

## 光辐射吸收材料表面形貌与吸收率关系研究\*

苏法刚<sup>1)2)</sup> 梁静秋<sup>1)</sup> 梁中翥<sup>1)†</sup> 朱万彬<sup>1)</sup>

1) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2010年7月13日收到; 2010年8月12日收到修改稿)

光辐射吸收材料不同的表面形貌对入射光具有不同的多重反射吸收效果,对光辐射的吸收有较大的影响,合适的表面形貌可以提高光辐射有效吸收率.本文通过光线追迹的方法对V形表面、正弦表面、具有正态倾角(平均倾角)分布的表面以及具有正态高度分布的表面进行模拟,分析了这四种表面对光辐射吸收率的提升效果及其入射角特性.通过倾角分布分析,得出不同表面形貌提升吸收率共同的必要条件,即倾角中心分布至少大于 $30^\circ$ ,并指出V形表面在正入射时对吸收率提升的优越性.

关键词: 光吸收材料, 表面形貌, 吸收率, 表面倾角分布

PACS: 78.68.+m, 68.55.-a, 78.20.Ci, 07.57.Kp

## 1. 引言

太阳辐射是地球能量的主要来源,其探测及吸收利用对人类社会及地球生态环境具有重要意义.太阳辐射吸收材料的辐射能转化效率直接决定了探测的精度和辐射能的利用率,科研工作者一直致力于寻找提高太阳辐射吸收率的材料与方法.

太阳辐射99.9%以上的能量都集中在0.2—3  $\mu\text{m}$ 的波段内,为了在如此宽的波长范围内实现高效、一致的吸收,通常利用辐射热效应先将光能转化为热能,再将热能转化成电能.辐射电效应(光伏效应、光电导效应和光电子发射效应)因其响应依赖于波长,难以应用于对太阳辐射的高效吸收利用或者精确探测<sup>[1-4]</sup>.在基于辐射热效应与电热效应等效的绝对测辐射热计中,辐射吸收材料的吸收率成为测量精度的一个瓶颈<sup>[5]</sup>.

提高辐射吸收率的方法主要有两种途径,一是寻找新的吸收材料,比如用喷涂热解法制作的 $\text{SnO}_2$ 吸收层,用电子束蒸发制作的 $\text{TiNO}_x$ 吸收层,用溅射沉积和电化学方法制作的含铝吸收层等等<sup>[6-9]</sup>,这些吸收涂层的吸收率仅有90%左右,不能满足绝对测辐射热计等要求极高吸收率的应用领域.2003年Brown等用电镀方法研发出镍-磷吸收黑膜<sup>[10]</sup>,仅反

射0.16%的光能,成为世界上“最黑的物质”.这项记录在2007年被Yang等研制出的仅反射0.045%光能的碳纳米管阵列打破<sup>[11]</sup>,后者是目前吸收率最高的材料.实现如此高的吸收率,是因为材料表面结构对光的俘获作用,使得入射光难以再逸出材料表面——控制材料表面形貌,成为提高辐射吸收率的另一个有效途径.本文将通过光线追迹的方法,探讨常见不同类型吸收材料的表面对于光吸收率的提升能力,找出不同表面对于光吸收率提升的共性特征,以指导在要求有较高吸收率的应用领域吸收材料表面微结构的设计与制备.

## 2. 表面形貌提升光吸收率的原理

按照菲涅耳公式,自然光在材料表面的反射率可以表示为

$$\rho = \frac{1}{2} \left[ \frac{(n - \cos\theta_i)^2 + \alpha^2}{(n + \cos\theta_i)^2 + \alpha^2} + \frac{\left(n - \frac{1}{\cos\theta_i}\right)^2 + \alpha^2}{\left(n + \frac{1}{\cos\theta_i}\right)^2 + \alpha^2} \right], \quad (1)$$

式中 $n$ 、 $\alpha$ 分别为折射率和吸收系数, $\theta_i$ 为入射角.假定吸收材料具有足够的厚度使得透过界面的光能全部被吸收,那么材料吸收率可表示为

\* 吉林省科技发展计划(批准号:20080122,20090351)和国家自然科学基金(批准号:61007023,40803021)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liangzz@ciomp.ac.cn

$$\begin{aligned}
 A(\theta_i) &= 1 - \rho \\
 &= 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{(n - \cos\theta_i)^2 + \alpha^2}{(n + \cos\theta_i)^2 + \alpha^2} \right. \\
 &\quad \left. + \left( \left( n - \frac{1}{\cos\theta_i} \right)^2 + \alpha^2 \right) \right. \\
 &\quad \left. \times \left( \left( n + \frac{1}{\cos\theta_i} \right)^2 + \alpha^2 \right)^{-1} \right]. \quad (2)
 \end{aligned}$$

如图 1 所示的 V 形表面结构,当入射角  $\theta_i = 0^\circ$  时,光线在 V 形槽内多次反射吸收,吸收率可如下计算<sup>[12]</sup>:

$$A(\theta_i) = \begin{cases} A(\beta), & \frac{2\pi}{3} \leq \theta \leq \pi, \beta = \frac{\pi - \theta}{2} \text{ (下同)}, \\ A(\beta) - [1 - A(\beta)]A(\pi - 3\beta) \\ \times \frac{\cos 3\beta}{\cos \beta}, & \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{2\pi}{3}, \\ A(\beta) + [1 - A(\beta)]A(\pi - 3\beta), & \frac{2\pi}{5} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}, \\ A(\beta) + [1 - A(\beta)]A(\pi - 3\beta) \\ + [1 - A(\beta)][1 - A(\pi - 3\beta)] \\ \times A(2\pi - 5\beta) \frac{\cos 5\beta}{\cos \beta}, & \frac{\pi}{3} \leq \theta \leq \frac{2\pi}{5}, \\ A(\beta) + [1 - A(\beta)]A(\pi - 3\beta) \\ + [1 - A(\beta)][1 - A(\pi - 3\beta)] \\ \times A(2\pi - 5\beta), & \frac{2\pi}{7} \leq \theta \leq \frac{\pi}{3}. \end{cases} \quad (3)$$

(3) 式是基于反射定律得出的结果,当 V 形槽开口宽度  $D$  小于入射光波波长时,反射定律在 V 形槽内部不一定适用,本文关于吸收率与表面形貌的讨论仅限于表面微结构尺度不小于入射光波波长的情况.

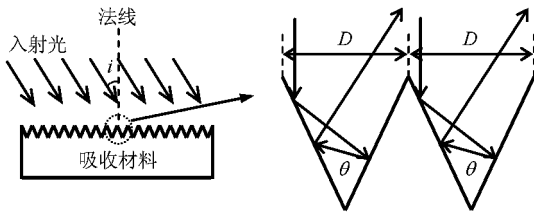


图 1 光入射于具有 V 形微结构的表面

图 2 是 V 形表面吸收率与夹角  $\theta$  的关系曲线.  $180^\circ > \theta > 120^\circ$  时,吸收率没有提升,这是由于在这个角度范围光线只是一次反射吸收,光波的实际入射角会随着  $\theta$  的减小而增大,导致吸收率在这个范

围内有一个略微减小的过程,但显然这并不明显;  $120^\circ > \theta > 90^\circ$  时,入射波开始出现两次反射吸收,吸收率大幅提升;  $90^\circ > \theta > 72^\circ$  时,光波全部二次反射吸收,在这个阶段吸收率没有比前一个阶段明显提升;  $72^\circ > \theta > 60^\circ$  时,入射波开始出现部分三次反射吸收,吸收率又进入一个提升阶段;  $60^\circ > \theta > 51.4^\circ$  时,光波全部三次反射吸收,吸收率较前一阶段略有提升.由图 2 可知,在反射次数没有变化的较大的  $\theta$  角范围内吸收率几乎没有变化;在反射次数增加的  $\theta$  角范围内,吸收率的提升主要来自于光波在 V 形槽内反射吸收次数的增多.随着  $\theta$  角越来越小,反射次数逐渐增加,并且增加的速度越来越快,处于全部两次、三次直至  $n$  次反射的  $\theta$  角度范围越窄,并且由于每次反射光线在 V 形表面上的入射角不同,使得在全部  $n$  次反射阶段吸收率略有提升.因此,  $\theta$  角越小, V 形表面对于吸收率的提升越平滑,而不是在  $\theta$  角较大时的阶梯式提升.对于越低的初始吸收率, V 形夹角带来的吸收率提升幅度越大,因此, V 形表面对于较低初始吸收率的材料提高吸收率的效果更为显著,而对于具有较高初始吸收率的材料,则可以在较大  $\theta$  角范围就能使吸收率趋于 100%.

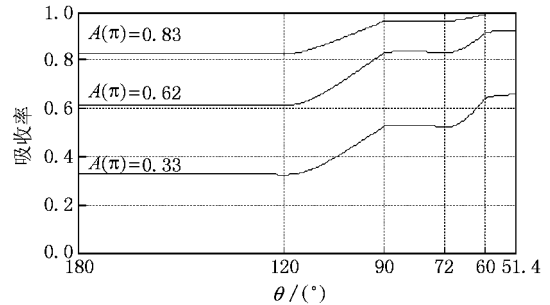


图 2 V 形表面吸收率与夹角  $\theta$  关系 ( $A(\pi)$  为初始吸收率)

常见吸收材料的表面都具有一定的自然结构,对于吸收率提升的基本原理与 V 形表面一样,都是来源于光波在表面的多次反射吸收.因此,下文探讨不同的微表面结构与光吸收率的关系及其共性特征.

### 3. 不同表面形貌与吸收率的关系

表面形貌提升吸收率的基本原理是光在表面上的多次反射吸收,这与具体的表面形貌有关.这里将表面形貌分为两类(图 3)进行吸收率影响分析.

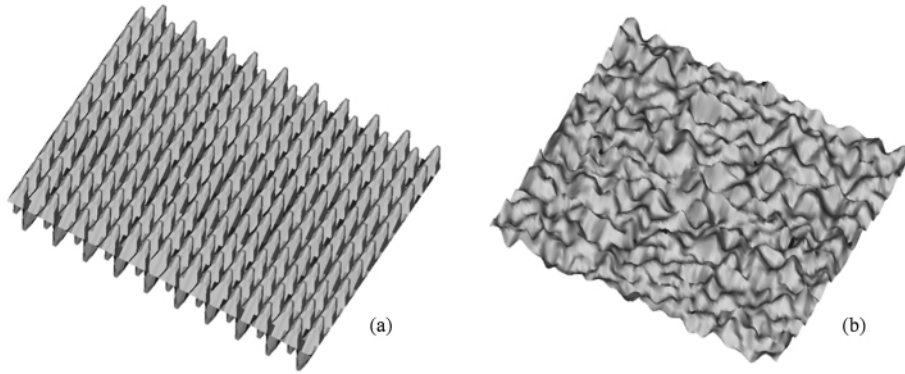


图3 表面形貌 (a) 规则表面; (b) 随机表面

1) 规则表面. 比如 V 形表面、正弦表面等, 这种类型的表面具有严格的初等面型函数.

2) 随机表面. 包括具有不同高度或者倾角分布类型的表面, 比如常规的正态分布、平均分布, 这种类型的表面更接近常见物体的表面形貌.

这里讨论的问题是表面形貌对于吸收率的影响, 因此不考虑材料本身对于不同波长具有不同吸收率的特性. 用低的起始吸收率可以更好的反映表面形貌对于吸收率的提升效果, 因此模拟时取材料的折射率在 550 nm 时为  $1.5 + 2i$ , 即正入射时吸收率为 58.5%.

通过构建具有一定特性的表面并在表面附近产生一定数量、一定角度的入射光线, 追迹这些光线, 直到所有光线离开表面或者被表面吸收, 然后计算表面上半球反射回的光线能量, 即可得到反射

率, 进而确定吸收率.

### 3.1. 规则表面与吸收率的关系

#### 3.1.1. V 形表面

V 形表面吸收率特性如图 4(a) 所示. 对于不同的 V 形表面开口宽度  $D$ , 吸收率和  $\theta$  的关系曲线几乎没有差别, 这与理论相符, 因为对于相同的  $\theta$  角, 所有 V 形表面都是相似的, 光线在 V 形槽内的反射过程也是相似的. 光线正入射, 当  $\theta < 120^\circ$  时, 由于在 V 形槽内开始出现部分二次反射吸, 吸收率迅速提升, 而紧接的全部二次反射角度范围吸收率几乎没有提升, 直到在 V 形槽内开始出现三次反射吸收, 吸收率又迅速提升, 这与理论计算结果符合. 当角度减小到  $20^\circ$  之后, 吸收率趋于 100%.

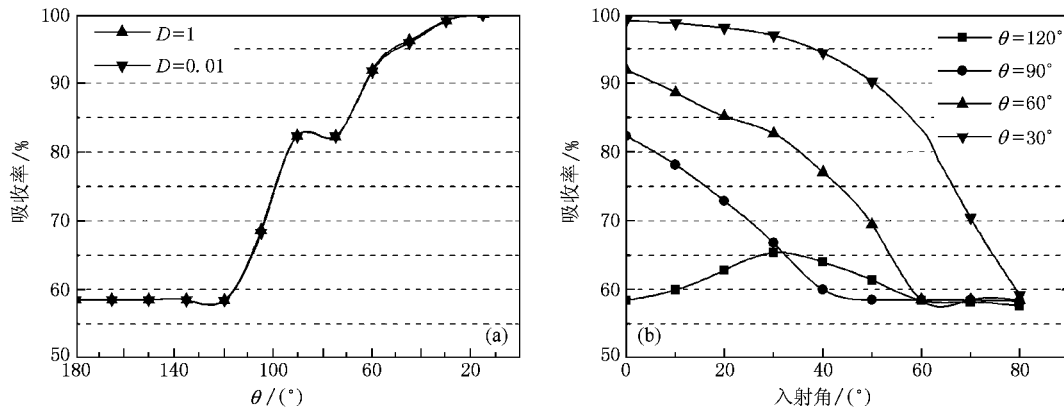


图4 V 形表面的吸收率特性 (a) 吸收率与  $\theta$  的关系; (b) 吸收率与  $\theta_i$  的关系

从图 4(b) 吸收率对  $\theta_i$  ( $\theta_i$  为入射角, 均相对于宏观表面法线而言, 如图 1) 的关系曲线可以看出, V 形表面的吸收率在较大  $\theta$  角时对于  $\theta_i$  有较强的依赖性,  $\theta$  角越小, 随着入射角的增加, 吸收率下降的

速度越慢, 更有利于多角度或变角度入射光的吸收.  $\theta = 120^\circ$  时, 随着入射角增大, 一部分光线可以二次反射吸收, 吸收率开始提升, 当  $\theta_i > 30^\circ$  时, 能够进行二次反射吸收的光线数量达到最大值, 因而吸收

率也达到最大值;随着入射角的进一步增大,二次反射吸收的光线数量开始下降,吸收率也随着下降.对于不同的 $\theta$ 角值,当入射角很大时,从微观上看所有入射光线仅在V形槽的微小侧面一次反射吸收后离开表面,光线基本可等效于入射到一个平面,而平面在很大的入射角范围内吸收率几乎不变,所以,对于不同 $\theta$ 角值的V形表面,随着入射角的增大吸收率均一致地趋于绝对平面时的值.

### 3.1.2. 正弦表面

V形槽由于存在尖角,光线的反射次数与V形槽开口大小没有关系,即光线可以在极小的V形槽内有很好的吸收,实际表面不可能存在尖角,光线会很快离开吸收表面,降低表面提升吸收率的效

果.正弦表面可以认为是尖角被钝化的V形表面,其等效 $\theta$ 角可以如下计算:

$$\theta = 2 \arctan\left(\frac{T}{4A}\right), \quad (4)$$

式中, $T$ 为正弦表面周期, $A$ 为振幅.

正弦表面的吸收率特性如图5所示.与V形表面相比, $\theta$ 角较大时,正弦表面的吸收率略高,而 $\theta$ 角较小时带来的吸收率提升幅度明显变小. $\theta$ 角越小,正弦表面与V形表面吸收率的差别越大,被钝化的V形尖角在 $\theta$ 角越小时影响越明显,如果要使用V形结构的表面来提升吸收率,其尖角应当尽可能锐化.要达到100%的吸收,正弦表面等效 $\theta$ 角接近 $0^\circ$ ,此时表面是柱状结构的阵列.

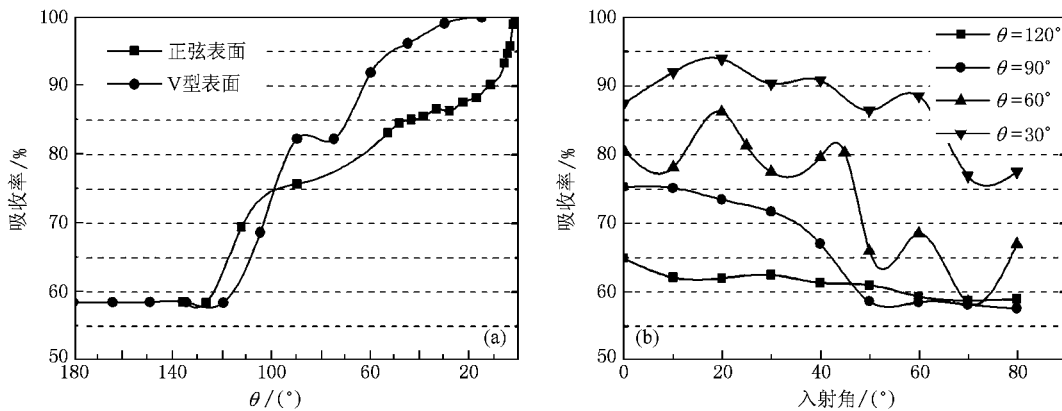


图5 正弦型表面的吸收率特性 (a)吸收率与等效 $\theta$ 的关系;(b)吸收率与 $\theta_i$ 的关系

图5(b)入射角特性与图4(b)V形表面相比,吸收率整体呈下降趋势,但下降速度明显小于V形表面.由于正弦表面没有尖角的存在,不同的入射角可以导致不同的光线多次反射吸收效果,所以类似于 $\theta = 120^\circ$ 时的V形表面,吸收率峰值并不一定出现在正入射时,而等效 $\theta$ 角较小时,还出现多个吸收率峰值.

### 3.2. 随机表面与吸收率的关系

#### 3.2.1. 倾角服从正态分布(平均分布)的表面

用软件生成一组具有一定分布规律的均值为0的倾斜角度值(在倾角值均方根较大时,由于表面倾角值不超过 $90^\circ$ ,因此需要舍去一些较大的倾角值)并施加于一个平面的不同面元,即可得到表面倾角服从该分布的随机表面,该类表面的吸收率特性如图6所示.对相同的倾角均方根值,平均分布的吸收率总是高于正态分布的吸收率,因为正态分布

小角度值总是多于平均分布,使得光线在正态角度分布的表面多次反射吸收的机率小于平均角度分布的表面.随着均方根值增大,正态分布的概率密度曲线变得平滑,更趋近于平均分布概率密度曲线,因而两者在较大的均方值处吸收率趋于一致.而与V形表面(倾角分布只有两个值)相比,吸收率无法提高到理想的值,这是因为零值附近不可避免较多存在的小倾角值,使得光线在反射较少次数后就离开表面.这种类型表面随着入射角的增大(图6(b)),吸收率的降低并没有理想表面那么迅速,特别是对于均方根值较小的情况,入射角大到 $60^\circ$ 时吸收率仍然没有明显的下降,因为正入射时这种类型的表面光线反射次数并不多,入射角的增大不会明显地影响反射次数,进而影响吸收率.

#### 3.2.2. 高度服从正态分布的表面

常见的实际表面,其高度服从正态分布,可表示为

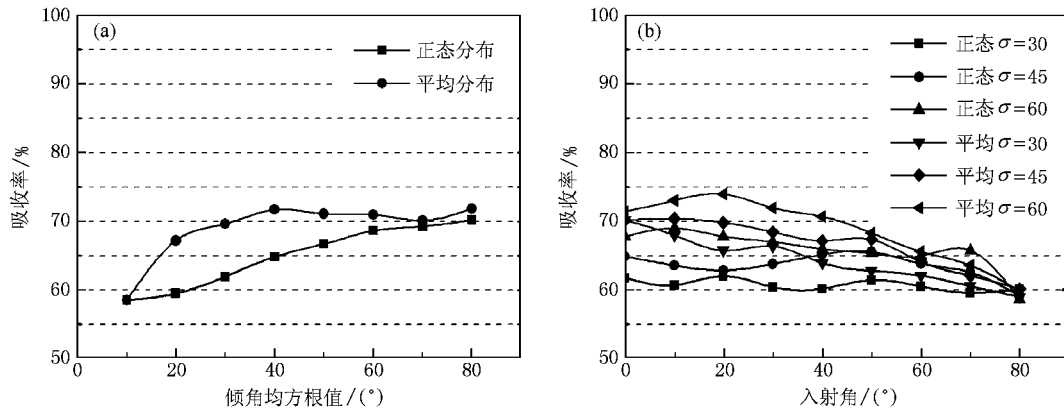


图6 特定倾角分布表面的吸收率特性 (a)吸收率与倾角均方根值关系;(b)吸收率与 $\theta_i$ 的关系

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(z-\mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (5)$$

式中  $p(z)$  表示表面高度  $z(x, y)$  的概率密度,  $\mu, \sigma$  分别为表面高度均值和均方根值 (RMS). 同时随机表面上各点高度具有一定的相关性, 其自相关函数 (高斯相关函数) 为

$$\rho(\tau) = \sigma^2 \exp\left(-\frac{\tau^2}{T^2}\right), \quad (6)$$

式中,  $T$  为相关长度. 通过用一定的自相关函数产生的滤波器对一组正态分布随机数进行滤波的方法, 得到具有一定相关长度的高度正态分布表面<sup>[13]</sup>, 如图7所示.

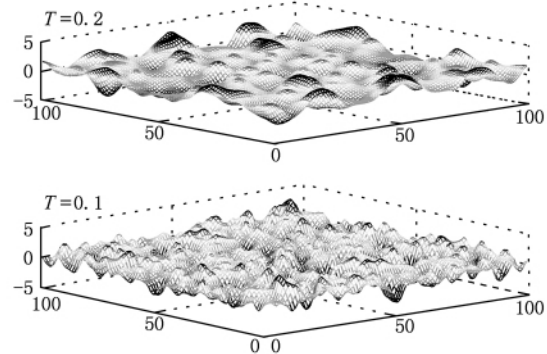


图7 高度服从正态分布的表面( $\sigma=1$ )

高度正态分布的表面吸收率特性如图8所示. 表面相关长度越小, 则表面细微结构越密, 对吸收率的提升越明显; 表面 RMS 值越大, 吸收率越高. 因为表面高度随机分布, 光线反射次数并不像 V 形表面那么依赖于入射角, 因而这种表面吸收率随着入

射角增大下降很缓慢 (图8(b)). 这种表面最为常见, 其对吸收率的提升能力主要取决于相关长度, 大的 RMS 值在实际中比较容易做到, 难点在于控制相关长度.

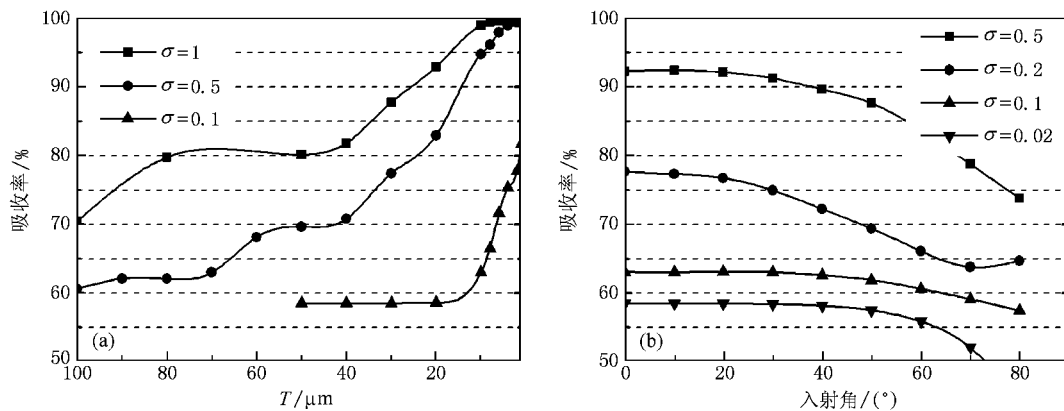


图8 高度正态分布表面的吸收率特性 (a)吸收率与相关长度关系;(b)吸收率与入射角关系

## 4. 倾角分布分析

不同构造方法、不同规则程度的表面,对于光吸收率都有一定程度的提升,表面对于吸收率的提升能力是否有统一的衡量方法或者共性特征?显然表面的倾角在很大程度上影响了光反射的次数,进而影响光的吸收率,因此这里考虑倾角分布,给出统计意义上的表面倾角与吸收率的关系.

如图9所示,实线是正入射时吸收率达到95%以上的倾角分布,点线则是吸收率在80%—85%范围内的倾角分布(对于图9(c)例外,实线对应平均分布,虚线对应正态分布,相应吸收率在65%左右).由图9可知,高吸收率时各类表面的倾角都主要分布在大角度处,而不能达到这种形式分布的表面类型,吸收率难以达到较高的水平.V形表面是理

想的单点分布,要达到相同的吸收率提升能力,V形表面所需的倾角明显小于其他类型的表面,因此,可以认为V形表面的倾角值是其其他表面达到相同吸收率时倾角分布中心的下限.要使吸收率提升到95%以上,其他表面大部分的表面倾角已经接近90°,这是因为其存在的小倾角带来的很微弱的吸收率提升能力,需要大倾角来弥补.实际中要使表面倾角接近90°是相当困难的,因此,V形表面所需的较小的倾角值使得其吸收率提升能力更适于运用.可以肯定,越大的倾角值分布,可以带来更强的吸收率提升能力,对于倾角正态分布或者平均分布的表面,其吸收率提升能力因小倾角值的大量存在极为有限,无论如何改变模拟参数都不能使其吸收率达到很高的数值.值得指出的是,V形表面所具有的优越性只对于正入射而言,对于入射角范围较大或者实时变动的情况,并不能保证其吸收率提升性能.

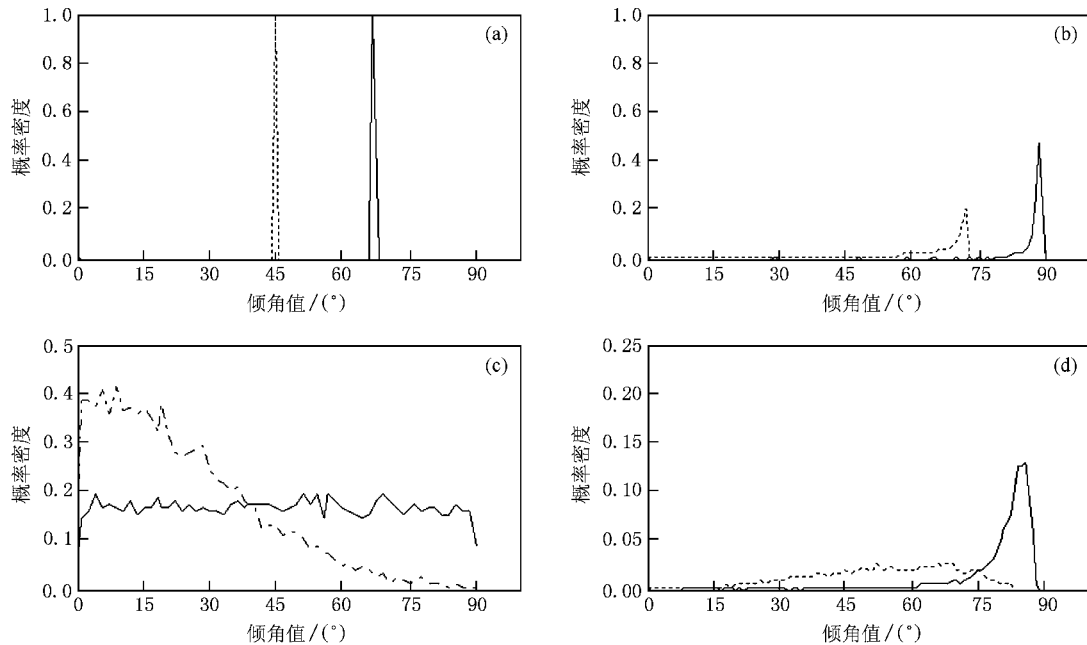


图9 各种类型表面的倾角分布 (a)理想V形表面;(b)正弦表面;(c)倾角正态(平均)分布表面;(d)高度正态分布表面

当V形表面 $\theta < 120^\circ$ 时,V形表面倾角值为 $30^\circ$ ,这时吸收率开始提升.因此不管何种类型的表面,其倾角中心分布应至少大于 $30^\circ$ ,并且尽可能集中,才能实现吸收率的提升,并以具有相同倾角中心分布的V形表面的提升能力为上限.这里还有一个隐含的条件,即各倾角值在吸收表面上的位置分布均匀,不出现某个较小范围的倾角值分布于表面某个较小区域的情况.

## 5. 结 论

本文通过光线追迹的方法,模拟了理想V形表面、正弦表面、具有一定倾角或者高度分布规律的表面,得出这些表面类型提升吸收率能力与其自身参数的关系;通过倾角分布分析,得出能够提升吸收率的表面所具有的共性特征,即倾角中心分布不

小于  $30^\circ$ , 以指示要达到一定吸收率各种类型吸收材料表面需要达到的参数. 理想 V 形表面对于光的吸收率有很强的提升能力, 但却有较严重的入射角依赖性; 普通的粗糙表面, 满足一定的表面倾角分

布, 也可以有很强的吸收率提升能力, 但相比于 V 形表面, 其所需要的倾角值更大, 实际中更难于制作. 在单方向入射或者带跟踪系统的应用中, 使用 V 形表面最为合适.

- [1] Chow T T 2010 *Appl. Energy* **87** 365
- [2] Saito T, Hayashi K, Ishihara H, Saito I 2005 *Diamond Rel. Mater.* **14** 1984
- [3] Gruber D P, Meinhardt G, Papousek W 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87** 215
- [4] Peng R X, Chen C, Shen W, Wang M T, Guo Y, Geng H W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6582 (in Chinese) [彭瑞祥、陈冲、沈薇、王命泰、郭颖、耿宏伟 2009 物理学报 **58** 6582]
- [5] Fang W, Wang Y P, Yu B X 2005 *Proc. SPIE* 6033
- [6] Li L M 2009 *Mat. Sci. Eng. Powd Met.* **14** 7 (in Chinese) [李立明 2009 粉末冶金材料科学与工程 **14** 7]
- [7] Wang H, Wang H W 2006 *Acta Energiaris Solaris Sinica* **27** 866 (in Chinese) [王慧、王浩伟 2006 太阳能学报 **27** 866]
- [8] Liang Z Z, Liang J Q, Zheng N, Jiang Z G, Wang W B, Fang W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8033 (in Chinese) [梁中翥、梁静秋、郑娜、姜志刚、王维彪、方伟 2009 物理学报 **58** 8033]
- [9] Wang J, Li H F, Huang Y H, Yu H B, Zhang Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1946 (in Chinese) [王建、李会峰、黄运华、余海波、张跃 2010 物理学报 **59** 1946]
- [10] Brown R J C, Brewer P J, Milton M J T 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2749
- [11] Yang Z P, Ci L J, Bur J A, Lin S Y, Ajayan P M 2008 *Nano Lett.* **8** 446
- [12] Li Y N, Liang Z Z, Liang J Q, Zheng N, Fang Wei, Wang W B, Yu B X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4530 (in Chinese) [李亚楠、梁中翥、梁静秋、郑娜、方伟、王维彪、禹秉熙 2010 物理学报 **59** 4530]
- [13] Zhang Q S, Wang X C, Xie M 2008 *J. Yanshan Univ.* **32** 503 (in Chinese) [张起生、王晓春、谢鸣 2008 燕山大学学报 **32** 503]

# Study on the surface morphology and absorptivity of light-absorbing materials\*

Su Fa-Gang<sup>1)2)</sup> Liang Jing-Qiu<sup>1)</sup> Liang Zhong-Zhu<sup>1)†</sup> Zhu Wan-Bin<sup>1)</sup>

1) (State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130033, China)

2) (Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 13 July 2010; revised manuscript received 12 August 2010)

## Abstract

Different types of surface morphology have different effects on multiple reflection of optical materials for absorbing light and have significant influence on absorptivity of materials. A suitable surface morphology can increase the effective absorptivity of optical materials. In this paper, we simulate the multiple reflection effects of V-shaped surface, Sine-shape surface, normal or uniform obliquity distribution surface and normal height distribution surface with the ray tracing method, and then analyse the capabilities of increasing the absorptivity and the characteristics of incident angle of light on the four types of surfaces. The common necessary condition for increasing absorptivity of these surfaces is obtained by obliquity analysis, i. e. the mean obliquity of the surface should be larger than 30 degrees at least, and the advantages of the V-shape surface to increase absorptivity under normal incidence are analysed.

**Keywords:** optical material, surface morphology, absorptivity, obliquity distribution of surface

**PACS:** 78.68.+m, 68.55.-a, 78.20.Ci, 07.57.Kp

\* Project supported by the Development Program of Science and Technology of Jilin Province (Grant Nos. 20080122 and 20090351) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61007023, 40803021).

† Corresponding author. E-mail: liangzz@ciomp.ac.cn