材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.04.017

基于圆顶锥壳阵列的超宽带太阳能吸收器研究

郭政杰，蔡昊天，闫淑贤，孙婷婉，富　鸣*，何大伟，王永生

（北京交通大学 光电技术研究所 发光与光信息教育部重点实验室，北京 100044）

摘　要： 提出了一种顶锥壳阵列超宽带全向超材料吸收器，研究了圆顶锥壳的几何参数、顶部的几何形状以及不同密排方式对宽带吸收的影响。研究了包覆金属薄膜的圆顶锥壳阵列在太阳辐射能谱区的超宽带吸收特性，结果显示在250～2 500 nm范围内的平均吸收率达到95.39%。在0°～65°的大角度入射下，对于TE和TM偏振的平均吸收率分别为92.7%和94.59%，表明所提出的结构具有偏振无关和入射角不敏感性。空气质量1.5加权平均吸收率为95.24%，证明能够有效地吸收地球上的太阳辐射。通过结合胶体球光刻技术和表面镀膜成功制备了所提出的吸收器，初步测试结果表明，其吸收性能存在提升空间。

关键词： 超材料；超宽带太阳能吸收器；有限时域差分方法；胶体球光刻；原子层沉积

中图分类号： TK513　**文章编号：** 1001－5868(2021)04－0536－06

Research on Ultra-Wideband Solar Absorber Based on Dome-Conical-Shell Array

GUO Zhengjie, CAI Haotian, YAN Shuxian, SUN Tingwan, FU Ming, HE Dawei, WANG Yongsheng

(Key Lab. of Luminescence and Optical Information of the Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, CHN)

Abstract: An ultra-wideband omni-directional metamaterial absorber based on dome-cone-shell array was proposed. The influences of the geometric parameters of dome-cone-shell, the shape of the top and the different packing modes on the wideband absorption were studied. The ultra-wideband absorption characteristics of a metal-coated dome-cone shell array in the solar radiation spectrum are studied. The results show that the average absorption rate in the range of 250～2 500 nm reaches 95.39%. The average absorptivity for TE and TM polarization is 92.7% and 94.59%, respectively, at a large incidence angle from 0° to 65°, indicating that the proposed structure is polarization independent and incident angle insensitive. The weighted average absorption rate of air mass 1.5 is 95.24%, proving that it can effectively absorb solar radiation on earth. The proposed absorber was successfully prepared by combining colloidal ball lithography and surface coating. Primary test results show that the absorption performance still needs to be improved.

Key words: metamaterial; ultra-broadband solar absorbers; FDTD; colloidal lithography; ALD

0　引言

超材料是由人工亚波长结构单元周期性排列而成的，因具有天然材料所不具备的特性而引起了人们的极大关注。近年来通过超材料来调节电磁辐射已成为热门课题，其中超材料吸收器因其在太阳能收集[1-2]、热光伏[3-4]和光电探测[5-6]等领域的广泛应用而受到关注。目前已报道的吸收器通常由三层组成：周期性排列的金属图形层、介电间隔层和连续的金属基板层。顶层图案层的设计至关重要，因为它可以调谐以满足与环境阻抗匹配的条件，在谐振频

收稿日期：2021－04－03.

基金项目：国家自然科学基金项目(51772021).

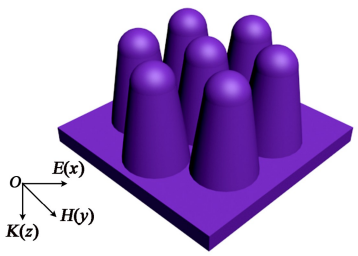
* **通信作者：**富　鸣

率下实现零反射；中间介质层是用于驱散电磁波的间隔层；金属基底层阻挡了所有入射电磁波[7]。金属超材料被认为是大多数吸波材料的重要组成部分，特别是利用超材料来设计具有宽带近乎完美的太阳吸收的亚波长结构，在太阳能收集、热电和热电子光电探测器中具有重要的应用价值。

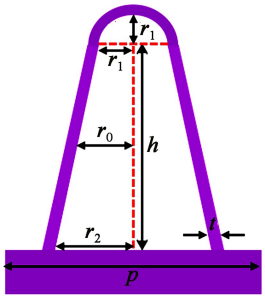
与高成本、低熔点的贵金属相比，难熔金属及其复合材料具有宽带光学共振行为。由于钛是一种成本低廉、机械稳定性高的耐热材料，而且其介电常数的虚部较大，能产生很高的损耗并引起等离子体共振，因此钛是一种适合制作等离子体金属的材料[8]。在本研究中，我们提出了一种圆顶锥壳阵列的超宽带全向超材料吸收器，其在波长 250～2 500 nm 内垂直入射下的平均吸收率约为 96.11%。同时在大角度范围(0°～65°)内显示出结构性能对入射光偏振不敏感，吸收率仍能保持在较高的水平(大于 92%)。与其他复合宽带吸收体相比，该吸收体具有角偏振不敏感、结构简单、热稳定性好等优点。表明所提吸收器在太阳能收集系统和热辐射领域具有较大的应用潜力。

1　结构和方法

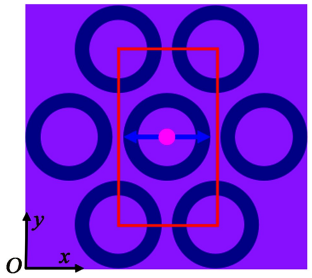
如图 1 所示，所提出的超宽带太阳能吸收器是由圆顶锥壳在 Ti 薄膜上以六方密排构成，影响结构吸收性能的几何参数有：上下底半径 r_1 和 r_2、高度 h、厚度 t、周期 p 和腔内填充电介质的折射率 n。这里以仿真计算得到优化后的参数 $r_1=220$ nm，$r_2=360$ nm，$h=900$ nm，$t=20$ nm，$p=800$ nm 和 $n=1$ 为例进行阐述。材料钛的光学常数来自 Palik[9]。采用时域有限差分法(FDTD)计算了 MPA 结构的光学性质。横向磁场(TM)和横向电场(TE)极化表示入射电场的方向是沿 x 和 y 轴。光源为波长在 250～2 500 nm 内沿 z 轴反方向正入射的 x 方向偏振线偏光。吸收率通过 $A(\omega)=1-R(\omega)-T(\omega)$ 计算，$R(\omega)$ 和 $T(\omega)$ 分别代表反射率



(a)　超宽带太阳能吸收器三维示意图



(b)　周期单元的截面图



(c)　结构仿真示意图

图 1　超宽带太阳能吸收器结构图

和透射率。在我们的例子中 Ti 薄膜衬底厚度为 100 nm，在所研究的光谱范围内对 Ti 的穿透深度为 10～31.8 nm，因此透射率 $T(\omega)$ 总是零。吸收器在波长 250～2 500 nm 范围内的平均吸收率达到 95.62%，并且在整个研究波长范围内吸收率超过 90.4%。

2　结果与讨论

2.1　接近完美的超宽带吸收性能

设置波长为 250～2 500 nm 的平面波入射到结构的表面，并设置电场极化在 x 轴方向。在 x 和 y 方向设置周期性边界条件，并将 z 方向(光线的入射方向)设置为完美匹配层(PML)边界条件。如图 2 所示，得到了超宽带理想吸收器在正入射下的归一化反射、透射和吸收光谱。从插图中可以看出两种不同偏振模式下的吸收光谱几乎完全重合，TE 和 TM 下的平均吸收率分别为 95.33% 和 95.45%，因此 250～2 500 nm 范围内的非偏振光下平均吸收率为 95.39%，并且在整体上超过 90.4%。图 3 对比了不同结构单元几何形状对吸收率的影响。首先比较不同顶部形貌结构的吸光性能差异：圆锥壳、平板以及开口结构的平均吸收率分别为

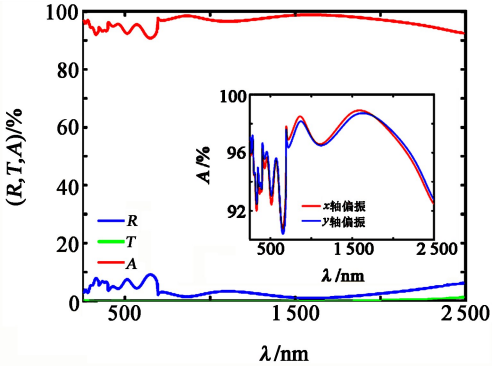


图 2　反射、透射和吸收光谱以及不同偏振下的吸收光谱

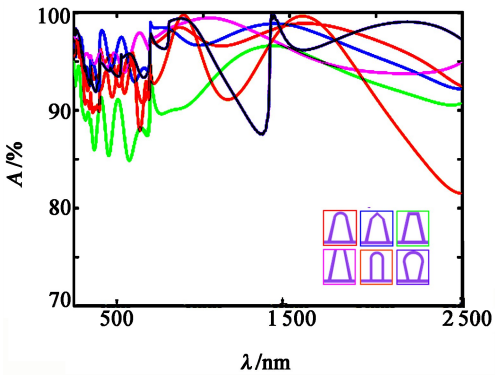


图 3 不同几何形结构的吸收光谱对比

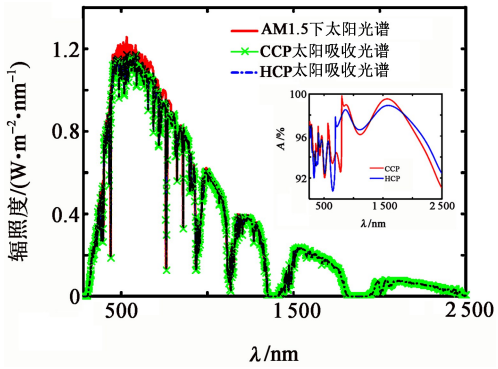
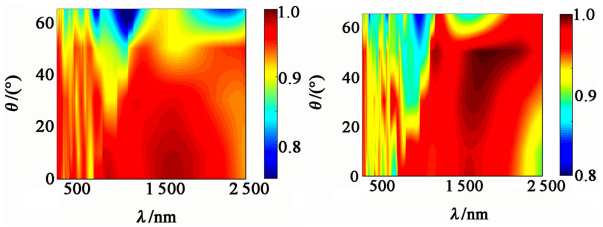


图 5 不同排列方式下的太阳辐射吸收能谱

96.05%,90.55%和 96.37%。然而考虑到圆锥壳状和开口结构的制备过程需要离子束刻蚀,成本较高、工艺复杂,不利于大面积制备。接着对比了圆柱形以及倒梯形结构的平均吸收率为 93.45%和 95.33%,梯形的吸收峰更为平坦。因此综合考虑吸收性能和制备成本,本文所提出的结构具有明显优势。

太阳能吸收器要应用于复杂的实际自然环境中广泛收集太阳能,就必须具有偏振独立性和大入射角不敏感的特性[10]。因此有必要分析横磁(TM)和横电(TE)极化下入射角对吸收器性能的影响。如图 4(a)和(b)所示分别为 TE 极化和 TM 极化下不同角度斜入射的吸收光谱。吸收器的周期单元——圆顶锥壳为旋转对称结构,因而其吸收性能与入射光的偏振模式无关。此外,器件的吸收性能还与结构单元的排列方式有关。对比两图不难发现,在入射角超过 30°后的近红外波段,TE 极化下的吸收率相对 TM 极化有明显的下降趋势,这是因为结构单元采用六方密排,使得前者不同单元之间的耦合弱于后者。总之,TE 和 TM 极化下吸收器的平均吸收率分别为 92.7%和 94.59%,相对正入射约降低 2.5%。上述结果表明设计的超宽带吸收器具有优良的入射角不敏感性。使用吸收率加权空气质量(AM)1.5来模拟超宽带太阳能吸收器在理想太阳



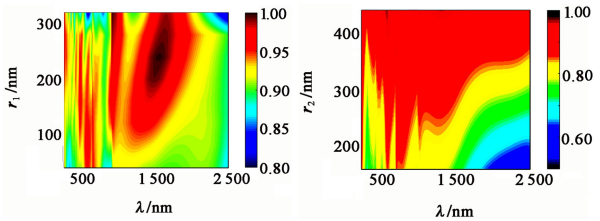
(a) TE 偏振 (b) TM 偏振

图 4 不同入射角下 TE 和 TM 偏振的吸收光谱

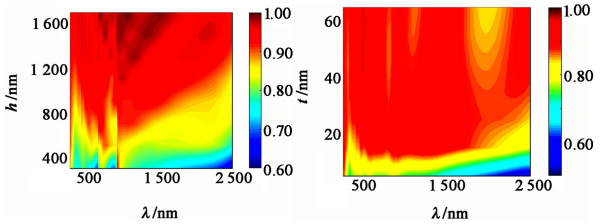
能光源下的吸收性能[11]。如图 5 所示,对结构单元分别采用立方密排(CCP)和六方密排(HCP)模拟太阳吸收光谱,两种排列方式均显示了对太阳光的卓越捕获能力。综上所述,该吸收器可成为自然环境中收集光能的优良设备,在光电转化和热光伏系统等领域具有应用潜力。

2.2 锥壳几何参数对吸收器性能的影响

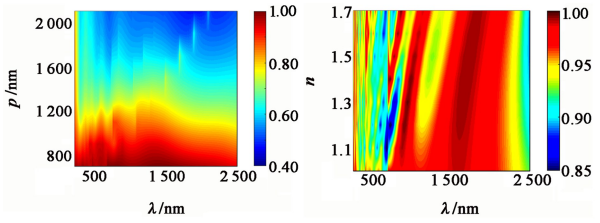
为了研究锥壳几何参数对吸收器吸收性能的影响,对不同参数独立变化进行了仿真计算,结果如图 6 所示。由图 6(a),(b)可知,在一定范围内吸收器的吸收峰值和带宽随着r_1先增大后减小,随着r_2



(a) r_1 对吸收光谱的影响 (b) r_2 对吸收光谱的影响



(c) h 对平均吸收率的影响 (d) t 对平均吸收率的影响



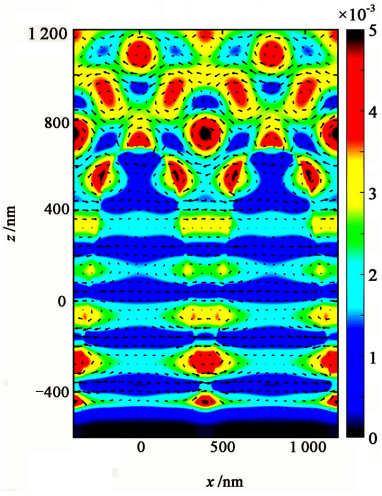
(e) p 对吸收性能的影响 (f) n 对吸收性能的影响

图 6 不同几何参数对超宽带太阳能吸收器吸收性能的影响

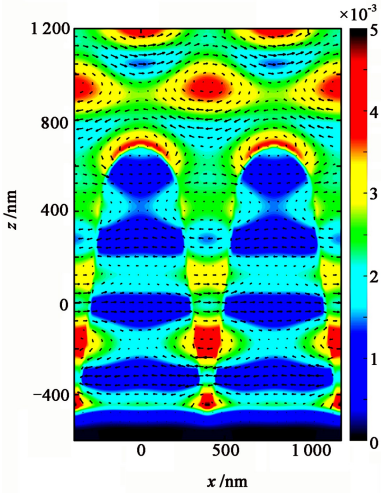
的增大而逐渐增大。从图 6(c),(d)可以看出,伴随着高度 h 和金属镀层厚度 t 增加,平均吸收率先迅速增大后保持稳定。图 6(e)表明随着周期 p 增大,结构吸收性能迅速下降。图 6(f)则显示随着纳米锥内部填充物的折射率 n 增大,吸收峰出现红移以及带宽减小,但总体上平均吸收率仍能保持在 93.5%以上。考虑到上述参数之间的关联性,如 r_1 和 r_2 与 p 之间存在着相互制约关系,以及实验制备过程中的限制和成本问题,h 和 t 不可能无限增大。

2.3　超吸收机理分析

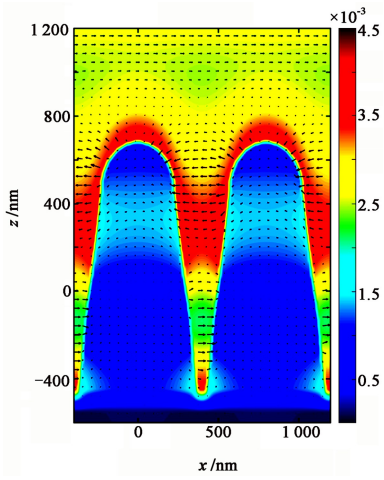
我们计算了 x 轴极化平面波正入射的吸收峰对应共振波长处的电场矢量和磁场强度分布。等值线图表示磁场强度,箭头表示电场矢量。在图 7(a)中,观察到强烈的电磁波被汇聚在纳米锥半球壳顶部的不同区域,而聚集区的数量随波长增大而减少。从图 7(c)可以清楚地观察到,电磁能量被约束在相



(a)　$\lambda=400.9$ nm



(b)　$\lambda=566.5$ nm



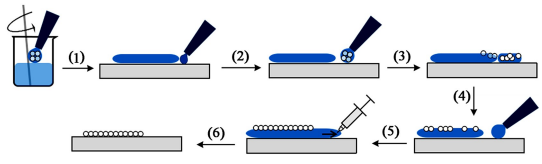
(c)　$\lambda=1\,573$ nm

图 7　吸收器在不同对应共振波长处 xz 平面内的电磁场分布

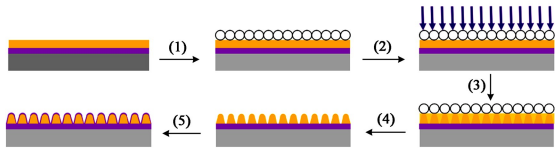
邻纳米锥的缝隙间。结构顶部的电场矢量显示,该波段内的电磁相互作用主要集中于相邻纳米锥之间。而图 7(b)则是同时存在单个周期单元的自耦合共振和相邻单元之间的互耦合共振[12]。可见,所提出的结构存在局域表面等离子体激元共振,(LSPP)引发了近红外和可见光范围内的超宽带吸收特性。

2.4　实验制备和性能表征

在所设计超宽带完美吸收器的实际制备过程中,若空气作为填充物则需要复杂的工艺流程来实现。为了降低成本和简化流程,实验采用低折射率的电介质代替腔内空气。制备单层 PS 球模板工艺流程如图 8(a)所示:(1)质量分数为 2.5%的 PS 与乙醇等体积混合;(2)去离子水铺满基底;(3)滴加混合液于基底边缘处;(4)PS 球分散悬浮于去离子水;(5)滴加质量分数为 2%的 SDS 溶液;(6)吸取去离子水。制备圆顶锥壳阵列工艺流程[13]如图 8(b)所



(a)　制备单层 PS 球模板

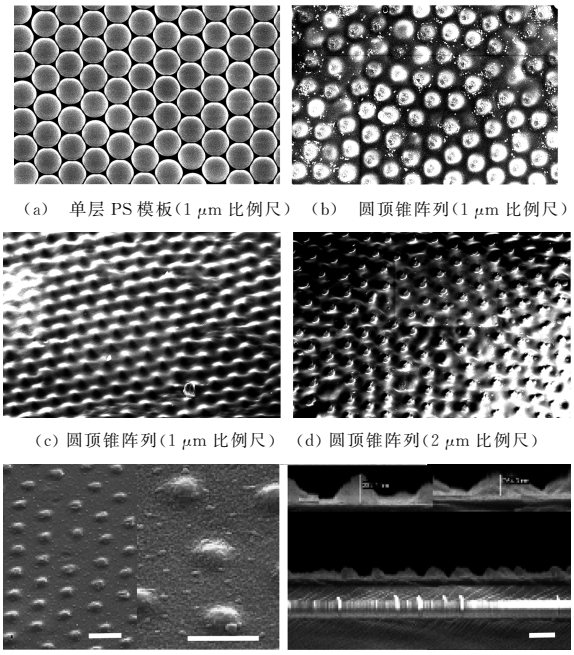


(b)　制备圆顶锥壳阵列

图 8　单层 PS 球模板和圆顶锥壳阵列制备工艺流程图

示：(1)在依次蒸镀 100 nm 金属薄膜和旋涂 1 μm 负性光刻胶(AZ5214E)的石英基底表面制备单层聚苯乙烯(PS)纳米球；(2)利用波长为 365 nm 的紫外 LED 曝光；(3)使用胶带移除 PS 球并后烘光刻胶；(4)对曝光后的光刻胶显影处理；(5)使用原子层沉积(ALD)依次在光刻胶表面包覆保护性氧化物薄膜和目标金属薄膜，其中氧化物薄膜用于保证光刻胶在沉积金属薄膜所需温度下不变形[14]。

通过固液气界面自组装法[15]制备的 1 μm 单层 PS 球模板的 SEM 俯视图如图 9(a)所示。可以观察到 PS 球间的缝隙有差异，这是由粒径不完全一致导致的。图 9(b)和(c)展示了使用负性光刻胶制备的六方密排圆顶锥壳阵列并通过 ALD 在其表面包覆了 160 圈的 Pt。图 9(d)和(e)分别展示了使用 2 μm 粒径的 PS 球光刻制备的阵列和在表面包覆 Pt 的 45°倾角 SEM 图，对比两者可以观察到包覆 Pt 后，结构表面变得相对粗糙。图 9(f)为周期为 1 μm 阵列的截面 SEM 图，插图显示了所制备纳米锥的高度范围在 265～385 nm 左右。使用 ALD 沉积铂薄膜基于以下两个原因：一方面是已经在仿真上证明了所设计的吸收器对薄膜材料依赖性较弱，另一方面是由于我们沉积铂薄膜工艺的相对成熟，而且能够很好与结构共形包覆。



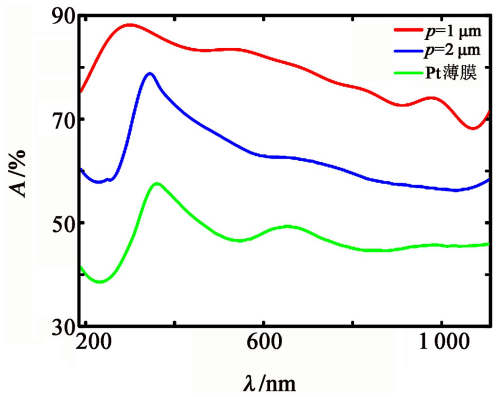
(a) 单层 PS 模板(1 μm 比例尺) (b) 圆顶锥阵列(1 μm 比例尺)

(c) 圆顶锥阵列(1 μm 比例尺) (d) 圆顶锥阵列(2 μm 比例尺)

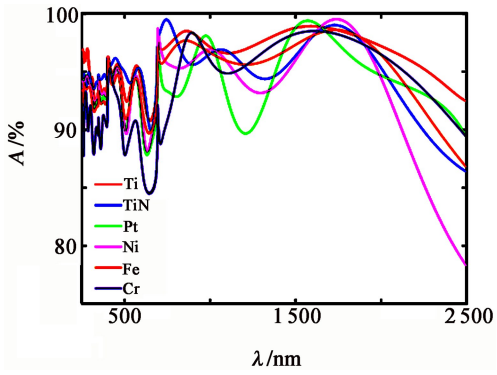
(e) 圆顶锥阵列(2 μm 比例尺) (f) 圆顶锥阵列(2 μm 比例尺)

图 9 所制备样品的 SEM 图

目前仅成功制备了周期 p 为 1 和 2 μm 的样品并初步测试了其吸收光谱，经平滑处理后如图 10(a)所示。可以看出，对于相同厚度的 Pt 薄膜而言，所制备的样品平均吸收率有明显提高，但仍低于仿真结果，主要原因是：周期 p 过大和纳米台高度 h 不足。目前正在进行的工作是在实验上制备周期更小、高度更大的圆顶锥壳阵列，从而提高吸收性能以供试验和测试并最终应用。图 10(b)展示了几种常见金属对所提出吸收器性能的影响。通过对比，吸收率未发现明显下降，证明所提出的太阳能吸收器不依赖于特定材料的本身属性，因而在制备方法和材料选择方面具有较大的灵活性。



(a) 不同样品的实验测试吸收光谱



(b) 不同材料的模拟吸收光谱对比

图 10 不同样品的实验测试吸收光谱和不同材料的模拟吸收光谱对比

3 结论

本文仿真设计了一种可以覆盖太阳辐射能谱的、具有偏振独立性和入射角不敏感的超宽带完美吸收器。这种宽带完美吸收器的性能不依赖于镀层薄膜材料的选择和纳米空腔内电介质的折射率，可通过单层胶体球紫外光刻与原子层沉积相结合的方式简单制备，同时纳米结构参数可通过胶体球粒径、曝光量、显影时间等进行调控。初步的实验结果验证了所提出实验方案的可行性，这种结构的吸收性

能仍然具有较大的提升空间。超宽带吸收能力与局域表面等离子体共振相关，因此这种完美的吸收器在太阳能电池和太阳能集热器等能源利用领域具有巨大的应用潜力。

参考文献：

[1] Sakurai A, Tanikawa H, Yamada M. Computational design for a wide-angle cermet-based solar selective absorber for high temperature applications[J]. J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014, 132: 80-89.

[2] Aydin K, Ferry V E, Briggs R M, et al. Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers[J]. Nature Commun., 2011, 2(1): 517.

[3] Reinhard B. Metamaterial near-field sensor for deep-subwavelength thickness measurements and sensitive refractometry in the terahertz frequency range[J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 100(22): 221101.

[4] Wu C, Neuner Iii B, John J, et al. Metamaterial-based integrated plasmonic absorber/emitter for solar thermo-photovoltaic systems[J]. J. of Opt., 2012, 14(2): 024005.

[5] Chen K, Adato R, Altug H. Dual-band perfect absorber for multispectral plasmon-enhanced infrared spectroscopy[J]. ACS Nano, 2012, 6(9): 7998-8006.

[6] Lin K T, Chen H L, Lai Y S, et al. Silicon-based broadband antenna for high responsivity and polarization-insensitive photodetection at telecommunication wavelengths[J]. Nature Commun., 2014, 5(1): 3288.

[7] Peng Y, Besteiro L V, Huang Y, et al. Broadband metamaterial absorbers[J]. Adv. Optical Materials, 2019, 7(3): 1800995.

[8] Liang C, Zhang Y, Yi Z, et al. A broadband and polarization-independent metamaterial perfect absorber with monolayer Cr and Ti elliptical disks array[J]. Results in Phys., 2019, 15: 102635.

[9] Prucha E J, Palik E D. Handbook of Optical Constants of Solids Ⅰ, Ⅱ & Ⅲ: Subject Index and Contributor Index[M]. San Diego: Academic San Diego, 1998.

[10] Gao H, Peng W, Chu S, et al. Refractory ultra-broadband perfect absorber from visible to near-infrared[J]. Nanomaterials, 2018, 8(12): 1038.

[11] ASTM G-197-08. Standard table for reference solar spectral distributions: Direct and diffuse on 20° tilted and vertical surfaces[S]. West Conshohocken, PA, 2008.

[12] Li W, Guler U, Kinsey N, et al. Refractory plasmonics with titanium nitride: Broadband metamaterial absorber[J]. Advanced Materials, 2014, 26(47): 7959-7965.

[13] Shavdina O, Berthod L, Kämpfe T, et al. Large area fabrication of periodic TiO_2 nanopillars using microsphere photolithography on a photopatternable sol-gel film[J]. Langmuir, 2015, 31(28): 7877-7884.

[14] Cao T, Zhang X, Dong W, et al. Tuneable thermal emission using chalcogenide metasurface[J]. Adv. Optical Materials, 2018, 6(16): 1800169.

[15] Lotito V, Zambelli T. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: A guide for nanotechnologists[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 217-274.

作者简介：

郭政杰(1997—)，男，山西晋中人，硕士研究生，主要方向为胶体自组装制备超材料吸收器；

富　鸣(1979—)，男，吉林人，博士，教授，博士生导师，主要从事微纳光电材料与技术方向研究。

(上接第 535 页)

[12] Martins A S, Cordeiro P J M, Bessegato G G, et al. Electrodeposition of WO_3 on Ti substrate and the influence of interfacial oxide layer generated in situ: A photoelectrocatalytic degradation of propyl paraben[J]. Appl. Surface Science, 2019, 464: 664-672.

[13] Hilliard S, Baldinozzi G, Friedrich D, et al. Mesoporous thin film WO_3 photoanode for photoelectrochemical water splitting: a sol-gel dip coating approach[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2017, 1(5): 1204-1204.

[14] Vidyarthi V S, Hofmann M, Sayan A, et al. Enhanced photoelectrochemical properties of WO_3 thin films fabricated by reactive magnetron sputtering[J]. Inter. J. of Hydrogen Energy, 2011, 36(8): 4724-4731.

[15] Biswas S K, Baeg J O, Moon S J, et al. Morphologically different WO_3 nanocrystals in photoelectrochemical water oxidation[J]. J. of Nanoparticle Research, 2012, 14(1): 667.

作者简介：

郭晨鹏(1996—)，男，硕士生，从事新能源材料方面的研究；

黄金亮(1963—)，男，博士，教授，博士生导师，研究方向为先进功能陶瓷和新能源材料。