

特约专栏

光子晶体光热调控研究

李 龙, 徐洪波, 任飞飞, 张伟岩, 豆书亮, 李 垚

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 光和热是人类生存的必需条件, 合理调控光与热不仅能使人类的生活更加便利, 还可以解决探索太空亟需的难题。以光子晶体为代表的微纳结构, 可赋予材料本身所不具备的光学特性, 通过对关键材料进行微纳结构化, 可以显著提高材料的光热调控性能, 满足人类在民生和航天应用的需求。本论文从光热调控原理出发, 主要包括 4 个部分: 首先是对构建光子晶体的微球合成、蛋白石结构光子晶体和反蛋白石结构光子晶体的制备以及光谱性能进行简介; 其次是介绍以光子晶体为代表的微纳结构在光学特性调控中的应用: 光子晶体波段选择性反射的光学特性和仿蛾眼微纳结构的抗反射光学特性; 随后依据辐射传热原理介绍微纳结构光热调控在智能热控和智能窗上的应用; 并简单介绍国际上热门的微纳结构辐射自制冷的研究; 最后结合国内外光热调控的研究现状展望其应用前景。

关键词: 光热调控; 光子晶体; 抗反射; 微纳结构; 智能热控; 智能窗

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)04-0352-07

Investigation of Photonic Crystals Regulation on Optothermal Performance

LI Long, XU Hongbo, REN Feifei, ZHANG Weiyan, DOU Shuliang, LI Yao
(Harbin Institute of Technology, Institute of Composite Materials and Structures, Harbin 150001, China)

Abstract: Light and heat are necessary conditions for human survival. Reasonable regulation of light and heat can not only make human life more convenient but also solve the urgent problems in space exploration. The microstructure represented by photonic crystals endows the material with novel optical characteristics. The photothermal regulation performance can be significantly improved by making the key materials microstructured to meet the needs of the human application in civil applications and military. This paper starts from the principle of photothermal regulation, mainly includes four parts: at first, mainly discusses microsphere synthesis, preparation and spectral properties of opal structure photonic crystal and inverse opal structure photonic crystal; then the application of microstructure represented by the photonic crystal in the regulation of optical properties is presented. Whereafter, the application of microstructure photothermal regulation in smart thermal control and smart windows is briefly discussed, which is based on the principle of radiative heat transfer. The new research on radiative self-cooling of the microstructure is introduced. At last, the application prospect of photothermal regulation is prospected by combining with the existing studies abroad.

Key words: photothermal regulation; photonic crystals; anti-reflection; microstructure; smart thermal regulation; smart windows

1 前 言

光和热是人类生存发展的基础, 合理运用光热调控能够让人类的生活更加舒适。所谓光热调控是指, 通过调控材料的光学性能, 进而实现对材料热性能的调控。

现代科学技术的发展使人类的生活质量显著提高, 但同时也带来了严重的能源和环境问题, 寻找适用于民生生活的清洁可持续能源至关重要。太阳光是地球上最重要的清洁可持续能源, 与人类社会的生产发展息息相关。由于太阳光随地域和季节等因素分布不均匀, 导致

收稿日期: 2019-03-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51572058); 装备发展部领域基金(6140922010901)

第一作者: 李 龙, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 李 垚, 男, 1973 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yaoli@hit.edu.cn

豆书亮, 男, 1989 年生, 讲师(师资博士后),

Email: dousl@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.04.04

地球上各地方温度不均衡，这就使得人类需要消耗大量的能源来维持一个合理的温度范围，以保证生存发展。作为地球的主要能量源，太阳保证了地球生命的存在，如何直接高效地调控太阳能来保证适宜的生活温度至关重要。

太阳表面温度大约 5800 K，根据黑体辐射定律，太阳辐射的能量波长分布在 200~2500 nm；人类适合居住的温度大概是在 293~303 K，辐射能量处在 2.5~25 μm 。由于太阳离地球的距离较远，太阳光到达地球时，太阳辐射能量变为一个常数。通过选择合理的材料和对材料进行微纳结构设计，可调控材料对太阳光能量的吸收和自身能量的辐射，从而使其获得光热调控性能。以 AM 1.5 的太阳光谱能量为例，太阳光的辐射能量为 1000 W，而常温时黑体辐射能量为 400 W 左右，通过调节对太阳光的吸收以及自身辐射，实现对材料自身温度的调控，进而实现冷和热的切换。太阳辐射和黑体辐射的能量随波段分布的示意图如图 1 所示。

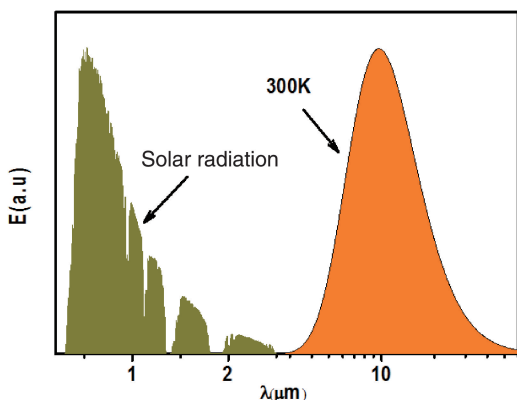


图 1 太阳辐射和黑体辐射能量-波长分布示意图

Fig.1 Schematic diagram of energy-wavelength distribution of solar radiation and blackbody radiation

1957 年，Williams 首先在提取动物和植物病毒时发现，一些尺寸在 130 nm 的病毒颗粒在其浓分散溶液中会自组织形成面心立方结构 (face-centered cubic, fcc) 的胶体晶体^[1]。这种特征形貌更是在自然界中以蛋白石的形式广泛存在，因此又被称为蛋白石结构^[2]。根据蛋白石的组成，研究者认为可以用 SiO_2 微球制造人工的蛋白石^[3-5]。1979 年，Ohtaka 等^[6, 7]采用球面波展开法研究了这种周期性有序排列的介质微球对电磁波进行调制的可行性。1987 年，Yablonivitch 和 John 先后在著名期刊 *Physical Review Letters* 上发表了关于在三维周期性结构中存在光学带隙和光子局域现象的研究，并提出了光子晶体的概念，预言了光子晶体在光学领域的重大应用^[8, 9]。光子晶体是由不同介电常数的材料在空间按一定的周期排

列构成的。合理选择晶体中的各参数，将会在晶体中形成类似于半导体禁带的“光子禁带”(photonic bandgap)，也被称之为光子带隙，频率落在禁带中的光不论其波矢和偏振方向如何，都会被严格禁止传播；而频率落在能带中的光则可以透过光子晶体传播^[10]。光子晶体的这种特性体现在对入射光的高反性能和对自发辐射的抑制作用^[11]。

当材料微观尺寸处于亚波长量级时，依据材料本征光学特性的不同，将会出现一些特殊的光学效应，如米氏散射^[12]、表面等离子体共振^[13]等。这些奇特的光学效应将会影响其宏观的光学性能，出现超高透过和超高吸收的特性^[14, 15]。利用微纳结构产生奇特的光学效应，将会更有效地实现光热调控。

本文主要从光子晶体的制备和特性出发，阐述光热调控原理。首先简单介绍光子晶体的制备和光学特性，其次阐述微纳结构在光热调控方面的应用，最后对微纳结构光热调控的研究应用进行展望。

2 光子晶体研究

光子晶体的制备既有光刻等自上而下的方法，也有微球自组装等自下而上的方法。本文所述的光子晶体均为微球自组合法制备。

蒸发-诱导自组装是应用最广泛的微球组装技术。这种方法能够生成大面积、位相可控的面心立方光子晶体，并且内部缺陷较少。原理是在毛细作用力和表面张力的共同作用下分散介质浸润插入其中的基板，在基板表面上形成一个弯液面，液面处的溶剂不断挥发的同时液面周围的溶液连续流入，带动亚微米微球进入弯曲液面处，这些微球之间相互作用的毛细力驱使微球在基板-空气-溶剂界面上形成致密排列晶体结构，如图 2a 和 2b 所示^[16]。

以微球组装获得的蛋白石光子晶体为模板，采用电沉积、溶胶-凝胶等液相成膜方法，填充模板空隙，再利用合适的溶剂去除模板，即可得到反蛋白石结构的光子晶体。利用模板辅助离子液体电沉积法可获得高度有序 Ge 光子晶体 (PCs)^[16]。如图 2c 和 2d 所示。Ge 膜在沉积生长过程中均一性较好，表明还原电流的分布是均匀的。在结构上，Ge PCs 高度有序，孔间的骨架结构完整，无明显结构收缩，表层的大孔内部包含了 3 个小的孔洞，并且每个大孔与周围的 6 大孔相切，这是典型的 fcc 密堆积结构。大孔内部的 3 个小孔与下一层的结构相通，这些形成的小孔是聚苯乙烯 (PS) 胶体晶体模板中小球相切的部分，在 Ge 的沉积过程中，这部分没有 Ge 的沉积，溶解模板后就出现了图中的形状。

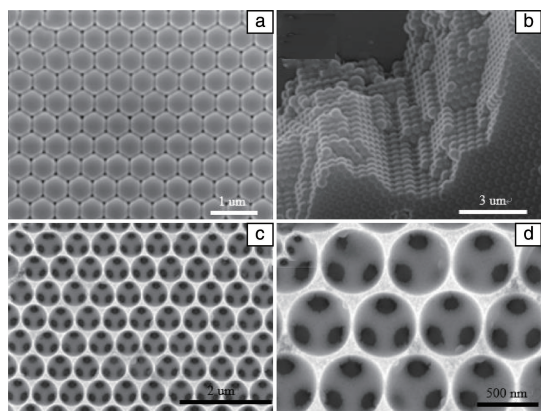


图 2 蛋白石(a, b)和反蛋白石(c, d)结构光子晶体的 SEM 照片^[16]
Fig. 2 SEM images of opal (a, b) and inverse opal (c, d) structure photonic crystals^[16]

光子晶体波段选择性反射最直接的现象是结构色。图 3 是用不同入射角度的白光照射 Ge 光子晶体的光学图片。利用白光照射 Ge 光子晶体的表面,当观察角度与入射光在相同方向时,调整样品的角度,可以发现颜色的变化。颜色变化的范围从橘红光到蓝绿光,此现象的出现与光子晶体的多重散射有关系^[16]。

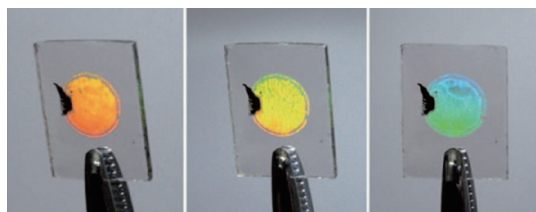


图 3 Ge 光子晶体不同入射角度白光照射光学图片^[16]
Fig. 3 Images of three-dimensional ordered macroporous (3DOM) Ge showing the color change that occurs with a slight change in the angle of incident white light^[16]

3 光热调控研究

以光子晶体为代表的微纳结构对光有着显著的调控作用,且不依赖于材料本征特性。根据黑体辐射原理,通过对特殊波长的光学特性进行调控,能够实现对热性能的调控。

3.1 微纳结构光调控

光与材料的作用包括反射、透射和吸收,当材料的结构尺寸处于微纳尺度时,将会产生对光的奇异特性。光子晶体的周期性微纳结构具有波段选择性的高反射性,而仿蛾眼结构的人工光子晶体不仅能够实现对光的高透过,还能实现对光的高吸收。

3.1.1 微纳结构光反射特性的研究

光的反射是人类认识世界的基本方式,人眼对光的

敏感范围在 380~780 nm,通过设计合理的微纳结构,不仅可以改变材料的反射颜色,还可以在外加物理场作用下实现对颜色的动态调控。

以 SiO₂光子晶体为例, SiO₂本身并无颜色,但亚微米级的 SiO₂微球周期性排列成的三维光子晶体则具有不同的颜色,这是由于光子晶体周期性结构的反射峰处于可见光波段,对应于特定的反射波长,因此出现了相应的颜色。由于光子晶体的反射波长与其等效折射率有关,当周围介质发生改变后,其反射的波长和强度随之发生改变,相应的颜色也随之改变,可以应用于气体和液体的检测,如图 4a 和 4b 所示^[17]。

将光子晶体与智能材料结合,能够实现颜色随外加物理场作出动态响应。例如,利用电致变色材料在外加电场作用下颜色发生变化的特性,结合蛋白石三维光子晶体的填充方法,可获得电致变色反蛋白石结构的三维光子晶体,不仅能够增强电致变色材料的光谱调节范围,还能够利用其三维有序大孔结构,缩短响应时间,提高着色效率,如图 4c 和 4d 所示^[18]。

值得指出的是,电致变色材料在外加电场工作时,很难观察到由于折射系数发生改变而产生的颜色变化。一方面可能是由于电致变色材料在外加电场下变色层与周围介质的折射率差异太小,造成光子晶体的禁带消失,从而未能显现颜色;另一方面可能是由于变色材料本征的光谱和颜色变化,掩盖了光子晶体禁带变化造成的颜色变化,出现了变色材料和其光子晶体结构的复合色。此外,利用金银等贵金属纳米颗粒的表面等离子体效应,也可以实现对光的调控。改变纳米颗粒的尺寸,调控表面等离子体共振吸收的波长,从而显现出不同的颜色。如果对金银等贵金属纳米颗粒施加一定的电压,并控制纳米颗粒的氧化还原,能够实现对吸收光谱的智能调控,从而可以主动调节颜色^[19]。

利用光子晶体的结构色在可见光波段上的颜色调控,可应用于可见的迷彩伪装。与传统的迷彩伪装相比,具有更好的环境稳定性,即不会由于显色材料的氧化还原而出现颜色的衰减。光子晶体的光谱反射性具有角度依赖性,即随着入射光角度的变化,反射波长会发生移动,宏观表现为颜色随观察角度的变化而变化。基于以上特性,通过制备光子晶体纸,实现不同角度颜色的变化,可应用于防伪领域。由于三维光子晶体对特定波长的光具有高反射作用,当光子晶体的反射波长处于激光作用的波长时,能够对激光有良好的防护效果^[20]。鉴于光子晶体的反射特性依赖于其周期性结构,而非材料的本征性能,因此将光子晶体应用于激光防护领域,无疑大大拓宽了激光防护材料的可选择范围。

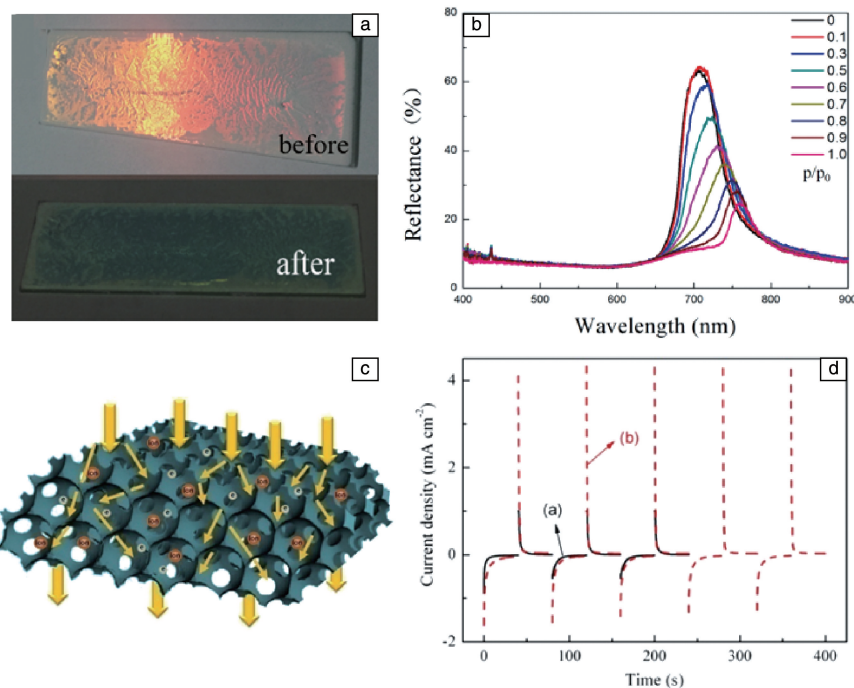


图 4 微纳结构对光调控^[17, 18]: (a) SiO₂ 三维光子晶体的颜色变化; (b) SiO₂ 三维光子晶体的反射光谱变化; (c) 电致变色三维有序大孔结构增强变色效果示意图; (d) 电致变色三维有序大孔结构的响应时间

Fig. 4 Light regulation by microstructure^[17, 18]: (a) color change of SiO₂ three-dimensional photonic crystal; (b) reflection spectra of SiO₂ three-dimensional photonic crystals; (c) schematic diagram of enhanced coloration effect of electrochromic three-dimensional ordered macroporous structure; (d) response time of electrochromic three-dimensional ordered macroporous structure

利用光子晶体反射特性的波段选择性,合理调控组成光子晶体的单元尺寸大小,可将反射波段控制在大气窗口,抑制材料在红外波段的自发辐射,实现中远红外的隐身,为红外隐身提供了一种新思路。

3.1.2 微纳结构抗反射性能研究

光在不同介质中的反射源来自于界面折射率的失配,根据菲涅尔反射定律,界面折射率差别越大,界面反射越强。当微纳结构尺寸处于亚波长量级,微纳结构对光的作用可以适用等效介质理论,即微纳结构组成的界面会由于其不连续性,降低等效折射率,从而对光产生减反效果。

由于材料的本征特性不同,当微纳结构在透明介质表面减反时,减少的反射光会透过透明介质,出现增透现象,实现介质的超透明;而微纳结构在吸收介质表面减反时,减少的反射光会被介质吸收,出现高吸收现象。以蛾眼结构为例,飞蛾复眼的表面凸起结构能够有效减少光的反射,增加对光的吸收。通过微纳加工的方式能够制备出仿蛾眼微纳结构,如图 5a 所示^[15]。当在硅片表面加工制备出仿蛾眼微纳结构时,由于微纳结构的减反作用,在可见光波段实现超高的吸收,宏观上表现出黑色,而其光谱特性在宽角度范围内都表现超低的反射率;当在石英表面加工制备出仿蛾眼微纳结构时,由于

微纳结构的减反效果,在光谱曲线上表现出宽波段的超高透过性能。仿蛾眼微纳结构的减反效果不仅表现出宽波段特性,还具有角度广的特点。

3.2 微纳结构热调控

热的传播方式有 3 种:热传导、热对流和热辐射。光热调控中热调控的基础是热辐射理论:材料能够吸收太阳光,同时又辐射自身能量,通过对太阳光吸收和自身红外辐射能量的调控,能够实现热调控,从而达到材料温度平衡。通过设计微纳结构,利用微纳结构特殊的光学特性,抑制太阳波段的吸收、增强红外发射,实现辐射自制冷;增强太阳波段吸收、抑制红外发射,实现太阳能的集热。当能够实现对太阳波段和红外波段的光学特性动态调控时,就能够实现光热的智能调控。本文以智能热控和智能窗为例,简单介绍微纳结构对光热调控的影响。

3.2.1 微纳结构智能热控研究

太空中由于没有热对流和热传导的存在,航天器与深空背景的终端热交换只能为热辐射,调控航天器的太阳吸收比和红外辐射率是其热控的主要手段,也是光热调控的完美应用场景。传统的航天热控涂层以白漆和黑漆为主,通过不同的吸收发射比控制星内和星外的热交换。然而两者发射吸收比固定,在空间交变温场的背景

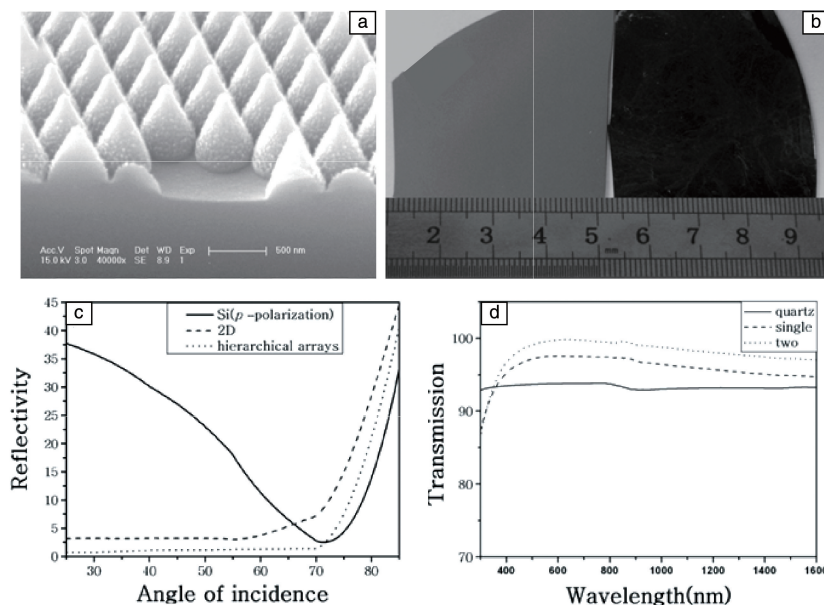


图 5 微纳结构光调控^[15]: (a) 仿蛾眼微纳结构 SEM 照片; (b) 硅表面仿蛾眼微纳结构效果图; (c) 不同入射角度下仿蛾眼微纳结构的反射率; (d) 石英表面仿蛾眼微纳结构的透过光谱

Fig. 5 Light regulation of microstructure^[15]: (a) SEM image of moth-eye microstructure; (b) the picture of moth-eye micro structure on silicon surface; (c) the reflectance of moth-like eye microstructure at different incident angles; (d) the transmittance spectrum of moth-like micro structure on the quartz surface

下热控效率大大折扣,严重制约了航天器向更远的深空探测及其长久使用。

智能热控器件能够主动调控红外发射率,在太阳吸收比一定时,通过调控器件红外发射率值,实现高温散热和低温保温功能的切换,从而提高节能效率,是新一代的热控器件。然而以聚苯胺为代表的电致变色智能热控器件的红外发射率变化值较小,很难满足不同温度环境下热控需求。通过引入光子晶体微纳结构,不仅能够拉大红外发射率变化范围,还能降低响应时间,提高着色效率^[21]。如图 6 所示,引入微纳结构使得聚苯胺与电解质的接触面积变大,在施加相同外电压下的着色增强,从而使二维光子晶体聚苯胺在红外波段上着色态的反射率低于无结构的聚苯胺。同时在可见近红外波段,由于微纳结构的周期性结构,不仅提高了着色效率,而且还出现了二维光子晶体结构色与聚苯胺本征色的复合状态,在褪色态时出现透射谷。

然而,由于红外特性严重依赖于材料的本征特性,所以通过微纳结构来调节材料的红外特性,不仅需要考虑到微纳结构的尺寸特征,更需要考虑材料的本征特性。在聚苯胺智能热控器件中,由于多层材料的复杂性,利用某一层的周期性微纳结构提高其光谱性能,具有无限可能性,值得进一步深入研究。

3.2.2 微纳结构智能窗的研究

在地球上,由于热对流和热传导占主要作用,通过

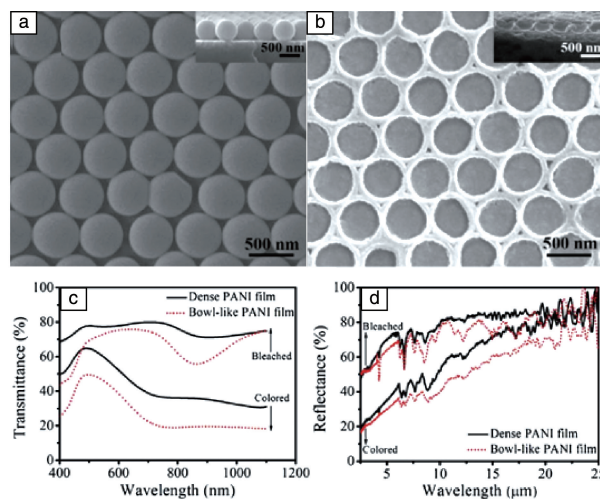


图 6 微纳结构热调控^[21]: (a) 聚苯乙烯二维光子晶体 SEM 照片; (b) 聚苯胺二维光子晶体 SEM 照片; (c) 聚苯胺二维光子晶体可见光透过率变化图谱; (d) 聚苯胺二维光子晶体红外波段反射变化图谱

Fig. 6 Thermal regulation of microstructure^[21]: (a) SEM image of the polystyrene two-dimensional photonic crystal; (b) SEM image of polyaniline two-dimensional photonic crystal; (c) the variable transmittance of the polyaniline two-dimensional photonic crystal in visible wavelength; (d) the variable reflection of polyaniline two-dimensional photonic crystal in infrared wavelength

热辐射的散热效率就大大降低。此时光热调控主要是以对阳光吸收为主。在沙漠极端环境生活的沙蜥等生物,

通过调控太阳光的吸收实现身体的快速吸热和保温。根据上述的原理发明了智能窗，即能对太阳光进行动态调控的窗户。通过对透过窗户的太阳光进行调控，从而对进入室内的热量进行调控，进而实现了对室温的调控，是光热调控的一种典型应用。

本论文中以 VO_2 热致变色智能窗为例，探讨微纳结构光热调控在智能窗中的应用。 VO_2 热致变色智能窗的主要特点是在外界温度变化时，其在可见波段的透过率几乎不变，而在近红外波段的透过率发生剧烈变化，从而在保证室内照明的同时能调控太阳光能量。由于太阳光入射到地平面的能量大约 1000 W，当智能窗能够调控 10% 的能量时，大约可以调控 100 W 的能量，从而实现对室内温度的有效调控。此外，相关建筑采光标准中要求窗户的可见透过率要大于 60% 才能保证良好的采光条件。因此评价 VO_2 热致变色智能窗的性能主要有两个：可见透过比和热调控能力。其中可见透过比是可见波段透过率与人眼视觉函数的积分，热调控能力是相变前后太阳波段透过率与太阳能量分布曲线积分值的差值。

然而，根据 VO_2 薄膜相变前后光学特性的变化，其在可见透过比和热调控能力方面存在极限，很难同时使可见透过比超过 40%、热调控能力超过 10%，难以有效实现智能窗节能的功能。但通过引入微纳结构，能够同时提高 VO_2 薄膜的可见透过比和热调控能力^[22]。如图 7 所示，通过溶胶-凝胶法制备出双面微纳结构的 VO_2 薄膜，利用其亚波长结构的抗反射效果，实现在可见光波段的高透过；结合 VO_2 薄膜相变前后由半导体态转变为金属态的特殊性能，利用亚波长结构对不同特性波段减反效果的差异性和双面结构的独特增强效果，拉大微纳结构相变前后在近红外波段的透过率，从而获得较大的热调控能力^[22]。

3.2.3 微纳结构自制冷研究

近年来，通过改变材料的微纳结构进行光谱调控方面取得了显著的进展。利用微纳结构在太阳辐射波段和红外波段不同的光谱调控特性，结合材料自身的光学特性，实现材料自身的自制冷，已成为前沿学术热点，相关研究发表在 *Nature* 和 *Science* 等顶级期刊上^[23-30]。其基本原理为：通过微纳结构设计，在太阳辐射波段实现超低吸收，同时在中远红外波段，特别是大气窗口实现高发射率，利用低太阳吸收减弱太阳辐射的加热作用，利用高红外发射率增强自身辐射散热作用，控制能量的“进”与“出”，达到自制冷目的。

2014 年 Fan 等^[25]在 *Nature* 上报道了一种辐射自制冷器件，通过集成光学太阳反射器和含有 7 层 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 结构的红外发射器，利用类似一维光子晶体在太阳辐射波

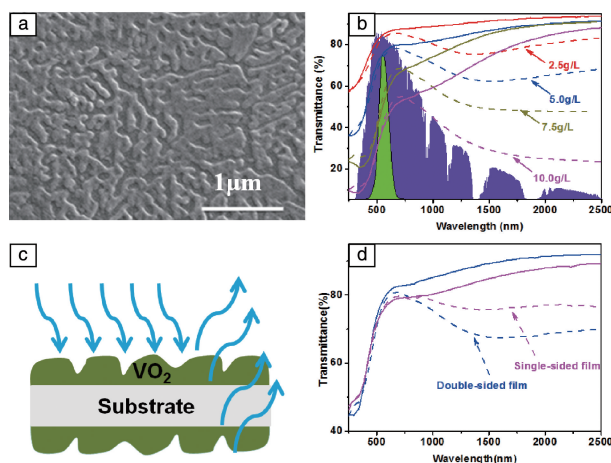


图 7 微纳结构热调控：(a) VO_2 热致变色薄膜微纳结构 SEM 照片；(b) 不同浓度溶胶获得 VO_2 薄膜的变温透射光谱；(c) 双面微纳结构 VO_2 薄膜示意图；(d) 单面和双面 VO_2 薄膜的变温透射光谱图^[22]

Fig. 7 Thermal regulation of microstructure: (a) SEM image of thermochromic VO_2 microstructured film; (b) the transmittance of VO_2 films at different temperature prepared by different concentration of sol; (c) schematic diagram of double sided microstructure VO_2 thin film; (d) the transmittance spectra for single and double sided VO_2 films^[22]

段的高反射特性，结合上层材料属性和干涉效应，在大气窗口高辐射，实验上证实了辐射自制冷器件在 850 W/m^2 太阳光直射下的屋顶具有 4.9 K 的制冷效果。

2015 年 Yu 等^[26]在 *Science* 发表了关于撒哈拉沙漠银蚁毛发微纳结构光热调控的报道，尺寸在 $2 \mu\text{m}$ 左右的银蚁三角棱型中空毛发由于米氏散射在可见近红外波段产生高反射特性，同时由于亚波长尺寸在中远红外波段表现减反特性，增加银蚁自身的热辐射散热，从而满足银蚁在极端高温沙漠里的生存需求。

2016 年 Cui 等^[27]在 *Science* 上报道微纳孔聚乙烯 (PE) 膜作为衣服的人体自散热研究，利用多孔 PE 膜 (孔径分布 $50 \sim 1000 \text{ nm}$) 在太阳辐射波段的米氏散射实现高反射，同时利用 PE 膜在中远红外的高透过特性，获得自制冷的衣服，能够更大地减少太阳的吸收，提高人体向外的辐射，比普通衣服多降低体表温度 2 K。

2017 年 Yang 等^[28]在 *Science* 报道了一种可大规模生产的基于辐射散热自制冷超构材料制冷器。如图 8 所示，将 SiO_2 微球散乱嵌入透明聚合物中，同时在聚合物背面镀银，实现太阳辐射波段的高反射，同时利用特定尺寸 SiO_2 微球的声子-极化子共振，在大气窗口红外发射率大于 0.93，实现了在中午阳光直射下 93 W/m^2 的辐射制冷功率。Zhang^[29]在 *Science* 发表评论指出，这类微纳光学

结构进行被动制冷不需要外加电力和冷却剂, 只要目标温度高于环境温度, 冷却效果就会发生, 这种方法特别有利于实现规模化生产。

2018 年 Yu 等^[30]在 *Sience* 上报道了一种多尺度微纳孔结构的高性能日间辐射制冷聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 (PVdF-HFP) 薄膜, 利用较小尺寸的孔散射太阳波段的光, 利用较大尺寸的孔提高在红外窗口的发射率, 减少太阳光吸收, 增强向太空辐射能量, 日间降温可达 6 K。这种薄膜可以直接涂覆于任意表面, 此外, 该涂料还可以和多种颜料相结合以实现不同色彩。

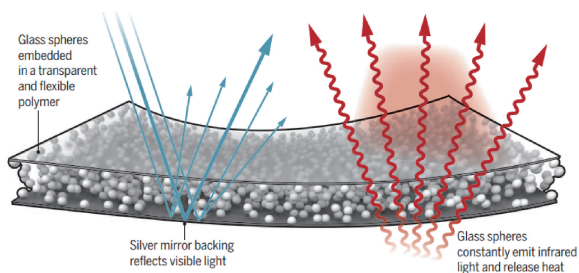


图 8 可大规模生产的自制冷超材料结构及自制冷原理示意图^[29]

Fig. 8 Schematic of metamaterials for perpetual cooling at large scales^[29]

通过微纳结构特殊的光学效应调控材料光学性能, 进而实现对热的调控已经成为国内外学者研究的热点, 基于微纳结构光谱调控的尺寸效应, 微纳结构的设计和制备越来越简单, 但是微纳结构的光学特性研究仍存在离散性和随机性的缺点, 相关的光热调控理论并不完善, 热传导和热对流在光热调控中的研究尚未明确, 仍需要进一步研究。

4 结 语

以光子晶体为代表的微纳结构对光的特殊调控作用是光热调控的基础。通过设计和制备合理的微纳结构实现对光学特性的极限调控, 能够使材料的光学性能实现“能吸、能反和能调”, 从而提高材料性能、拓展材料应用。以蛋白石光子晶体为模板, 获得各种材料的反蛋白石光子晶体, 不仅能利用光子晶体的高反特性, 还能拓展光子晶体的应用场景。从光子晶体的有序周期性微纳结构到无序的亚波长微纳结构, 都可以利用微纳结构的特殊光学效应进行光热调控研究。

参考文献 References

[1] Williams R C, Smith K M. *Nature*[J], 1957, 179: 119-120.
[2] Sanders J V. *Nature*[J], 1964, 204: 1151-1153.
[3] Darragh P J, Gaskin A J, Terrell B C, et al. *Nature*[J], 1966, 209: 13-16.

[4] Stöber W, Fink A, Bohn E. *Journal of Colloid Interface Sciences*[J], 1968, 26: 62-69.
[5] Philipse A P. *Journal of Material Science Letters*[J], 1989, 8(12): 1371-1373.
[6] Ohtaka K. *Physical Review B*[J], 1979, 19(10): 5057-5067.
[7] Ohtaka K. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1980, 13(4): 667-680.
[8] Yablonovitch E. *Physical Review Letters* [J], 1987, 58 (20): 2059-2062.
[9] John S. *Physical Review Letters*[J], 1987, 58(23): 2486-2489.
[10] Liu Xin(刘 昕). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
[11] Meseguer F. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2005, 270: 1-7.
[12] Bennett H S, Rosasco G J. *Applied Optics*[J], 1978, 17(4): 491-493.
[13] Hutter E, Fendler J H. *Advanced Materials* [J], 2004, 16 (19): 1685-1706.
[14] Xu H, Lu N, Qi D, et al. *Small*[J], 2008, 4(11): 1972-1975.
[15] Xu H. *Langmuir*[J], 2011, 27(8): 4963-4967.
[16] Meng X, Al-Salman R, Zhao J, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2009, 48(15): 2703-2707.
[17] Yang H, Pan L, Han Y, et al. *Applied Surface Science*[J], 2017, 423: 421-425.
[18] Yang L, Ge D, Zhao J, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2012, 100: 251-257.
[19] Li N, Yu L, Wei P, et al. *Advanced Materials Interfaces* [J], 2018: 1800277.
[20] Pan L, Xu H. *Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 4523.
[21] Tian Y, Zhang X, Dou S, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [J], 2017, 170: 120-126.
[22] Dou S, Wang Y, Zhang X, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2017, 160: 164-173.
[23] Gentle A R, Smith G B. *Nano Letters*[J], 2010, 10(2): 373-379.
[24] Rephaeli E, Raman A, Fan S. *Nano Letters* [J], 2013, 13(4): 1457-1461.
[25] Raman A P, Anoma M A, Zhu L, et al. *Nature* [J], 2014, 515 (7528): 540-544.
[26] Shi N N, Tsai C C, Camino F, et al. *Science*[J], 2015, 349(6245): 298-301.
[27] Hsu P C, Song A Y, Catrysse P B, et al. *Science* [J], 2016, 353 (6303): 1019-1023.
[28] Zhai Y, Ma Y, David S N, et al. *Science* [J], 2017, 355(6329): 1062-1066.
[29] Zhang X. *Science*[J], 2017, 355(6329): 1023-1024.
[30] Mandal J, Fu Y, Overvig A C, et al. *Science*[J], 2018, 362(6412): 315-319.

(编辑 张雨明)