

选择性红外辐射材料的光谱调控及应用研究进展

徐 建¹, 万子轩², 周国俊¹, 肖卫强¹, 吴 健¹, 刘小峰²

(1. 浙江中烟工业有限责任公司, 杭州 310024; 2. 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 在温度高于 0 K 时任何物质均具备发射电磁波的基本属性, 然而物体的热辐射特性并不是一成不变的, 可以通过多种手段来进行静态或者动态的调控。本文在简要回顾红外辐射的基本物理原理的基础上, 围绕无机选择性红外辐射材料方面代表性的研究工作重点讨论了近年出现的基于各种微纳光子结构, 对红外辐射光谱进行静态和动态调控的前沿技术和热点问题进行了总结, 并对相关材料和技术在光子学、能源等领域的前沿应用作了简要介绍。最后, 本文对基于无机材料的红外调控的现存问题作了总结、并对潜在研究方向作了展望。

关键词: 红外辐射材料; 光谱选择性红外辐射材料; 热光伏; 辐射制冷

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3227-13

网络出版时间: 2023-09-11



Recent Development on Materials with Selective Infrared Emission Characteristics for Advanced Applications

XU Jian¹, WAN Zixuan², ZHOU Guojun¹, XIAO Weiqiang¹, WU Jian¹, LIU Xiaofeng²

(1. China Tobacco Zhejiang Industrial company of limited liability, Hangzhou 310024, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The emission of electromagnetic wave is a fundamental property of any substance at a temperature higher than 0 K. However, the capability of thermal radiation is not an immutable property of materials, and the static and dynamic modulations of thermal emission are realized by different methods in recent years. This review represented the general principles of thermal emission, and recent work on the static and dynamic modulation of infrared thermal emission by using nanophotonic structures. Besides, the emerging applications of spectrally modulated selective infrared emitters in fields such as energy were highlighted. In addition, this review also summarized the current problems and outlined the potential future direction in the modulation of infrared emission of inorganic materials.

Keywords: infrared radiating material; spectrally selective emission infrared radiating material; thermophotovoltaic; radiative cooling

基本的物理原理决定了任何温度高于 0 K 的物体都会不断发射红外辐射, 并且物体的温度越高, 发射的红外辐射就越强。对于理想黑体, 即对任何外来辐射都能吸收并没有反射现象的物体, 德国物理学者 Planck 在 1900 年导出了黑体辐射理论表达式:

$$M_B(\lambda, T) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1} \quad (1)$$

式中: $M_B(\lambda, T)$ 为黑体在温度为 T 、波长为 λ 时的单位面积的单色光谱辐射功率, 单位为 $W/(m^2 \cdot \mu m)$; C_1 为第一辐射常数, $C_1 = 3.740 \times 10^{-12} W \cdot cm^2$; C_2 为第二辐射常数, $C_2 = 1.43848 cm \cdot K$ 。根据 Planck 公

收稿日期: 2023-05-23。 修订日期: 2023-07-21。

基金项目: 红外辐射材料在新型烟草中的应用研究(212204-Y12201)。

第一作者: 徐 建(1981—), 男, 博士, 工程师。

通信作者: 肖卫强(1984—), 男, 硕士, 高级工程师;

刘小峰(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-23. Revised date: 2023-07-21.

First author: XU Jian (1981—), male, Ph.D., Engineer.

E-mail: xujian@zjtobacco.com

Correspondent author: XIAO Weiqiang (1984—), male, Master Senior, Engineer;

LIU Xiaofeng (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xiaowq@zjtobacco.com; xfliu@zju.edu.cn

式可以得到不同温度下的黑体辐射的光谱(图 1), 并且还可以进一步导出辐射峰值波长和以及总辐射能量和温度的关系。然而实际物体并非理想黑体, 不可能在所有波段都具有 100% 的吸收率。结合 Kirchhoff 定律, 可导出实际物体表面热辐射光谱的表达式:

$$M(T, \lambda) = \varepsilon(T, \lambda) \cdot M_B(\lambda, T) \quad (2)$$

其中: $\varepsilon(T, \lambda)$ 是物体在温度为 T 、波长为 λ 的光谱辐射率。对于实际物体, ε 的取值在 0 和 1 之间, 意味着实际物体的热辐射能量密度要小于理想黑体。

对于确定组成的材料体系, 其对不同波段电磁波的吸收能力取决于不同的物理机制。对于常见的绝缘体或半导体材料, 例如 Si, 其紫外到近红外 1 100 nm 处的吸收主要由带间跃迁引起的, 在 1.1~6.5 μm 的波段几乎没有吸收, 在大于 6.5 μm 波段的吸收则主要由晶格振动引起。而金属材料除了由带间跃迁以及声子导致的吸收外, 自由电子也会导致对光的吸收。对于真实的材料体系, 其对电磁波的吸收不但取决于这些本征机制, 还和物理的微结构有关。例如, 光滑和粗糙的金属表面对光的反射(和吸收)能力有很大差别, 纳米尺度的金颗粒粉末甚至是黑色的(吸收率接近 1)。而自然界广泛存在的各种结构色(例如蛋白石、珍珠母)则和光波长尺度的微纳结构有关, 微纳结构可以使得物理表面的吸收或者反射具有波长和方向选择性。因此, 通过表面微纳结构可以对确定化学组成的物质的吸收率(或者光谱辐射率)进行调控。也就是说, 物体的红外热辐射性能并不是一成不变的本征特性, 是通过人工设计结构对其方向性、辐射波段等多种参数进行设计和调控的。

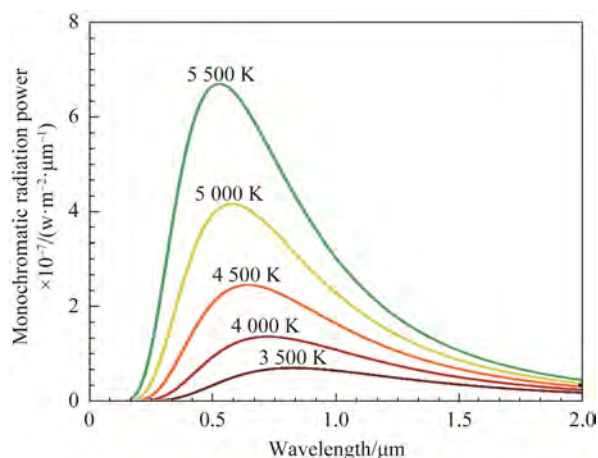


图 1 不同温度黑体在不同波段的单色光谱辐射功率

Fig. 1 Monochromatic radiation power of blackbody at different temperatures in different wavelength bands

近 20 年来, 出现了各类基于电介质或金属材料的人工微纳结构的光子晶体、超材料和超表面, 可以实现自然界中的材料所不存在的、以及一些传统材料无法达到的光学性质, 相关材料的原理、制备以及应用已经在大量综述和专著中有深入介绍^[1-10]。本文所关注的是近年来关于选择性红外辐射材料的光谱参数的静态和动态调控技术及其衍生的前沿应用方面的最新进展。在简要回顾传统无机红外辐射材料的基础上, 本文围绕近年的代表性研究进展, 主要介绍了基于各种无机微结构材料体系, 对红外辐射的波段选择性、方向性等参数的静态调控手段, 以及基于材料本身光学参数对外场的响应来实现的对红外辐射的动态调控手段。最后对基于微纳结构的红外辐射光子材料的设计及应用作了总结和展望。

1 传统无机红外辐射材料

传统的无机红外辐射材料大都是一些耐高温的金属氧化物, 这些材料的高红外辐射率是源于红外波在中红外波段占主导的晶格振动吸收。对常见的氧化物无机材料来说, 其最大声子能量一般不大于 1 500 cm^{-1} , 对应的吸收波长一般大于 6 μm 。例如石英(SiO_2)和刚玉(Al_2O_3)在可见到近红外波段都是高度透明的, 但是在大于 6 μm 时吸收率就显著增强。不同于这些主族金属氧化物, 过渡金属(包括稀土元素)氧化物中, 由于 $d-d$ 、 $f-f$ 以及 $d-f$ 跃迁, 会在可见及红外波长产生很多复杂的吸收峰, 从而极大增强红外波段的吸收率。

传统红外辐射材料多用于窑炉保温以及红外加热等领域。图 2 为目前商用的中波红外加热管, 通过石英管包裹电阻加热棒制成。石英材料具有很好的耐高温性能, 然而我们从其光谱辐射率图可以看到, 石英在短波(小于 4 μm)以及中波红外(8~10 μm)存在较大的“缺口”, 不能有效发射红外光。为了实现更高效的红外加热, 在保证材料具有良好抗腐蚀性、耐高温和机械强度等理化性能的同时, 还需要具有较高的红外光谱辐射率。常见的其他绝缘金属氧化物在红外波段也存在和石英材料类似的“窗口”, 为了填补这些窗口, 常可通过掺杂红外活性离子^[11-12]或者通过和其他红外高辐射率材料的复合来实现^[13]。除金属氧化物外, 一些耐高温的非氧化物材料也常被作为红外发射材料(表 1), 例如碳化物(SiC)^[14]、硼化物(LaB_6)^[15]。这些非氧化物往往具有很高的红外辐射率, 但是一般只能在真空或者惰性气氛中使用。

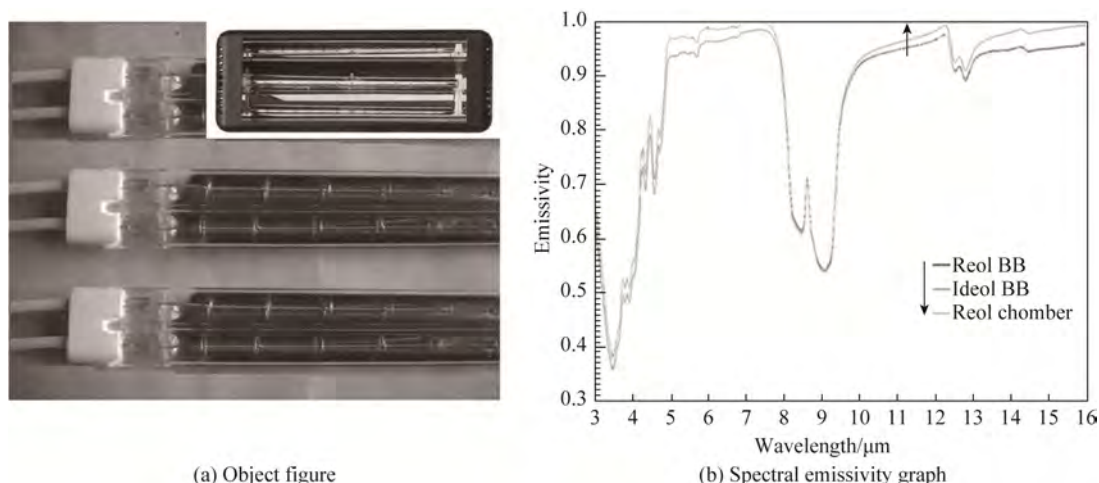


图 2 中波红外加热管的实物图以及管体材料石英玻璃的光谱辐射率曲线
Fig. 2 Figure of mid-wavelength infrared heating tube and spectral emissivity graph of quartz glass tube material

表 1 代表性传统红外辐射材料性能对比

Table 1 Comparison of representative traditional infrared radiation material's property

Material system	Emissivity	Working environment
Oxide system (SiO_2)	0.68–0.93	Air
Oxide system (Al_2O_3 (powder))	0.80	Air
Oxide system (LaAlO_3)	>0.90	Air
Non-oxide system (SiC)	0.83–0.96	Inert atmosphere/vacuum
Non-oxide system (LaB_6)	0.90	Inert atmosphere/vacuum

2 红外辐射静态调控及应用

红外热辐射通常是没有相干性和角度选择性的,并且热辐射的光谱也取决于材料本身的吸收特性。静态红外光谱的调控是指对红外辐射光谱形状和方向性进行调控,而这些光谱特性不随时间变化。红外辐射的光谱选择性和方向性对于其在光伏等领域的应用十分重要。本节主要介绍最近关于等离子激元超材料以及介电常数近零点材料在用于设计和调控红外辐射的波段和方向性方面的代表性研究进展。

2.1 基于纳米尺度光子结构对红外辐射波段的调控

基于超表面或超材料构筑的红外辐射材料能够人为调控材料的光学特性,从而达到对辐射光谱进行调控的目的,可以实现对热辐射的相干性、波段和角度选择性的红外辐射^[16–18]。这些超材料或者超表面通常基于常见的半导体(或绝缘体)和金属材料制备的复合的一维、二维和三维微纳结构^[19],来实现这些金属和绝缘体材料所不具备的红外辐射特性。基于金属材料的各种等离子激元纳米结构是用来调控热辐射的常用方法,目前设计的各类等离子激元微腔以及微纳结构,已经可以方便地将共振吸收峰在可见到中红外波段之间进行调控^[20]。而在最近的

一项研究中,He 等^[16]制备了基于塔姆等离子激元的多层膜,提出通过逆向设计的思路在同时实现任意的红外多个波段的共振吸收(见图 3),他们可以根据任意红外辐射光谱,通过作者开发的算法来设计和优化出多层膜的结构参数。在实验中,基于具有不同等离子体频率的导电氧化物 CdO 以及不同的绝缘体材料,制备了非周期结构的 Bragg 反射镜,实现了具有任意红外吸收波形的多层膜的制备,其辐射波长覆盖中红外波段。如图 3b 和图 3c 中的光谱辐射率曲线所见,作者设计并制备了具有 5 层和 7 层结构的多层膜,使之具有和目标气体混合物具有几乎完全匹配的共振吸收峰。

由于热辐射的总能量(W)正比于温度(T)的 4 次方,即 $W \propto T^4$,为了实现更高能量密度以及短波长的红外辐射,需要将物体加热到更高的温度,从而对材料的选择提出了较高的要求。目前很多金属材料以及电介质材料在高温下很难保持室温下具有的光学性质,一方面是因为材料本身的变化(如融化、相变、表面氧化等),另一方面是由于不同材料与基板以及多层材料中难以避免的相互扩散。Dyachenko 等基于耐高温金属 W 和绝缘体 HfO_2 制备了多层膜超材料^[21],通过设计薄膜的结构,实现了对这一超

材料共振吸收波长以及拓扑光学跃迁的调控, 实现了中心波长在 $1\ \mu\text{m}$ 附近的不依赖于方向的热辐射,

并且在加热到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时, 该多层膜超材料性能仍能保持稳定。

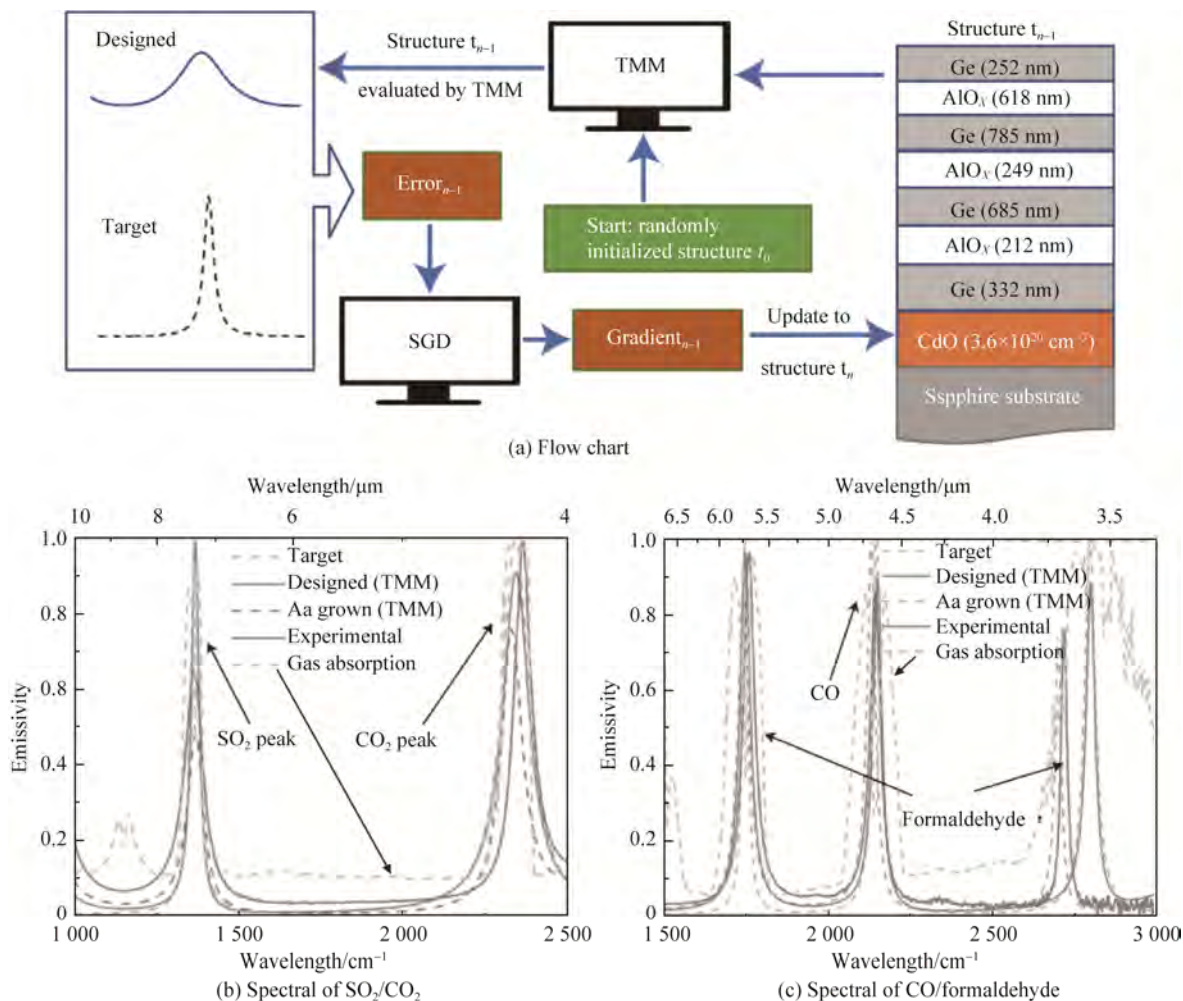


图3 基于 Tamm 等离子激元的逆向设计选择性红外发射体: (a)逆向设计流程示意图; (b, c)通过该方法设计和制备的 5 层和 7 层膜结构实现的模拟 SO₂/CO₂ 混合气(b)和 CO/甲醛混合气(c)的辐射光谱^[16]

Fig. 3 Inverse design of selective infrared emitter based on Tamm plasmons: (a) Flow chart of the inverse design process. (b, c) Designed and measured spectral of five-layered and seven-layered films with the resonance peaks that match, respectively, the peak of gas mixtures of SO₂/CO₂ (b) and CO/formaldehyde (c) in the spectral emissivity curve^[16]

2.2 基于 ENZ 材料的定向红外辐射材料

ENZ, 即 epsilon-near-zero, 材料在 ENZ 波段会表现出诸多奇异的线性和非线性光学性质, 近年已有多篇综述作了详细阐述^[22–26]。一般认为介电常数满足 $-1 \leq \epsilon \leq 1$ (或 $-1 \leq n \leq 1$) 就可以认为是 ENZ 波段。在这一波段, 根据 Fresnel 公式: $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$, 当 $n_1 \rightarrow 0$ 而 $n_2 \neq 0$, 则 $\theta_2 \rightarrow 0$ 。即从物体表面的出射光在 ENZ 波段总是近乎垂直于表面, 因此这一特性可以被用来调控表面的热辐射的方向性^[25]。此外, 对于亚波长厚度的 ENZ 薄膜材料, 在共振波长附近支持一种漏 p 极化电磁模式, 称为 Berreman 模式^[27]。这种模式可以在一定的波矢范围内耦合到传播的自由空间模式, 从而使发射光有很强的角度选择性。

然而 ENZ 材料的上述线性和非线性光学效应都是窄带的, 只有在 ENZ 波段才会发生^[22,25]。为了实现宽波段的定向热辐射, 需要使材料的介电常数在很长的一个波段都在零点附近。然而对于自然界存在的各类材料, 其介电常数都可以用 Lorentz 模型(或者 Drude 模型)来描述, 由于色散的存在其介电常数穿越零点后不能维持在零点附近。为了实现宽带的定向热辐射, 美国 California 大学 Xu 等^[17]引入了梯度 ENZ 的概念, 即材料的 ENZ 波段在 Z 方向(厚度方向)是按设定的梯度分布的, 在实验中, 设计并制备了由 3 种不同 ENZ 波长的氧化物组成的 (SiO₂-SiO-Al₂O₃ 和 MgO-Ta₂O₅-TiO₂) 多层膜(见图 4a), 这 3 种材料的 ENZ 波长呈现梯度变化, 从而

使得该超材料在很宽的中红外波段介电常数很小(小于 1), 测试发现制备的 2 组($\text{SiO}_2\text{--SiO--Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO--Ta}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$) 梯度超材料在 ENZ 波段 $10.0\sim 14.3\ \mu\text{m}$ (和 $7.7\sim 11.5\ \mu\text{m}$) 的光谱辐射率具有很好的方向性, 辐射能量集中于 $60^\circ\sim 75^\circ$ (和 $70^\circ\sim 85^\circ$) (图 4c~图 4d), 并且角度依赖的光谱辐射率的测试也证实, 在这些角度辐射率达到最大, 和理论模拟的结果吻合度很高, 也就是说该材料可以实现近似定向的热辐射。

上述梯度 ENZ 材料仅有 3 种材料构成, ENZ 波段还相对较窄, 不能覆盖整个长波红外大气窗口

波段($8\sim 14\ \mu\text{m}$)。为了进一步增加 ENZ 波段的宽度, 浙江大学的 Ying 等构筑了分别由 2 个 ENZ 材料和 1 个电介质材料组成的三明治结构超材料^[28], 其中上层和底层 ENZ 材料分别为 $\text{SiO}_2/\text{SiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜和 $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 双层薄膜, 中间的介电层为 Ge, 这样就形成了 1 个 FP 腔, 整个厚度仅有 $1.91\ \mu\text{m}$ 。此装置可以在整个长波红外波段($8\sim 14\ \mu\text{m}$)实现定向辐射, 辐射角在 $72^\circ\sim 82^\circ$, 并且在这一波段的辐射率大于 0.9, 而在 0° 方向上的发射率小于 0.18, 通过调整 ENZ 层的种类还可以调整装置的辐射角度以及工作波段。

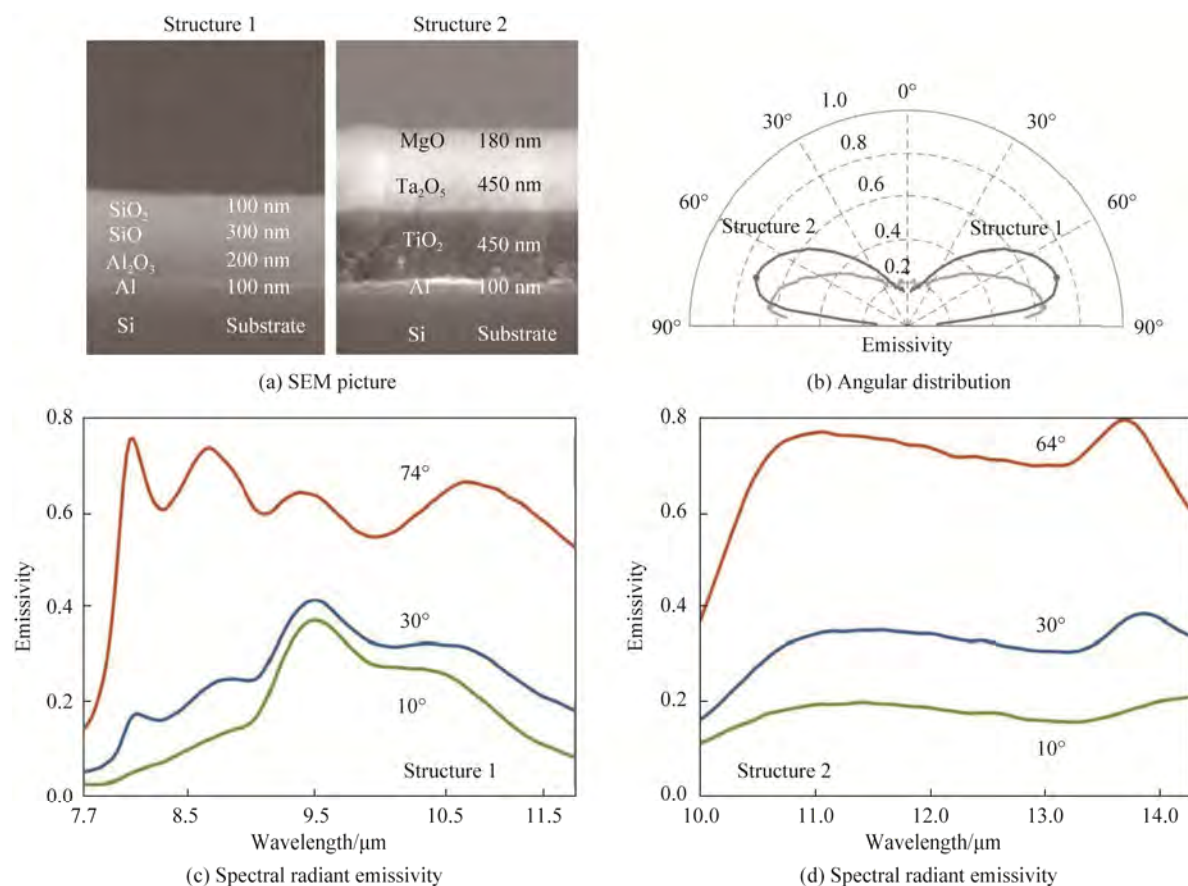


图 4 (a) 2 种梯度 ENZ 超材料截面的 SEM 照片; (b) 光谱辐射率的角分布; (c, d) 2 种结构在不同角度下的光谱辐射率曲线^[17]
Fig. 4 (a) SEM picture of the 2 gradient ENZ materials' cross section. (b) Angular distribution of spectral emissivity and (c, d) spectral radiant emissivity in different angles of 2 ENZ structure^[17]

2.3 基于静态红外辐射调控的前沿应用

目前的大量研究表明, 现在已经可以实现根据实际需求来对材料的红外辐射进行设计和调控, 这将大大推动相关材料和器件在工业以及日常生活等领域的应用。本节主要介绍光谱选择性红外辐射材料在热光伏以及辐射制冷领域的前沿应用。

2.3.1 热光伏技术 热光伏技术是指利用光伏电池将热辐射转换为电能的技术, 其基本原理与太阳能电池是一致的, 不同的是, 热光伏系统是通过加

热辐射体放出辐射被半导体电池吸收, 热光伏系统的太阳能综合利用效率能够达到 70% ^[29-36] (见图 5a)。早在 1956 年, 美国的科学家 Kolm^[37]就构筑了 1 个系统输出功率为 $1\ \text{W}$ 的硅电池热光伏系统, 但直到 20 世纪 90 年代初, 研制出的低禁带的 GaSb 电池热光伏系统才将热光伏技术的优点表现出来。热光伏系统具有能量输出密度和理论效率高、便携性好、污染小、噪音低以及在生成电能的同时也可以生成热能等优点, 研究前景很好。

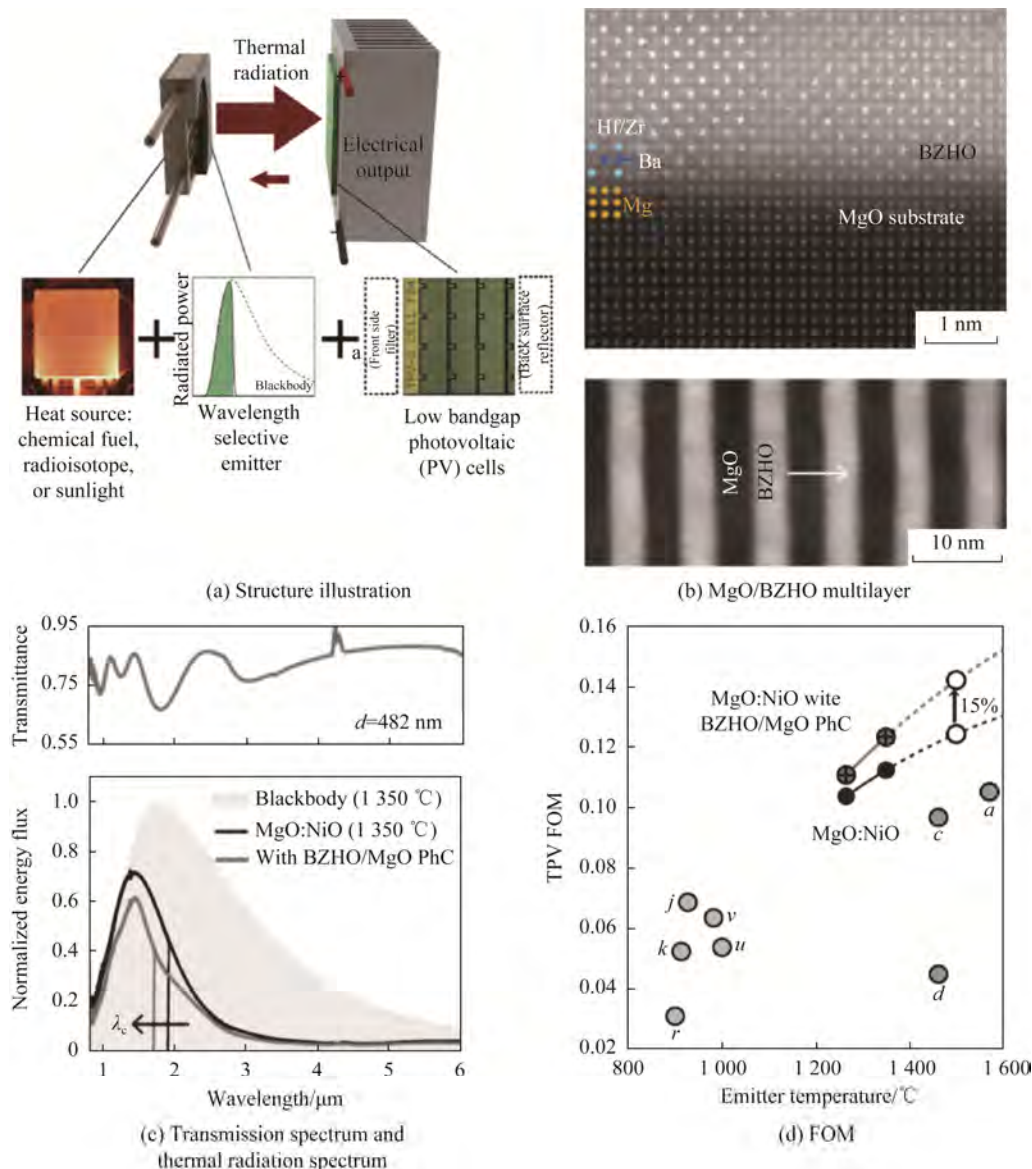


图5 (a)热光伏器件的结构; (b)基于 MgO/BZHO 多层膜的耐高温超材料; (c)MgO/BZHO 超材料的透过光谱以及热辐射谱曲线; (d)该超材料用于热光伏器件时的品质因子(FOM)

Fig. 5 (a)Structure of HPV device. (b)Heat resisting metamaterial based on MgO/BZHO multilayer. (c)Transmission spectrum, thermal radiation spectrum and (d)FOM of MgO/BZHO metamaterial

目前, 受限于材料的稳定性, 热光伏系统的工作温度一般在 1 000~1 500 K 之间, 根据维恩位移定律, 峰值发射波长在 1.9~2.9 μm 之间, 属于近红外波段范围, 所以在寻找低带隙半导体的同时, 还需要开发光谱选择性的热辐射材料, 来匹配光伏半导体的吸收^[34-35]。此外, 为了提高热光伏系统的效率, 需要使热辐射体在一定空间角内发射窄波段的辐射且辐射的能量要比半导体电池的带隙稍大一些, 这就要求热辐射体有较好的空间选择性和单色性。近年来, 为了实现更加高效、更加稳定的热光伏器件, 人们开发了不同形式的红外辐射材料。为

了使热光伏器件能在高温下稳定工作, McSherry^[38]等制备了基于耐高温材料 $\text{MgO}/\text{BaZr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_3$ (BZHO) 的光子晶体(见图 5b), 其红外辐射能量集中在 1~2 μm 区间, 并且能够承受 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 的高温工作环境, 将其作为热光伏系统的热辐射器时效率能有 10% 的提升(见图 5c~图 5d)。近年来人们设计了大量不同结构的超材料和超表面, 用来实现匹配光伏器件的窄带红外发射。例如, 最近南京大学的 Lin^[39]等开发了 1 种塔姆等离子激元超材料, 1.9 μm 薄膜的发射带宽仅 48 nm, 光谱辐射率高达 0.97, 计算表明可以实现 33.7% 的热光伏转换效率。而

Papadakis 等^[36]则认为适当扩展热辐射体的发射光谱能够提高热光伏系统的效率, 在近场 ITO/InAs 热光伏系统中堆叠多层等离激元薄膜层来展宽辐射光谱, 由于有大量非辐射结合的存在, 短路电流和开路电压都会增加, 从而增大了热光伏系统的电流密度和效率。

2.3.2 辐射冷却技术 辐射制冷技术的原理是将物体表面的热量以辐射的形式发射出去, 一般是从地球发射到外太空, 一般用于建筑表面降温、服装降温、冷冻冷藏等领域^[40-48]。考虑到大气透明窗口以及常温下的热辐射光谱, 辐射制冷材料一般应选择在 8~13 μm 的中/远红外波段内具有高发射率的材料。相比于传统制冷方式, 辐射制冷具有无噪音、不额外消耗能量、绿色环保以及舒适感强的优点, 而随着全球变暖趋势加重, 辐射制冷技术近年来逐渐受到了人们的广泛关注。

为了实现强太阳光照下的辐射制冷, 首先需要材料对阳光的吸收最小。考虑到太阳光的主要能量集中在可见到近红外波段, 辐射制冷材料在这一波

段不能有吸收, 而在太阳光较弱的中远红外波段, 尤其是大气窗口波段, 需要有极高的光谱辐射率(吸收率)。基于这一思路, Stanford 大学的 Fan 课题组报道了 1 种基于 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 多层膜的超材料^[41] (图 6a~图 6d), 在 0.3~2.5 μm 波段几乎没有吸收, 而在 8~13 μm 的大气窗口波段吸收则达到最大, 他们通过模型实验, 验证了和环境气温相比该材料可以实现 4.9 $^{\circ}\text{C}$ 的降温。随后, 人们对建筑的辐射降温进行了大量的研究, Yuan 等^[49]制备了聚合物光谱选择超材料并将其覆盖在房屋表面, 发现能够使房屋外表面降低 2~9 $^{\circ}\text{C}$, 而房屋内部则可降低 2~14 $^{\circ}\text{C}$ 。Zhou 等基于仿生学原理制备了柔性辐射降温薄膜, 可以实现 5.1 $^{\circ}\text{C}$ 的降温。辐射冷却技术同样也可以用来在阳光照射下给人体皮肤降温。基于类似的辐射冷却原理, 美国 Colorado 大学的 Yin 以及华中科技大学的 Tao 等^[45-46]研制了可用于制成衣物面料的柔性超材料, 在可见-近红外波段没有吸收, 而在大气窗口波段的光谱辐射率大于 0.93, 在直接太阳照射下具有明显的降温效果。

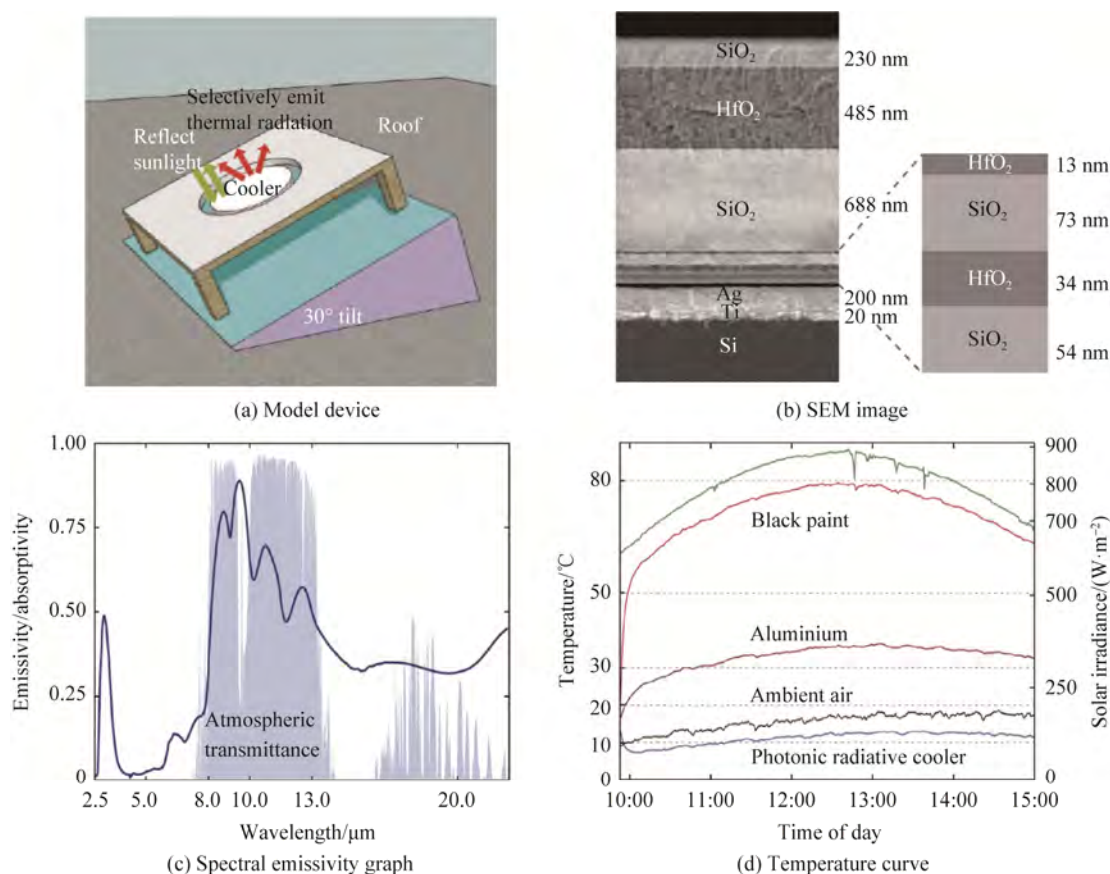


图 6 (a)用于测试辐射冷却的模型装置; (b)基于 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 多层膜的超材料的截面的 SEM 照片; (c)该超材料的光谱辐射率曲线; (d)该超材料用于辐射制冷时的温度曲线

Fig. 6 (a) Model device for testing radiation cooling. (b) Section's SEM image and (c) spectral emissivity graph of $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ multilayer metamaterial. (d) Temperature curve of metamaterial's radiation cooling experiment

3 红外辐射动态调控及应用

本文中, 动态红外光谱的调控是指红外辐射特性随时间变化。基于组成超材料(或超表面)的物质本身光学性质在一定外界刺激下的响应或变化, 可以实现对超材料红外辐射特性的动态调控^[50]。近年来, 有多篇报道基于材料的光学参数(例如吸收和折射率)对外场(温度场、湿度场、电场等)的响应来实现对红外辐射波段选择性的调控。

3.1 基于温度场的红外辐射动态调控

温度对红外辐射的调控主要是基于温度变化诱导材料的相变, 利用高温相和低温相光学性质(如反射率和折射率)的差异来实现红外辐射的动态调控。例如, 浙江大学的仇旻课题组近年开发了一系列可实现红外光谱辐射率进行动态调控的超材料^[51–52], 巧妙地应用了温控相变材料 GST($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$)晶态和非晶态之间的可逆转变实现了红外光学性质的

调控^[50]。在实验中, 通过低温磁控溅射法制备了非晶态的 GST 薄膜, 该薄膜在加热到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 以上会转变为晶态。借助 GST 晶态和非晶态之间光学性质(吸收和折射率)的差异, 便可实现对所制备薄膜以及超表面红外辐射的调控^[50–51]。图 7a~图 7b 为基于 GST 的等离基元超材料, 分别由 Au 圆盘层, GST 层以及 Au 层组成, 通过模拟和实验编码, 当 GST 处于晶态和非晶态时, 该超材料展现完全不同的光谱辐射率(见图 7c~图 7d)。并且, 还可以通过加热来控制晶态 GST 的含量, 实现对该超材料红外辐射率进行连续调控。此外, 这类相变材料还可以和表面声子极化激元耦合, 实现对红外辐射率的调控。在另一项研究中, Ma 等^[53]在 SiC 薄膜上制备了一层 80 nm 厚的带状 GST 和 IST(In_3SbTe_2), 也是通过这一材料在晶态和非晶态之间的切换, 实现了对该超材料在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 附近辐射峰位和强度的动态调控。

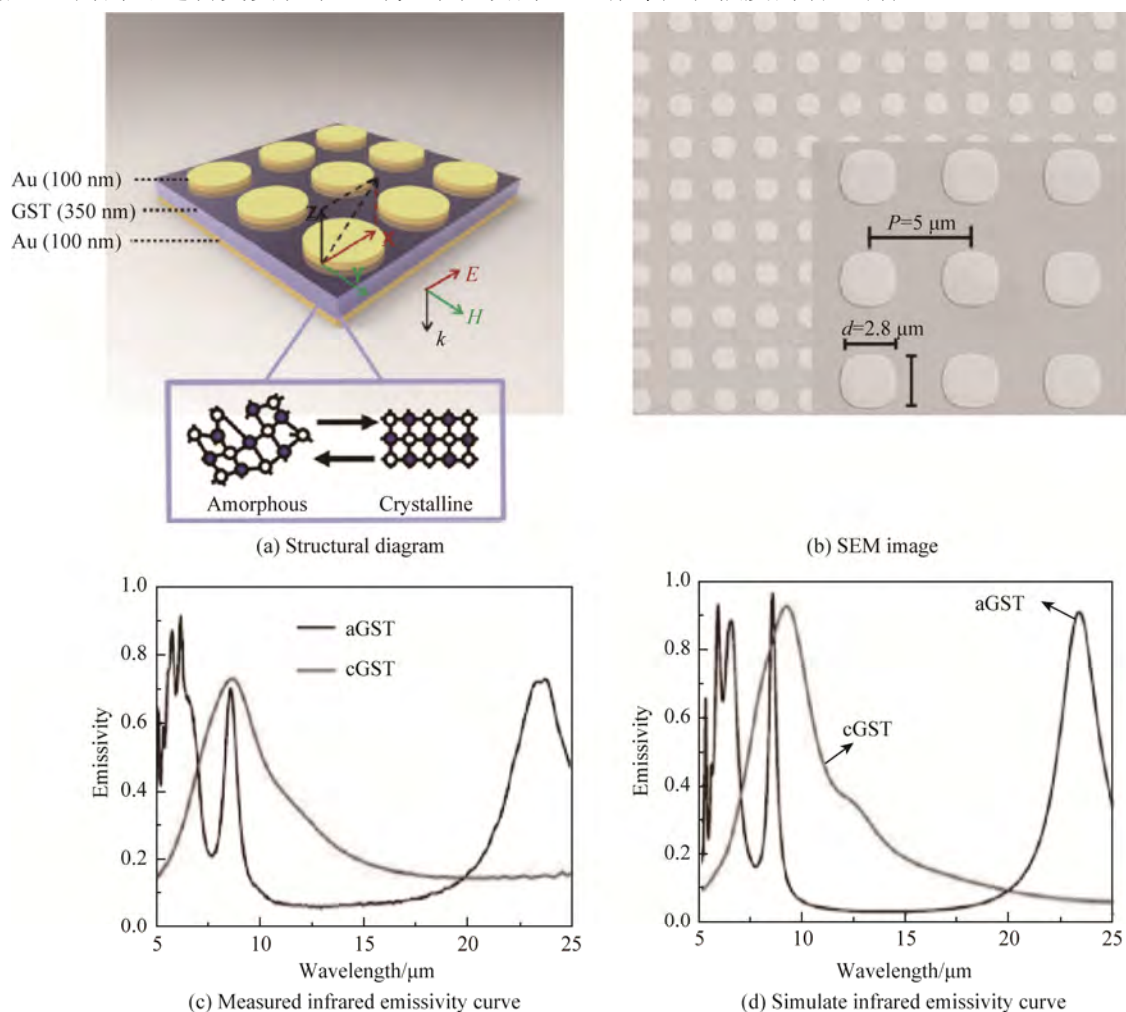


图 7 (a) 相变材料超表面的结构示意图, 下方插图晶态和非晶态 GST 的结构示意图; (b) 该超表面的 SEM 照片; 该超表面红外光谱辐射率的实测(c)和模拟曲线(d)

Fig. 7 (a) Structural diagram, below which are crystalline and amorphous structure and (b) SEM image of the phase-change metasurface. (c) Measured and (d) simulate curve of the infrared emissivity of the metasurface

以上所介绍的 GST 类相变材料的相变温度一般大于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 如果能在环境温度附近实现相变, 则可以通过环境温度的变化来触发材料红外辐射性质的变化, 这样在红外光子学以及建筑节能等领域有巨大的应用前景。能在环境温度附近发现相变的无机材料较少, 其中一个重要的材料是 VO_2 , 在低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 就会发生金属-绝缘体转换, 从而导致光学性质极大的变化。并且大量研究还表明该材料还可以通过掺杂等手段来改变其相变温度, 在传感、信息、能源等领域有广阔应用前景^[54-57]。基于 VO_2 材料在低温下的可逆金属-绝缘体相变, 最近新加

坡 Nanyang 理工大学以及美国 University of California Berkeley (UCB) 的 2 个课题组分别开发了可对热辐射进行调控的建筑用薄膜超材料^[48,58]。在实验中, 通过掺杂 W 将 VO_2 材料的相变温度调控到室温附近, 当温度较高时, VO_2 为金属相, 该薄膜超材料具有高辐射率; 而温度较低时, VO_2 为绝缘体, 辐射率大为降低, 从而实现高温时散热, 低温时隔热的目的(见图 8a)。如图 8b 所见, Nanyang 理工的 Wang 等将 VO_2 颗粒涂覆在 Low-E 玻璃表面, 在低温下和高温下的辐射率分别为 0.21 和 0.61, 变化幅度为 0.4, 从而实现低温时隔热, 高

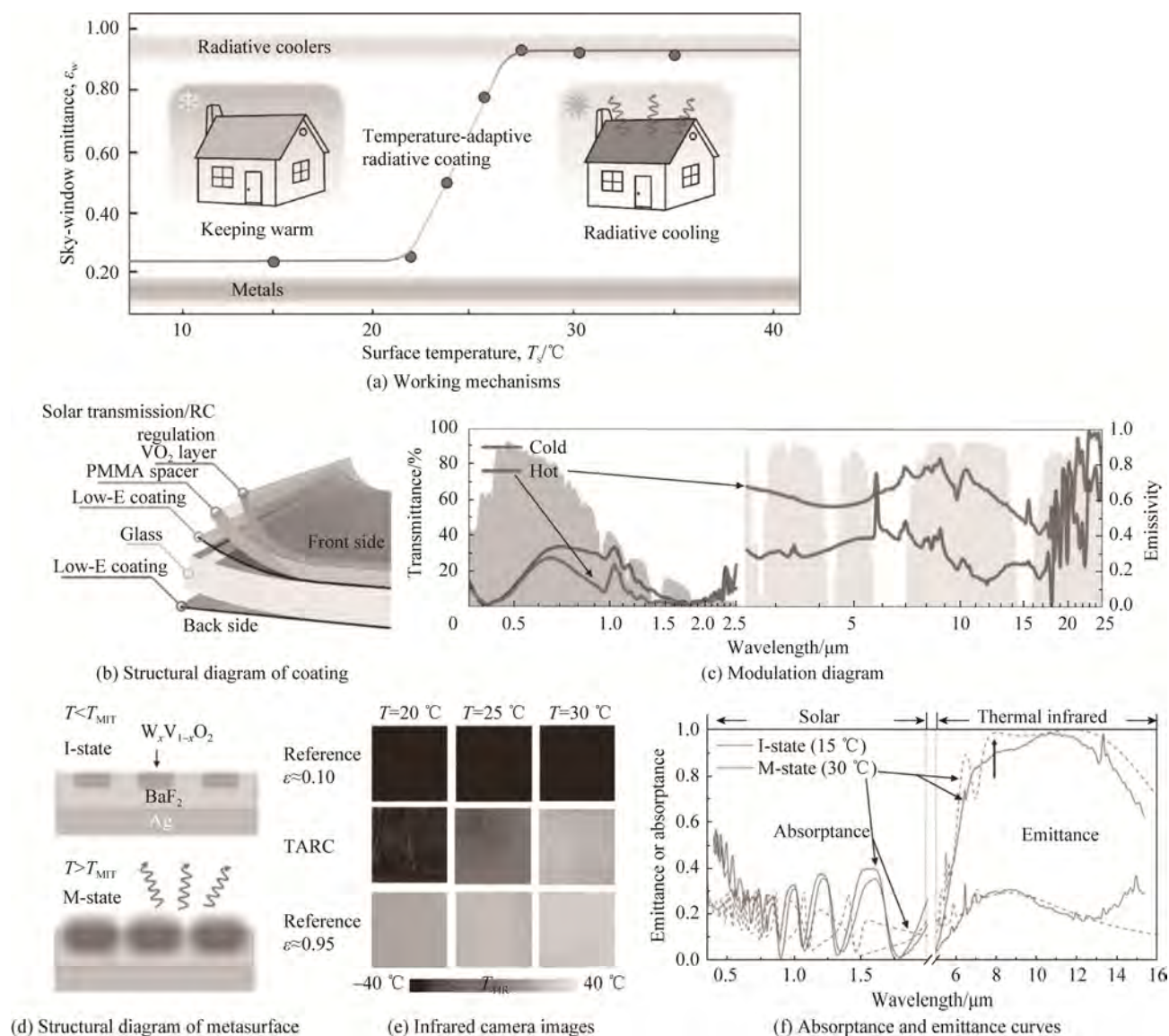


图 8 (a) 温度适应型辐射涂层的工作机制示意图; (b) 具有温度适应性的玻璃涂层结构示意图; (c) 基于 VO_2 的相变来实现辐射率的调控; (d) 具有温度适应性红外辐射特性的基于 VO_2 的超表面; (e) 在不同温度下由红外相机拍摄的该超表面的照片; (f) 该超表面在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸收和光谱辐射率曲线

Fig. 8 (a) Working mechanisms for the coating with temperature-adaptive infrared emission; (b) Multi-layer structure of the coating; (c) Modulation of infrared emission by the VO_2 -based coating; (d) Structure of the VO_2 based metasurface with temperature adaptive infrared emission; (e) Images of the metasurface at different temperatures taken with a infrared camera; (f) Absorbance and emittance curves of the metasurface recorded at $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

温时散热的目的。和所采用的结构不同,UCB 大学的 Tang 等所制备的温度调控型 VO_2 基超表面,可以更大幅度的调控辐射率。如图 8d 所示,将周期型的 VO_2 阵列分散与 BaF_2 基体中。如图 8e 可见,在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,该超表面的辐射率可在 0.10 到 0.95 之间调控,从而更加高效的对建筑进行热管理。不同于 2.3.2 中介绍的只能进行辐射降温的材料体现,这种可动态调控热辐射的材料可根据环境的温度来自动调控热辐射特性,该技术的使用有望大大降低建筑用于温度调控的能源消耗。

3.2 基于湿度场的红外辐射动态调控

材料的红外辐射还可以通过环境的湿度来实现调控。美国 Maryland 大学的 Zhang 等开发了 1 种可通过环境湿度对红外辐射进行动态调控的织物^[47],其原理是织物在吸水后体积会发生膨胀,

从而导致该织物红外波段透过率以及共振吸收波长和强度的改变。在模型实验中,首先研究了一系列不同周期的等离激元阵列,发现其红外波段的辐射率和阵列单元(镀金的纳米柱)的周期有关。根据这一原理,进一步制备了表面包裹了多孔导电层(碳纳米管)的纤维,并利用该纤维制备了织物。如图 9 所见,在干燥情况下,纤维较为松散,纤维之间间隙大,织物的透过率低,红外辐射率也低(对应于图 9 中 close 的状态);而在湿度较大(如人体出汗)的情况下,纤维间距变小,红外辐射率增高,透过率也变高(对应于图 9 中 open 的状态),从而实现对红外辐射的动态控制,其红外透过率的调控范围最大可达 35%。Zhang 认为这一功能可被用于开发可穿戴的、可实现个人热管理的智能衣物。

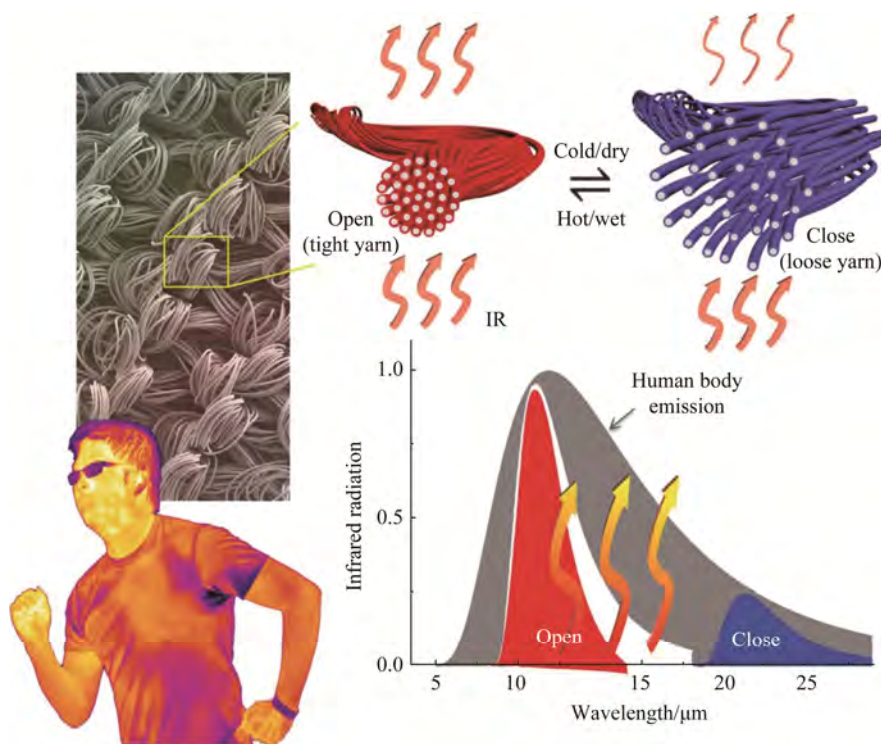


图 9 具有动态调控红外辐射的织物

Fig. 9 Fabric with dynamic gating of infrared emission

3.3 基于电场的红外辐射动态调控

通过相变来调控热辐射要依赖于少数几种非氧化物材料,再加上相变本身的速率较慢,这些因素一定程度上限制了其实际应用。而基于外场(如电场)对材料的光学性质的调控则具有较快的速率,目前已广泛应用于电光调制、电致变色等领域^[59–62]。对于半导体或者电介质绝缘体,外加电场导致电荷空间分布的变化,使得电极附近的电荷发生聚集,从而影响界

面的光学响应;而对于导电材料,考虑到电磁波的穿透深度极小(几十纳米),电场对光学性质的影响难以观察到,而对于极薄的材料(如石墨烯),电场对材料中电荷空间分布会有很大影响,从而可以实现对其光学性质的调控。近年来,电场也被应用于和石墨烯耦合的超表面的红外光学性质的调控。例如, Harvard 大学的 Capasso 课题组最近报道了 1 种可实现电场对红外辐射动态调控的超表面^[63]。该超表面由金属薄

膜、电介质层以及石墨烯负载的金属超表面组成(图 10a), 其中外电场的正负极分别连接石墨烯和背面的金属层, 由于石墨烯在偏压下光学性质的变化, 该超表面的红外辐射峰值可在 $5\sim 7\ \mu\text{m}$ 间调控(见图 10b), 并且由于石墨烯材料极高的载流子迁移率, 调控速率可达 20 GHz。California 理工大学的 Atwater 课题组

则展示了另一种基于场效应的调控技术^[64]。制备的超表面由金属超表面/电介质层/ITO/金属电极层构成。在电场作用下, ITO 中的自由电子会在连接正极的上表面聚集, 从而引起其表面光学性质的改变。在 2.5 V 的偏压下, 该可以实现对近红外波段反射率(吸收率)以及相位的动态调控。

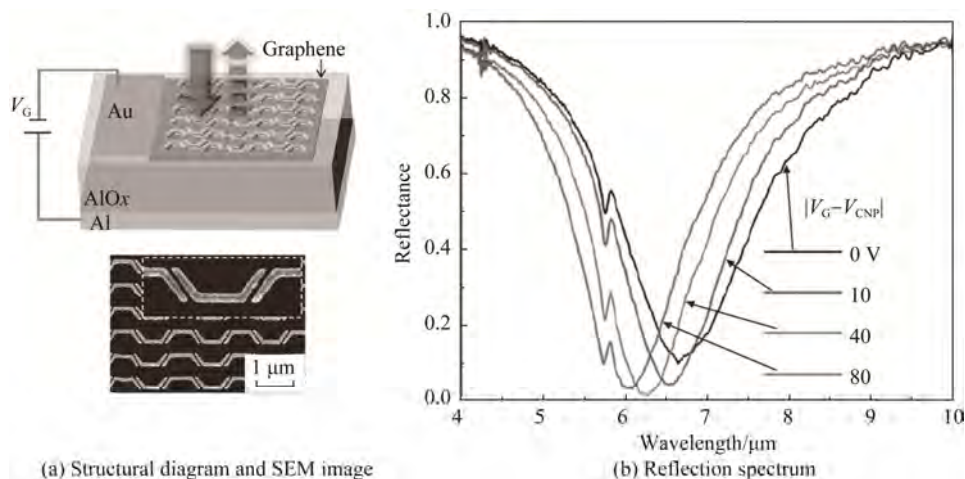


图 10 电场实现对超表面红外光学性质的动态调控: (a) 超表面的结构示意图, 下图为超表面的 SEM 照片; (b) 不同偏压下得到的超表面的反射光谱曲线

Fig. 10 (a) Structural diagram and SEM image of electric modulation metasurface. (b) Reflection spectrum of the metasurface in different bias voltage

表 2 无机选择性红外辐射材料

Table 2 Inorganic materials with selective infrared emission characteristics

Modulation of infrared thermal emission	Selective infrared emission material	Application domain
Static modulation	Nanoscale adjustment of photon structure	W-HfO ₂ multilayer metamaterial
	ENZ material	SiO ₂ -SiO-Al ₂ O ₃ and MgO-Ta ₂ O ₅ -TiO ₂ multilayer film
	Temperature field	GST(Ge ₂ Sb ₂ Te ₅), VO ₂
Dynamic modulation	Humidity Field	Fabric with graphene coating
	Electric field	Graphene/dielectric/metal metasurface
		Thermophotovoltaic and radiative cooling
		Building heat management
		Smart temperature control clothing
		electro-optical modulation and electrochromism

4 总结与展望

通过本文的总结与分析, 基于对材料结构的设计, 红外辐射选择性调控也成为可能, 无机材料的红外辐射选择性调控可分为不随时间变化的静态调控以及对外场响应的动态调控(表 2)。目前, 红外辐射的静态调控主要分为基于微纳结构的超材料、超表面和 ENZ 材料。通过设计等离激元微结构/微腔的排列、结构等, 可以方便地调控超材料和超表面的红外辐射波段; 利用材料在 ENZ 波段内出射光总是近似垂直于表面的特性, 可以很好地调控红外辐射的方向性。红外辐射的动态调控主要是通过材料对于外场(如温度场、湿度场、电场等)的迅速响应从而导致的光学性质的改变来达到的, 如利用温控

相变材料 GST 和 VO₂ 可以通过温度连续调控红外辐射率; 包裹了多孔导电层(碳纳米管)的纤维织物在不同湿度下的结构变化可以造成红外辐射率的变化; 利用石墨烯在偏压下光学性质的变化制备的金属超表面可以实现红外辐射率以及相位的动态调控。

目前, 各种红外辐射材料已经越来越受到人们的关注, 在工业制造、医疗保健、建筑、服装、食品以及军事上都有很好的发展前景, 世界各国都在对红外辐射材料进行研究。本文首先对红外辐射的基本原理作了简要回顾, 然后针对无机材料的红外辐射调控技术, 从静态调控和动态调控两个方面, 通过列举介绍了该领域的发展动态及前沿热点, 并探讨了红外调控相关材料和技术在能源等相关领域

的应用。红外辐射的静态调控目前能够做到对红外辐射方向、波段的调控,通过设计等离激元微纳结构的膜层构建能够制备具有任意红外辐射波形的材料;ENZ-电介质-ENZ的3层FP腔结构能够在整个长波红外波段实现定向辐射,在辐射角在 72° ~ 82° 之间的辐射率大于0.9,调整ENZ层的种类还可以调整辐射角度以及工作波段。红外辐射的动态调控主要是材料随外场的变化而发生光学性质的变化,这种外场可以是温度场、湿度场、电场等。对于红外辐射的方向性以及辐射波段更精细的调控,可以极大提高红外辐射材料的工作效率;在进行动态调控时,如何使材料更灵敏地响应外场的变化以及在更大范围内对红外辐射的辐射率、辐射角度以及辐射波段发生变化是目前仍需要解决的问题。随着人们对红外辐射技术研究的不断投入,人们对红外辐射的材料体系,机理以及调控技术等方面仍有巨大的研究空间。光谱可调的红外辐射材料将对能源、信息等诸多领域产生深远的影响。

参考文献:

- [1] HU J E, BANDYOPADHYAY S, LIU Y H, et al. A review on metasurface: From principle to smart metadevices[J]. *Front Phys*, 2021, 8: 586087.
- [2] WALIA S, SHAH C M, GUTRUF P, et al. Flexible metasurfaces and metamaterials: A review of materials and fabrication processes at micro- and nano-scales[J]. *Appl Phys Rev*, 2015, 2(1): 011303.
- [3] RAHMAN B M A, VIPHAVAKIT C, CHITAREE R, et al. Optical fiber, nanomaterial, and THz-metasurface-mediated nano-biosensors: A review[J]. *Biosensors*, 2022, 12(1): 42.
- [4] ABDOLLAHRAMEZANI S, HEMMATYAR O, TAGHINEJAD M, et al. Electrically driven reprogrammable phase-change metasurface reaching 80% efficiency[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 1696.
- [5] KIM J, JEON D, SEONG J, et al. Photonic encryption platform via dual-band vectorial metaholograms in the ultraviolet and visible[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 3546–3553.
- [6] GUO Z W, JIANG H T, CHEN H. Zero-index and hyperbolic metacavities: Fundamentals and applications[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2022, 55(8): 083001.
- [7] ZHENG Z P, ZHENG Y, LUO Y, et al. A switchable terahertz device combining ultra-wideband absorption and ultra-wideband complete reflection[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24(4): 2527–2533.
- [8] MA W, XU Y H, XIONG B, et al. Pushing the limits of functionality-multiplexing capability in metasurface design based on statistical machine learning[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(16): e2110022.
- [9] AHMED H, KIM H, ZHANG Y B, et al. Optical metasurfaces for generating and manipulating optical vortex beams[J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(5): 941–956.
- [10] MA F Y, HUANG Z, LIU C R, et al. Acoustic focusing and imaging via phononic crystal and acoustic metamaterials[J]. *J Appl Phys*, 2022, 131(1): 011103.
- [11] WANG S M, KUANG F H, YAN Q Z, et al. Crystallization and infrared radiation properties of iron ion doped cordierite glass-ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(6): 2819–2823.
- [12] 王俊, 丁锡锋, 朱文亮, 等. Mn 掺杂对尖晶石型 MgFe_2O_4 红外陶瓷的结构及红外性能的影响[J]. *功能材料*, 2015, 46(17): 17014–17016. WANG Jun, DING Xifeng, ZHU Wenliang, et al. *J Funct Mater (in Chinese)*, 2015, 46(17): 17014–17016.
- [13] 闫国进. 堇青石红外辐射复相陶瓷的制备与研究[J]. *红外技术*, 2007, 29(5): 306–308. YAN Guojin. *Infrared Technol (in Chinese)*, 2007, 29(5): 306–308.
- [14] 钱学强. 高发射率红外陶瓷粉体与红外辐射涂料的制备及性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015. QIAN Xueqiang. *Preparation and properties of high emissivity infrared ceramic powder and infrared radiation coating (in Chinese, dissertation)*. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [15] CHEN C J, CHEN D H. Preparation of LaB_6 nanoparticles as a novel and effective near-infrared photothermal conversion material[J]. *Chem Eng J*, 2012, 180: 337–342.
- [16] HE M Z, NOLEN J R, NORDLANDER J, et al. Deterministic inverse design of Tamm plasmon thermal emitters with multi-resonant control[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(12): 1663–1669.
- [17] XU J, MANDAL J, RAMAN A P. Broadband directional control of thermal emission[J]. *Science*, 2021, 372(6540): 393–397.
- [18] BARANOV D G, XIAO Y Z, NECHEPURENKO I A, et al. Nanophotonic engineering of far-field thermal emitters[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(9): 920–930.
- [19] WANG J, CHEN Y T, CHEN X, et al. Photothermal reshaping of gold nanoparticles in a plasmonic absorber[J]. *Opt Express*, 2011, 19(15): 14726–14734.
- [20] LIU J, CHEN W, ZHENG J C, et al. Wide-angle polarization-independent ultra-broadband absorber from visible to infrared[J]. *Nanomaterials*, 2019, 10(1): 27.
- [21] DYACHENKO P N, MOLESKY S, PETROV A Y, et al. Controlling thermal emission with refractory epsilon-near-zero metamaterials via topological transitions[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11809.
- [22] LIBERAL I, ENGHETA N. Near-zero refractive index photonics[J]. *Nat Photonics*, 2017, 11(3): 149–158.
- [23] NIU X X, HU X Y, CHU S S, et al. Epsilon-near-zero photonics: a new platform for integrated devices[J]. *Adv Opt Mater*, 2018, 6(10): 1701292.
- [24] WU J Y, XIE Z T, SHA Y H, et al. Epsilon-near-zero photonics: infinite potentials[J]. *Photon Res*, 2021, 9(8): 1616.
- [25] KINSEY N, DEVAULT C, BOLTASSEVA A, et al. Near-zero-index materials for photonics[J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(12): 742–760.
- [26] RESHEF O, DE LEON I, ALAM M Z, et al. Nonlinear optical effects in epsilon-near-zero media[J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(8): 535–551.
- [27] HARBECKE B, HEINZ B, GROSSE P. Optical properties of thin films and the Berreman effect[J]. *Appl Phys A*, 1985, 38(4): 263–267.
- [28] YING Y B, MA B Z, YU J B, et al. Whole LWIR directional thermal emission based on ENZ thin films[J]. *Laser Photonics Rev*, 2022, 16(8): 2200018.
- [29] AMY C, SEYF H R, STEINER M A, et al. Thermal energy grid storage using multi-junction photovoltaics[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(1): 334–343.
- [30] SEYF H R, HENRY A. Thermophotovoltaics: a potential pathway to high efficiency concentrated solar power[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(8): 2654–2665.

- [31] DATAS A, RAMOS A, MARTÍ A, et al. Ultra high temperature latent heat energy storage and thermophotovoltaic energy conversion[J]. *Energy*, 2016, 107: 542–549.
- [32] LAPOTIN A, SCHULTE K L, STEINER M A, et al. Thermophotovoltaic efficiency of 40%[J]. *Nature*, 2022, 604(7905): 287–291.
- [33] FAN D J, BURGER T, MCSHERRY S, et al. Near-perfect photon utilization in an air-bridge thermophotovoltaic cell[J]. *Nature*, 2020, 586(7828): 237–241.
- [34] REPHAELI E, FAN S H. Absorber and emitter for solar thermo-photovoltaic systems to achieve efficiency exceeding the Shockley-Queisser limit[J]. *Opt Express*, 2009, 17(17): 15145–15159.
- [35] SAKAKIBARA R, STELMAKH V, CHAN W R, et al. Practical emitters for thermophotovoltaics: A review[J]. *JPE*, 2019, 9(3): 032713.
- [36] PAPADAKIS G T, BUDDHIRAJU S, ZHAO Z X, et al. Broadening near-field emission for performance enhancement in thermophotovoltaics[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(3): 1654–1661.
- [37] KOLM H H. Solar-battery Power Source[R]. Quarterly Progress Report Solid State Research, Massachusetts, USA, 1956: 13–15.
- [38] MCSHERRY S, WEBB M, KAUFMAN J, et al. Nanophotonic control of thermal emission under extreme temperatures in air[J]. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17(10): 1104–1110.
- [39] LIN Z H, LIU H Z, QIAO T, et al. Tamm plasmon enabled narrowband thermal emitter for solar thermophotovoltaics[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2022, 238: 111589.
- [40] YIN X B, YANG R G, TAN G, et al. Terrestrial radiative cooling: using the cold universe as a renewable and sustainable energy source[J]. *Science*, 2020, 370(6518): 786–791.
- [41] RAMAN A P, ANOMA M A, ZHU L X, et al. Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight[J]. *Nature*, 2014, 515(7528): 540–544.
- [42] BIJARNIYA J P, SARKAR J, MAITI P. Review on passive daytime radiative cooling: Fundamentals, recent researches, challenges and opportunities[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 133: 110263.
- [43] HOSSAIN M M, GU M. Radiative cooling: principles, progress, and potentials[J]. *Adv Sci*, 2016, 3(7): 1500360.
- [44] ZHANG H W, LY K C S, LIU X H, et al. Biologically inspired flexible photonic films for efficient passive radiative cooling[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(26): 14657–14666.
- [45] ZHAI Y, MA Y G, DAVID S N, et al. Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling[J]. *Science*, 2017, 355(6329): 1062–1066.
- [46] ZENG S N, PIAN S J, SU M Y, et al. Hierarchical-morphology metafabric for scalable passive daytime radiative cooling[J]. *Science*, 2021, 373(6555): 692–696.
- [47] ZHANG X A, YU S J, XU B B, et al. Dynamic gating of infrared radiation in a textile[J]. *Science*, 2019, 363(6427): 619–623.
- [48] WANG S C, JIANG T Y, MENG Y, et al. Scalable thermochromic smart windows with passive radiative cooling regulation[J]. *Science*, 2021, 374(6574): 1501–1504.
- [49] YUAN J C, YIN H L, YUAN D, et al. On daytime radiative cooling using spectrally selective metamaterial based building envelopes[J]. *Energy*, 2022, 242: 122779.
- [50] AMR M S, VLADIMIR M. S, MARK L B. Spatiotemporal light control with active metasurfaces[J]. *Science*, 2019, 364: 648.
- [51] DU K K, LI Q, LYU Y B, et al. Control over emissivity of zero-static-power thermal emitters based on phase-changing material GST[J]. *Light Sci Appl*, 2017, 6(1): e16194.
- [52] QU Y R, LI Q A, DU K K, et al. Dynamic thermal emission control based on ultrathin plasmonic metamaterials including phase-changing material GST[J]. *Laser Photonics Rev*, 2017, 11(5): 1770052.
- [53] MA B Z, HUANG Y, ZHA W Y, et al. Narrowband diffuse thermal emitter based on surface phonon polaritons[J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(17): 4115–4122.
- [54] CUI Y Y, KE Y J, LIU C, et al. Thermochromic VO₂ for energy-efficient smart windows[J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1707–1746.
- [55] WEI H, GU J X, REN F F, et al. Smart materials for dynamic thermal radiation regulation[J]. *Small*, 2021, 17(35): 2100446.
- [56] KO B, BADLOE T, RHO J. Vanadium dioxide for dynamically tunable photonics[J]. *Chemnanomat*, 2021, 7(7): 713–727.
- [57] ZYLBERSZTEJN A, MOTT N F. Metal-insulator transition in vanadium dioxide[J]. *Phys Rev B*, 1975, 11(11): 4383–4395.
- [58] TANG K C, DONG K C, LI J C, et al. Temperature-adaptive radiative coating for all-season household thermal regulation[J]. *Science*, 2021, 374(6574): 1504–1509.
- [59] SINATKAS G, CHRISTOPOULOS T, TSILIPAKOS O, et al. Electro-optic modulation in integrated photonics[J]. *J Appl Phys*, 2021, 130(1): 10901.
- [60] CAI G F, WANG J X, LEE P S. Next-generation multifunctional electrochromic devices[J]. *Acc Chem Res*, 2016, 49(8): 1469–1476.
- [61] ZHAI Y L, LI J H, SHEN S, et al. Recent advances on dual-band electrochromic materials and devices[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(17): 2109848.
- [62] CORRENTE G A, BENEDUCI A. Overview on the recent progress on electrofluorochromic materials and devices: A critical synopsis[J]. *Adv Optical Mater*, 2020, 8(20): 2000887.
- [63] YAO Y, SHANKAR R, KATS M A, et al. Electrically tunable metasurface perfect absorbers for ultrathin mid-infrared optical modulators[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(11): 6526–6532.
- [64] HUANG Y W, LEE H W H, SOKHOYAN R, et al. Gate-tunable conducting oxide metasurfaces[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(9): 5319–5325.