



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Laser Micro/Nano-Manufacturing—Article

## 一种用于中红外超表面的贵金属高熵合金

Yoshiaki Nishijima<sup>a,d,e,f,\*</sup>, Teruaki Sudo<sup>a</sup>, Yasutaka Matsuo<sup>b</sup>, Saulius Juodkazis<sup>c,g</sup>

<sup>a</sup> Department of Electrical and Computer Engineering, Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan

<sup>b</sup> Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo 001-0020, Japan

<sup>c</sup> Optical Sciences Centre and ARC Training Centre in Surface Engineering for Advanced Materials (SEAM), School of Science, Swinburne University of Technology, Melbourne, VIC 3122, Australia

<sup>d</sup> Institute of Advanced Sciences (IAS), Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan

<sup>e</sup> Institute for Multidisciplinary Sciences (IMS), Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan

<sup>f</sup> Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency, Tokyo 332-0012, Japan

<sup>g</sup> Tokyo Tech World Research Hub Initiative (WRHI), School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 March 2024

Revised 19 December 2024

Accepted 9 January 2025

Available online 4 March 2025

#### 关键词

高熵合金

超表面

表面等离子体光子学

### 摘要

高熵合金(HEA)是一种在光子学应用中极具前景的材料。在此类应用中,介电常数对于数值研究至关重要。本研究通过实验测定了一种由五种贵金属(金、银、铜、钯和铂)组成的HEA的复介电常数。测量在一个宽波长光谱范围内进行,覆盖紫外光、可见光和中红外区域。通过实验、反射光谱的数值模拟以及吸收和散射截面的分析,揭示了利用这种贵金属HEA制备完美吸收体和发射体超表面的潜力。此外,晶体学研究清晰表明该材料形成了均匀结构。测得该合金的晶格常数为0.396 nm,电子功函数为(4.8 ± 0.4) eV,这些结果表明所形成的HEA实现了充分混合。

© 2025 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. 引言

一种高效吸光超表面可设计为具有金属-电介质(绝缘体)-金属(MIM)结构的二维(2D)材料,该材料顶部为金属纳米颗粒层,中间为纳米级薄介质间隔层,底部为金属基层。底部金属基层可抑制光传输,而顶部图案化的金属纳米颗粒层则能最大限度地减少MIM结构的整体光反射[1–4]。这类超材料能够在设计波长处实现高效的光吸收,因此非常适用于光-热转换装置等[5–7]。

值得注意的是,电磁场计算表明,在抗反射条件下,当使用金(Au)、银(Ag)、铜(Cu)等常见等离子激元材

料构建超表面时,其光学吸收系数与散射系数会趋于相等[8]。实验证实,即使反射光谱呈现完全抗反射状态(透射率=0,反射率=0),MIM超表面的发射率仍无法达到100%。这一发现表明,在抗反射条件下光并未被完全吸收,热辐射率也未能达到100%。要实现“真正完美的吸收和辐射”,需要分别精确控制吸收截面( $\sigma_{\text{abs}}$ )和散射截面( $\sigma_{\text{sca}}$ ),这两个参数对超表面的性能起着关键作用。对于由Au制备的常规MIM超表面,研究显示在最小抗反射条件下 $\sigma_{\text{abs}}$ 等于 $\sigma_{\text{sca}}$ 。此前研究表明,通过采用多层Au-硅(Si)纳米圆盘结构精确控制 $\sigma_{\text{abs}}$ 和 $\sigma_{\text{sca}}$ ,成功将MIM结构的响应分离为与 $\sigma_{\text{abs}}$ 和 $\sigma_{\text{sca}}$ 相对应的峰值[8]。

\* Corresponding author.

E-mail address: [nishijima-yoshiaki-sp@ynu.ac.jp](mailto:nishijima-yoshiaki-sp@ynu.ac.jp) (Y. Nishijima).

在我们前期的研究[8–9]中，通过散射对吸收进行精细微调，即通过提高 $\sigma_{\text{abs}}$ 相对于 $\sigma_{\text{sca}}$ 的比例，利用MIM结构实现了完美吸收体/发射体[8–9]。具体做法是增大作为Au与介质层之间黏附层的铬（Cr）薄膜厚度，从而增强吸收贡献。

针对红外（IR）波段设计的热发射器，MIM结构的材料选择至关重要，因为在高温条件下可以获得更高的发射率。当Au和Cr堆叠并被加热时，Cr会迅速扩散至Au中，这会损害MIM结构的吸收特性并降低其光学性能。此外，使用Cr作为黏附层时，在1~3  $\mu\text{m}$ 较短波长范围内的吸收会变得更加显著，并且其吸收光谱会变宽。因此，我们致力于寻找具有强吸收特性的均质金属材料。我们提出采用高熵合金（HEA）——根据其定义，这是一种由五种或五种以上金属元素以近似相等原子比合金化形成的金属材料。图1为HEA超表面的示意图。该复合材料最大限度地提高了金属材料的构型熵[10–11]。

构型熵 $S$ 可按百分比形式表示，具体如下：

$$S = -R_{\text{gas}} \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = R_{\text{gas}} \ln N \quad (1)$$

式中， $R_{\text{gas}}$ 表示气体常数； $N$ 表示可能的组成成分； $i$ 为混合元素数量。在常规二元合金中，构型熵表示为 $R_{\text{gas}} \ln 2$ ，约等于 $0.69R$ 。而在五元合金体系中，构型熵可提升至约 $1.61R$ 。HEA材料的定义为其 $S > 1.5R$ ，而 $1.0R < S < 1.5R$ 为中熵合金， $S < 1.0R$ 为低熵合金。对于常规二元合金，由于构型熵偏低，相分离通常会在没有焓不利合金化的情况下发生。相形成过程在热力学上由混合吉布斯自由能主导，其表达式为 $\Delta G = \Delta H - T_c \Delta S$ ，其中 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 分别表示温度 $T_c$ 下的焓变与熵变。相比之下，当构型熵提升时，即使在焓不利条件下，熵也会作为驱动力促使单相合金形成（类似于表面活性剂-油/水乳液的形成）。这种现象具有显著优势，可有效降低等离子共振时的电子逃逸。

据文献[10–11]报道，HEA化可显著提升金属材料的机械强度。多项有关使用贵金属的HEA的研究[12–18]表明，与单一的钯（Pd）或铂（Pt）相比，HEA表现出更强的催化效果。然而，受其光学与等离子共振特性限制，HEA迄今尚未在光学器件中获得应用。贵金属及铝（Al）或镁（Mg）等富电子元素在超材料中的应用也受到限制，尽管这些材料原本有望有效拓展等离子共振的光谱范围。

近年来，合金作为等离子共振材料引起了广泛关注。已有多项研究探讨了这一主题，特别是Au、Ag和Cu合金的制备[19–24]。我们首次获得了由Au、Ag和Cu按不同混合配比制成的金属三元合金，其复介电常数 $\epsilon = (n + i\kappa)^2$ （其中 $n$ 为折射率， $\kappa$ 为消光系数），并利用这些合

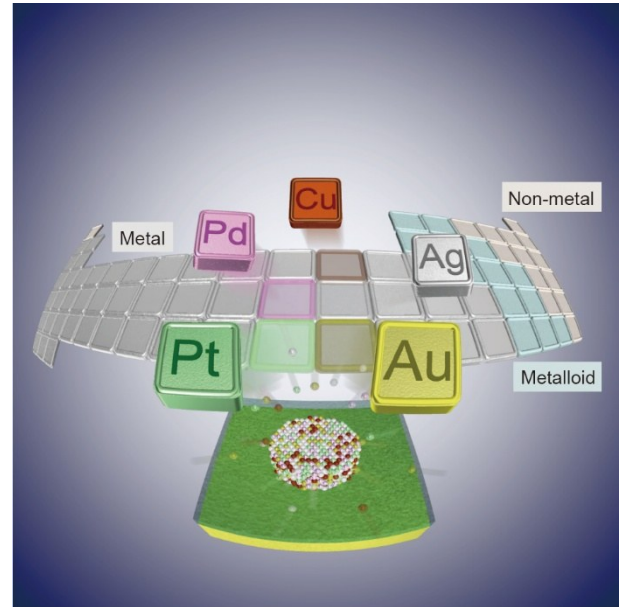


图1. 本研究所用五元贵金属HEA。图像底部示意图展示了HEA在原子级别的合金化过程，这一过程通过X射线衍射（XRD）分析得到了证实。

金开展了等离子共振研究。我们还发现，Au和Pd合金的形成能够改善氢气响应，促进光学氢气传感器的开发。

在基于等离子共振共振的光学应用中，确定金属材料的复折射率 $(n + i\kappa)$ 对电磁场计算至关重要，其中包括时域有限差分法（FDTD）计算等数值方法，这些方法可对麦克斯韦方程组提供精确的数值求解。然而，当形成合金时，其复介电常数会发生变化，此时采用各组成部分的算术平均值来描述合金特性并不准确[21–23]。此外，薄膜的介电常数还会受到尺寸与缺陷（如晶界、堆垛层错、位错与孔隙）等因素的影响发生变化，而这些因素又取决于薄膜的沉积条件。因此，必须通过实验测定在与MIM结构上层纳米颗粒相同条件下沉积的薄膜的介电常数 $\epsilon$ 。

本研究采用由Au、Ag、Cu、Pd与Pt组成的HEA构建了MIM超表面。通过实验测量其反射光谱，并利用FDTD方法对反射、吸收与散射贡献的相应截面进行建模。这些结果可进一步推广至光-热能量转换领域的高效应用。

## 2. 实验

### 2.1. 样品制备与表征

超表面制备方法参见文献[2,5]的详细描述。简而言之，先在硅衬底上依次热沉积5 nm的Cr薄膜和200 nm的Au薄膜。在沉积5 nm厚的Cr薄膜后，通过电子束（EB）蒸发技术，沉积了一系列厚度为100~500 nm（以100 nm为步长）的二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）层样品。随后，对样品进行EB光刻（EBL）胶旋涂，并利用EBL曝光技术在顶层定

义金属纳米结构。纳米圆盘尺寸通过EB刻写定义，直径偏差小于5%。定义了无结构缺陷的三角形周期性阵列图案。在光刻胶显影后，沉积了5 nm厚的Cr和各种金属材料，随后进行剥离工艺。为了制备HEA，从日本Tanaka Precious Metal Co., Ltd.采购了五种符合成分要求的合金靶材，用于溅射沉积。通过粉末冶金法，将五种元素以20 at%的比例进行混合，制备了HEA靶材，其中at%组成由供应公司保证。利用显微光谱技术对截面尺寸为300  $\mu\text{m}$ 的超表面MIM结构进行光谱表征。采用傅里叶变换红外（FT-IR）光谱仪和显微镜装置（FTIR-6000和IRT-1000，JASCO，日本）测量中红外（MIR）区域的反射光谱。以350 nm厚的Au膜作为反射参考基准，其在整个MIR波段的反射率约为98%。

为确认HEA的形成，我们分别进行了X射线衍射（XRD；Rigaku，日本）、X射线光电子能谱（XPS；ULVAC-PHI，日本）和紫外光电子能谱（UPS；Riken Keiki，日本）分析，分别用于测定晶格常数、各元素原子结合能及材料功函数。XPS在全谱模式下进行，以获取宽频带XPS光谱，并识别用于窄带测量的目标区域的峰值。此外，通过扫描透射电子显微镜（STEM；JEOL，日本）与能量色散X射线谱（EDS）技术对HEA薄膜进行表征。这样，我们能够对因HEA的形成而发生的结构变化进行分析。

## 2.2. 金属材料介电常数的确定

采用椭圆偏振光谱测量法测定金属材料的介电常数。为消除基底反射的影响，在玻璃基底上沉积了厚度为200 nm的薄膜。为测量宽频范围内的介电常数，分别采用紫外（UV）-可见光（VIS）椭圆偏振光谱测量法（200~1000 nm）与MIR椭圆偏振光谱测量法（1700~20 000 nm）进行测量。在使用Drude-Lorenz模型确定每个测量结果的最佳介电常数后，将UV-VIS和MIR波段的测量结果整合，采用单一Drude-Lorenz模型结合最小二乘法求解最优参数。本研究用于分析的Drude-Lorenz模型由以下方程定义：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_{\text{P,D}}^2}{\omega^2 + \Gamma_{\text{D}}^2} + i \frac{\omega_{\text{P,D}}^2 \Gamma_{\text{D}}}{\omega(\omega^2 + \Gamma_{\text{D}}^2)} + \sum_j \left( \frac{\omega_{\text{P,L},j}^2 (\omega_{0,j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_{\text{L},j}^2 \omega^2} + i \frac{\Gamma_{\text{L},j} \omega_{\text{P,L},j}^2 \omega}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_{\text{L},j}^2 \omega^2} \right) \quad (2)$$

式中， $\varepsilon(\infty)$ 表示高频下的介电常数实数部，该项包含Drude模型和Lorenz模型中的 $\varepsilon(\infty)$ 贡献总和； $\omega$ 为角频率； $\omega_{\text{P,D}}$ 表示Drude模型的等离子体频率； $\Gamma_{\text{D}}$ 为Drude模型的阻尼常数； $\omega_{\text{P,L},j}$ 为Lorenz模型的等离子体频率； $\omega_{0,j}$ 表示

Lorenz模型的中心角频率； $\Gamma_{\text{L},j}$ 为Lorenz模型的阻尼常数； $j$ 为振荡项编号。本研究中， $j = 1$ 或2。

## 2.3. FDTD计算。

采用Ansys Lumerical FDTD Solutions软件包进行FDTD计算。MIM结构下层的Au薄膜采用Palik的参数[25]。上层纳米圆盘结构的介电常数取自本研究经实验测得的计算结果。对纳米圆盘直径先在500~2000 nm范围内以100 nm增量扫描，并在反射率低的区域以10 nm的增量重新计算。Palik介电常数用于SiO<sub>2</sub>，薄膜厚度取50 nm、100 nm、150 nm、200 nm、300 nm与400 nm进行计算。Au纳米结构厚度设为50 nm，与实验制备条件保持一致。

## 3. 结果与讨论

本研究聚焦贵金属HEA的光学特性及其在MIM超表面中的应用。此外，作为对光学研究的重要补充分析，我们开展了结构表征工作，相关结果见附录A。主要研究成果概括如下。

### 3.1. HEA的晶体学特征

所有晶体学表征数据汇总于附录A。附录A中的图S1和表S1给出了金属薄膜的XRD晶体学分析结果。在XRD曲线的特定区域可识别出Si衬底和Cr黏附层的微弱特征。HEA薄膜呈现出单相面心立方（fcc）结构，该结构特征与在相同条件下获得的单一金属XRD谱图存在明显差异。采用聚焦离子束切取HEA薄膜的一小块样品，并采用STEM进行分析。附录A中图S2所示的STEM-EDS元素映射结果表明，在STEM的空间分辨率下，五种金属元素在薄膜内均匀分布。附录A中图S3所示的STEM结果有助于确定晶格结构。对小区域进行的EB衍射显示出多重衍射图案，表明该HEA具有晶格分布多样性及局部有序性特征。这一现象在HEA体系中已有充分报道[26–27]。

XRD图谱的空间平均结果表明，其晶格常数与五种金属组成成分的平均值高度吻合。此外，该晶体结构与Pd和Pt的晶格结构极为相似，表明各元素已充分混合并形成单相晶体。

附录A中的图S4至图S6分别给出了XPS和UPS光谱。宽带XPS测量结果表明，在HEA中，几乎所有组成原子的轨道对应的结合能均可被检测到（附图A中的表S2）。经基线校正后，其光谱与五种元素平均光谱呈现相似特征（图S4）。然而，可观察到某些峰位的位移或消失现象。

为进一步考察合金形成机制，进行了窄带分析。结果表明，几乎所有峰位均整体转移至更低能量区。这种位移通常归因于材料从外部来源获得电子[28–30]。换言之，合金内部的自由电子库为主要电子来源，这些电子在合金形成过程中转化为束缚电子。UPS 测量结果显示，HEA 及其金属组成成分载流子的功函数均约为 4.7 eV（图 S5）。该数值与各单一元素的实测值相符。这些结果表明，通过溅射法成功制备了 Au、Ag、Cu、Pd 和 Pt 体系 HEA，且

纳米结构的光学特性真实反映了 HEA 的材料特征。后续章节将重点总结由贵金属 HEA 制备的超表面共振特性的实验与 FDTD 模拟结果。

### 3.2. 超表面光学反射光谱

大量详尽的实验与 FDTD 结果已汇总于附录 A。图 2 显示了在  $\text{SiO}_2$  间隔层厚度为 300 nm 条件下，不同金属材料 MIM 超表面的实验与 FDTD 模拟反射光谱。附录 A 中

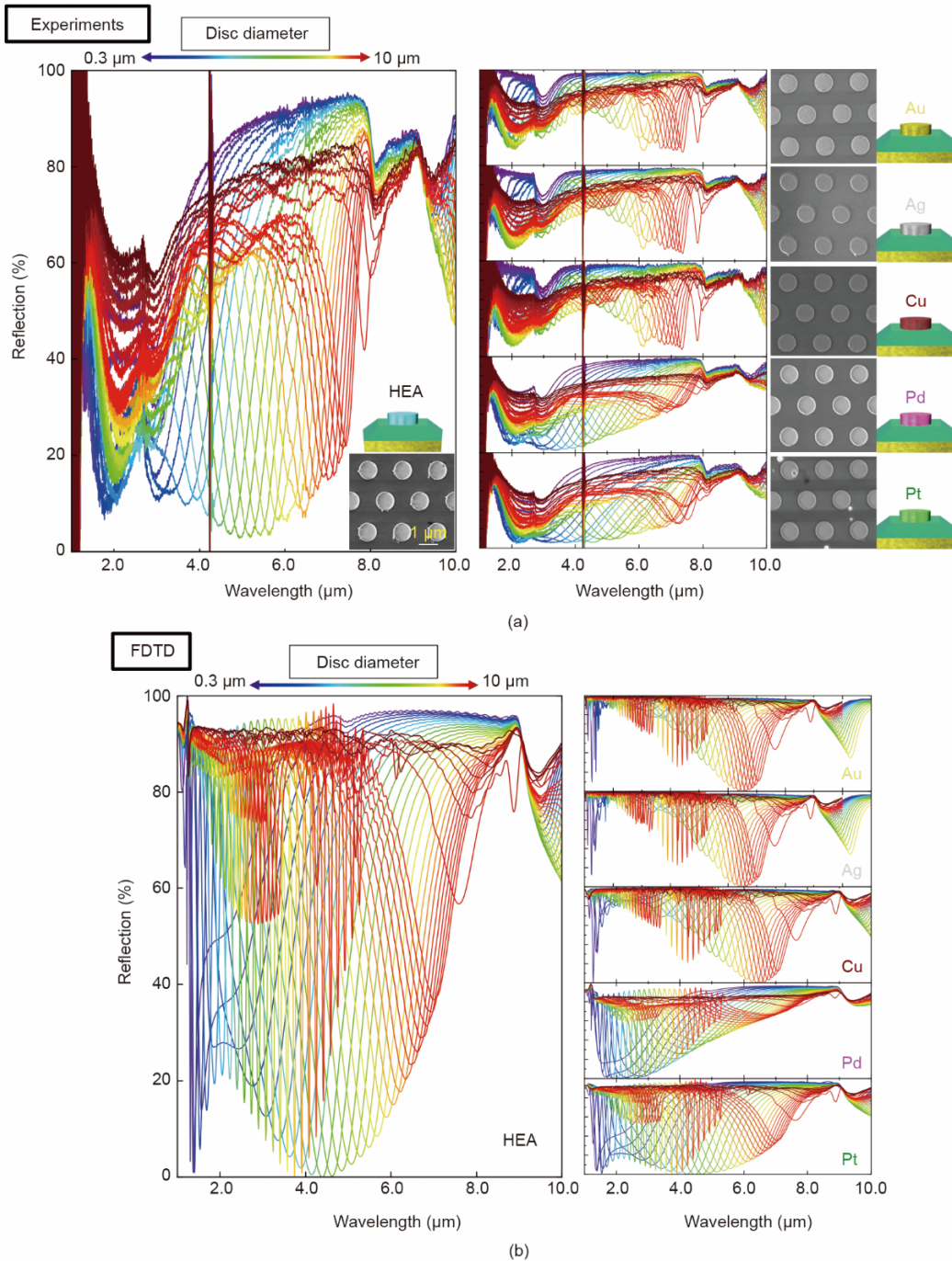


图 2. (a) 在顶部金属层，针对不同纳米圆盘直径，对  $\text{SiO}_2$  和 Au 基底上的 HEA、Au、Ag、Cu、Pd 和 Pt MIM 超表面进行了实验反射光谱的测量。(b) 使用 FDTD 计算的相同几何结构的反射光谱。MIM 超表面中的  $\text{SiO}_2$  介电间隔层厚度为 300 nm。

的图S7和图S8分别总结了不同SiO<sub>2</sub>厚度下的全部光谱数据以及实验和模拟结果。HEA的特征在于能在较宽的波长范围内形成低反射条件，同时保持相对较窄的共振线宽。相比之下，Au、Ag和Cu超表面虽具有较窄的共振线宽，但其低反射仅出现在较为有限的波长范围内。例如，厚度为100 nm与200 nm的SiO<sub>2</sub>薄膜在更宽波段内呈现较低反射，优于厚度为300 nm的薄膜，但其低反射范围仍不及HEA。相反，Pt与Pd超表面呈现更广泛的低反射范围，但其共振光谱更宽。

图3显示了从实验光谱数据中提取的最小反射率、以波数单位表示的共振线宽以及共振中心波数的图示。附录A中的图S9汇总了2D图在三维(3D)图的2D截面上的投影关系，分别为：中心波数-反射率关系图、中心波数-线宽关系图以及反射率-线宽关系图。在此分析中，共振线宽定义为共振光谱一阶导数的极大值与极小值之差。数学公式表明，在钟形函数系统中，导数的极大值与极小值之差略大于半高宽，这一性质对分析尤为有利：即便实验结果呈现不对称的钟形谱形，也可以以近乎一致的精度完成分析。3D图(图3)的投影显示了反射率与共振线宽、共振中心波数、共振线宽以及反射率与共振中心波数之间的关系。结果表明，对于所有金属材料，在较低波数下，共振中心波数与共振线宽之间的关系会变得更窄。此外，Au、Ag

和Cu的共振线宽随反射率降低而减小，而HEA、Pt和Pd的共振线宽在低反射率条件下则增加。对于厚度为100 nm和200 nm的SiO<sub>2</sub>薄膜，观察到Au、Ag和Cu具有相同的共振线宽变窄的趋势。然而，对于厚度大于300 nm的SiO<sub>2</sub>薄膜，共振线宽呈现出与Pt和Pd相似的趋势。

Pt和Pd的共振线宽是Au、Ag和Cu的两倍，而HEA的共振线宽仅为Au、Ag和Cu的1.5倍。预计这种差异将减少Pt和Pd的吸收损耗。为了更详细地分析这些金属的光学行为，我们采用椭圆偏振光谱测量法测量了它们在UV-VIS到MIR宽波长范围内的介电常数(表1)。

### 3.3. 金属的光学介电常数

图4显示了六种金属在UV-VIS到MIR范围内的介电常数。尽管1000~1700 nm范围内的数据缺失，但是采用Drude-Lorenz模型，通过最小二乘法拟合数据，在200~ $2 \times 10^4$  nm的整个测量范围内生成了平滑连续的介电常数曲线。利用Lorenz模型在此宽光谱窗口的分析能力，可确定200~ $2 \times 10^4$  nm范围内的介电常数。图4显示了用于分析的Drude-Lorenz方程[公式(2)]的前三项的分量图，并分别讨论了Drude和Lorenz的分量。值得注意的是， $\epsilon(\infty)$ 是一个常数，必须独立地包含在Drude和Lorenz项中。但是，由于分析处理较为复杂，分离这些项具有挑战性。因此，分析中将其作为单一常数处理。结果表明，

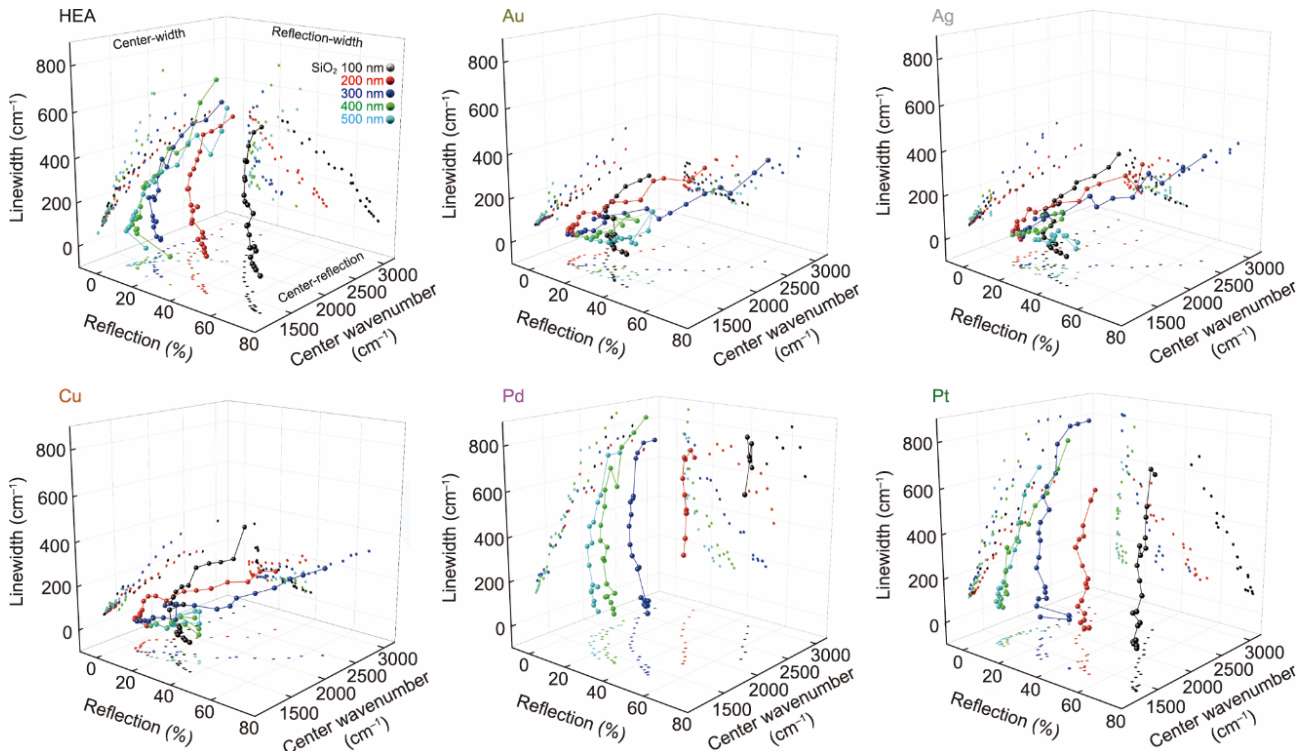


图3. 在不同SiO<sub>2</sub>介电间隔层厚度下，HEA和单一金属的最小反射率、中心波数和宽度的三维(3D)参数图。圆盘直径范围为0.4~10 μm，其中0.4~2 μm区间以50 nm为步长递增，2~3 μm区间以100 nm为步长递增，4~10 μm区间以1 nm为步长递增。

**表 1** 基于Drude-Lorentz模型( $j = 1, 2$ )对实验数据进行最小二乘拟合所得的HEA和各单一金属的Drude与Lorentz参数。对于Pt和HEA,仅用单个Lorentz模型( $j = 1$ )即可实现良好拟合

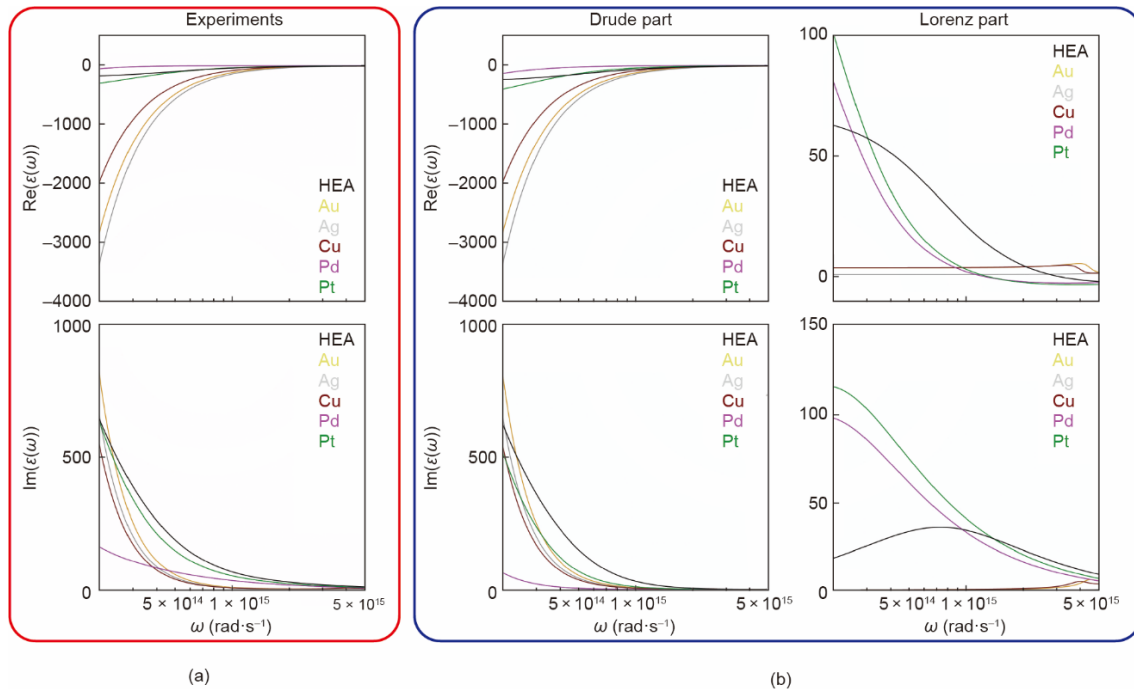
Parameter	HEA	Au	Ag	Cu	Pd	Pt
$\varepsilon(\infty)$	-3.93	-2.17	-2.03	-2.49	0.75	-0.73
$\omega_{p,D} (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	8.80	11.20	12.10	9.40	2.60	6.60
$\Gamma_D (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	0.54	0.06	0.04	0.06	0.10	0.26
$\omega_{p,L,1} (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	25.30	4.13	3.53	1.18	10.40	19.70
$\omega_{0,1} (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	3.07	4.46	6.56	7.03	1.07	1.30
$\Gamma_{L,1} (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	13.60	1.12	0.59	5.46	6.63	9.47
$\omega_{p,L,2} (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	—	10.70	5.47	3.80	15.70	—
$\omega_{0,2} (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	—	6.40	7.39	3.97	1.58	—
$\Gamma_{L,2} (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	—	3.33	0.95	1.18	15.00	—

HEA的介电常数更接近于Pd和Pt,而与Au、Ag和Cu的差异很大。不过,从Lorentz模型的虚部可见,HEA的损耗相关贡献小于Pt和Pd。表1列出了经Drude-Lorentz模型分析所得的参数,这些参数是通过曲线拟合从实验测得的介电常数中得出的。如前所述, $\varepsilon(\infty)$ 代表Drude与Lorentz两项的综合贡献,并对介电常数产生类基线的贡献。此外,高频率 $\varepsilon(\infty)$ 数值是从有限范围的实验数据外推得出,因此所得估计值容易出现误差。验证表明将这些参数固定为理想金属介电常数并不会对分析结果产生显著影响。

一般而言,等离子体频率与载流子密度相关。在有效电子质量恒定不变的情况下,等离子体频率越高对应的载

流子密度越大。HEA的自由电子密度位居第二,仅次于Au、Ag和Cu,同时,其束缚电子密度在六种金属中居首。较高的自由电子密度是激发显著等离激元共振的必要条件,这表明与Pd和Pt相比,HEA具有更强的“等离激元特性”。另一方面,束缚电子密度的提升意味着Au、Ag和Cu中本来较为丰沛的自由电子部分转化为束缚电子。这与XPS测量中几乎所有结合能均向低能方向移动的现象相互印证,表明存在电子接受现象。

HEA的阻尼系数在所有金属中最高,这意味着相较于单一金属,该材料更难以实现高品质因子 $Q$ 的共振。阻尼常数与吸收损耗密切相关,并受材料晶态结构的显著影响。在这种情境下,晶界、位错和堆垛层错等结构缺陷起到关键作用。X射线晶体结构分析中获得的尖锐峰表明晶界尺寸的波动得到了有效抑制。因此,材料形成了高度均一的结构。然而,仅据晶格常数尚难以对HEA是否为单相作出定论。根据HEA的晶格常数推算单原子的原子半径约为140 pm,结合晶体的晶格常数,可认为形成单相HEA具有相当的合理性。HEA的晶格常数大于Cu、Pt和Pd的晶格常数。这种增大归因于原子核间斥力作用以及原子间距减小导致的键伸长,从而引发几何畸变。这种晶格与原子半径之间的畸变被认为是导致电子光学响应阻尼增强的主要原因。在等离激元共振过程中,自由电子振荡与多种因素引起的损耗和阻尼之间达到动态平衡。本研究体系中,吸收特性在宽波长范围内得到了提升,这或许只是巧合所致。因而,当前重要的是,继续分析不同HEA



**图 4.** HEA、Au、Ag、Cu、Pd和Pt的光学介电常数。(a) 基于Drude-Lorentz模型的实验数据分析; (b) 将Drude和Lorentz分量分离后的分析结果。

体系的介电常数，建立精确调控 Drude 与 Lorentz 参数的方法学，并为材料发现构建统一范式。最终目标是获得兼具 Au、Ag、Cu 级共振线宽与增强吸收特性的新材料。在获得新设计金属材料的复介电常数后，采用 FDTD 模拟法计算其共振特性。同时，依照所提出的方法对  $\sigma_{sca}$  与  $\sigma_{abs}$  进行定量测定。

### 3.4. FDTD 模拟

图 5 显示了综合 FDTD 模拟结果中，对应最低反射率条件下的反射率  $R$ 、吸收/散射截面比  $\sigma_{abs}/\sigma_{sca}$ 、 $\sigma_{abs}$  和  $\sigma_{sca}$  的关系图。对于 Au、Ag 与 Cu 而言， $\sigma_{abs}$  和  $\sigma_{sca}$  的峰值在最小反射率处重合且数值相等 ( $\sigma_{abs}/\sigma_{sca} \approx 1$ )。相比之下，

对于 HEA、Pt 和 Pd， $\sigma_{abs}$  和  $\sigma_{sca}$  的峰值出现在不同波数位置，表明在低反射率对应的共振波长处， $\sigma_{abs}$  远大于  $\sigma_{sca}$ ，此时吸收占据主导地位。

为进一步细化分析，我们绘制了各共振波长处的  $\sigma_{abs}/\sigma_{sca}$  随反射率变化的关系图 (图 6)。对于 Au、Ag 和 Cu 而言，在不同  $\text{SiO}_2$  厚度的所有模拟结果中，最小反射均出现在  $\sigma_{abs}/\sigma_{sca} = 1$  处。因此，包含 Au、Ag、Cu 及不同  $\text{SiO}_2$  厚度在内的所有数据可由高斯函数绘制，即图中灰色虚线所示。当  $\text{SiO}_2$  厚度为 50~150 nm 时，HEA 与 Pt 亦遵循这一关系。然而在更厚的  $\text{SiO}_2$  薄膜条件下，则观察到  $\sigma_{abs}/\sigma_{sca} > 1$  的情形；在这些条件下，吸收占据主导地位，且与实验反射光谱高度吻合。就 Pd 而言，其  $\sigma_{abs}/\sigma_{sca}$  比值偏移程度在

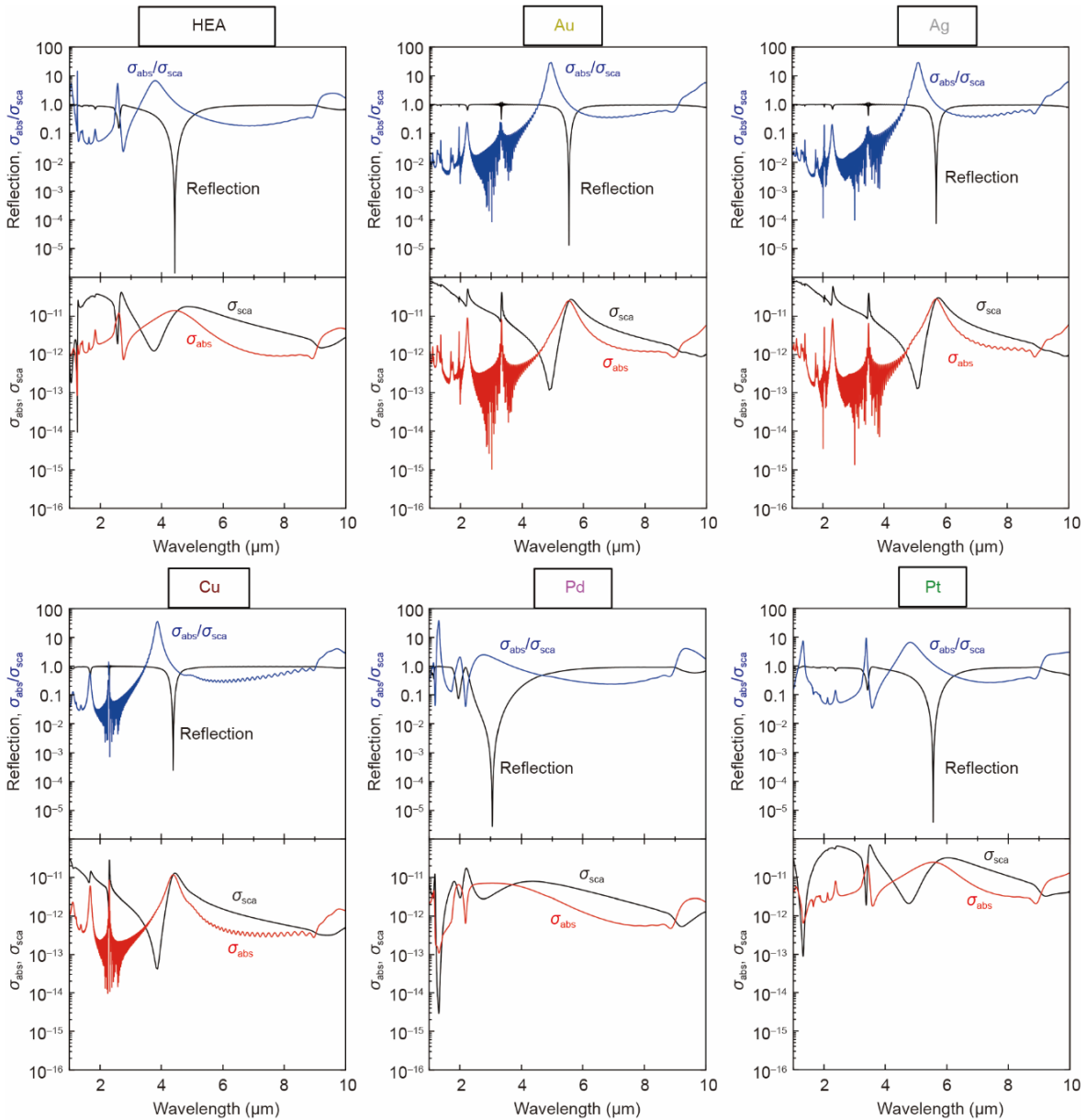


图 5. 基于 FDTD 模拟得到的 HEA 及其金属组成成分的光学反射光谱、截面 ( $\sigma_{abs}$  和  $\sigma_{sca}$ ) 及其比值  $\sigma_{abs}/\sigma_{sca}$ 。

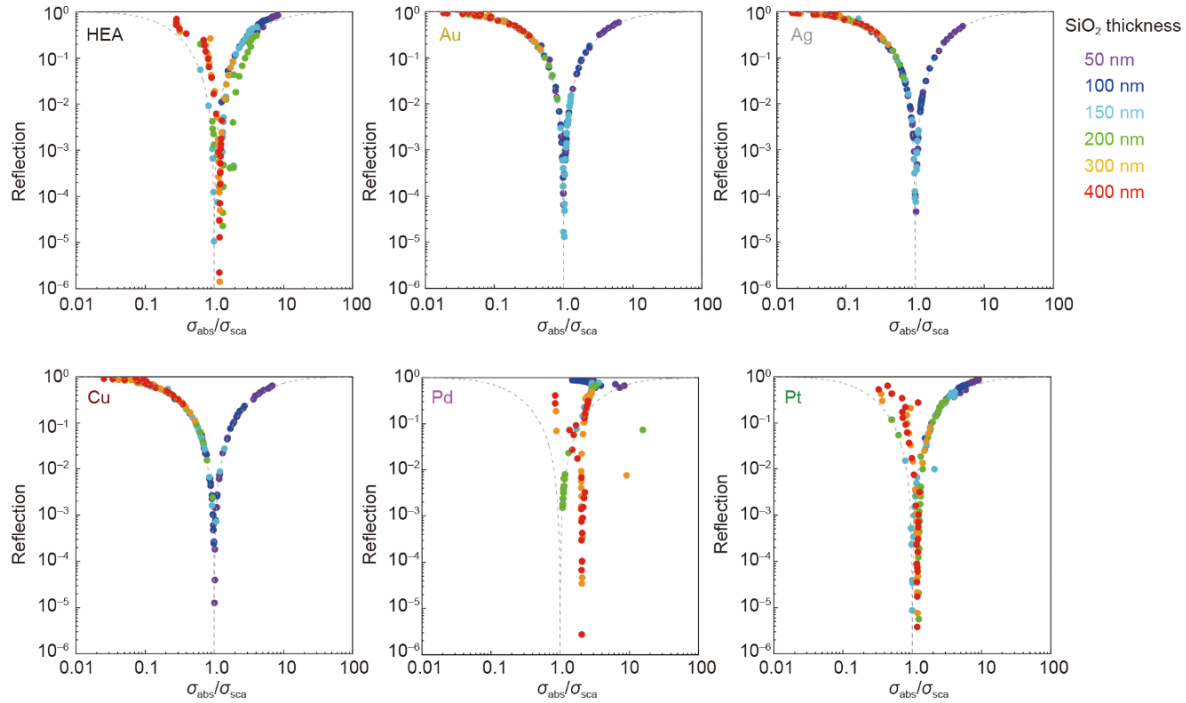


图6. 不同厚度的SiO<sub>2</sub>间隔层的光学反射率与其截面比值 $\sigma_{\text{abs}}/\sigma_{\text{sca}}$ 之间的关系。圆盘直径范围为0.4~10  $\mu\text{m}$ ，其中0.4~2  $\mu\text{m}$ 区间以50 nm为步长递增，2~3  $\mu\text{m}$ 区间以100 nm为步长递增，4~10  $\mu\text{m}$ 区间以1 nm为步长递增。

所有金属中最为显著。这表明金属的强吸收特性会降低MIM共振的品质因子 $Q$ 。该偏移后的 $\sigma_{\text{abs}}/\sigma_{\text{sca}}$ 数值与我们前期研究[8]中在黏附层中加入50 nm Cr时得到的结果相似。上述结果说明，由Au、Ag、Cu、Pd与Pt构成的HEA实现了“真正完美的吸收”和“真正完美的热辐射”。

#### 4. 结论

本研究展示了贵金属HEA的成功制备并测定了其光学介电常数，结果显示该材料在MIR光谱范围具有显著的等离激元共振特性。上述发现表明，此类HEA可用于实现完美吸收体和发射体。此外，贵金属HEA还具有高效催化特性[12–13,15–18]。因此，该制备方法可进一步用于开发基于等离激元效应的高效人工光合作用光催化剂。

#### CRedit authorship contribution statement

**Yoshiaki Nishijima:** Writing-review & editing, Writing-original draft, Conceptualization. **Teruaki Sudo:** Writing-review & editing, Writing-original draft. **Yasutaka Matsuo:** Writing-review & editing, Writing-original draft. **Saulius Juodkazis:** Writing-review & editing, Writingoriginal draft.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

The authors are grateful for partial support from the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), the Grants-in-Aid for Scientific Research, and JSPS Bilateral Joint Research Projects between Japan and Lithuania. This work was partially supported by the PRESTO and the Japan Science and Technology Agency (JST) (JPMJPR22B6). The authors are also grateful for the startup funding of the Nanotechnology facility at Swinburne and support for exploratory projects on IR sensors. Part of this work was supported by the ARIM of MEXT in Japan (JPMXP1223HK0070) and was conducted under the Cooperative Research Program titled Network Joint Research Center for Materials and Devices. We are grateful to Ayano Yamazaki, Yuko Mori, and Naomi Hirai of Hokkaido University for their helpful support with STEM-EDS, UPS, and XPS analyses. The authors are

also grateful to Hidehiko Yoda, Utsunomiya University, for the mid-infrared ellipsometry.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2025.01.017>.

## References

- [1] Chen K, Adato R, Altug H. Dual-band perfect absorber for multispectral plasmon-enhanced infrared spectroscopy. *ACS Nano* 2012;6(9):7998–8006.
- [2] Nishijima Y, Balčytis A, Naganuma S, Seniutinas G, Juodkazis S. Tailoring metal and insulator contributions in plasmonic perfect absorber metasurfaces. *ACS Appl Nano Mater* 2018;1(7):3557–64.
- [3] Withayachumnankul W, Shah CM, Fumeaux C, Ung BSY, Padilla WJ, Bhaskaran M, et al. Plasmonic resonance toward terahertz perfect absorbers. *ACS Photonics* 2014;1(7):625–30.
- [4] Jiang ZH, Yun S, Toor F, Werner DH, Mayer TS. Conformal dual-band near-perfectly absorbing mid-infrared metamaterial coating. *ACS Nano* 2011;5(6):4641–7.
- [5] Nishijima Y, Balčytis A, Naganuma S, Seniutinas G, Juodkazis S. Kirchhoff's metasurfaces towards efficient photo-thermal energy conversion. *Sci Rep* 2019; 9(1):8284.
- [6] Ma C, Yu P, Wang W, Zhu Y, Lin F, Wang J, et al. Chiral optofluidics with a plasmonic metasurface using the photothermal effect. *ACS Nano* 2021;15(10): 16357–67.
- [7] Mascaretti L, Schirato A, Fornasiero P, Boltasseva A, Shalaev VM, Alabastri A, et al. Challenges and prospects of plasmonic metasurfaces for photothermal catalysis. *Nanophotonics* 2022;11(13):3035–56.
- [8] Nishijima Y, To N, Balčytis A, Juodkazis S. Absorption and scattering in perfect thermal radiation absorber-emitter metasurfaces. *Opt Express* 2022; 30(3):4058–70.
- [9] Langhammer C, Kasemo B, Zorić I. Absorption and scattering of light by Pt, Pd, Ag, and Au nanodisks: absolute cross sections and branching ratios. *J Chem Phys* 2007;126(19):194702.
- [10] George EP, Raabe D, Ritchie RO. High-entropy alloys. *Nat Rev Mater* 2019;4: 515–34.
- [11] Miracle DB, Senkov ON. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater* 2017;122:448–511.
- [12] Xie P, Yao Y, Huang Z, Liu Z, Zhang J, Li T, et al. Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts. *Nat Commun* 2019;10(1):4011.
- [13] Xin Y, Li S, Qian Y, Zhu W, Yuan H, Jiang P, et al. High-entropy alloys as a platform for catalysis: progress, challenges, and opportunities. *ACS Catal* 2020; 10(19):11280–306.
- [14] Katiyar NK, Biswas K, Yeh JW, Sharma S, Tiwary CS. A perspective on the catalysis using the high entropy alloys. *Nano Energy* 2021;88:106261.
- [15] Li K, Chen W. Recent progress in high-entropy alloys for catalysis: synthesis, applications, and prospects. *Mater Today Energy* 2021;20:100638.
- [16] Wu D, Kusada K, Yamamoto T, Toriyama T, Matsumura S, Kawaguchi S, et al. Platinum-group-metal high-entropy-alloy nanoparticles. *J Am Chem Soc* 2020; 142(32):13833–8.
- [17] Wu D, Kusada K, Nanba Y, Koyama M, Yamamoto T, Toriyama T, et al. Noble-metal high-entropy-alloy nanoparticles: atomic-level insight into the electronic structure. *J Am Chem Soc* 2022;144(8):3365–9.
- [18] Kusada K, Wu D, Kitagawa H. New aspects of platinum group metal-based solid-solution alloy nanoparticles: binary to high-entropy alloys. *Chemistry* 2020;26(23):5105–30.
- [19] Kadkhodazadeh S, Nugroho FAA, Langhammer C, Beleggia M, Wagner JB. Optical property-composition correlation in noble metal alloy nanoparticles studied with EELS. *ACS Photonics* 2019;6(3):779–86.
- [20] Gong C, Leite MS. Noble metal alloys for plasmonics. *ACS Photonics* 2016; 3(4):507–13.
- [21] Hashimoto Y, Seniutinas G, Balčytis A, Juodkazis S, Nishijima Y. Au–Ag–Cu nano-alloys: tailoring of permittivity. *Sci Rep* 2016;6:25010.
- [22] Takenaka M, Hashimoto Y, Iwasa T, Taketsugu T, Seniutinas G, Balčytis A, et al. First principles calculations toward understanding adsorption of 2,2'-bipyridyl adsorbed on Au, Ag, and Au–Ag nanoalloy. *J Comput Chem* 2019;40(8):925–32.
- [23] Nishijima Y, Kurotsu T, Yamasaku N, Takahashi H, Kurihara K, Beni T, et al. Improvement and stabilization of optical hydrogen sensing ability of Au–Pd alloys. *Opt Express* 2020;28(17):25383–91.
- [24] Nishijima Y, Akiyama S. Unusual optical properties of the Au/Ag alloy at the matching mole fraction. *Opt Mater Express* 2012;2(9):1226–35.
- [25] Edward D. Palik handbook of optical constants of solids. New York city: Academic Press; 1985.
- [26] Song H, Tian F, Hu QM, Vitos L, Wang Y, Shen J, et al. Local lattice distortion in high-entropy alloys. *Phys Rev Mater* 2017;1(2):023404.
- [27] Kristoffersen HH, Rossmeisl J. Local order in AgAuCuPdPt high-entropy alloy surfaces. *J Phys Chem C* 2022;126(15):6782–90.
- [28] Barbieri PF, de Siervo A, Carazzolle MF, Landers R, Kleiman GG. XPS and XAES study of Ag–Pd and Cu–Ni alloys: spectra, shifts and electronic structure information. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 2004;135(2–3):113–8.
- [29] Magri R, Wei SH, Zunger A. Ground-state structures and the random-state energy of the Madelung lattice. *Phys Rev B* 1990;42(17):11388–91.
- [30] Johnson DD, Pinski FJ. Inclusion of charge correlations in calculations of the energetics and electronic structure for random substitutional alloys. *Phys Rev B* 1993;48(16):11553–60.