 基 TPV, 该结果长期以来一直是 TPV 的效率记录.

这一记录于 2019 年被斯坦福大学的 Eli Yablonovitch 研究小组打破. Omair 等^[68] 通过在 $\text{In}_{0.55}$

$\text{Ga}_{0.45}\text{As}$ 光伏电池背面沉积 Au BSR, 实现了亚带隙光子的回收利用, 电池对亚带隙光子的平均反射率达到了 94.6%. 同时, Au BSR 使得 InGaAs 光伏电池的开路电压增大了 0.1 V. 在 1480 K 下, 实现了 29.1% 的 TPV 能量转换效率. Burger 等^[69] 提出在 Au BSR 上沉积 MgF_2 介电隔层, 将亚带隙光子反射率提升到 96%, 进一步减少了亚带隙光子的吸收. Fan 等^[18] 提出了在光伏电池与 Au BSR 之间加入空气桥 (air bridge) 结构, 可实现高达 99% 亚带隙光子反射率的近乎完美的光子回收. 其结构如图 9 所示. 与 Au BSR 相比, 空气桥结构使得寄生吸收减少了 4 倍, 绝对效率提高了超过 6%. 使用 SiC 准黑体热发射器在 1455 K 工作温度下, 空气桥结构 TPV 器件实现了 32% 的能量转换效率. 理论计算表明, 随着光伏电池亚带隙反射率的提高, 最佳光谱效率对应的归一化带隙 (E_g/kT_h) 也不断增大. 但在反射率接近 1 时, 这种依赖关系消失, 这意味着低成本、宽带隙的热光伏电池有望实现大规模应用. Lee 等^[70] 在带有横向结的 Si 光伏电池中实现了空气桥 BSR 结构, 平均亚带隙反射率为 98%. 相较于 Au BSR, 系统效率提高了 25%.

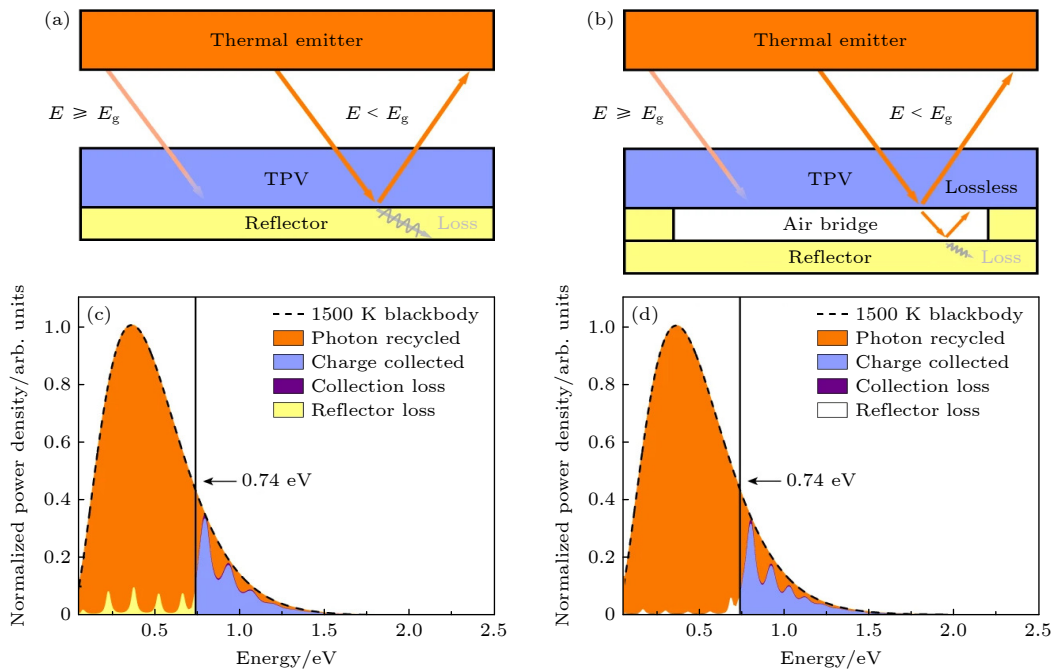


图 9 空气桥 TPV 中的光子利用^[18] 带 Au BSR 的传统薄膜 TPV (a) 与带气桥反射器的薄膜 TPV (b) 的能量流示意图; (c) 在 1500 K 黑体热源下使用 Au BSR 的传统 InGaAs 薄膜电池的效率分布; (d) 在 1500 K 黑体热源下使用 (b) 所示空气桥 TPV 的效率分布

Fig. 9. Photon utilization in air-bridge thermophotovoltaics^[18]: Schematics of energy flow in a conventional thin-film TPV with Au BSR (a) versus a thin-film TPV with air-bridge reflector (b); (c) power distribution of a conventional thin-film InGaAs cell with a Au BSR operated with a 1500 K blackbody source; (d) power distribution of the air-bridge TPV shown in (b) operated using a 1500 K blackbody emitter.

LaPotin 等^[19] 实现通过 1.4/1.2 eV 带隙的多节光伏电池与 Au BSR, 使用石墨准黑体热发射器在 2673 K 工作温度下, TPV 器件的能量转换效率达到了 40%. 多节电池串联的结构既提高了光谱利用范围, 也减小了热化损失和光生电流大小, 从而减小了串联电阻的欧姆损失, 提高了光伏电池的填充因子.

4 近场热光伏

当物体的体积缩小到微观纳米尺度, 或物体间的距离小于热辐射光谱峰值对应的波长时, 由于近场倏逝波的贡献, 物体间的辐射传热将得到显著增强^[71]. 倏逝波包括受抑模式和表面模式, 其中受抑模式来自于受抑全内反射, 而表面模式主要来自于表面等离激元和表面声子极化激元. 近场模式下, 普朗克定律不再适用. 近场热辐射的数学描述基于更加普适的涨落电动力学与涨落耗散定理, 将热辐射与电荷的随机波动直接联系起来. DiMatteo 等^[72] 首次观察到缩小发射器与 InAs 光伏器件之间的距离可以将光伏器件的短路光电流提升 5 倍, 并给出了完备的物理模型解释^[73].

近年来, 利用近场热辐射提高 TPV 器件的输出功率和转换效率得到了广泛关注. 在热端调控方面, Narayanaswamy 和 Chen^[74] 首次提出利用发射器表面模构筑近场热光伏器件. 由于表面模具有良好的光谱选择性, 基于表面模的近场热辐射不仅可以大幅提高输出功率, 还可以提升热光伏器件的效率. 通过并矢格林函数与涨落耗散定理分析了六方氮化硼与 0.13 eV 光伏电池间的热辐射传递. 在 20 nm 间距时, 六方氮化硼的表面声子极化激元可将辐射传递功率提升至 1.17×10^6 W/m². Zhao 等^[75] 利用 ITO 发射器表面的热激发表面等离极化激元效应, 及其与 InAs 光伏电池的近场耦合, 设计了近场热光伏系统. 发射器温度在 900 K 时, ITO-InAs 近场热光伏系统的预测效率高达 40%, 预测输出功率达 11 W/cm².

近场 TPV 热端调控的实验研究也取得了长足的进展. Fiorino 等^[76] 通过精准的纳米定位器, 直接观察到近场 TPV 光电流与间距的对应关系. 当发射器与光伏电池的间距从 12 μ m 减至 60 nm 时, 近场 TPV 器件的输出功率增加了 40 倍. 然而, 由于发射器光谱和光伏电池带隙不匹配, 发射器温度

较低且光伏电池亚带隙吸收较高, 该近场 TPV 器件的能量转换效率只有 0.02%. Inoue 等^[77] 将 Si 发射器通过物理连接固定于光伏电池上, 比较了平均间隙尺寸分别为 1160 nm(远场) 和 140 nm(近场) 的两种器件. 1065 K 下, 近场 TPV 器件的输出功率相较于远场 TPV 器件增大了 10 倍, 功率密度为 120 W/m² 时, 该近场 TPV 的预估效率为 0.98%. 考虑到低带隙光伏电池与中低温度下的发射器的光谱适配度较高, 而典型的低带隙光伏电池 (例如 InSb 光伏电池) 在室温下暗电流较大, Lucchesi 等^[78] 将 InSb 光伏电池冷却至 77 K, 通过捕捉扫描热显微镜探头电阻的变化间接计算了近场传热通量. 若不考虑光伏电池的冷却成本, 该近场 TPV 的转换效率达到了 14%.

与远场 TPV 类似, 近场 TPV 也可以采用冷端光谱调控的策略来提高能量转换效率. BSR 不受近场空间的限制, 可以实现对近场 TPV 中亚带隙光子的回收. Bright 等^[79] 首次评估了 BSR 对近场 TPV 性能提升的作用. 在半无限大 InGaAs 光伏电池背面沉积 Au BSR 后, 近场发射器的亚带隙光子得以有效反射回收, 使得近场 TPV 的效率提升幅度高达 35%. Tong 等^[80] 提出将半无限大光伏电池替换为 100 nm 厚的超薄光伏电池. 由于光激载流子的移动距离减小, 光伏电池中的复合损耗随之减少. 在此基础之上, 通过优化发射器的厚度并在发射器的背表面加入完美反射器, 可将光子限制在其与 BSR 共同形成的空间中. Tong 等^[80] 将该光子限制空间称为热阱 (thermal well), 通过薄膜 Ge 发射器与超薄 GaSb 光伏电池近场耦合, 发射器在 1000 K 的最高温度下, 近场 TPV 器件的预测效率高达 38.7%, 他们提出该策略同样适用于远场 TPV 器件. Mittapally 等^[81] 在实验上验证了近场 TPV 与 BSR 结合的调控策略. 通过在 III-V 薄膜光伏电池的背面沉积一层金以回收亚带隙光子, 发射器在 1270 K 的最高温度下, 近场 TPV 器件的能量转换效率为 6.8%.

与远场 TPV 相比, 近场 TPV 仍处于较为不成熟的阶段, 尽管其在理论上展示出了良好的前景, 但存在 3 个亟待解决的挑战: 1) 高温稳定性, 目前只有 Si 被证实可以在高达 1300 K 的温度下稳定工作^[81,82], 其他材料与结构的高温稳定性尚未得到实验证实; 2) 纳米间距下材料间巨大的吸引力, 包括静电力和卡西米尔力 (Casimir forces), 能

否维持发射器与光伏电池间的稳定间距仍需进一步论证; 3) 难以实现大规模器件, 其主要瓶颈在于材料的机械刚度无法在晶圆级尺寸的器件上保证纳米级的近场距离.

5 总结与展望

近年来, TPV 逐渐成为国内外研究的热点之一. 本文详细探讨了 TPV 器件中的光谱调控物理机制, 并探讨了光谱调控及材料设计与制造的方法. TPV 器件在效率方面已经取得了显著的进展, 最高能量转换效率已经达到 41%^[19], 然而其在实际应用中仍存在很多问题. 1) 41% 的高效率是在发射器温度为 2400 °C 时实现的, 而超高温对发射器材料的性能稳定性的要求非常严苛, 如果在较低温度下工作, TPV 器件的效率将明显下降. 2) TPV 器件的可拓展性也需要进一步提升. 目前 TPV 器件通常采用超结构选择性发射器和薄膜热光伏电池, 这种结构非常精密, 加工难度大, 制备成本高. 更简单的设计与结构会是一种解决方案, 例如对双层结构进行材料与厚度的筛选^[51]. 3) 超高温运行给 TPV 器件带来的一个技术优势在于高功率密度. 然而在实践中, 光伏电池温度升高以及电流密度增大导致的欧姆损耗抑制了电能的有效转换. 采用串联模块可以减小单片光伏电池面积而减小电流, 但会增加器件整体的复杂度, 高功率密度也会让光伏电池增加额外的热管理需求. TPV 器件还处于发展阶段, 系统效率仍有上升空间, 将热端光谱调控与冷端光谱调控相结合是进一步提升系统效率的有效手段.

随着 TPV 能量转换效率的提高以及展现出的成本与效率的双重优势, TPV 有望在更广泛的领域实现大规模应用. 1) 热能存储. 高效的 TPV 有望在规模化热能存储中发挥作用. 它们可以利用不连续的可再生能源发电, 例如风光发电转换成热能, 以极低的成本存储于固态介质中, 并在需要时释放热能, 通过 TPV 转化为电能, 为能源系统提供灵活性和可调度性. 2) 太阳能全光谱转换. TPV 可将太阳能光谱中的亚带隙辐射与超带隙电子弛豫热能通过光谱调控转换为与光伏电池相匹配的热辐射, 实现太阳能的全光谱高效利用. 3) 废热回收. TPV 可用于废热回收, 将工业过程中产生的废热转化为有用的电能, 提高能源利用效率. 4) 太

空与深海应用. 对于深空与深远海探测, 具有较高能源转换效率与输出功率密度的 TPV 器件是一种有潜力的能源动力解决方案.

参考文献

- [1] Datas A, Lopez-Ceballos A, Lopez E, Ramos A, del Canizo C 2022 *Joule* **6** 418
- [2] Chan W R, Bermel P, Pilawa-Podgurski R C N, Marton C H, Jensen K F, Senkevich J J, Joannopoulos J D, Soljacic M, Celanovic I 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 5309
- [3] Chan W R, Stelmakh V, Ghebrehbrhan M, Soljacic M, Joannopoulos J D, Celanovic I 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1367
- [4] Coutts T J 1999 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **3** 77
- [5] Nelson R E 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** 141
- [6] Wedlock B D 1963 *Proc. IEEE* **51** 694
- [7] Guazzoni G, Kittl E, Shapiro S 1969 *IEEE Trans. Electron Dev.* **16** 256
- [8] Swanson R M 1978 *1978 International Electron Devices Meeting* Washington, DC, USA, December 4–6, 1978 p70
- [9] Swanson R M 1980 *International Electron Devices Meeting* Washington, DC, USA, December 8–10, 1980 p186
- [10] Woolf L D, Bass J C, Elsner N B 1986 *Proceedings of the 32nd International Power Sources Symposium* Cherry Hill, NJ, USA, June 9–12, 1986 p101
- [11] Lowe R A, Chubb D L, Farmer S C, Good B S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3551
- [12] John S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2486
- [13] Yablonovitch E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059
- [14] Narayanaswamy A, Chen G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 125101
- [15] Pralle M U, Moelders N, McNeal M P, Puscasu I, Greenwald A C, Daly J T, Johnson E A, George T, Choi D S, El-Kady I, Biswas R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4685
- [16] Lin S Y, Moreno J, Fleming J G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 380
- [17] Wernsman B, Siergiej R R, Link S D, Mahorter R G, Palmisiano M N, Wehrer R J, Schultz R W, Schmuck G P, Messham R L, Murray S, Murray C S, Newman F, Taylor D, DePoy D M, Rahmlow T 2004 *IEEE Trans. Electron Dev.* **51** 512
- [18] Fan D, Burger T, McSherry S, Lee B, Lenert A, Forrest S R 2020 *Nature* **586** 237
- [19] LaPotin A, Schulte K L, Steiner M A, Buznitsky K, Kelsall C C, Friedman D J, Tervo E J, France R M, Young M R, Rohskopf A, Verma S, Wang E N, Henry A 2022 *Nature* **604** 287
- [20] Catrysse P B, Fan S 2010 *Nano Lett.* **10** 2944
- [21] Wang X, Chan W R, Stelmakh V, Soljacic M, Joannopoulos J D, Celanovic I, Fisher P H 2015 *J. Phys. : Conf. Ser.* **660** 012034
- [22] Rinnerbauer V, Lenert A, Bierman D M, Yeng Y X, Chan W R, Geil R D, Senkevich J J, Joannopoulos J D, Wang E N, Soljacic M, Celanovic I 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1400334
- [23] Fleming J G, Lin S Y, El-Kady I, Biswas R, Ho K M 2002 *Nature* **417** 52
- [24] Fleming J G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 249902
- [25] Trupke T, Würfel P, Green M A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1997
- [26] Arpin K A, Losego M D, Braun P V 2011 *Chem. Mater.* **23** 4783

- [27] Arpin K A, Losego M D, Cloud A N, Ning H, Mallek J, Sergeant N P, Zhu L, Yu Z, Kalanyan B, Parsons G N, Girolami G S, Abelson J R, Fan S, Braun P V 2013 *Nat. Commun.* **4** 2630
- [28] Ghebrebrhan M, Bermel P, Yeng Y X, Celanovic I, Soljacic M, Joannopoulos J D 2011 *Phys. Rev. A* **83** 033810
- [29] Jovanovic N, Celanovic I, Kassakian J 2007 *7th World Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity* Madrid, Spain, September 25–27, 2006 p47
- [30] Rinnerbauer V, Yeng Y X, Chan W R, Senkevich J J, Joannopoulos J D, Soljacic M, Celanovic I 2013 *Opt. Express* **21** 11482
- [31] Silveirinha M, Engheta N 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 157403
- [32] Kinsey N, DeVault C, Boltasseva A, Shalaev V M 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 742
- [33] Vassant S, Hugonin J P, Marquier F, Greffet J J 2012 *Opt. Express* **20** 23971
- [34] Molesky S, Dewalt C J, Jacob Z 2013 *Opt. Express* **21** 96
- [35] Dyachenko P N, Molesky S, Petrov A Y, Stoermer M, Krekeler T, Lang S, Ritter M, Jacob Z, Eich M 2016 *Nat. Commun.* **7** 11809
- [36] Kar C, Jena S, Udupa D V, Rao K D 2023 *Opt. Laser Technol.* **159** 108928
- [37] Jeon N, Hernandez J J, Rosenmann D, Gray S K, Martinson A B F, Foley J J 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1801035
- [38] Hu R, Song J L, Liu Y D, Xi W, Zhao Y T, Yu X J, Cheng Q, Tao G M, Luo X B 2020 *Nano Energy* **72** 104687
- [39] Wang Q X, Huang Z Q, Li J Z, Huang G Y, Wang D W, Zhang H, Guo J, Ding M, Chen J T, Zhang Z H, Rui Z H, Shang W, Xu J Y, Zhang J, Shiomi J, Fu T R, Deng T, Johnson S G, Xu H X, Cui K H 2023 *Nano Lett.* **23** 1144
- [40] Guler U, Boltasseva A, Shalaev V M 2014 *Science* **344** 263
- [41] Lee H J, Smyth K, Bathurst S, Chou J, Ghebrebrhan M, Joannopoulos J, Saka N, Kim S G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 241904
- [42] Sai H, Kanamori Y, Yugami H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1685
- [43] Peykov D, Yeng Y X, Celanovic I, Joannopoulos J D, Schuh C A 2015 *Opt. Express* **23** 9979
- [44] Rudisill S G, Wang Z, Stein A 2012 *Langmuir* **28** 7310
- [45] Chirumamilla M, Krishnamurthy G V, Rout S S, Ritter M, Stoermer M, Petrov A Y, Eich M 2020 *Sci. Rep.* **10** 3605
- [46] Nagpal P, Josephson D P, Denny N R, DeWilde J, Norris D J, Stein A 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 10836
- [47] Stelmakh V, Peykov D, Chan W R, Senkevich J J, Joannopoulos J D, Soljacic M, Celanovic I, Castillo R, Coulter K, Wei R 2015 *J. Vac. Sci. Technol. A* **33** 061204
- [48] Chirumamilla M, Krishnamurthy G V, Knopp K, Krekeler T, Graf M, Jalas D, Ritter M, Stoermer M, Petrov A Y, Eich M 2019 *Sci. Rep.* **9** 7241
- [49] Cui K H, Lemaire P, Zhao H, Savas T, Parsons G, Hart A J 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1801471
- [50] McSherry S, Webb M, Kaufman J, Deng Z, Davoodabadi A, Ma T, Kioupakis E, Esfarjani K, Heron J T, Lenert A 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 1104
- [51] Dias M R S, Gong T, Duncan M A, Ness S C, McCormack S J, Leite M S, Munday J N 2023 *Joule* **7** 2209
- [52] Torsello G, Lomascolo M, Liceiulli A, Diso D, Tundo S, Mazzer M 2004 *Nat. Mater.* **3** 632
- [53] Bitnar B, Durisch W, Mayor J C, Sigg H, Tschudi H R 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **73** 221
- [54] Bitnar S, Durisch W, Palfinger G, von Roth F, Vogt U, Brönstrup A, Seiler D 2004 *Semiconductors* **38** 941
- [55] Nakagawa N, Ohtsubo H, Waku Y, Yugami H 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 1285
- [56] Yugami H, Sai H, Nakamura K, Nakagawa N, Ohtsubo H 2000 *28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Anchorage, AK, USA, September 15–22, 2000 p1214
- [57] Shimizu M, Kohiyama A, Yugami H 2015 *J. Photonics Energy* **5** 053099
- [58] Ferguson L G, Dogan F 2001 *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.* **83** 35
- [59] van de Groep J, Spinelli P, Polman A 2012 *Nano Lett.* **12** 3138
- [60] Shemelya C, Demeo D F, Vandervelde T E 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 021115
- [61] Zhang S H, Huang B H, Bian Y B, Han C Z, Tian D, Chen X M, Qiu J W, Zhu A W, Yang A X, Shao J X 2023 *Opt. Express* **31** 9186
- [62] Rahmlow T D, DePoy DM, Fourspring P M, Ehsani H, Lazo-Waseml J E, Gratrix E J 2007 *AIP Conf. Proc.* **890** 59
- [63] Fourspring P M, DePoy D M, Rahmlow T D, Lazo-Waseml J E, Gratrix E J 2006 *Appl. Opt.* **45** 1356
- [64] Bierman D M, Lenert A, Chan W R, Bhatia B, Celanovic I, Soljacic M, Wang E N 2016 *Nat. Energy* **1** 16068
- [65] Varner J F, Wert D, Matari A, Nofal R, Foley J J 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 013018
- [66] Jiang J, Fan J A 2021 *Nanophotonics* **10** 361
- [67] Wang H Z, Zheng Z Y, Ji C G, Jay Guo L 2021 *Mach. Learn. Sci. Techn.* **2** 025013
- [68] Omair Z, Scranton G, Pazos-Outon L M, Xiao T P, Steiner M A, Ganapati V, Peterson P F, Holzrichter J, Atwater H, Yablonovitch E 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116** 15356
- [69] Burger T, Fan D, Lee K, Forrest S R, Lenert A 2018 *ACS Photonics* **5** 2748
- [70] Lee B, Lentz R, Burger T, Roy-Layinde B, Lim J, Zhu R M, Fan D, Lenert A, Forrest S R 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 2388
- [71] Volokitin A I, Persson B N J 2007 *Rev. Mod. Phys.* **79** 1291
- [72] DiMatteo R S, Greiff P, Finberg S L, Young-Waithe K A, Choy H K H, Masaki M M, Fonstad C G 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1894
- [73] Pan J L, Choy H K H, Fongstad C G 2000 *IEEE Trans. Electron Dev.* **47** 241
- [74] Narayanaswamy A, Chen G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3544
- [75] Zhao B, Chen K, Buddhiraju S, Bhatt G, Lipson M, Fan S 2017 *Nano Energy* **41** 344
- [76] Fiorino A, Zhu L, Thompson D, Mittapally R, Reddy P, Meyhofer E 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 806
- [77] Inoue T, Koyama T, Kang D D, Ikeda K, Asano T, Noda S 2019 *Nano Lett.* **19** 3948
- [78] Lucchesi C, Cakiroglu D, Perez J P, Taliencio T, Tournie E, Chapuis P-O, Vaillon R 2021 *Nano Lett.* **21** 4524
- [79] Bright T J, Wang L P, Zhang Z M 2014 *J. Heat Transfer* **136** 062701
- [80] Tong J K, Hsu W C, Huang Y, Boriskina S V, Chen G 2015 *Sci. Rep.* **5** 10661
- [81] Mittapally R, Lee B, Zhu L, Reihani A, Lim J W, Fan D, Forrest S R, Reddy P, Meyhofer E 2021 *Nat. Commun.* **12** 4364
- [82] Inoue T, Ikeda K, Song B, Suzuki T, Ishino K, Asano T, Noda S 2021 *ACS Photonics* **8** 2466

REVIEW

Spectral regulation in thermophotovoltaic devices*

Xiong Jia-Cheng¹⁾ Huang Zhe-Qun^{2)†} Zhang Heng¹⁾

Wang Qi-Xiang¹⁾ Cui Ke-Hang^{1)‡}

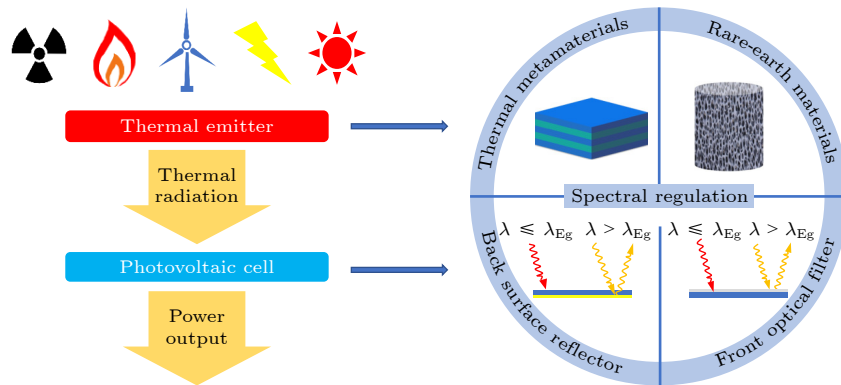
1) (State Key Laboratory of Metal-Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

2) (Zhiyuan Innovative Research Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 7 May 2024; revised manuscript received 26 May 2024)

Abstract

Thermophotovoltaic (TPV) device converts thermal radiation into electricity output through photovoltaic effect. High-efficiency TPV devices have extensive applications in grid-scale thermal storage, full-spectrum solar utilization, distributed thermal-electricity cogeneration, and waste heat recovery. The key to high-efficiency TPV devices lies in spectral regulation to achieve band-matching between thermal radiation of the emitters and electron transition of the photovoltaic cells. The latest advances in nanophotonics, materials science, and artificial intelligence have made milestone progress in spectral regulation and recording power conversion efficiency of up to 40% of TPV devices. Here we systematically review spectral regulation in TPV devices at the emitter end as well as the photovoltaic cell end. At the emitter end, spectral regulation is realized through thermal metamaterials and rare-earth intrinsic emitters to selectively enhance the in-band radiation and suppress the sub-bandgap radiation. At the photovoltaic cell end, spectral regulation mainly focuses on recycling the sub-bandgap thermal radiation through optical filters and back surface reflectors located at the front and back of the photovoltaic cells, respectively. We emphasize the light-matter interaction mechanisms and material systems of different spectral regulation strategies. We also discuss the spectral regulation strategies in near-field TPV devices. Finally, we look forward to potential development paths and prospects of spectral regulation to achieve scalable deployment of future TPV devices.



Keywords: thermophotovoltaic, thermal radiation, spectral regulation, thermal photonics

PACS: 44.40.+a, 78.67.Pt, 42.79.Ci

DOI: 10.7498/aps.73.20240629

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52371139), the Shanghai Sailing Program, China (Grant No. 21YF1419700), and the Shanghai Pujiang Program, China (Grant No. 19PJ1404600).

† Corresponding author. E-mail: huangzhequn@sjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: cuikehong@sjtu.edu.cn

热光伏器件中的光谱调控

熊家骋 黄哲群 张恒 王启祥 崔可航

Spectral regulation in thermophotovoltaic devices

Xiong Jia-Cheng Huang Zhe-Qun Zhang Heng Wang Qi-Xiang Cui Ke-Hang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 144402 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240629

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240629>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热光伏能量转换器件的热力学极限与优化性能预测

Thermodynamic limit and optimal performance prediction of thermophotovoltaic energy conversion devices

物理学报. 2020, 69(5): 057202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191835>

基于CaF₂/W多层膜人工双曲介质的近场热光伏器件

High-performance near-field thermophotovoltaic device with CaF₂/W multilayer hyperbolic metamaterial emitter

物理学报. 2020, 69(20): 204203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200892>

基于合成维度拓扑外尔点的波长选择热辐射超构表面

Wavelength-selective thermal emission metasurfaces based on synthetic dimensional topological Weyl points

物理学报. 2024, 73(11): 117802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240512>

圆偏振光场调控的锡烯纳米带热自旋输运

Circularly-polarized light controlled thermal spin transport in stanene nanoribbon

物理学报. 2021, 70(14): 147301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210197>

基于等离激元纳腔的单颗粒稀土掺杂纳米晶上转换发光光谱调控

Modulation of upconversion luminescence spectrum of single rare-earth-doped upconversion nanocrystal based on plasmonic nanocavity

物理学报. 2022, 71(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211438>

本征富受主型ZnO微米管光致发光的温度调控机制

Thermal regulation mechanism of photoluminescence in intrinsic acceptor-rich ZnO microtube

物理学报. 2020, 69(19): 197701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200655>