基于光子晶体的红外隐身材料研究进展

卢仪¹, 卜小海^{1,2}*, 李栋先¹, 刘飞佑¹, 张泽武^{1,2} ¹南京工程学院材料工程学院, 江苏南京 211167; ²江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 江苏南京 211167

摘要 光子晶体是由多种具有不同介电常数的介质材料在空间按一定的周期排列所形成的一种人造结构晶体,其 光子禁带对入射电磁波具有高反射率,能够有效改变目标的辐射特性。基于光子晶体的红外隐身材料的研究是当 前红外隐身技术的研究热点之一。对光子晶体的结构及特性等方面进行了详细介绍,系统综述了光子晶体材料在 红外隐身方面的应用现状,并对新型红外光子晶体材料的研究进行了展望,以期为光子晶体红外隐身材料在宽频 隐身、多波段兼容、带隙可调等领域的需求提供一定的解决思路。

关键词 材料;隐身材料;光子晶体;光子带隙;红外发射率

中图分类号 TN213 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.080003

Research Progress of Infrared Stealth Materials Based on Photonic Crystals

Lu Yi¹, Bu Xiaohai^{1,2*}, Li Dongxian¹, Liu Feiyou¹, Zhang Zewu^{1,2}

¹ School of Materials Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing, Jiangsu 211167, China; ² Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing, Jiangsu 211167, China

Abstract Photonic crystal is a kind of artificial structure crystal formed by a plurality of dielectric materials with different dielectric constants arranged in a certain spatial period, whose photonic band gap has high reflectivity to electromagnetic waves. The photonic crystals can alter the radiation characteristics of targets. The study of infrared stealth materials based on photonic crystals is one of the research hot spots of the current infrared stealth technologies. The structures and characteristics of photonic crystals are introduced in detail and the current application status of photonic crystals in infrared stealth is systematically reviewed. The outlook for the study of novel infrared photonic crystal materials is also discussed in order to provide some solutions for the needs of wideband stealth, multi-band compatibility, and band gap adjustment of photonic crystal infrared stealth materials. **Key words** materials; stealth materials; photonic crystals; band gap; infrared emissivity **OCIS codes** 160.4670; 260.3060; 350.4238

1 引 言

红外隐身材料是通过降低和改变目标的红外辐 射特征,实现目标的低可探测性。根据基尔霍夫定 律和能量守恒原理,物体吸收电磁波的能量绝大多 数以发射的形式向外辐射,若物体对电磁波的吸收 率高,对应的发射率也就高。反之,若对入射波的反 射率高,其发射率就低。因此,红外隐身材料降低发 射率的关键在于控制材料在红外波长范围内对大气 窗口的有效热辐射强度,提高对红外线反射或损耗 的能力。

红外隐身材料主要分为涂覆型和结构型两类。 目前,应用最广泛的是由高反射性的片状金属颜料 与黏合剂共混而成的涂层材料,优点是成本低、制备 简单、易于维护。近年来,科研工作者对涂层颜料和 黏合剂的成分进行优化,设计并开发了核壳纳米材

* E-mail: xhbu@njit.edu.cn

收稿日期: 2018-09-27; 修回日期: 2018-10-22; 录用日期: 2018-11-13

基金项目:国家自然科学基金(61705101)、江苏省高校自然科学研究课题(17KJB430017)、江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室开放基金(ASMA201604)、南京工程学院校级科研基金项目(YKJ201604)、江苏省高等学校大学生实践创新训练计划项目(201711276010Z)

料、导电聚合物、生物驻极体、多层纳米膜及多元复 合材料等一系列新型低红外发射率材料。但这类材 料都存在一定的缺陷:1)过于依赖材料自身的特性, 可屏蔽的红外波长较窄;2)屏蔽材料在基体中的分 散性依赖于制备工艺,性能不够稳定;3)反射波长无 针对性,对微波和激光的反射率也非常高,不利于多 频兼容屏蔽。而光子晶体(PC)是一种具有周期性 微结构的材料,通过结构调控可使其产生处于红外 波段的光子带隙,从而实现对特定红外波长的全反 射。因此,基于 PC 技术的红外隐身材料已成为当 今的研究热点之一。

2 光子晶体概述

光子晶体(PC)是由多种具有不同介电常数的 介质材料在空间按一定的周期排列所形成的一种人 造结构晶体。由于存在布拉格散射,电磁波在 PC 中传播时会受到调制,形成能带结构。通过调节 PC 的空间结构参数与组成材料的介电系数,可在光子 能带间产生一段特定电磁波不可透过的区域,此频 率区域称为光子带隙^[1-2](PBG),这是 PC 的一个重 要特性。当 PC 的周期性或对称性结构遭到破坏 时,在 PC 禁带中出现频率较窄的缺陷态,在此区域 内,与缺陷态频率吻合的光子会被禁锢在缺陷处,此 区域被称为光子局域。这是 PC 特性的第二个重要 特性。

根据介质材料排列的空间结构,可将 PC 分为 一维、二维和三维 PC,PC 的基本结构示意图如图 1 所示。一维 PC 是介电常数在单一方向上呈周期性 变化的介质体系,其基本周期结构可由两种或多种 不同折射率的各向同性介质层交替排列构成。二维 PC 结构主要有周期性排列开孔的薄膜结构和介质 棒阵列,按照不同的结构可分为空气柱型和介质柱 型 PC。一维和二维 PC 存在超折射现象,具有控制 光传导的优异功能且易于制备,应用广泛^[3]。但一 维和二维 PC 在比较复杂的光频环境下,PC 的辐射 特性会产生不定变化,从而很难在多个空间维度上 对光进行全方位调控,因此限制了其在复杂的光频 环境下的使用。





Fig. 1 Schematic of basic structures of PC. (a) One-dimensional PC; (b) two-dimensional PC; (c) three-dimensional PC

三维 PC 是由多种不同介电常数的材料在 3 个 维度上周期分布排列而成,其带隙宽度主要取决于 维度、对称性、介质填充率、介电常数比等参数。构 成 PC 材料的介电常数对比度越高,出现宽带隙和 完全带隙的可能性越大,因此,可通过提高介电常数 比在特定波段实现宽带隙和全带隙^[4]。此外,不同 于一维和二维 PC,三维 PC 在 3 个空间维度上均具 有优异的光调控能力。然而,三维 PC 的制备难度 较高,方法复杂,且目前报道的绝大部分三维 PC 还 存在组成有限、结构单一等缺陷,对其制备及性能方 面的研究尚不成熟。

3 光子晶体红外隐身材料研究进展

自 1987 年 Yablonovith 发现光子带隙和 Anderson 局域光子后, PC 理论及应用的研究发展 迅猛^[5]。1998年,Fink 等^[6]首次利用聚苯乙烯-碲 膜层构造出对特定红外光全方位反射的一维PC,开 启了 PC 在红外材料领域应用的先例。随着对 PC 结构及光学性质探索的逐步深入,为了更好地利用 PC 实现红外隐身,近年来,国内外科研工作者在 PC 带隙调控、多波段兼容性提升、三维 PC 开发等方面 开展了许多工作。大气对红外吸收较少的波段主要 分布在 0.79~2.5 μ m、3~5 μ m、8~14 μ m 这 3 个 波段,一般红外探测主要针对 3~5 μ m 和 8~14 μ m 这两个波段。因此,只要控制 PC 材料的光子带隙 处于红外大气窗口波长范围内或宽于大气窗口波 段,即可起到降低红外发射的作用,提高红外隐身性 能。普通的一维和二维 PC 通常只有一个光子带 隙,无法满足多波段兼容隐身,研究人员可通过添加 缺陷层或制备异质结构 PC 等方式形成新的带隙, 提高了 PC 多波段的兼容性,从而可在激光波段 (1.06 μm、10.6 μm)、红外波段(0.79~2.5 μm、3~ 5 μm 和8~14 μm)、红外与雷达波段、红外与可见 光波段实现兼容隐身。

3.1 红外波段光子带隙的调控

由 PC 特性可知,红外波段光子带隙越宽,对红 外大气窗口屏蔽效果也越好。因此,如何拓宽红外 禁带宽度成了研究的重点^[7]。研究发现,在 PC 结 构中引入超导体^[8-10]、等离子体^[11-12]等新型介质材 料或调控其周期性结构^[13-14]都能有效拓展带隙 宽度。

3.1.1 新型介质材料引入

金属材料的周期性微纳米耦合结构具有较宽的 带隙宽度,而且金属材料在很宽的波长范围内具有 很高的反射率^[15]。Eissa等^[16]设计了一种由 100 nm MgO和 8 nm Ag构成的一维 PC,并研究当 周期 N 为 1~3 时该 PC 的反射率。结果表明,当 周期 N=1时,在 $3.2\sim5.5 \ \mu m$ 较宽的红外波段反 射率高达 92%,反射效果最好。Ramanujam等^[17] 在由砷化镓(GaAs)构成的一维 PC 中嵌入银纳米 颗粒,通过控制对该 PC 施加的压力可以有效地调 整光子带隙的宽度,且带隙的宽度随压力的增加而 减小。当施加压力为 $0\sim10$ GPa 时,实现了光子带 隙宽度在 $1.953\sim1.709 \ \mu m$ 之间的可调控。此外, 该研究还指出,改变填充因子和填充金属颗粒尺寸 的大小也可调节带隙宽度。当填充因子变大时,会 出现带隙变宽并向长波长区域移动的现象。

虽然掺杂金属的 PC 可得到较宽的光子带隙且 自身具有很高的反射率,能够很好地实现红外隐身, 但在高温等特殊环境下,金属电介质不可避免地面 临损耗问题,导致其在全电介质下拓宽带隙的能力 有限,因此,金属电介质一般用于常温下的红外隐身 区域。研究表明,通过使用超导体不仅可以弥补这 种损耗,而且掺杂超导体的一维三元 PC 能在很大 程度上提高全向 PC 带隙(在此频率区域内,可以反 射任何角度入射的电磁波)的宽度。此外,超导体的 介电常数取决于外部温度,因此还可设计出通过调 节外部温度来控制带隙宽度的 PC。因此掺杂超导 体的一维三元 PC 更适合用在温度变化比较大或温 度比较高的领域,从而通过调节温度灵活地改变全 向带隙的宽度来实现隐身。2011年, Dai 等[18] 在三 元 PC 中使用超导体材料铌(Nb),通过调节超导体 Nb的外界温度控制所产生光子带隙的宽度,并可 在低于其临界温度时产生全向带隙,使其在红外波 长范围的全向带隙拓宽至 0.25 μm,这一宽度约为 无超导层的同类二元 PC 的 7 倍。

PC的带隙宽度主要有 3 个影响因素:PC 空间 结构分布、介电常数比值和 PC 的几何结构。传统 的一维 PC 主要由如硅/二氧化硅(Si/SiO₂)等无机 介电材料的堆叠层形成,也可通过选择折射率比尽 可能大的介质材料获得较宽带隙。Amri 等^[19]创造 性地设计了一种新型 PC,通过溅射和化学气相沉积 交替层叠硅/六甲基二硅氧烷(Si/HMDSO)构成了 一种无机/有机混合的一维 PC。交替沉积 9 层所得 的 Si/HMDSO 在 $1.08 \sim 1.99 \ \mu m$ 红外波段内有较 低的发射率,禁带宽度可达 $0.91 \ \mu m$ 。此外,该课题 组又通过设计不同厚度的 Si 层替换原中央 Si 层, 在 $1.33 \ \mu m$ 和 $1.55 \ \mu m$ 处引入两个缺陷,使其应用 更加广泛。Si/HMDSO 一维 PC 结构示意图及反 射图谱如图 2 所示。



- 图 2 Si/HMDSO 一 # PC 结构示意图及反射图谱。(a) 掺杂不同厚度 Si 层制备的具有双缺陷的 Si/ HMDSO 一 # PC 结构示意图;(b) 4 个周期的 Si/ HMDSO 双缺陷结构一 # PC 反射率^[19]
- Fig. 2 Structural diagram and reflection spectra of onedimensional Si/HMDSO PC. (a) Structural diagram of one-dimensional Si/HMDSO PC with double defects prepared by doping Si layers with different thicknesses; (b) reflectivity of 4-cycle onedimensional Si/HMDSO PC with double defects^[19]

Kang 等^[20]利用电介质氯化铯和石墨烯设计了 具有良好光吸收能力的双曲线超材料(GHMM),利 用此特性将其与一般有损介质层叠制备出一维 PC, 通过计算证明所制备的一维 PC 在中红外频率范围 内具有较大的带宽和吸收(吸收率达 90%),该 PC 在未来红外隐身材料和宽频带光电探测器设计中具 有较大的研究价值。

3.1.2 周期性结构调控

PC 可通过调节其周期结构获得多个光子带隙, 使其在单个红外波段上都呈现出较高反射率,但在 中红外和远红外两个波段同时呈现高反射较为困 难。周期性异质结构的设计可很好地解决这一问题 且能有效拓宽带隙。Hung 等^[21]报道了一种通过添 加金属层和构建异质结构拓宽光子带隙的新方法。 该研究中在由 Si/SiO₂ 周期性排列的一维二元 PC 中掺杂 15 nm 的铝(Al)金属层后,可将带隙拓宽至 0.27 μ m。同时通过调节 Si 的掺杂浓度来控制 Si 层的折射率,交替层叠 50 周期的 3 种不同厚度比 (d_1/d_2 =3.0,2.4,2.0)的 Si/SiO₂ 介质层,从而构建 一维异质结构 PC,使得在中红外波段的光子带隙达 0.22 μ m。Si/SiO₂ PC 结构示意图及反射图谱如 图 3 所示。



- 图 3 Si/SiO₂ PC 结构示意图及反射图谱。(a) 3 种不同 厚度比的 Si/SiO₂ PC 结构示意图;(b) 50 周期的 3 种不同厚度比的 Si/SiO₂ 异质 PC 的反射光谱图^[21]
- Fig. 3 Structural diagram and reflection spectrum of Si/ SiO₂ PC. (a) Structural diagrams of Si/SiO₂ PC with three different thickness ratios; (b) reflection spectrum of 50-cycle Si/SiO₂ heterogeneous PC under three different thickness ratios^[21]

Zhang 等^[22]采用光学镀膜技术,通过叠加两个 厚度比不同的锗/硫化锌(Ge/ZnS)(0.455/ 0.25 μm、0.688/1.25 μm)一维二元 PC 构建一维异 质结构 PC,使得该材料具有明显的红外光谱选择性 低发射特性,在大气窗口 3~5 μ m 和 8~14 μ m 的 低发射率可实现红外隐身,在非大气窗口(5~ 8 μ m)通过调节光子带隙可得到优异的散热效果, 降低热辐射特征。李康文等^[23]通过传输矩阵计算 和仿真,设计了具有异质结构且适用于 3~5 μ m 红 外光区的一维 PC。该课题组选取 Si 和三氧化二钇 (Y₂O₃)两种材料,构造了 24 层一维 PC 的双异质 结构,在 3~5 μ m 红外波段,该结构的反射率高达 97.418%~99.999%。为了减少膜层数量,他们又 以金属银为衬底,设计了以 Si 和 Y₂O₃ 为介质层结 构的一维金属增强型 PC,其总层数为 9 层,仿真结 果表明:在 3~5 μ m 红外波段,其反射率为 98.943%~99.979%,这一设计大幅提高了 PC 在红 外波段的反射率。

赵大鹏等[24]采用于涉矩阵法,先分别交替沉积 碲/聚乙烯两个晶格常数不同的一维 PC,再将两个 一维 PC 叠加构成异质结构的一维 PC,可实现中远 红外双波段的全向反射。通过选择自身折射率相差 大的周期性介质也可以有效拓宽光子带隙。基于 此,他们进一步改变两种介电材料的填充比 $(d_{\rm H}/d_{\rm L}=0.353, d_{\rm H}:$ 碲的厚度, $d_{\rm L}:$ 聚乙烯的厚 度),将全反射的两个波段拓宽到 3.4~5.4 μm 和 8~12.5 μm,相对带宽分别达到 49.8%和 43.1%, 该结果能够完全适应当前中红外与远红外的应用需 求。该课题组还通过叠加两个不同周期的硒化镉/ 二氧化硅(CdSe/SiO₂)一维二元 PC 构建异质结构 PC, 增大了光子带隙的宽度, 使其在 3.14~5.57 μm 和 8.16~13.96 µm 两个波段的光谱反射率都大于 95%,实现了在中远红外双波段的高反射。由两个 不同周期的 CdSe/SiO2 一维 PC 构成的双周期异质 结构 PC 反射图谱如图 4 所示[25]。



图 4 由两个不同周期的 CdSe/SiO₂ 一维 PC 构成的 双周期异质结构 PC 反射图谱^[25]



Ho 等^[26]设计了一种由二维 PC 制备的超致密 多晶 Si 基反射器,主要通过在 1 µm 厚的氧化硅基 层上沉积1 µm 厚的硅层,并用深紫外光刻和深度 反应离子蚀刻在 Si 晶体膜上开出方形气孔,制备 得到二维 PC,形成的方形气孔不仅增强了膜的机 械强度,同时也使得该材料在 3.45 μm 的中远红 外波长范围内具有大于 90%的反射率。He 等[27] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的柔性基底上固 定层状二硫化钨(WS_2)与二硫化钼(MoS_2),构建 了一种二维异质结构柔性 PC,其光子带隙为 0.532 μm。与此同时,对其施加轴向 0%~60%的 拉伸应变时,其光子带隙可在 0.815~0.850 μm 范 围内自由调控。柔性 PC 可以随着伪装目标性质 的变化发生相应变化,而不改变其红外隐身性能, 这在应用于一些需要伪装、形状较为复杂或需承 受特定方向载荷的特殊军事目标时,具有极大的 优势。

3.2 多波段兼容性的提高

对于 PC 这种新型的隐身材料来说,仅仅满足 红外特定波段的屏蔽还远远不够,实现与雷达波、可 见光或激光等波段兼容隐身也是其未来实际应用中 必须解决的问题。

3.2.1 激光与红外波段兼容隐身

激光隐身需要材料在波长为 1.06 µm 和 10.6 µm 处具有很低的反射率。PC 可以利用光子 禁带实现红外波段的高反射,而光子局域可实现特 定激光波长处的低反射,进而实现激光与红外波段 兼容隐身的双重目的。光子局域一般都是由于引入 与基体膜具有不同介电常数的缺陷层,层叠几个周 期数不同或厚度比不同的一维 PC,破坏了 PC 的周 期性所致。

Wang 等^[28]通过锗/硒化锌(Ge/ZnSe)薄膜的 交替设计,并引入与基体膜具有不同介电常数值的 Si取代其中某一层 Ge 作为缺陷层形成光子局域, 成功制备了一种基于一维 PC 的缺陷模式涂层,其 结构如图 5(a)所示,在 8~14 μ m 中远红外波段可 获得高反射率,如图 5(b)所示,同时在 10.6 μ m 二 氧化碳(CO₂)激光波段获得高吸收率,实现了中远 红外与 CO₂ 激光的兼容隐身。

Wan 等^[29] 在刚性 Si、柔性聚苯乙烯和聚对苯二 甲酸类(PET)衬底上采用真空镀膜法分别制备了含 缺陷层的一维 PC 薄膜,通过研究测试发现,在不同 衬底上制备的一维 PC 在 8~14 μm 中远红外波段 都能很好地实现红外与激光的兼容隐身。基于不同



图 5 Ge/ZnSe 一维 PC 结构示意图和反射图谱。(a)以 Si 为缺陷层的 Ge/ZnSe 一维 PC 结构示意图;(b) Ge/ ZnSe 一维 PC 的反射率^[28]

Fig. 5 Structural diagram and reflection spectra of onedimensional Ge/ZnSe PC. (a) Structural diagram of one-dimensional Ge/ZnSe PC structure with Si defect layer; (b) reflectivity of one-dimensional Ge/ZnSe PC^[28]

衬底制备的一维 PC 反射图谱如图 6 所示。该工作 还指出,由于柔性 PC 质量小且耐高温,在伪装材料 方面应用潜力巨大。

Miao 等^[30]通过引入缺陷层 Si 破坏了原周期 性,制备了具有光子局域的碲/硒化锌(Te/ZnSe) 一维 PC,在 10.6 μ m 处反射率低至 0.28,在 3~ 5 μ m 和8~14 μ m 有较低的发射率(0.0845、 0.281),从而实现了激光与红外波段的兼容隐身。 张继魁等^[31]为实现飞行器高温部分的红外与激光 兼容隐身,选用 Te 和氟化镁(MgF₂)设计出近中 红外与 1.06、1.54 μ m 激光兼容隐身的一维异质结 构 PC,在 1.81~2.47 μ m反射率达 95.07%, 2.47~5.00 μ m反射率高达 100%。该课题组还在 该 PC 中掺杂 Ge 引入缺陷,使得其在 1.06 μ m 与 1.54 μ m处的反射率降至 1.21%和 1.79%,形成两 个明显的低反射谷,从而很好地实现了激光与红 外波段的兼容隐身。

3.2.2 可见光、雷达与红外波段兼容隐身

雷达隐身材料要求的低反射率、高吸收率与红 外隐身材料所要求的相反,一般材料很难具备这种 特性,而由介质材料组成的 PC 可在雷达波段有较 低反射率,在红外波段有较高反射率,很好地解决了 这一难题。



图 6 基于不同衬底制备的一维 PC 反射图谱。(a)以 Si 为衬底;(b)以聚苯乙烯为衬底;(c)以 PET 为衬底^[29] Fig. 6 Reflection spectra of one-dimensional PCs based on different substrates. (a) Si substrate; (b) polystyrene substrate; (c) PET substrate^[29]

Wang 等^[32]设计了由 Ge/ZnS 交替组成的 4 个 介质层厚度不同的异质结构的 PC,制备出一维双异 质结构材料,其红外发射率在 $3\sim5 \mu m$ 和 $8\sim12 \mu m$ 的波长范围内分别低至 0.073 和 0.042,另外,将该



材料与微波吸收材料组合,在雷达波段具有高透射率,完全实现雷达与红外波段兼容隐身,一维异质结构 PC 的扫描电子显微镜(SEM)图及反射图谱如图 7 所示。



图 7 一维异质结构 PC 的 SEM 图及反射图谱。(a)沉积 48 层的一维双异质结构 PC 横截面 SEM 图; (b)模拟(实线)和实验(虚线)得到的反射图谱^[32]

Fig. 7 SEM image and reflection spectra of one-dimensional heterostructural PC. (a) Cross-sectional SEM image of 48-layer one-dimensional double heterostructural PC; (b) reflection spectra obtained by simulation (solid line) and experiment (dashed line) ^[32]

2017年, Zhang 等^[33]通过周期性地层叠 Ge/Se/Si,并在其结构中引入缺陷,接着又创新性地将 雷达吸收材料(RAM)与之结合,制备出红外-激光-雷达兼容隐身的一维 PC。实验证明在 8~14 μ m 的红外波段内反射率高达 89.6%,对 10.6 μ m 激光 反射波段处反射率低达 39.8%,在 7.8~18 GHz 的 雷达高频段,发射能量相比未添加 RAM 时衰减了 10 dB,实现了红外-激光-雷达 3 个波段的有效兼 容,推进了隐身材料的多功能化发展。

实现可见光与红外波段兼容隐身最简单的办法 是使可见光光谱特性和近红外波段光谱特性与所处 的背景特征一致,从而可实现兼容隐身。因此目前 的可见光和红外波段兼容隐身主要通过将 PC 制备 成有特定迷彩图案来实现。张继魁等^[34]设计并制 作了几种不同发射率的 PC 迷彩(PCpp)并将其覆 盖在仿真目标上,用 8~14 μm 热像仪观察目标和 背景,并记录各个时间点的平均辐射温度数据,利用 辐射温度计算目标在此背景下的伪装效率。结果表 明,极限温差为4K时,发射率为0.212、0.307和 0.606的PC迷彩伪装效率可达76.92%,能够使目 标和背景很好地融合,实现可见光下和红外波段兼 容隐身。2016年,Qi等^[35]通过磁控溅射法在石英 玻璃基板上沉积Ge和ZnS,成功制备出一种具有特 定表面颜色(卡其色、棕色、海军色和青色)和超低红 外发射率的一维PC,制备所得的Ge/ZnS一维PC 宏观图片及SEM 图如图 8所示,在 3~5 μm 红外 波段平均反射率达95.1%,满足了可见光-红外的兼 容隐身的需求。

3.3 基于三维光子晶体的红外隐身材料

三维 PC 在空间 3 个维度上都具有优异的光调 控能力,在红外波调制领域应用潜力巨大。早在 1991年,Yablonovitch及其研究团队就采用机械钻



图 8 Ge/ZnS 一维 PC 宏观图片及 SEM 图。(a) 4 种不同颜色 Ge/ZnS 一维 PC 照片;(b)横截面 SEM 图^[35] Fig. 8 Macroscopic picture and SEM image of one-dimensional Ge/ZnS PC. (a) Photographs of one-dimensional PCs with 4 different colors; (b) cross-sectional SEM image^[35]

孔的方法得到三维结构 PC,证实了"光子带隙"的存 在^[36]。自此,三维 PC 独特的光学特性就引起了研 究者们的广泛关注。1998年,Lin 等^[37]采用层层堆 积多晶硅的方法制备出 woodpile 结构 PC,其光子 带隙的反射率可达到 90%。2005年,Enoch 等^[38] 通过气相沉积法和激光刻蚀法制备出片层状的 ZnSe 和栅栏状的金片层,接着通过层层堆积方法在 直径为 15 mm,厚度为 2 mm 的 ZnSe 基底上逐层 堆积制成金属-介质的三维 PC,该三维 PC 能够较好 地控制在 7~12 μm 红外波段的热辐射。

2015年, Chernow 等^[39]用八面体晶胞单元的 聚合物纳米晶格制备出机械可调的三维 PC 材料, 该材料在中红外波段有一个强反射峰,通过施加单 向轴向压向力可以可逆地改变反射峰的移动范围。 当施加压缩量在 0~40%之间时, 伪带隙峰值的位 置将会从 7.42 μ m 移动到 4.61 μ m, 使带隙位置的 可调控性成为可能。

张连超等^[40]选用了 1.5 μm 和 4.3 μm 特定粒 径大小的 SiO₂微球作为制备单元,采用垂直沉积法 制备了蛋白石结构三维 PC。该三维 PC 在中远红 外波段光子带隙宽度分别为 0.7 μm 和 1.9 μm,实现了在可探测波段的红外辐射特征的调制。

Hurtado 等^[41]利用微米中空管制备得到 PC, 再在其管隙中合成热可控的二氧化钒(VO₂)颗粒, 从而制备出在中红外波段温度可逆调节的自适应三 维 PC 材料。通过改变 PC 周围温度(40~120 \mathbb{C}) 调控 VO₂的相变和折射率,从而达到调控光子带隙 的目的。

高空隙率的反蛋白石结构 PC 红外屏蔽效果优 于普通三维 PC,因此反蛋白石结构 PC 在红外隐身 领域具有较好的应用前景^[42-43]。Aliev 等^[44]以 4.5 μ m SiO₂ 微球重力沉降堆积的蛋白石结构为模 板,熔融填充制备了反蛋白石结构 Ge₃₃ As₁₂ Se₅₅ 三 维 PC,该材料在 3~5 μ m 和 8~12 μ m 两个红外大 气窗口波段的反射率可达 90%以上。该硫属化物 玻璃反蛋白石结构 SEM 图及反射图谱如图 9 所 示。在不改变介质化学组成的条件下,这种光子晶 体的高反射波段可以通过调节反蛋白石结构的周期 数进行灵活调控,具有传统低辐射率涂料无法比拟 的优点。



图 9 硫属化物玻璃反蛋白石结构 SEM 图及反射图谱。(a)硫属化物玻璃反蛋白石结构 PC 的 SEM 图; (b) SiO₂蛋白石结构、Ge₃₃ As₁₂ Se₅₅ 渗透蛋白石结构、Ge₃₃ As₁₂ Se₅₅ 反蛋白石结构 PCs 的反射率^[44]

Fig. 9 SEM image and reflection spectra of chalcogenide glass inverse opal structure. (a) SEM of PC with chalcogenide glass inverse opal structure; (b) reflectivity curves of PCs with SiO₂ opal structure, Ge₃₃ As₁₂ Se₅₅ infiltrated opal structure, and Ge₃₃ As₁₂ Se₅₅ inverse opal structure^[44]

通过对反蛋白石结构材料组成的选择性进行拓展,可在局部波段内获得完全光子带隙。Arpin 等^[45]以SiO₂为模板,采取原子层沉积钨和化学气 相沉积硼化铪(HfB₂)制备得到反蛋白石结构PC, 可降低2~5μm波段的红外发射率并具有选择热辐 射特性,1400℃下仍具有较好的热稳定性,可在高 温下工作,适合作为热红外隐身材料。王运锋等^[46] 采用自组装和模板辅助法制备了三维NaGd (WO₄)₂:Yb³⁺/Tm³⁺反蛋白石光子晶体,且使稀土 元素铥(Tm³⁺)产生的带隙处在光子带隙之内,利 用反蛋白石光子晶体独特的周期性大孔结构和光子 带隙效应,可实现对稀土元素 Tm³⁺的上转换自发 辐射的抑制。

4 结 论

归纳了 PC 应用于红外隐身领域的研究进展, 尽管目前对红外 PC 相关工作的报道很多,但绝大 多数侧重于对一维和二维 PC 红外辐射性能的研 究。由于一维、二维 PC 制备较为简单、技术成熟, 各国科研工作者已经在拓宽其带隙宽度以及提高红 外波段的反射率方面取得了一系列成果。目前对于 三维 PC 的研究尚处于起步阶段,但是因其在 3 个 维度上均具有优异的光调控性,因此具有巨大的发 展潜力。由此可以看出,PC 在红外隐身材料方面仍 具有很大的研究价值,但若想在更广泛领域得到运 用,仍有几方面问题有待解决:

1) 对于红外与激光兼容的隐身材料,除了需考虑提高 PC 相应波段的高反射率性能外,还要考虑如何赋予 PC 某一波长高的透射率以实现二者兼容 隐身。要实现红外与雷达兼容隐身,合理选择材料 是需要解决的关键问题。

2) 若想通过对光子带隙的调控实现对红外大气 窗口辐射的宽频屏蔽,还需优化 PC 内部周期性结构 的分布,以使其形成较宽范围的光子带隙,具有单一 尺寸周期性结构 PC 产生的光子带隙仅局限于与其 结构匹配的较窄波长范围内,无法满足大气窗口下的 较宽波长屏蔽的要求。因此,具有双尺寸或多尺寸周 期性结构的三维 PC 是未来重要的发展方向。

3)当前红外隐身材料领域仍以涂层或薄膜的 形式应用到装备上,但随着未来探测手段多样化和 精确化,对此类材料使用条件的差异化要求也会逐 步提升。因此,柔性 PC 所独有的可设计性和可调 控性等优点,必将在未来的红外隐身技术发展过程 中占据更重要的地位。

参考文献

- [1] Stein A, Wilson B E, Rudisill S G. Design and functionality of colloidal-crystal-templated materialschemical applications of inverse opals [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 2763-2803.
- [2] Cong H L, Yu B, Tang J G, et al. Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(19): 7774-7800.
- [3] Moghadam R Z, Ahmadvand H, Jannesari M. Design and fabrication of multi-layers infrared antireflection coating consisting of ZnS and Ge on ZnS substrate[J]. Infrared Physics & Technology, 2016, 75: 18-21.
- [4] Armstrong E, O'Dwyer C. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures-fundamentals and applications from optics to energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(24): 6109-6143.
- Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [6] Fink Y, Winn J N, Fan S, et al. A dielectric omnidirectional reflector [J]. Science, 1998, 282 (5394): 1679-1682.
- [7] Wu C J, Chu B H, Weng M T, et al. Enhancement of bandwidth in a chirped quarter-wave dielectric mirror [J]. Journal of Electromagnetic Waves and Applications, 2009, 23(4): 437-447.
- [8] Lee H M, Wu J C. Transmittance spectra in onedimensional superconductor-dielectric photonic crystal
 [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107 (9): 09E149.
- [9] Hsu H T, Kuo F Y, Wu C J. Optical properties of a high-temperature superconductor operating in near zero-permittivity region [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(5): 053912.
- [10] Wu C J, Liu C L, Kuo W K. Analysis of thicknessdependent optical properties in a one-dimensional superconducting photonic crystal [J]. Journal of Electromagnetic Waves & Applications, 2009, 23(8/ 9): 1113-1122.
- [11] Krokhin A A, Reyes E, Gumen L. Low-frequency index of refraction for a two-dimensional metallodielectric photonic crystal [J]. Physical Review B, 2007, 75(4): 045131.
- [12] Pimenov A, Loidl A, Pimenov A, et al. Conductivity and permittivity of two-dimensional

metallic photonic crystals [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(6): 063903.

- [13] Zi J, Wan J, Zhang C. Large frequency range of negligible transmission in one-dimensional photonic quantum well structures [J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(15): 2084-2086.
- [14] Srivastava R, Pati S, Ojha S P. Enhancement of omnidirectional reflection in photonic crystal heterostructures [J]. Progress in Electromagnetics Research B, 2008, 1: 197-208.
- [15] Liu Y Y, Li X F, Zhao Y L, et al. Influence of defect modes of metal films on filtering characteristics of one-dimensional photonic crystals [J]. Laser &. Optoelectronics Progress, 2018, 55(5): 053103.
 刘圆圆,李旭峰,赵亚丽,等.金属薄膜的缺陷模对一维光子晶体滤波特性的影响[J].激光与光电子学进展, 2018, 55(5): 053103.
- [16] Eissa M F, Aly A H. Improve the efficiency of scintillation detectors using reflectors based on photonic crystals arrays [J]. Journal of Electromagnetic Analysis and Applications, 2014, 6 (2): 25-29.
- [17] Ramanujam N R, Wilson K S J. Optical properties of silver nanocomposites and photonic band gap: Pressure dependence [J]. Optics Communications, 2016, 368: 174-179.
- [18] Dai X Y, Xiang Y J, Wen S C. Broad omnidirectional reflector in the one-dimensional ternary photonic crystals containing superconductor [J]. Progress in Electromagnetics Research, 2011, 120: 17-34.
- [19] Amri R, Sahel S, Gamra D, et al. Photonic band gap and defects modes in inorganic/organic photonic crystal based on Si and HMDSO layers deposited by sputtering and PECVD[J]. Optical Materials, 2018, 76: 222-230.
- [20] Kang Y Q, Liu H M. Wideband absorption in one dimensional photonic crystal with graphene-based hyperbolic metamaterials [J]. Superlattices and Microstructures, 2018, 114: 355-360.
- [21] Hung H C, Wu C J, Yang T J, et al. Enhancement of near-infrared photonic band gap in a doped semiconductor photonic crystal [J]. Progress in Electromagnetics Research, 2012, 125: 219-235.
- [22] Zhang W G, Xu G Y, Zhang J C, et al. Infrared spectrally selective low emissivity from Ge/ZnS onedimensional heterostructure photonic crystal [J]. Optical Materials, 2014, 37: 343-346.
- [23] Li K W, Li X C, Chen P A, et al. High reflector

designed with one-dimensional photonic crystal in 3-5 μm infrared region based on hetero-structure[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(9): 0922001. 李康文, 李享成, 陈平安. 基于异质结构的一维光子 晶体红外 3~5 μm 高反射镜设计[J]. 光学学报,

2018, 38(9): 0922001.

- [24] Zhao D P, Shi J M, Wang J C, et al. Design on a dual-band omnidirectional reflector of MWIR and LWIR[J]. Laser & Infrared, 2008, 38(5): 454-457.
 赵大鹏,时家明,汪家春,等.中长波红外双波段全向反射镜的设计[J].激光与红外,2008,38(5): 454-457.
- [25] Liu B L, Shi J M, Zhao D P, et al. A kind of infrared camouflage material based on photonic crystals[J]. Infrared Technology, 2008, 30(9): 512-515.
 刘必鎏,时家明,赵大鹏,等.一种基于光子晶体的 红外伪装材料[J]. 红外技术, 2008, 30(9): 512-515.
- [26] Ho C P, Pitchappa P, Kropelnicki P, et al. Development of polycrystalline silicon based photonic crystal membrane for mid-infrared applications [J].
 IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2014, 20(4): 94-100.
- [27] He X, Li H, Zhu Z Y, et al. Strain engineering in monolayer WS₂, MoS₂, and the WS₂/MoS₂ heterostructure[J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(17): 173105.
- [28] Wang Q C, Wang J C, Zhao D P, et al. Investigation of terahertz waves propagating through far infrared/CO₂ laser stealth-compatible coating based on one-dimensional photonic crystal [J]. Infrared Physics & Technology, 2016, 79: 144-150.
- [29] Wang C, Wang L, Chen Z H, et al. Production of flexible photonic crystal films for compatible far infrared and laser-band camouflage by vacuum coating method [J]. Journal of Russian Laser Research, 2016, 37(3): 308-312.
- [30] Miao L, Shi J M, Wang J C, et al. Heterogeneous doped one-dimensional photonic crystal with low emissivity in infrared atmospheric window [J]. Optical Engineering, 2016, 55(5): 057101.
- [31] Zhang J K, Shi J M, Miao L, et al. Research on compatible stealth photonic crystal against near/middle infrared and 1.06 µm and 1.54 µm lasers[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37 (9): 1130-1134.

张继魁, 时家明, 苗雷, 等. 近中红外与 1.06 μm 和

1.54 μm 激光兼容隐身光子晶体研究[J].发光学报,
 2016,37(9):1130-1134.

- [32] Wang Z X, Cheng Y Z, Nie Y, et al. Design and realization of one-dimensional double hetero-structure photonic crystals for infrared-radar stealth-compatible materials applications [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(5): 054905.
- [33] Zhang J K, Shi J M, Zhao D P, et al. Realization of compatible stealth material for infrared, laser and radar based on one-dimensional doping-structure photonic crystals [J]. Infrared Physics &. Technology, 2017, 85: 62-65.
- [34] Zhang J K, Zhao D P, Wang J C, et al. Thermal infrared pattern painting based on photonic crystals
 [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(12): 1216001.
 张继魁,赵大鹏,汪家春,等.基于光子晶体的热红
 外迷彩[J].光学学报, 2016, 36(12): 1216001.
- [35] Qi D, Wang X, Cheng Y Z, et al. Design and characterization of one-dimensional photonic crystals based on ZnS/Ge for infrared-visible compatible stealth applications[J]. Optical Materials, 2016, 62: 52-56.
- [36] Yablonovitch E, Gmitter T J, Leung K M, et al. 3dimensional photonic band structure [J]. Optical and Quantum Electronics, 1992, 24(2): S273-S283.
- [37] Lin S Y, Fleming J G, Hetherington D L, et al. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths[J]. Nature, 1998, 394(6690): 251-253.
- [38] Enoch S, Simon J J, Escoubas L, et al. Simple layer-by-layer photonic crystal for the control of thermal emission[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(26): 261101.
- [39] Chernow V F, Alaeian H, Dionne J A, et al.
 Polymer lattices as mechanically tunable 3dimensional photonic crystals operating in the infrared
 [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107 (10):

101905.

- [40] Zhang L C, Qiu L L, Lu W, et al. Preparation of opal photonic crystal infrared stealth materials [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(8): 084208.
 张连超,邱丽莉,芦薇,等.蛋白石型光子晶体红外 隐身材料的制备[J].物理学报, 2017, 66(8): 084208.
- [41] Hurtado J L M, Kraeh C, Popescu A, et al. In situ synthesis of VO₂ for tunable mid-infrared photonic devices[J]. RSC Advances, 2015, 5(73): 59506-59512.
- [42] Ruhl T, Spahn P, Hermann C, et al. Doubleinverse-opal photonic crystals: The route to photonic bandgap switching [J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(7): 885-890.
- [43] Aryal D P, Tsakmakidis K L, Jamois C, et al. Complete and robust bandgap switching in doubleinverse-opal photonic crystals [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(1): 011109.
- [44] Aliev A E, Zakhidov A A, Baughman R H, et al. Chalcogenide inverted opal photonic crystal as infrared pigments [J]. International Journal of Nanoscience, 2006, 5(1): 157-172.
- [45] Arpin K A, Losego M D, Cloud A N, et al. Threedimensional self-assembled photonic crystals with high temperature stability for thermal emission modification[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2630.
- [46] Wang Y F, Song J F, Tang X Y, et al. Preparation and modified upconversion luminescence in NaGd (WO₄)₂:Yb³⁺/Tm³⁺ inverse opal photonic crystals
 [J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(10): 1058-1062.
 王运锋,宋金璠,唐晓燕,等.NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/

主运锋, 禾金墙, 眉碗無, 寺. NaGd(WO₄)₂·16⁻⁷ Tm³⁺反蛋白石光子晶体的制备与上转换发光调制研 究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(10): 1058-1062.