

超材料纳米结构等离子体超宽带吸收器

谢子煜, 刘 玥, 王毓强, 林毅凯, 郑伟峰, 许阳扬, 邓旭初, 刘 璟

(集美大学海洋信息工程学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 为了充分利用太阳能, 提出一种基于超材料纳米结构所设计的超宽带吸收器, 该超材料纳米结构由 SiO_2 -Ti 空心十字架的周期性阵列和 SiO_2 -Ti 底膜组成。该吸收器结合表面等离子体的共振与金属绝缘体—金属法布里-珀罗 (FP) 腔诱导的共振, 实现对太阳光近乎完美的吸收。经仿真实验证实, 在波长为 400 ~ 2500 nm 的范围内, 平均吸收率达到了 97.4%, 并且吸收峰值高达 99.9%。通过分析在 TE 和 TM 偏振波斜入射时的吸收性能, 证明了器件对偏振和入射角度并不敏感。此外, 还详细讨论了各种金属材料 and 不同几何参数对吸收性能的影响。

[关键词] 超宽带吸收; 纳米结构; 等离子体

[中图分类号] TN 311

A Plasmonic Ultra-Wideband Absorber with Metamaterial Nanostructure

XIE Ziyu, LIU Yue, WANG Yuqiang, LIN Yikai, ZHENG Weifeng, XU Yangyang, DENG Xuchu, LIU Jing

(School of Ocean Information Engineering, Jimei University, Xiamen 361012, China)

Abstract: In order to make full use of solar energy, an ultra-wideband absorber based on metamaterial nanostructure is proposed, which consists of periodic array of SiO_2 -Ti hollow cross and SiO_2 -Ti substrate. The absorber combines the excitation of surface plasmon resonance with the resonance induced by metal-insulator-metal Fabry-Perot (FP) cavity to achieve near-perfect absorption of sunlight. In the wavelength range of 400 nm to 2500 nm, the average absorption rate reaches 97.4%, and the peak absorption is as high as 99.9%. By analyzing the absorption performance of TE and TM polarized waves at oblique incidence, the device is not sensitive to polarization and angle. In addition, the effects of various metal materials and different geometric structures on the absorption properties is discussed in detail.

Keywords: ultra-wideband absorption; nanostructures; plasmas

0 引言

超材料具有一些传统材料无法实现的特殊性能, 例如能改变光或电磁波与物质的相互作用。超材料的独特性能并不来自于物质的组成, 而来自于其表面特有的精密几何结构。当结构单元的尺度接近入射波长时, 可以实现对波的影响。通过调整本构参数, 人们发现了超材料的许多应用, 例如宽带吸收^[1]、高效热电子的生成^[2]、可谐调响应^[3]、太阳能的高效转换^[4]、太阳能的收集^[5]等。其中, 利用超材料设计的太阳能收集装置能够基本覆盖太阳辐射光谱, 且具有较高的效率, 因而近年来备受关

[收稿日期] 2022-11-09

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目“基于光栅耦合超材料等离激元的光感知芯片灵敏度增强机理研究”(62275102); 集美大学科研启动基金“新能源电池高性能电解液的溶剂化结构研究”(ZQ2019034)

[作者简介] 通信作者: 刘璟 (1982—), 博士, 教授, 博导, 从事微纳传感器设计方向研究; 邓旭初 (1986—), 博士, 讲师, 从事微纳材料制备方向研究。

注, 并获得快速发展。

为了提高宽带吸收效率, 人们提出了多种方案, 包括使用图案化的金属阵列、多层结构和平面薄膜^[6-8]。在这些方案中, 吸收器通常需要复杂的制造工艺, 并且吸收带宽十分有限。然而, 由于等离子体纳米结构和元材料固有的单一共振, 一些基于金属—介电质—金属结构 (MIM) 的太阳能吸收器, 只能在窄光谱带内实现高吸收, 不能满足太阳能吸收器^[9-10]的要求, 这严重限制了它们的实际应用。即使一些太阳能吸收器可以实现宽带吸收, 它们的结构通常也非常复杂^[11-13], 制备难度大。此外, 贵金属 (例如金和银) 由于其优异的表面等离子体极化而被广泛应用于吸收器的设计中, 这导致实际生产中的成本昂贵^[14]。

作为制作太阳能吸收器中常用的金属材料之一的钛 (Ti) 金属, 具有较强的等离子体共振特性和光谱吸收特性^[16-18], 相较于金银等贵金属, 钛更有价格优势^[18]。此外, 钛金属还耐高温、化学稳定性好, 并且钛矿的天然储量比黄金和白银等传统贵金属更丰富。另一方面, 在光吸收领域普遍使用二氧化硅作为衬底材料, 其作为表面结构也有着许多显著优势。硅等半导体因其对等离子体具有耦合和吸收的特性, 可用于制作耦合强光的半导体谐振器^[19-20]。同时, 二氧化硅可以通过自组装的方法, 以较低的成本制造, 无需电子束光刻等高科技工艺^[21]。综上所述, 钛和二氧化硅作为太阳能吸收材料具有明显的优势。

Zhou 等^[22]在 2021 年提出了一种中空十字架纳米阵列的吸收器, 其中空部分呈圆柱状, 结构相对简单, 材料为钛和硅。经仿真证实, 该吸收器吸收带宽覆盖可见光到近红外, 在 400 ~ 2500 nm 内显示出对电磁波的强烈吸收, 平均吸收率达 93.8%, 最大吸收率达 99.8%。在此基础上, 本研究进行了结构和材料上的改进, 并针对太阳能吸收器普遍存在的成本高、有效作用带宽窄等问题, 提出了一种基于金属钛和超材料二氧化硅晶体十字架阵列的广谱太阳能吸收器, 以期实现从可见光到近红外光波长范围内对太阳能的高吸收。

1 结构介绍与建模

本文提出的超宽带超材料吸收器表面为纳米阵列结构 (见图 1)。图 1a 为一个最小单元三维建模图, 由底部平面膜与顶部二维十字架图案构成。从材料来看, 单元由 Ti-SiO₂-Ti-SiO₂ 四层堆叠构成, 由上至下的厚度分别为 100 (h_1)、245 (h_2)、72 (h_3) 和 198 nm (h_4) (见图 1b)。最小单元的周期常数 (P) 为 500 nm, 十字架由四个小长方体构成, 每个小长方体的长度 $R_1 = 150$ nm, 宽度 $R_2 = 80$ nm (见图 1c)。Ti-SiO₂ 中空十字架周期性地阵列于均匀的 SiO₂ 基板表面, 由此组成了超材料结构, 且该结构的排布具有高度对称性 (见图 1d)。仿真过程中, 假设周围的环境为空气, 温度为 300 K。

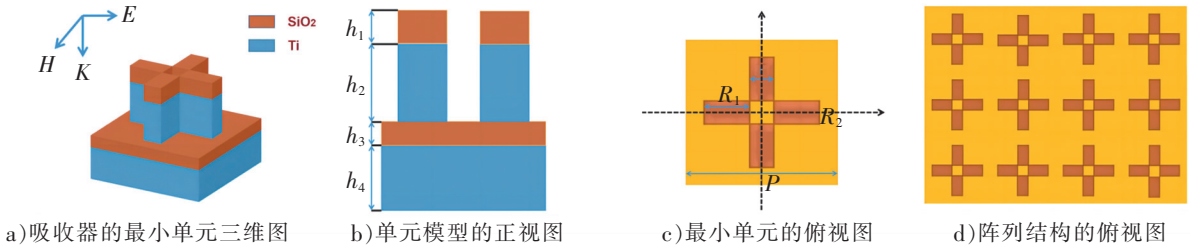


图 1 超宽带超材料吸收器表明纳米陈列结构

Fig.1 Ultra wideband metamaterial absorber indicates Nano display structure

这项仿真工作通过时域有限差分法 (FDTD) 进行数值计算, 其中横向边界采用了周期边界条件, 而 z 方向应用完美匹配层来消除边界散射。反射光谱由平行于 xy 平面的 2D 频域功率监视器记录。由于底部的铁层厚于入射光的穿透深度, 入射光会被阻挡, 因此结构的透射率 (T) 几乎为零 ($T=0$), 进而导致吸收率 $A = 1 - R$ (R 为反射率)。

2 仿真结果分析

2.1 性能与原理

所提出的超材料吸收器的吸收光谱如图 2 所示。从图 2 可以观察到，吸收器在 400 ~ 2500 nm 的波长范围内表现出超过 91.4% 的高吸收，平均吸光度为 97.4%。此外，吸收器在 708 ~ 887 nm 和 1623 ~ 2056 nm 范围内实现了近乎完美的吸收率（超过 99.0%）。其中，在 1830 nm 附近获得高达 99.9% 的峰值吸收，带宽为 124 nm。

为了揭示该吸收器的物理机制，在 yz 平面中模拟了在垂直入射各种共振波长下的 TE 偏振光（500、800 和 1900 nm）的电场分布 $|E|$ 和磁场分布 $|H|$ （见图 3）。由电场分布可以清楚地看到，当波长为 500 nm 时，代表强电场的红色部分主要分布在 z 轴的 245 ~ 345 nm，对应于器件顶部的十字架上层 SiO_2 部分（ SiO_2 cap）；当波长为 800 nm 时，代表强电场的红色部分分布在 z 轴的 245 ~ 345 nm，对应器件顶部的 SiO_2 cap 部分和 SiO_2 膜表面十字架中空的位置；当波长为 1900 nm 时，代表强电场的红色部分主要分布在十字架中心中空的位置（见图 3a）。

磁场方面，当波长为 500 nm 时，代表强磁场的红色部分主要分布在顶部的 SiO_2 cap 和十字架下层 Ti 部分（Ti cap）的夹层间；当波长为 800 nm 时，代表强磁场的红色部分主要分布在顶部的 SiO_2 cap 和 Ti cap 的夹缝平面；当波长为 1900 nm 时，代表强磁场的红色部分主要分布在 z 轴 245 nm 处 SiO_2 cap 和 Ti cap 交界处的中间中空部分和 SiO_2 层中（见图 3b）。

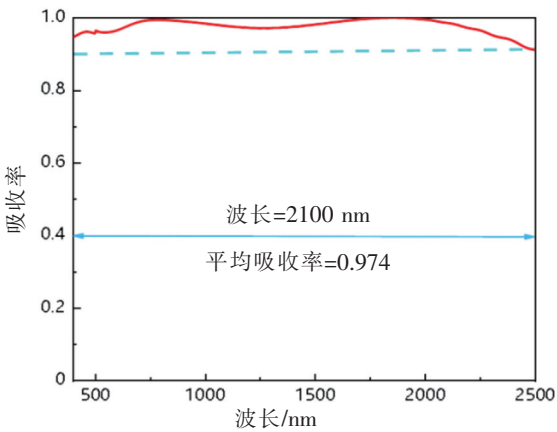


图 2 模拟吸收光谱
Fig.2 Simulated absorption spectra

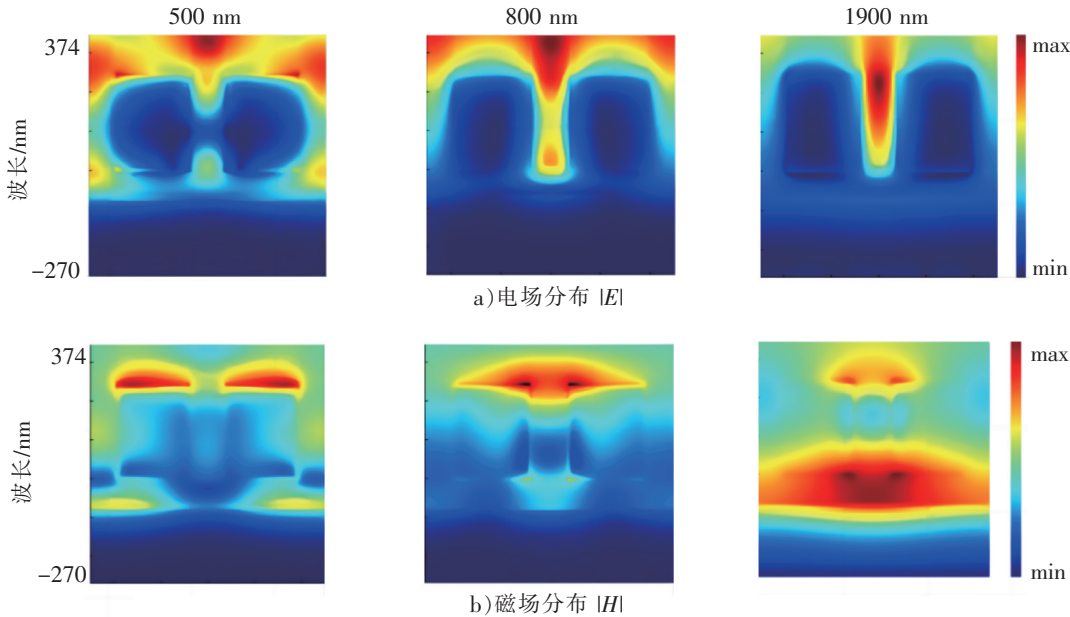


图 3 电场 $|E|$ 和磁场 $|H|$ 分布
Fig.3 Distribution of electric field $|E|$ and magnetic field $|H|$

以上现象说明了，在 500 nm 波长处，强电场集中在十字架顶部的 SiO_2 部分的环境介质中，表明了局域表面等离子体共振（localized surface plasmon resonance, LSPR）的激发；同时部分强电场还存在于下层的 SiO_2 层表面，表明了传播表面等离子体共振（propagating surface plasmon resonance,

PSPR) 的激发。强磁场主要集中在 SiO_2 层内, 表明了 LSPR 的激发; 还有部分磁场在下层的 SiO_2 基底和底层的 Ti 基底的交界面处, 表明了 PSPR 的激发。从 500 nm 波长的电磁场分布图可以看出 500 nm 的高吸收得益于 PSPR 和 LSPR 的共同作用。在 800 nm 波长处, 强电场主要集中于顶部 SiO_2 层内以及结构的中间夹缝中, 表明了 LSPR 的激发, 强磁场与强电场的部分相对应。从 800 nm 波长的电磁场分布图可以看出 800 nm 的高吸收主要是 LSPR 激发的结果。在 1900 nm 波长处, 强电场在结构的中间夹缝中被强烈激发, 微弱的电场还存在于顶层 SiO_2 cap 中; 磁场存在于顶层 SiO_2 的内边缘处、底层 SiO_2 介质层中以及底层 Ti 层和 SiO_2 层的交界面处。电磁场分布表明, 1900 nm 处的高吸收是 LSPR、PSPR 还有 FP 腔三者共同作用的结果。

2.2 斜入射吸光度

为检验吸收器对入射角的敏感度, 本研究计算了 TE 和 TM 偏振光入射角从 $0^\circ \sim 60^\circ$ 变化过程中吸收器的吸收率演化光谱 (见图 4)。在 TE 偏振光入射情况下, 当入射角为 20° 时, 可以看出吸收器在 400 ~ 2500 nm 的波长范围内仍保持超过 90% 的吸收率, 带宽达到 2100 nm; 当入射角达到 60° 时, 吸收器在 400 ~ 1500 nm 波长范围内能保持超过 90% 的吸收率, 带宽达到 1100 nm (见图 4a)。在 TM 偏振光入射情况下, 当入射角为 20° 时, 吸收器在 400 ~ 2500 nm 的波长范围内仍保持超过 90% 的吸收率, 带宽达到 2100 nm; 当入射角达到 60° 时, 吸收器在 400 ~ 600 nm 和 1500 ~ 2200 nm 的波长范围内能保持超过 90% 的吸收率, 带宽达到 900 nm (见图 4b)。由此可见, 本文设计的吸收器具有对入射角不敏感的优点。此外, 由于吸收器单元结构高度对称, 吸收性能与波的偏振也无关。

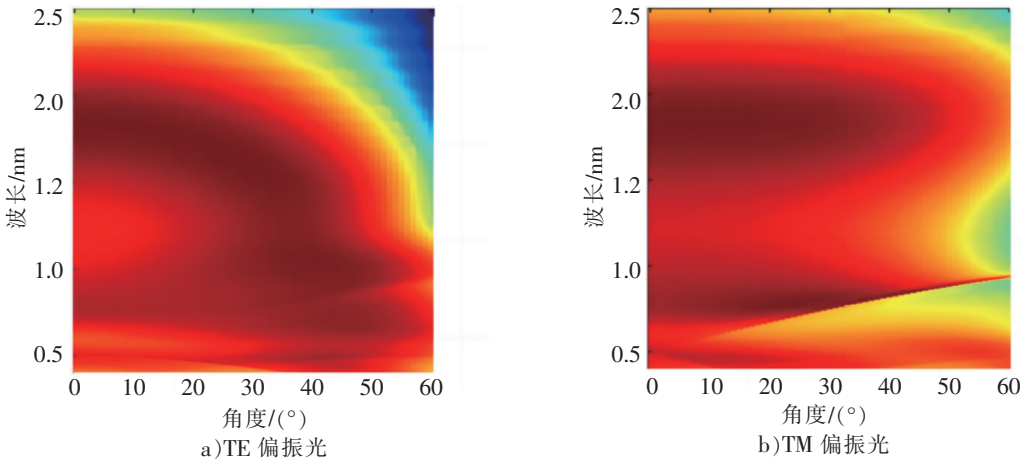


图 4 不同倾斜入射角下的吸收效果
Fig.4 Absorption effect under different oblique incidence angles

2.3 材料和几何形状对吸收性能的影响

在保持几何参数不变的条件下, 通过用几种常用金属代替顶部和底部金属来研究金属材料的影响。从图 5a 可以看出, 顶部金属很大程度上影响了超材料吸收器的性能。当使用 Au、Ag 或 Al 作为顶盖时, 吸收器显示出窄带宽并具有较低的吸收峰, 原因是它们的金属损耗较小, 而品质因数较大, 导致带宽较窄。而当 Ni 作为结构十字架的顶部金属时, 本研究所提出的吸收器的吸收带较宽, 但由于固有色散特性的影响, 在 1250 ~ 2000 nm 范围内吸收率相对较低。

对于 Ti cap 的吸收敏感性背后的物理特性, 本文做出以下解释: Ti cap 的作用是通过传播通过顶部金属的倏逝波, 将入射波绑定到介电质间隔物。当满足与 Ti cap 的介电常数和厚度相关的完美吸收条件 (即临界耦合条件) 时, 入射波穿过 Ti cap, 激发腔模, 并在腔模中被完美吸收。顶盖不仅影响 FP 腔的 Q 因子, 还影响腔模与外部光入射之间的耦合强度。因此, Ti cap 在很大程度上影响吸收带宽和吸收强度, 从而决定了吸收器的特性。

另一方面, 当用不同的金属代替底部 Ti 膜时, 由于底层主要用作背反射器, 因此吸收性能略有变化, 但以 Ti 膜为底的吸收器在宽带部分的吸收特性更为突出 (见图 5b)。即, 吸收率受顶部金属

的影响较大，而受底部金属的影响较小。

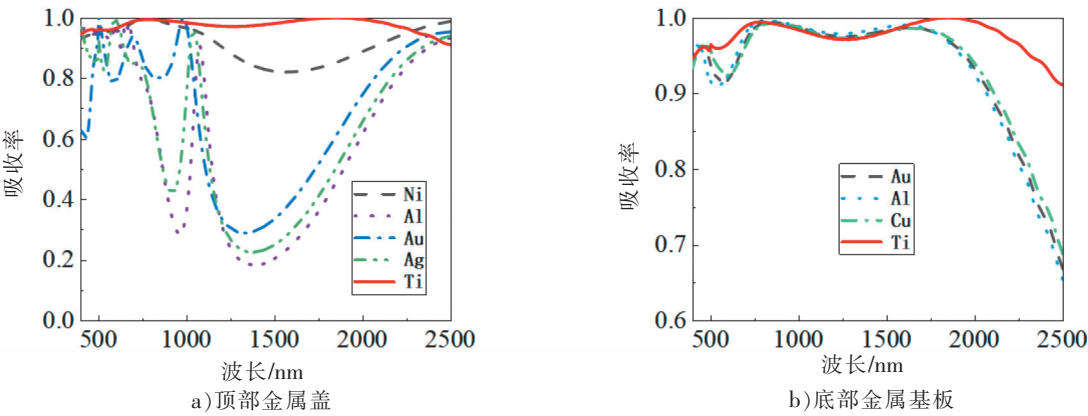


图 5 不同顶部和底部金属的吸收光谱
Fig.5 Absorption spectra of different top and bottom metals

选定单元结构各层材料后，本文分析了十字架的长度 (R_1)、十字架的宽度 (R_2)、 SiO_2 cap 的厚度 (h_1)、Ti cap 的厚度 (h_2)、 SiO_2 的厚度 (h_3) 和 Ti 的厚度 (h_4) 对吸收光谱的影响，具体结果见图 6。

由图 6a 可以看出，在保持 R_2 为 80 nm， h_1 为 100 nm， h_2 为 245 nm， h_3 为 72 nm， h_4 为 198 nm 的情况下，当 R_1 为 110 nm 和 130 nm 时的吸收带宽较窄；当 R_1 为 190 nm 时的吸收率明显较低；当 R_1 为 150 nm 和 170 nm 时吸收率曲线相近，进一步比较两者的平均吸收率，发现 R_1 为 170 nm 时吸收器的平均吸收率为 96.5%， R_1 为 150 nm 时吸收器的平均吸收率为 97.4%。故最终选择 R_1 为 150 nm。

由图 6b 可以看出，在保持 R_1 为 150 nm， h_1 为 100 nm， h_2 为 245 nm， h_3 为 72 nm， h_4 为 198 nm 的情况下，当 R_2 为 40 nm 时的吸收带宽较窄；当 R_2 为 100 nm 和 120 nm 时的吸收效果并不好；而当 R_2 为 60 nm 和 80 nm 时的吸收率曲线较为接近，进一步比较两者的平均吸收率，发现 R_2 为 60 nm 时吸收器的平均吸收率为 96.3%， R_2 为 80 nm 时吸收器的平均吸收率为 97.4%。故而选择十字架宽度 R_2 为 80 nm。

由图 6c 可以看出，在保持 R_1 为 150 nm， R_2 为 80 nm， h_2 为 245 nm， h_3 为 72 nm， h_4 为 198 nm 的情况下，当 h_1 为 100 nm 时，吸收曲线明显在其他尺寸参数的曲线上方，效果为最佳。

由图 6d 可以看出，在保持 R_1 为 150 nm， R_2 为 80 nm， h_1 为 100 nm， h_3 为 72 nm， h_4 为 198 nm 的情况下，当 h_2 为 265 nm 和 285 nm 时的吸收率曲线明显在其余三条曲线的下方；而当 h_2 为 205、225 和 245 nm 时的吸收率曲线相差不大，进一步比较三者的平均吸收率，发现 h_2 为 205 nm 时吸收器的平均吸收率为 96.8%， h_2 为 225 nm 时吸收器的平均吸收率为 97.3%， h_2 为 245 nm 时吸收器的平均吸收率为 97.4%。故而选择 Ti cap 的厚度 h_2 为 245 nm。

由图 6e 可以看出，在保持 R_1 为 150 nm， R_2 为 80 nm， h_1 为 100 nm， h_2 为 245 nm， h_4 为 198 nm 的情况下，当 h_3 为 92 nm 和 112 nm 时吸收器的吸收率曲线整体明显在 h_3 为 72 nm 时的吸收率曲线的下方；当 h_3 为 32 nm 和 52 nm 时，吸收器在波长 600 ~ 1700 nm 范围内的吸收率高于 h_3 为 72 nm 时的器件，但二者吸收带宽较窄。进一步比较发现， h_3 为 32 nm 时的平均吸收率为 96.7%， h_3 为 52 nm 时的平均吸收率为 96.8%， h_3 为 72 nm 时的平均吸收率为 97.4%。综上所述选择 SiO_2 的厚度 h_3 为 72 nm。

由图 6f 可以看出，在保持 R_1 为 150 nm， R_2 为 80 nm， h_1 为 100 nm， h_2 为 245 nm， h_3 为 72 nm 的情况下，当 Ti 的厚度 h_4 为 198 nm 时，吸收曲线明显在其他尺寸参数的曲线上方，效果为最佳。

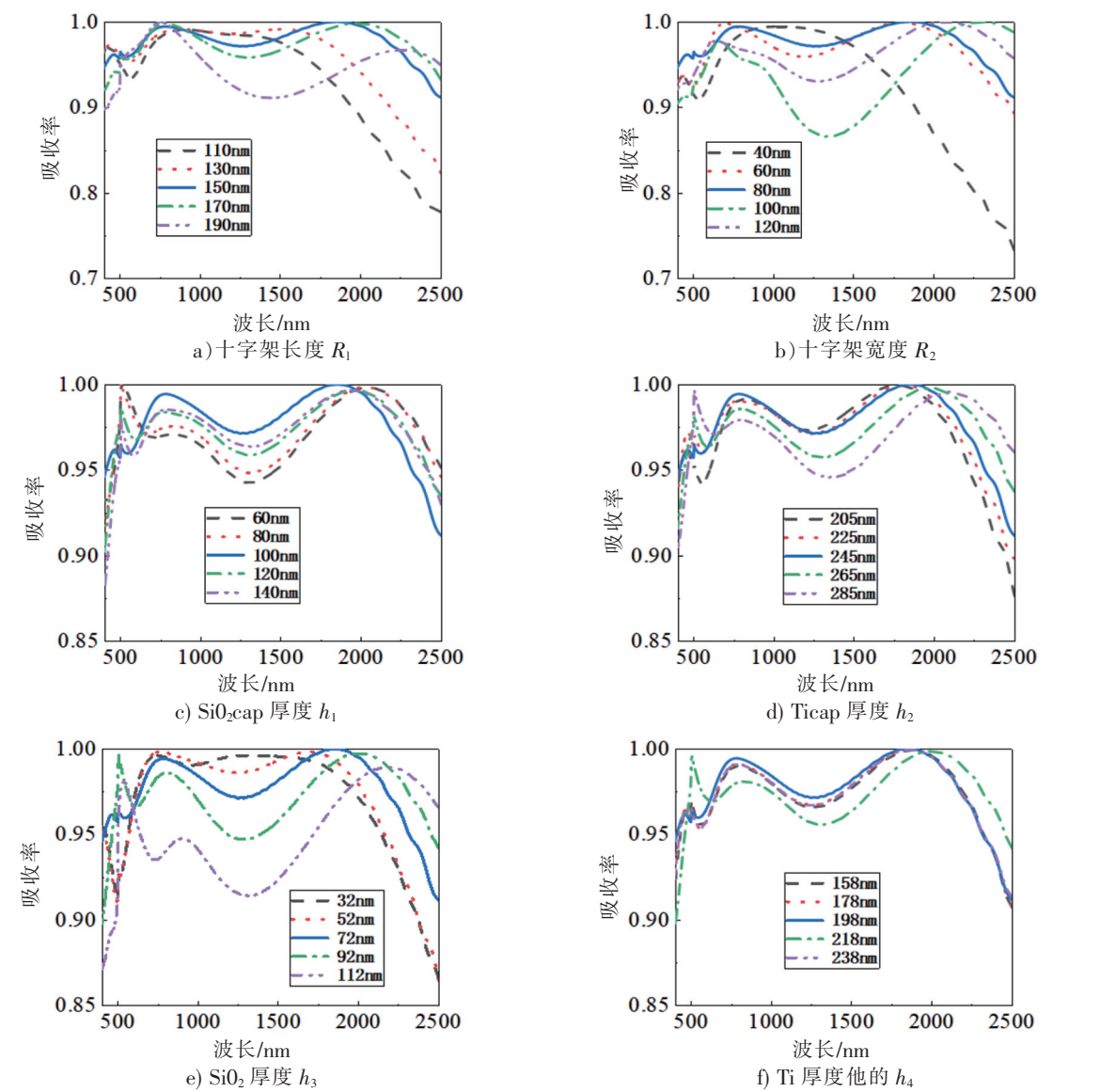


图6 结构参数变化对设计吸收器吸收性能的影响
Fig.6 The influence of structural parameter changes on the absorption performance of designed absorbers

3 结论

综上所述, 本文提出了一种新型超材料结构的超宽带太阳能吸收器, 其纳米结构由 SiO₂-Ti 中空十字架的周期性阵列和 SiO₂-Ti 底膜构成。所提出的结构在波长为 400 ~ 2500 nm 的范围内表现出近乎完美的吸收, 平均吸收率为 97.4%, 吸收带宽为 2100 nm, 峰值吸收高达 99.9%。良好的吸收效果得益于表面等离子共振与金属之间的法布里-珀罗共振的结合。对于入射角分别高达 60°和低至 20°的 TE 和 TM 偏振光, 平均吸收水平保持在 90% 以上, 表明吸收器对入射角度并不敏感。此外, 本研究详细比较了不同金属材料 and 结构几何形状对吸收性能的影响, 以研究所提出的吸收器的特性, 结果表明该吸收器在带宽和吸收率方面都具有较高性能, 同时纳米单元结构简单, 不需要贵金属, 在制备难度与成本方面也有优势。本文提出的吸收器在热电子设备、太阳能发电、隐身设备等领域具有广阔的应用前景, 也对未来新型吸收器的设计提供了参考资料。本文所提出的结构的制造工艺与流行的纳米制造技术兼容, 例如能与电子束光刻和纳米压印光刻兼容。

[参考文献]

- [1] LI Z, BUTUN S, AYDIN K. Ultrananow band absorbers based on surface lattice resonances in nanostructmed metal surfaces [J]. ACS Nano, 2014, 8: 8242-8248.
- [2] LI W, VALENTINE J. Metamaterial perfect absorber based hot electron photodetection [J]. Nano Lett 2014, 6: 3510-3514.
- [3] WALTER R, TITTL A, BERRIER A, et al. Large-area low-cost tunable plasmonic perfect absorber in the near infrared by colloidal etching lithography [J]. Advanced Optical Materials, 2015, 3(3): 398-403.
- [4] ZHOU L, TAN Y, WANG J, et al. 3D self-assembly of aluminium nanopmticles for plasmon-enhanced solar desalination [J]. Nature Photonics, 2016, 10(6): 393-398.
- [5] LIU Z, LIU G, HUANG Z, et al. Ultra-broadband perfect solar absorber by an ultra-thin refractory titanium nitride meta-surface [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2018, 179: 346-352.
- [6] TANG B, ZHU Y, ZHOU X, et al. Wide-angle polarization-independent broadband absorbers based on concentric multisplit ring arrays [J]. IEEE Photonics J, 2017, 9: 1-7.
- [7] XUE W, CHEN X, PENG Y, et al. Grating-type mid-infrared light absorber based on silicon carbide material [J]. Opt Express, 2016, 24: 22596.
- [8] LI Z, PALACIOS E, BUTUN S, et al. Omnidirectional, broadband light absorption using large-area, ultrathin lossy metallic film coatings [J]. Sci Rep, 2015, 5: 15137.
- [9] CHEN X, WU J H, LIU C R, e al. Ultra-broadband wide-angle perfect absorber in the visible regime through a thin grating-insulator-metal strncture [J]. JOSA B, 2019, 36: 153-161.
- [10] LEI L, LI S, HUANG H, et al. Ultra-broadband absorber from visible to near-infrared using plasmonic metamaterial [J]. Opt Express, 2018, 5: 5686-5693.
- [11] JIANG L, YUAN C, LI Z, et al. Multi-band and high-sensitivity perfect absorber based on monolayer grapheme metamaterial [J]. Diam Relat Mater, 2021, 111: 108227.
- [12] ZHONG Y K, FU S M, HUANG W, et al. Polarization-selective ultra-broadband super absorber [J]. Opt Express, 2017, 25: A124-A133.
- [13] WU P H, ZHANG C F, TANG Y J, et al. A perfect absorber based on similar fabry-perot four-band in the visible range [J]. Nanomaterials, 2020, 10: 488.
- [14] ZHU D, BOSMAN M, YANG J K W A. Circuit model for plasmonic resonators [J]. Opt Express, 2014, 22: 9809-9819.
- [15] CHEN X, WU W, ZHANG W, et al. Blue and green double band luminescent carbon quantum dots: synthesis, origin of photoluminescence, and application in white light-emittin g devices [J]. Appl Phys Lett, 2021, 118: 153102.
- [16] FARSINEZHAD S, SHANAVAS T, MAHDI N, et al. Core-shell titanium dioxide-titanium nitride nanotube arrays with near-infrared plasmon resonances [J]. Nanotechnology, 2018, 29: 154006.
- [17] ZHANG Y, YI Z, WANG X, et al. Dual band visible metamaterial absorbers based on four identical ring patches [J]. Phys E Low-Dimens Syst Nanostruct, 2021, 127: 114526.
- [18] LI Z, YI Y, XU D, et al. A multi-band and polarization-independent perfect absorber based on Dirac semimetals circles and semi-ellipses array [J]. Chinese Physics B, 2021, 30: 098102
- [19] JAHANI S, JACOB Z. All-dielectric metamaterials [J]. Nat Nanotechnol, 2016, 11: 23-36.
- [20] SPINELI P, POLMAN A. Light trapping in thin crystalline Si solar cells using surface Mie scatterers [J]. IEEE J Photovolt, 2014, 4: 554-559.
- [21] LIU G, LIU Y, LIU X, et al. Large-area ,low-cost, ultra-broadband ,infrared perfect absorbers by coupled plasmonic-photonic micro-cavities [J]. Sol Energy Mat Sol C, 2018, 186: 142-148.
- [22] ZHOU J, LIU X, ZHANG H, et al. Cross-shaped titanium resonators based metasurface for ultra-broadband solar absorption [J]. IEEE Photonics Journal, 2021, 13(1): 1-8.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 黄振坤)