

基于一维周期性金属-介质薄膜多波段高效吸收体的制备及其光学特性研究

李 辉, 冀 婷*, 王艳珊, 王文艳, 郝玉英, 崔艳霞

(太原理工大学 物理与光电工程学院 新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 通过热蒸发和磁控溅射方法在厚金属 Ag 反射层上制备了由一维周期性 Ag 金属薄层和 MoO₃/SiO₂ 介质层组成的多波段吸收体。实验结果表明: 随着周期数(N)的增加, 吸收峰的个数也相应增加, 且精确等于周期数。对于 Ag 薄层厚度为 14 nm、MoO₃ 层和 SiO₂ 层厚度分别为 2 nm 及 135 nm 的吸收体, 实验测得在 400~900 nm 波长范围内的积分吸收效率从 $N=1$ 时的 29.4% 增加到 $N=6$ 时的 57.2%, 趋势与理论计算结果一致。此外, 测量结果表明: 吸收峰对入射角度及偏振不敏感。笔者还在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯衬底上制备了多层吸收体, 弯曲 1 000 次后仍基本保持原有的吸波性能。该吸收体在光伏和热辐射调控等领域具有潜在应用价值。

关键词: 吸收; 多波段; 多层膜; 柔性衬底

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0203004

Fabrication and optical properties of efficient multiband absorbers based on one-dimensional periodic metal-dielectric multilayers

Li Hui, Ji Ting*, Wang Yanshan, Wang Wenyan, Hao Yuying, Cui Yanxia

(Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System (Ministry of Education), College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Multiband absorbers comprised of one dimensional periodic Ag metallic thin layer and MoO₃/SiO₂ dielectric layer on a reflective Ag thick layer were fabricated by thermal evaporation and magnetron sputtering methods. Experimental results show that with the number of unit cell (N) increasing, the number of the absorption peaks increases accordingly and precisely equals N . For our fabricated devices with 14 nm thick Ag layer, 2 nm thick MoO₃ layer, and 135 nm thick SiO₂ layer, the integrated absorption efficiency over the wavelength range from 400 nm to 900 nm increases from 29.4% when $N=1$ to 57.2% when $N=6$, the trend of which is consistent with the calculation results. Moreover, measurements show that the absorption peaks are insensitive to the incident angles and polarizations. The multilayer absorbers were also fabricated on flexible polyethylene terephthalate substrates, which maintained their original absorption performances after bending for 1 000 times. The fabricated absorbers may have potential applications in areas like photovoltaics and thermal emission tailoring.

Key words: absorption; multiband; multilayer; flexible substrate

收稿日期: 2018-09-10; 修订日期: 2018-10-20

基金项目: 国家自然科学基金 (61475109, 61775156, 61605136); 山西省自然科学基金 (201601D021051, 201701D211002, 201603D421042, 201605D131038)

作者简介: 李辉 (1991-), 男, 硕士生, 主要从事表面等离子体吸收体方面的研究。Email: 1445645246@qq.com

通讯作者: 冀婷 (1991-), 女, 副教授, 主要从事微纳光电子材料与器件方面的研究。Email: jiting@tyut.edu.cn

0 引言

近年来,电磁波吸收体由于其广泛的应用吸引了越来越多研究者的关注^[1]。在过去的几十年里,研究者们已提出了各种不同材料、不同结构的吸波体^[2-7]。针对窄带吸收体的研究已有大量报道,其可用于生物传感和选择性热发射体等领域^[8-9]。然而,它们不适用于如太阳能捕获、伪装及海水淡化等需要在多波段或宽波段范围内进行吸收的领域^[10-12]。实现多波段或宽带吸收的一种简单方法是将不同的谐振器集成在同一个单元中^[13-15]。然而,这种多波段/宽带吸收体的制备相当复杂,并且需要昂贵的技术,例如,电子束光刻或纳米压印光刻,使得这些吸收体不适用于大面积应用。

近年来,一维平面吸波体由于其简单的结构及简易的制作方法吸引了研究者的目光。2014年,笔者在理论上设计了一种一维多波段的吸收体,其结构为在厚金属 Ag 反射层上交替堆叠金属 Ag 薄层和 MoO₃ 介质层^[16]。基于其他材料组成的一维层状吸波体也有很多报道,如,Ag、Si 组成的多层膜结构^[17],Cr、SiO₂ 组成的层状吸波体^[18-20]、Ni、SiO₂ 形成的多层膜吸波体^[21]、MoS₂ 和 SiO₂ 构成的宽带吸波体^[22]以及六方氮化硼(hBN)、KBr、Ge 构成的吸波体^[23]等。上述报道有关于理论方面的研究,也有关于实验方面的研究,其中 SiO₂ 是多层膜结构中应用最多的介质,但笔者注意到,有关实验上制备平面多层膜吸波体的报道都是基于 Cr、Ni 或 Ti 等在 SiO₂ 层上易成膜的金属,基于 Ag/SiO₂ 薄膜平面多层吸波体的实验报道则很少见,原因为 Ag 在 SiO₂ 上的成膜性很差,很难获得超薄(~10 nm)的平整 Ag 膜,常见的薄膜沉积技术得到的一般都是岛状薄膜。因此,研究者们引入 1~2 nm 厚的 Ge 膜作为浸润层以获得光滑平整的金属 Ag 膜^[24]。

在太阳能电池中,MoO₃/Ag/MoO₃ 多层膜结构被用来替代 ITO 作为器件的透明电极^[25-27],其中 Ag 薄膜的厚度约为 10 nm,说明 Ag 在 MoO₃ 层上具有较好的成膜性。鉴于此,在该工作中,笔者分别采用热蒸发和磁控溅射方法在 Ag 反射层上制备了由 Ag 和 MoO₃/SiO₂ 组成的一维平面金属-介质多层结构吸波体,其中 SiO₂ 层上的薄 MoO₃ 层充当浸润层角

色以促进 Ag 成膜。另外,笔者还发现较高的 Ag 沉积速率也有利于获得平整的 Ag 膜。实验结果表明,利用 MoO₃ 层作浸润层获得了平整的超薄 Ag 膜,制备的多层吸波体在多个波长处的吸收效率接近 1,与理论计算结果一致。另外,笔者还在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上制备了多层吸收体,弯曲 1 000 次后仍表现出稳定的吸收性能,因此它们可以用在柔性储能设备上,如衣服和手提袋集成的便携式电源等设备。

1 实验和仿真方法

图 1 所示为所制备吸收体的三维及截面结构示意图,由交替的金属 Ag 薄层,介质 MoO₃ 和 SiO₂ 层以及厚的反射 Ag 层组成。所用衬底为 Si 片或柔性 PET 片。Ag 层和 MoO₃ 层用热蒸发方法获得,蒸发速率分别为 4、0.1 Å/s(1 Å=10⁻¹⁰ m)。SiO₂ 层通过磁控溅射方法获得,溅射速率为 0.35 Å/s。沉积在 Ag 层顶部的薄 MoO₃ 层是为了防止 Ag 层的氧化,而在 Ag 层下面的 MoO₃ 层充当浸润层的角色以促进 Ag 的成膜性。薄 MoO₃ 层的厚度固定为 2 nm。对于具有最佳吸收性能的器件,超薄 Ag 膜和 SiO₂ 膜的厚度分别为 14 nm 和 135 nm。周期的个数用 N 表示,工作中笔者制备了从 $N=1$ 到 $N=6$ 的 6 个样品,底部 Ag 反射层的厚度为 425 nm,以阻止光的透射。通过原位石英晶体振荡器监测不同层的厚度,并进一步通过扫描电子显微镜(SEM)的横截面图像对各层厚度进行进一步确认。

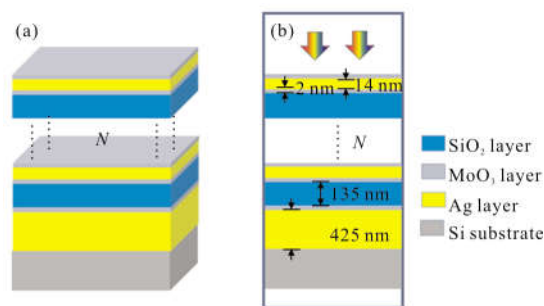


图 1 吸收体的三维结构示意图(a)和横截面图(b)
Fig.1 Three-dimensional structure diagram(a) and cross-section diagram(b) of the absorber

样品制备完成后,用 Jeol JSM-7100F 显微镜对样品的横截面进行 SEM 表征。样品的反射率(R)借

助于积分球(AvaSphere-30-REFL)通过角分辨反射光谱系统(Maya 2000)测量。样品的吸收率(Abs)简单地通过方程式 $Abs=1-R$ 计算,因为所有样品的透射率(T)为 0。

为了将实验结果与理论预测进行比较,采用基于特征矩阵方法的数值计算来计算结构的吸收光谱。 Ag, MoO_3 和 SiO_2 的折射率通过椭偏仪测量获得。模拟计算中结构的几何参数与样品的实际参数相同。

2 结果和讨论

图 2 所示为 $N=5$ 样品的横截面 SEM 图像。由图可以清楚地看出: $\sim 12\text{ nm}$ 和 $\sim 135\text{ nm}$ 厚度的层状薄膜周期地堆叠在 $\sim 425\text{ nm}$ 厚的层上,表明制备的样品与图 1 中设计的结构完全相同。其中周期性堆叠的亮薄层是 Ag 层,灰色的层是 SiO_2 层,如图中箭头所示。由于 MoO_3 层非常薄(2 nm),因此,它在 SEM 图像中不可见。最下面的亮厚层是 Ag 反射层。SEM 截面图像表明利用 MoO_3 薄层作为浸润层成功在 SiO_2 层上生长了超薄平整的 Ag 膜。

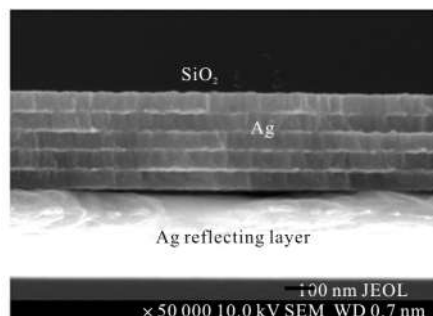
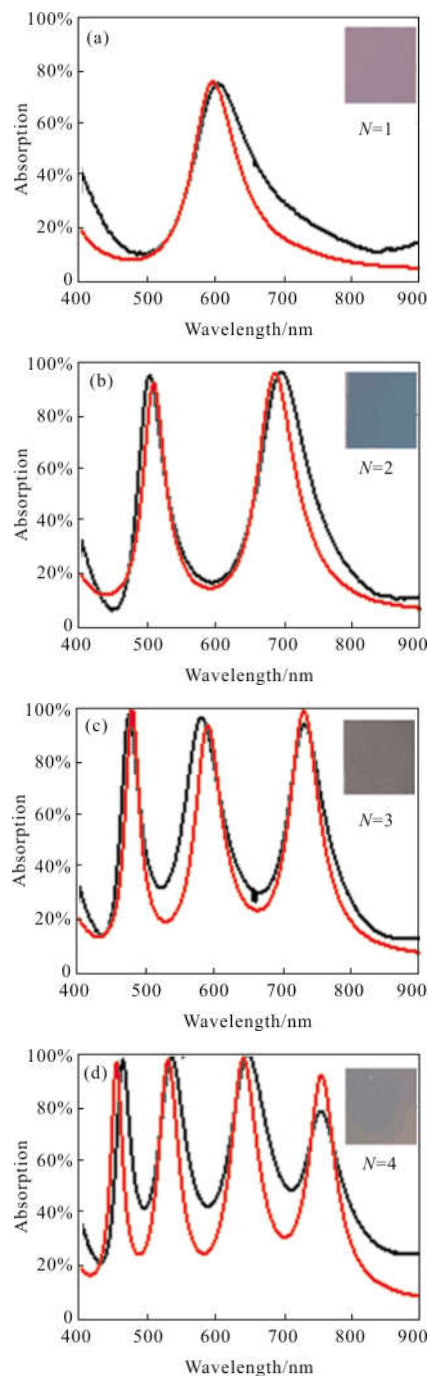


图 2 $N=5$ 样品的横截面 SEM 图像

Fig.2 Cross-sectional SEM image of $N=5$ samples

接下来,笔者研究了样品的光学性能。图 3 为光垂直入射时不同周期样品的吸收光谱。插图是阳光照射下的实际样品照片。其中 Ag, MoO_3, SiO_2 交替层的厚度分别为 $14, 2, 135\text{ nm}$ 。理论计算(红线)和实验测量(黑线)的光谱都显示在同一幅图中。当 $N=1$ 时,由于法布里-帕罗(F-P)腔共振,观察到一个吸收峰。随着 N 增加,观察到了更多的吸收峰,并且吸收峰的数量精确地等于周期数,这是由于更多的共振单元参与到了杂化模式中,如参考文献中[16]所述。当 $N=1$ 时,吸收峰处的吸收效率为 74.5% ,如

图 3(a)所示。当 N 增加到 2 和 3 时,所有吸收峰的吸收效率都高于 93% 。随着 N 进一步增加到 4.5 和 6,如图 3(d)~(f)所示,由于阻抗失配,较长波长处的吸收效率降低。在图 3(f)右下角插图中绘出了不同周期样品在 $400\sim 900\text{ nm}$ 的波长范围内的积分吸收效率(A_{int})。由图 3 中实验测量光谱曲线计算得出的 A_{int} 从 $N=1$ 时的 29.4% 增加至 $N=6$ 时的 57.2% 。随着周期数的增加,吸收体的颜色从紫色慢慢变为黑色,这与 A_{int} 变化的趋势非常吻合。另外,实验测量



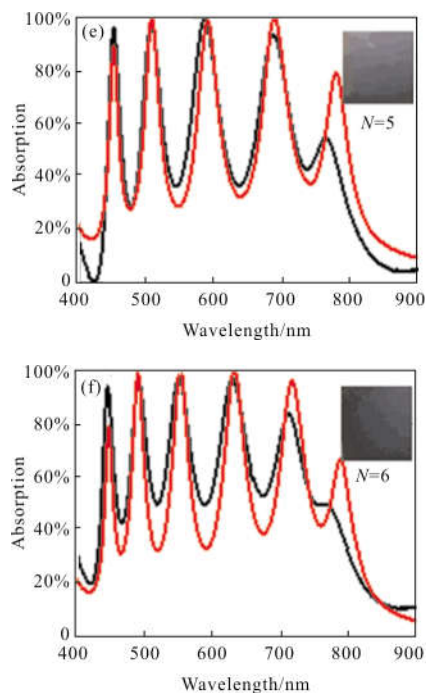


图 3 不同周期的样品垂直入射下的实验测量(黑色)和理论计算(红色)的吸收光谱图, 右上角插图为阳光照射下的实际样品照片

Fig.3 Experimental measurements(black) and theoretical calculations (red) of the vertical incident samples of different cycles of the sample absorption spectrum, illustrated in the upper right corner of the actual sample photos under sunlight

所得的 A_{int} 略大于计算模拟所得的 A_{int} , 因为测量的吸收光谱略大于理论模拟的光谱曲线, 如图 3 所示。

对于角度及偏振的敏感性也是衡量吸收体性能的一个重要指标, 为此测量了不同入射角及偏振下的吸收光谱。图 4 所示为 $N=3$ 的样品在不同入射角度及不同偏振(TE、TM)下的吸收图谱, 可以看出, 随着入射角度的变化, 未加偏振片样品的吸收峰位略有蓝移, 吸收峰处的效率略有降低。在 TE 偏振入

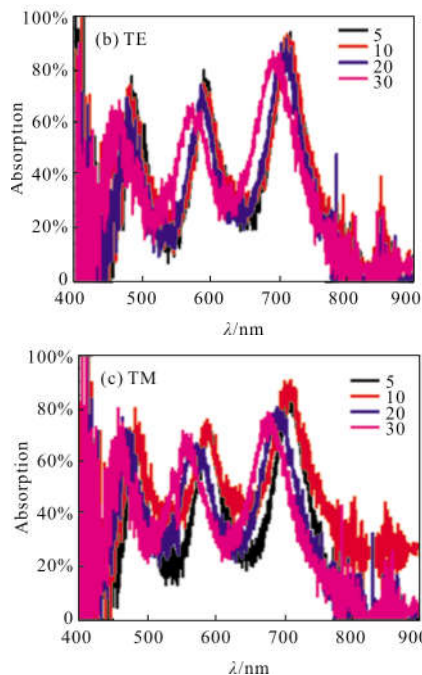
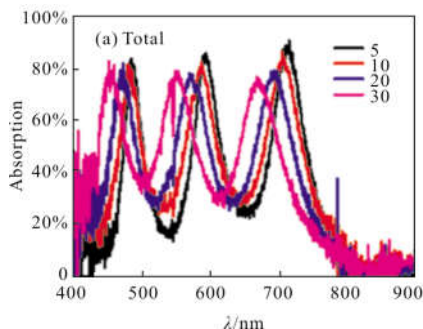


图 4 在不同入射角下 $N=2$ 样品的吸收光谱
Fig.4 Absorption spectra of $N=2$ samples at different incidence angles

射光的照射下, 小于等于 20 入射角下吸收光谱基本没有变化; 在 TM 偏振入射光的照射下, 样品的吸收峰位略有蓝移。由此可见, 笔者制备的样品对入射角度及偏振均不敏感。

另外, 笔者还在柔性衬底 PET 上制备了 $N=2$ 的样品, 并测试了样品弯折 100~1 300 后的吸收光谱, 从图 5 中可以看出, 在弯曲 1 000 次后仍基本保持原有的吸收性能, 吸收峰位及吸收效率都基本保持不变。由此可见, 笔者制备的多层吸波体具有良好的柔韧性, 在柔性领域也具备应用价值。

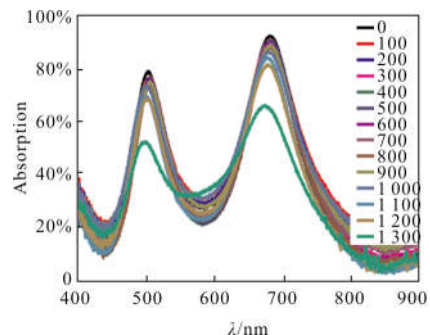


图 5 弯折 100~1 300 次后样品的吸收光谱
Fig.5 Absorption spectrum of samples after bending 100~1 300 times

3 结论

利用热蒸发及磁控溅射在厚金属 Ag 反射层上制备了 Ag、MoO₃/SiO₂ 组成的周期性多波段吸收体,随着周期数的增加,吸收峰的个数也相应增加并等于周期数,且吸收峰对入射角度及偏振不敏感。在柔性衬底上制备样品的测试表明:笔者制备的多层平面吸波体具有良好的柔韧性,弯曲 1 000 次后吸收体的吸收性能基本不变。

参考文献:

- [1] Cui Y. Plasmonic and metamaterial structures as electromagnetic absorbers [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(4): 495–520.
- [2] Cui Y. Ultra-broadband light absorption by a sawtooth anisotropic metamaterial slab[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1443–1447.
- [3] Sobhani A. Narrowband photodetection in the near-infrared with a plasmon-induced hot electron device[J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 1643.
- [4] 熊汉. 超材料吸波体的研究进展 [C]//全国微波毫米波会议, 2013.
- [5] Song Huihui, Zhou Wancheng, Luo Fa, et al. Metamaterial absorber: present status and prospect[J]. *Materials Review*, 2015, 29(17): 43–46, 72. (in Chinese)
宋荟荟, 周万城, 罗发, 等. 超材料吸波体研究进展与展望 [J]. 材料导报, 2015, 29(17): 43–46, 72.
- [6] Ng C. Black bold: broadband, high absorption of visible light for photochemical systems [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 1604080.
- [7] Dong Zhitao, Wang Qiang, Wang Yan, et al. Review on design methods of meta-material absorbers [J]. *Ship Electronic Engineering*, 2017, 37(9): 136–141.(in Chinese)
董志涛, 王强, 王岩, 等. 超材料吸波体设计方法研究进展 [J]. 舰船电子工程, 2017, 37(9): 136–141.
- [8] Cattoni A. Lambda (3)/1000 plasmonic nanocavities for biosensing fabricated by soft UV nanoimprint lithography[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(9): 3557–3563.
- [9] Molesky S. High temperature epsilon-near-zero and epsilon-near-pole metamaterial emitters for thermophotovoltaics[J]. *Optics Express*, 2012, 21(1): A96.
- [10] Rephaeli E, Fan S. Tungsten black absorber for solar light with wide angular operation range [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(21): 211107.
- [11] Shi H. Low density carbon nanotube forest as an index-matched and near perfect absorption coating[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(21): 211103.
- [12] Zhou L. 3D self-assembly of aluminium nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(6): 393–398.
- [13] Ye Y Q, Jin Y, He S. Omnidirectional, polarization-insensitive and broadband thin absorber in the terahertz regime [J]. *Optical Society of America*, 2010, 27(3): 498–504.
- [14] Cui Y. A thin film broadband absorber based on multi-sized nanoantennas [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(25): 253101.
- [15] Liu X. Taming the blackbody with infrared metamaterials as selective thermal emitters[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(4): 045901.
- [16] Wang W. Efficient multiband absorber based on one-dimensional periodic metal-dielectric photonic crystal with a reflective substrate [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(2): 331.
- [17] Kajtár G. Theoretical model of homogeneous metal-insulator-metal perfect multi-band absorbers for the visible spectrum [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2016, 49(5): 055104.
- [18] Hu E T. High efficient and wide-angle solar absorption with a multilayered metal-dielectric film structure [J]. *Vacuum*, 2017, 146:194–199.
- [19] Jen Y J. Design and deposition of a metal-like and admittance-matching metamaterial as an ultra-thin perfect absorber [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 3076.
- [20] Deng H. Broadband perfect absorber based on one ultrathin layer of refractory metal [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(11): 2592–2595.
- [21] Zhong Y K. Omnidirectional, polarization-independent, ultra-broadband metamaterial perfect absorber using field-penetration and reflected-wave-cancellation [J]. *Optics Express*, 2016, 24(10): A832.
- [22] Mukherjee B, Simsek E. Utilization of monolayer MoS₂ in Bragg stacks and metamaterial structures as broadband absorbers [J]. *Optics Communications*, 2016, 369: 89–

- 93.
- [23] Hajian H. Nearly perfect resonant absorption and coherent thermal emission by hBN-based photonic crystals[J]. *Optics Express*, 2017, 25(25): 31970.
- [24] Chen W. Ultra-thin ultra-smooth and low-loss silver films on a germanium wetting layer[J]. *Optics Express*, 2010, 18: 5124-5134.
- [25] Jin H. Efficient, large area ITO-and-PEDOT-free organic solar cell sub-modules[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(19): 2572-2577.
- [26] Upama M B. High performance semitransparent organic solar cells with 5% PCE using non-patterned MoO₃/Ag/MoO₃ anode [J]. *Current Applied Physics*, 2017, 17(2): 298-305.
- [27] Makha M. MoO₃/Ag/MoO₃ anode in organic photovoltaic cells: Influence of the presence of a CuI buffer layer between the anode and the electron donor [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(23): 233307.