

基于二氧化钒热致相变的自适应温度调控

赵海鹏^{1,2}, 章新源^{1,2}, 何云斌³, 豆书亮⁴, 李焱⁴, 李孝峰^{1,2}, 詹耀辉^{1,2*}¹苏州大学光电科学与工程学院, 江苏 苏州 215006;²江苏省先进光学制造技术重点实验室暨教育部现代光学技术重点实验室, 江苏 苏州 215006;³湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430062;⁴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 现有的辐射降温器件不具有自适应性,即只能降温不能升温。为了实现升温 and 降温的双重功能,并且能够随环境温度改变而自动切换,本文聚焦于一种基于二氧化钒的自适应温度调控器,系统地讨论其光热调控原理、技术瓶颈和实现途径。利用传输矩阵和遗传算法相结合的方法,设计和优化由谐振腔和滤波器集成的多层结构,获得太阳吸收比为 0.1、高温发射率为 0.76 和发射率差值为 0.7 的优异光热调控性能。在此基础上,根据实际环境预测该优化结构的实时温度响应,从理论验证其自适应温度调控功能。该研究为基于二氧化钒的自适应温度调控提供一种可供选择的解决方案,为智能热控的技术发展提供了相应技术储备。

关键词 光学器件; 多层膜; 二氧化钒; 辐射制冷; 自适应温度调控; 遗传算法

中图分类号 TB64; TB61

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1523001

Self-Adaptive Temperature Modulation Based on Thermal Induced Phase Changing of Vanadium Dioxide

Zhao Haipeng^{1,2}, Zhang Xinyuan^{1,2}, He Yunbin³, Dou Shuliang⁴,
Li Yao⁴, Li Xiaofeng^{1,2}, Zhan Yaohui^{1,2*}¹ School of Optoelectronic Science and Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China;² Key Lab of Advanced Optical Manufacturing Technologies of Jiangsu Province & Key Lab of Modern Optical Technologies of Education Ministry of China, Suzhou, Jiangsu 215006, China;³ School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan, Hubei 430062, China;⁴ Institute of Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China

Abstract The existing radiation cooling device is not self-adaptive, that is, it can only lower the temperature but not increase the temperature. In order to achieve the dual functions of heating and cooling, and can automatically switch with the change of ambient temperature, this article focuses on an adaptive temperature regulator based on vanadium dioxide, and systematically discusses its photothermal control principles, technical bottlenecks, and implementation methods. The combination method of transmission matrix and genetic algorithm is used to design and optimize the multilayer structure integrated by the resonant cavity and the filter, and obtain the excellent photothermal control performance of solar absorption ratio of 0.1, high temperature emissivity of 0.76 and emissivity difference of 0.7. On this basis, the real-time temperature response of the optimized structure is predicted according to the actual environment, and its adaptive temperature control function is verified theoretically. This research provides an alternative solution for adaptive temperature control based on vanadium dioxide, and

收稿日期: 2021-01-14; **修回日期:** 2021-01-29; **录用日期:** 2021-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(61405132)、江苏省自然科学基金(BK20181167)、高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室开放项目(SKL201912SIC)

通信作者: *yhzhan@suda.edu.cn

provides a corresponding technical reserve for the development of intelligent thermal control technology.

Key words optical devices; multilayer film; vanadium dioxide; radiative cooling; adaptive temperature modulation; genetic algorithm

OCIS codes 230.4170; 350.6050; 290.6815

1 引言

近年来,随着工业化的不断发展,人们在享受工业进步带来便利的同时,也在承受着能源消耗和环境污染所带来的生存压力。早在 20 世纪初,可持续能源发展的政策已经相继出台,即一方面引导节能减排,另一方面大力提倡绿色能源开发。2010 年,中国更是在绿色能源领域投资 511 亿美元,是目前世界上投资最多的国家^[1]。在太阳电池、生物制氢和风力发电等众多绿色能源利用技术中,辐射降温作为一种通过热辐射开采深空冷能的技术也在近年来被日益关注。2014 年,Fan 课题组^[2]提出一种多层结构的辐射降温器,在太阳辐照度约为 900 W/m^2 的正午时分实现了接近 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 的辐射降温。此后,各种白天辐射降温器被大量地设计和制备,例如光子晶体多层膜^[3-5]、多级孔有机涂层^[6-8]和玻璃/聚合物超构材料^[9]等。但辐射制冷原理与获取太阳能的方法相反,其主要是通过反射太阳波段($0.3 \sim 2.5 \text{ }\mu\text{m}$)能量的同时提高大气窗口波段(主要波段在 $8 \sim 13 \text{ }\mu\text{m}$)的发射率,将热量通过大气窗口发射到深空,从而实现即便在太阳照射下也依然能将温度降低到环境温度以下。

本质而言,辐射制冷利用的是温度只有 3 K 的深空冷源,而太阳能使用的温度约为 6000 K 的太阳热源。但是,无论是辐射制冷还是太阳能加热,都是单一的降温或升温过程,均无法达到在高温天气下降温、在低温天气下升温的双重功能。因此,一种基于相变材料的自适应温度调控器被提出,旨在同时利用太阳的热能和深空的冷能,有望在建筑节能^[10-11]、航天器控制^[12]和红外伪装^[13-14]等领域得到广泛应用。实现上述特性的关键部件即是相变材料,利用相变材料在相变前后光学性质的不同,从而实现大气窗口波段发射率的动态调控。在诸多相变材料中,二氧化钒(VO_2)因其具有适中的相变温度而备受青睐,其本征态的相变温度为 $68 \text{ }^\circ\text{C}$,并且可以通过掺杂、应变诱导和结构纳米化等手段将温度降低到室温($20 \text{ }^\circ\text{C}$)附近^[15-17]。另一方面, VO_2 作为金属-半导体相变材料,其吸收系数在 $0.3 \sim 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ 较低,且在 $8 \sim 13 \text{ }\mu\text{m}$ 相差很大(高温态的吸收系数较高,低温态的吸收系数很低)。因此,

VO_2 可以通过热致相变特性,在不需要能量输入的情况下根据环境温度变化而自主改变大气窗口波段的发射率,从而产生自适应温度调节的效果。但是,仅依靠单层 VO_2 薄膜实现自适应温度调控仍面临一些问题^[18-19]。1) 高温金属态下,大气窗口波段的发射能力不足而导致降温能力不足;2) 相变前后的发射率差值不够大而导致调节能力仍有待提升;3) 无论金属态还是半导体态,其在太阳能波段的吸收能量仍然较多,这会极大地影响自适应温度调控器的性能^[12,20-21]。因此,本文系统地讨论上述问题,设计并优化一种多层结构,显著抑制相变材料在太阳波段的吸收情况,并保证 VO_2 金属态在大气窗口波段的高发射率,实现良好的温度调控能力。

2 基本原理

为了定量地说明自适应温度调控器的基本原理,本文列出自适应温度调控的降温功率计算公式,该公式由辐射制冷公式修改而来^[2],即

$$P_{\text{net}} = P_{\text{rad}}(T_{\text{film}}, \epsilon) - P_{\text{sun}} - P_{\text{atm}}(T_{\text{amb}}, \epsilon) - P_{\text{cc}}(T_{\text{film}}, T_{\text{amb}}), \quad (1)$$

式中: P_{net} 为净降温功率; P_{rad} 为物体的热辐射功率, $P_{\text{rad}} = \iint I_{\text{BB}}(\lambda, T_{\text{film}}) \epsilon(\lambda, \theta_{\text{rad}}) \cos \theta_{\text{rad}} d\Omega d\lambda$,其中 T_{film} 为自适应温度调控器的温度, I_{BB} 为黑体的辐照度, ϵ 为物体的发射率, θ_{rad} 为辐射器向天空辐射的发射角, Ω 为以辐射器为半球球心的区域, λ 为电磁波的波长; P_{sun} 为吸收太阳能波段能量的功率, $P_{\text{sun}} = \int I_{\text{AM1.5}}(\lambda) A(\lambda) d\lambda$, $A(\lambda)$ 为太阳能波段的能量吸收率, $I_{\text{AM1.5}}(\lambda)$ 为标准太阳能的辐照度; P_{atm} 为大气对物体的辐射功率, $P_{\text{atm}} = \iint I_{\text{BB}}(\lambda, T_{\text{amb}}) \times \epsilon(\lambda, \theta_{\text{atm}}) \epsilon_{\text{atm}}(\lambda, \theta_{\text{atm}}) \cos \theta_{\text{atm}} d\Omega d\lambda$, 其中 T_{amb} 为环境温度, ϵ_{atm} 为大气对物体的发射率, θ_{atm} 为大气对辐射器的辐射角; P_{cc} 为热传导和对流而耗散的功率, $P_{\text{cc}} = h_c(T_{\text{amb}} - T_{\text{film}})$, 其中 h_c 为热传导对流系数。

工作原理如图 1 所示。当温度高于相变温度时, VO_2 为金属态, 其在大气窗口波段拥有较高的发射率, 使得器件 $P_{\text{rad}} > P_{\text{sun}}$ 且 $P_{\text{net}} > 0$, 这表明器件在理论上无论是白天还是晚上都能保持降温的状态。当温度低于相变温度时, VO_2 为半导体态, 其大气窗口波段的发射率较低, 使得器件 $P_{\text{rad}} \ll P_{\text{sun}}$ 且 $P_{\text{net}} < 0$; 这种情况下 VO_2 器件在有太阳直射的

白天可以升温,而在没有太阳的晚上可以不降温。因此,利用 VO₂ 相变前后的这种差异,人们在原理上可以实现升温/降温的自适应温度调控。而且,由于 VO₂ 相变具有良好的可逆性,且可以通过掺杂等

手段适当地调节 VO₂ 相变温度,从而实现其温度自主根据环境改变,甚至可以在一天的环境温度变化中不断切换相态,使得自适应温度调控器的温度只在相变温度附近波动,达到减小温度波动幅度的目的。

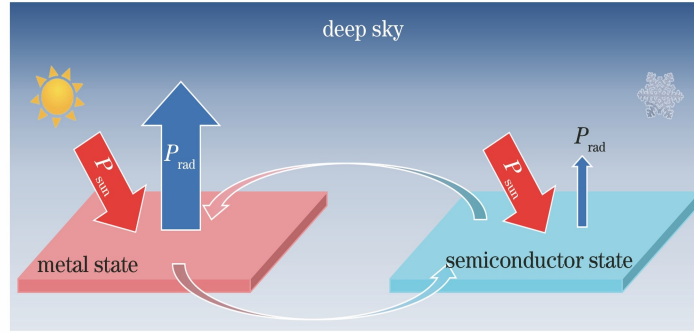


图 1 工作原理示意图

Fig. 1 Schematic of working principles

3 分析与讨论

3.1 谐振腔结构

由于 VO₂ 材料的高温金属态在中红外波段除了有一定的吸收能力,也有一定的透过和反射能力,因此利用 VO₂ 在中红外波段的光学特性,在 VO₂ 和金属衬底之间添加腔体材料以构成谐振腔结构,通过调节谐振腔的厚度将共振峰保持在大气窗口波段,从而大幅度提高 VO₂ 在金属态下大气窗口波段的发射率^[22-25]。但需要注意的是,为了保持在大气窗口波段的发射率差值,不能选用中红外波段高吸收材料制作谐振腔,因为这样虽然可以提高 VO₂ 高温金属态的发射率,但这也同时提升了 VO₂ 低温半导体态的发射率,从而减小相变前后的发射率差值。同时,腔体材料也不能使用可见光波段的吸收材料,这样会增加太阳能波段的吸收比,严重影响整体的调控性能。所以,腔体须采用在 0.3~15.0 μm 都尽量透明的材料,以达到 VO₂ 在相变前后发射率差值最大化以及太阳波段吸收比最小化的目的。目前,常用的红外材料有 BaF₂、MgF₂、CaF₂、YbF₃、YF₃、ZnSe、ZnS 和 HfO₂ 等,且由于这些材料不属于相变材料,因而在室温范围内的光学性质不随温度变化而改变,其中 ZnSe 的透过波段相对较宽,且折射率较大,所以本文选用的是 ZnSe 材料。根据能量守恒原理,物体的透过率、反射率和吸收率之和为 1。在本文中,由于结构使用了足够厚的金属衬底,所以其在 0.3~25.0 μm 的波段内透过率为 0,故反射率与吸收率之和为 1。本文使用多物理场仿真软件 COMSOL Multiphysics[®] 中电磁波、频域模

块的计算方式,通过对结构的损耗能量进行积分来直接计算吸收率,同时在结构上方设置积分面来计算反射率,以便利用能量守恒原理来验证结果的准确性。同时,为了检测结果是否满足自适应温度调控的要求,根据基尔霍夫热辐射定律和黑体辐射定律,可以得到高温发射率随波长变化的光谱 $\epsilon_h(\lambda)$ 和低温发射率随波长变化的光谱 $\epsilon_l(\lambda)$ 。为了计算材料厚度对结构光学性能的影响,对不同结构下的光谱进行了双参数扫描。由于参数过多,为了更清晰地呈现不同厚度参数下的结果,利用求得的 $\epsilon_h(\lambda)$ 和 $\epsilon_l(\lambda)$ 来计算影响自适应温度调控器性能的主要参数,即 VO₂ 金属态在 8~13 μm 波段的发射率 ϵ_H , VO₂ 半导体在 8~13 μm 波段的发射率 ϵ_L 、相变前后的发射率差值 $\Delta\epsilon = \epsilon_H - \epsilon_L$ 和太阳波段能量吸收比 α ^[2],表达式为

$$\epsilon_{H/L} = \frac{\int_8^{13} I_{BB}(\lambda) \epsilon_{h/l}(\lambda) d\lambda}{\int_8^{13} I_{BB}(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\int I_{AM1.5}(\lambda) A(\lambda) d\lambda}{\int I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda}. \quad (3)$$

通过(2)式和(3)式所得的参数可以直观地看出厚度参数对自适应温度调控器性能的影响。通过(2)式和(3)式,可以给出 VO₂/ZnSe/Ag 结构中 VO₂ 厚度和 ZnSe 厚度对自适应温度调控主要参量的影响,结果如图 2 所示。图 2(a)为 VO₂ 在 T = 373 K 下金属态的发射率 ϵ_H ,图 2(b)为 VO₂ 在 T = 273 K 下半导体态的发射率 ϵ_L ,图 2(c)为 8~13 μm 的发射率差值 $\Delta\epsilon$,图 2(d)为 0.3~2.5 μm 的太阳

能量吸收比 α , 其中 VO_2 的厚度为 $10 \sim 50 \text{ nm}$, ZnSe 的厚度为 $800 \sim 1500 \text{ nm}$ 。从图 2(a) 可以看到, VO_2 的厚度并不是越厚越好, 当 VO_2 的厚度过厚时, 谐振腔的作用将被削减, 因为当高温金属态的 VO_2 的厚度过厚时, $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 的大部分光被 VO_2 层直接反射, 且不能进入谐振腔中被多次吸收。从图 2(a) 可以看到, 当 VO_2 的厚度为 18 nm 和 ZnSe 的厚度为 1000 nm 时, ϵ_H 达到最大值 (0.91)。对于低温半导体态的 VO_2 而言, 在设置的共振峰附近的吸收率最高, 但整体发射率较低, 而且随着 VO_2 的厚度不断增加, 大气窗口波段的发射率也逐渐增加且呈现线性变化, 如图 2(b) 所示。由于谐振腔结构对 ϵ_H 的增益远高于 ϵ_L , 极大地增加了发射率差值, 使其在 VO_2 的厚度为 16 nm 和 ZnSe 的厚度为 975 nm 的情况下达到最大值 (0.85), 如图 2(c) 所示。

从图 2(a)~2(c) 可以看到, 使用谐振腔结构可有效解决高温金属态 VO_2 发射率不够高和相变前

后发射率差值不足的问题。但是, 在改善大气窗口波段发射率的同时也不可避免地增加了太阳波段能量的吸收比 α , 极大地限制了其应用环境。对于 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的太阳波段能量而言, 由于 VO_2 在相变前后的吸收能力相差较小(金属态下的吸收较多一点), 所以研究了 VO_2 为金属态的厚度对 α 的影响, 如图 2(d) 所示。对于相同厚度的 ZnSe 而言, 随着 VO_2 的厚度增加, 谐振腔结构的 α 呈线性增加, 但随着 ZnSe 的厚度增加, α 出现了较大波动, 这个波动的主要是由于谐振腔的厚度在 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的不同位置产生伴峰, 从而影响到 α 随着 ZnSe 厚度的变化而出现波动。从图 2(d) 可以看到, 在 VO_2 的厚度为 10 nm 和 ZnSe 的厚度为 1025 nm 的情况下, α 达到最小值 (0.23)。此时吸收的太阳波段能量远高于自适应温度调控器可以辐射出去的能量, 这使得温度控制器在温度高于相变温度的情况下不仅不能降温, 甚至还会升温, 这并不是理想的状态, 所以单纯的谐振腔结构并不能满足要求。

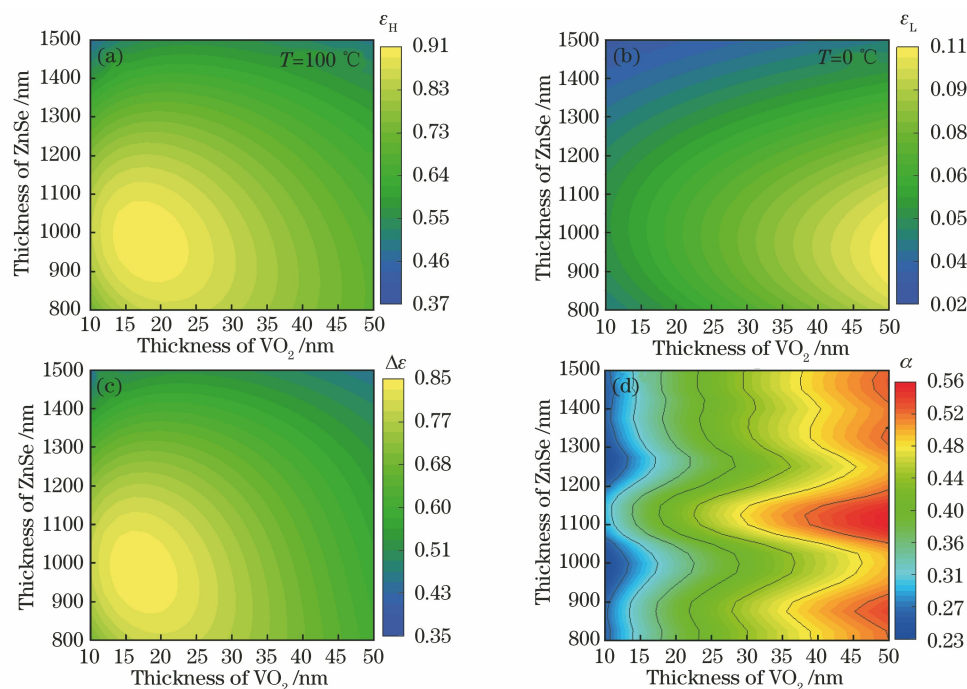


图 2 谐振腔厚度对主要物理参数的影响。(a) ϵ_H ; (b) ϵ_L ; (c) $\Delta\epsilon$; (d) α

Fig. 2 Influence of cavity thickness on main physical parameters. (a) ϵ_H ; (b) ϵ_L ; (c) $\Delta\epsilon$; (d) α

3.2 遗传算法

为了降低薄膜对太阳波段能量的吸收, 借鉴了分布式布拉格反射器原理, 即光经过不同介质的界面会发生反射, 且折射率相差越大, 所形成的反射光谱达到的降温效果越好。本文在原先的谐振腔结构上添加了滤波器结构, 通过滤波器来增加对太阳光谱的反射率。与谐振腔的要求相同, 滤波器结构仍

然需要使用在 $0.3 \sim 15.0 \mu\text{m}$ 都尽量透明的材料, 通过将两种折射率有差值的材料交替堆叠可以对某个波段的光形成反射^[26]。然而, 虽然使用交替叠加的分布式布拉格反射器能在 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 达到很高的反射率, 但其使用层数仍然较多。为了在使用较少层数的情况下, 同时对太阳光谱能量的反射达到最优化, 本文进一步使用遗传算法对滤波器结构

的每层厚度以及层数进行优化。

遗传算法是在 1975 年由美国 Michigan 大学的 Holland 教授提出的,其是一种全局优化的随机搜索算法,通过模拟遗传选择、优胜劣汰和适者生存的生物进化过程,根据所需要的结果来求得最优解^[27]。遗传算法作为一种智能优化算法,目前已被广泛应用于激光^[28-29]、光学仪器设计^[30]和微纳结构设计^[31]等光学各领域。当遗传算法用于优化已知的谐振腔上的滤波器时,需要预先设置其计算过程中每层材料的折射率参数^[25,32-33]、底层材料的结构参数和厚度的理想变化范围等。而且,根据膜层厚度以及数量的不同,需要设置不同的种群数量以及子代数数量,以保证结果的收敛性。本文设置 MgF₂ 和 ZnSe 的交替叠加结构,每层厚度变化范围为 0~1 μm,种群数量为 100,子代数数目为 80。在遗传算法优化过程中,为了加入更多的变量,使得遗传算法可以尽可能计算多种不同的计算结果,设置进化过程中的交叉变异概率分别为 0.5 和 0.6。同时对于遗传算法,目标函数的设置尤为重要,因为目标函数在计算过程中决定何种基因将会被遗传,而何种结果将被抛弃,最终使最接近目标函数的收敛值输出。在本文中使用的目标函数为

$$F_{\text{Fun}}(\mathbf{x}) = 0.37(P_{\text{rad}} - P_{\text{atm}}) - 0.63P_{\text{sun}} \quad (4)$$

由(1)式计算可得, $P_{\text{rad}} = \int_3^{25} I_{\text{BB}}(\lambda, T_{\text{film}}) \epsilon(\lambda) d\lambda$, $P_{\text{atm}} = \int_3^{25} I_{\text{BB}}(\lambda, T_{\text{amb}}) \epsilon(\lambda) \epsilon_{\text{atm}}(\lambda) d\lambda$, $P_{\text{sun}} = \int_{0.3}^{2.5} I_{\text{AM1.5}}(\lambda) A(\lambda) d\lambda$ 。这里波长积分上下限的单位是 μm, $T_{\text{amb}} = 310 \text{ K}$, $T_{\text{film}} = 300 \text{ K}$, \mathbf{x} 为输入值(每一层材料的厚度矩阵)。首先将厚度、材料参数和膜层按顺序添加到矩阵传输算法中以计算反射、透过

和吸收,然后计算 P_{rad} 、 P_{atm} 以及 P_{sun} ,最后乘以各波段贡献的权重,0.3~2.5 μm 对降温功率贡献的权重为 0.63,3~25 μm 对降温功率贡献的权重为 0.37(当 $T_{\text{amb}} = T_{\text{film}}$ 时,由大气窗口所能发射的最大能量和太阳能波段可吸收的最大能量的比值)。通过计算 \mathbf{x} 中每一个参数的适应度大小,保留每一代中适应度较好的值,继而对参数进行交叉变异后再放入算法中进行迭代计算,最终得到所有计算个体中的最优参数和参数值,结果如表 1 所示。

表 1 遗传算法优化后的滤波器结构参数

Table 1 Filter structure parameters optimized by genetic algorithm

Layer	Material	Thickness /nm
1	ZnSe	140
2	MgF ₂	160
3	ZnSe	800
4	MgF ₂	210
5	ZnSe	110
6	MgF ₂	20
7	ZnSe	860
8	MgF ₂	250
9	ZnSe	50
10	MgF ₂	1000

3.3 加入滤波器后的结果

在谐振腔上加入滤波器后可以明显降低 α ,并对中红外波段的发射光谱响应也有一定的影响,遗传算法优化前后的光谱响应如图 3 所示。图 3(a)为器件的结构,顶部多层膜滤波器的结构及厚度如表 1 所示;底部谐振腔自上而下依次为 VO₂ 层、ZnSe 层、Ag 层和衬底 SiO₂ 层。通过对谐振腔厚度

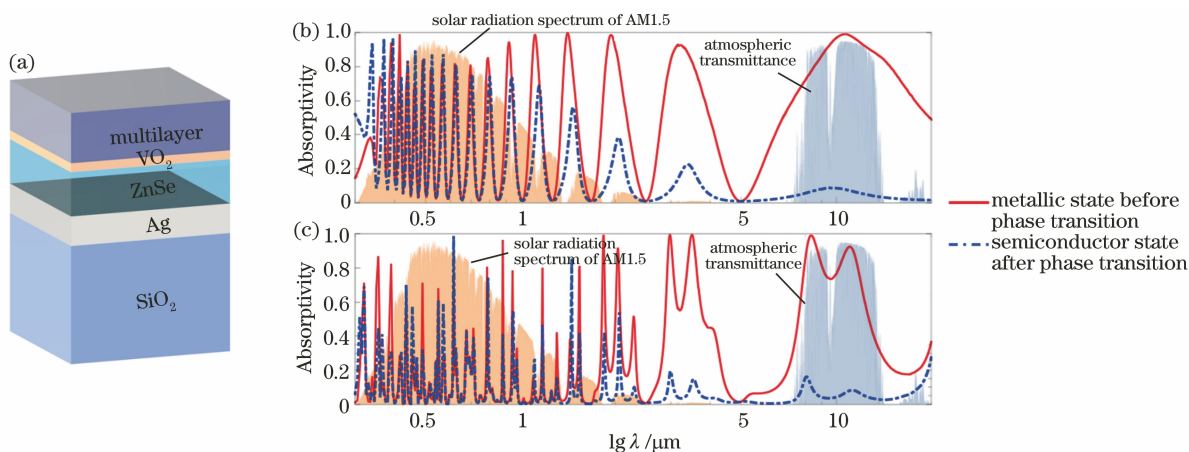


图 3 遗传算法优化前后的光谱响应。(a)结构示意图;(b)无滤波器;(c)有滤波器

Fig. 3 Optical response before and after genetic algorithm optimization. (a) Structural schematics; (b) without filters; (c) with filters

的扫描计算分析,选用 VO_2 的厚度为 18 nm, ZnSe 的厚度为 1000 nm, Ag 的厚度为 200 nm。图 3(b) 为没有加入滤波器的光谱响应,此时 $\alpha = 0.3$, $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 的 $\epsilon_{\text{H}} = 0.84$, $\epsilon_{\text{L}} = 0.05$, $\Delta\epsilon = 0.79$ 。虽然 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 已经达到预期,但谐振腔对 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 波段有很高的吸收伴峰,器件并不能在环境温度较高的情况下实现降温的功能。另一方面,从(1)式可以看到,当多层膜结构有降温时, $T_{\text{amb}} > T_{\text{film}}$, 此时对大气窗口外的波段 $\epsilon_{\text{atm}} = 1$, 使得 $P_{\text{atm}} > P_{\text{rad}}$, 从而导致 P_{net} 值减小, 所以希望吸收的主要波段为 $8 \sim 13 \mu\text{m}$, 这样最有利于结构的降温。图 3(c) 为在加入滤波器后的光谱响应, 滤波器对 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的吸收有着明显的抑制作用, 此时 $\alpha = 0.10$, $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 的 $\epsilon_{\text{H}} = 0.76$, $\epsilon_{\text{L}} = 0.06$, $\Delta\epsilon = 0.70$ 。从图 3(c) 可以看到, 滤波器在抑制了太阳能波段能量的同时, 对中红外波段的发射率也有一定的改善。这是由于滤波器虽然主要作用于 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$, 但因为其在谐振腔的上层, 对谐振腔上层 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 的反射率都有一部分的影响, 故而对中红外波段的吸收率有一定作用。通过优化滤波器的层厚在尽可能反射 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 光的同时, 令其中红外波段

吸收都局限在 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 的大气窗口波段, 使得在 VO_2 为金属态的情况下可以尽可能辐射出更多的热量。

在(1)式中可以看到 P_{rad} 和 P_{atm} 是关于角度的函数, 各角度的发射率对自适应温度调控器的响应都是有一定的影响。为了讨论该结构在各角度下发射率是否会有较大差别, 本文计算了上述结构在各角度下的发射率随波长的变化情况, 结果如图 4 所示。图 4(a) 和图 4(b) 分别为 VO_2 金属态 TE 极化和 TM 极化下的吸收。图 4(c) 和图 4(d) 分别为 VO_2 半导体态 TE 极化和 TM 极化下的吸收。从图 4 可以看到, 在 TE 极化下, VO_2 无论是金属态还是半导体态, 整个结构对角度的依赖性并不大; 但对于 TM 极化, 可以看到当角度较大时, 金属态和半导体态在 $16 \mu\text{m}$ 处都出现了一定宽度的峰, 但整体在 VO_2 为金属态下依旧在 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 保持高发射率, 且半导体态下的低发射率。从(1)式也可以看到, 随着角度逐渐增大至 50° 以上, 其发射率对净功率的贡献也相对减小, 所以这部分吸收对该结构调控性能的影响很小, 整体仍能保持较好的自适应温度调控性能。

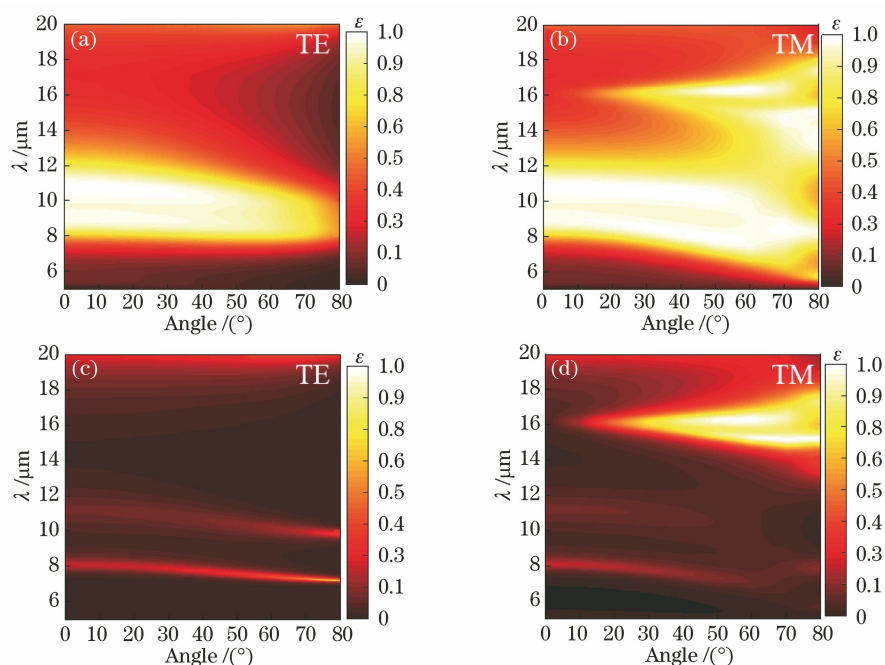


图 4 相变前后角度对发射率光谱的影响。(a)金属态、TE极化;(b)金属态、TM极化;
(c)半导体态、TE极化;(d)半导体态、TM极化

Fig. 4 Influence of angle on spectral emissivity before and after phase transition. (a) Metal-state, TE polarization;
(b) metal-state, TM polarization; (c) semiconducting-state, TE polarization; (d) semiconducting-state, TM polarization

3.4 降温效果计算

由于 VO_2 热致相变的过程一般为渐变过程(即

有一定的相变延时, 在某个温度范围内逐渐从半导体态转变为金属态的过程), 因此, 为了体现 VO_2 的

动态调控能力,根据 Bruggeman 有效介质理论得到相变过程中 VO₂ 在不同温度下的介电常数和磁导率^[24-25],如图 5(a)和图 5(b)所示。首先计算 VO₂ 相变因子 $f = 1 / \{1 + \exp[-k(T_{\text{film}} - T_{\text{pc}})]\}$ ^[34],其中 $k = 1 \text{ K}^{-1}$, T_{pc} 为相变温度;然后使用高温下的介电常数 $\epsilon_{\text{hT}} = (n_{\text{hT}} - i\kappa_{\text{hT}})^2$ 和低温下的介电常数 $\epsilon_{\text{lT}} = (n_{\text{lT}} - i\kappa_{\text{lT}})^2$ 可求得在一定相变温度 T_{pc} 下的等效介电常数 $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{hT}}f + \epsilon_{\text{lT}}(1-f)$,其中 n 为实部, κ 为虚部;进而通过有效介电常数可以求得有效折射率 $n_{\text{eff}} - i\kappa_{\text{eff}} = \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}$ 。通过调节其合适的相变温度 T_{pc} ,得到不同薄膜温度下的有效折射率,以及发射率随温度变化的过程。为了简便计算,设置相变温度 T_{pc} 为 17 °C (T_{pc} 可以根据应用环境的不同确定为不同的值,本文以 17 °C 为例)。 T_{amb} 和 T_{film} 都设为 15~25 °C,计算 P_{rad} 在不同的 T_{amb} 和 T_{film} 下的结果,如图 5(c)所示。从图 5(c)可以看到,在

同一环境温度下, T_{film} 呈非线性变化,这是由于当环境温度升高时,多层膜结构温度上升使得 VO₂ 发生相变,从而使其辐射能力发生相应的改变。总体来看,在不同的环境温度中,当 T_{film} 逐渐从 T_{pc} 之下降温到 T_{pc} 之上时, P_{rad} 可以从负值逐渐变为正值,即从升温逐渐转变为降温的过程。为了更清楚地看到其动态调控能力,当 $T_{\text{amb}} = 20 \text{ °C}$ 时,其降温功率随 T_{film} 的变化情况如图 5(d)所示。从图 5(d)可以看到,由于该环境温度接近相变温度,在相变温度范围为 18~22 °C,随着 T_{film} 的逐渐升温,发射率逐渐增加,其辐射能力更是有明显的提升, P_{rad} 从 4.5 W/m² 逐渐增加到 139.2 W/m², P_{net} 则从 -118 W/m² (升温)逐渐增加至 41.1 W/m² (降温),并当 $T_{\text{film}} = 21 \text{ °C}$ 时, $P_{\text{net}} = 0$,说明在此时,自适应温度调控器的温度在该环境温度下达到稳态,既不升温也不降温。

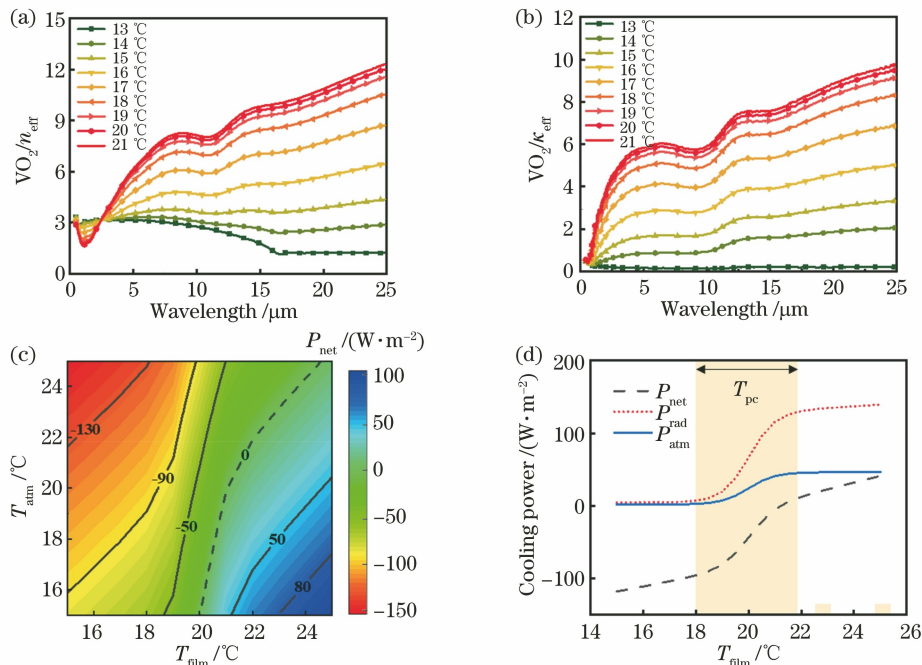


图 5 净降温功率计算。(a)不同薄膜温度下 VO₂ 的折射率实部;(b)不同薄膜温度下 VO₂ 的折射率虚部;

(c)不同的 T_{amb} 和 T_{film} 情况下的 P_{net} ;(d) $T_{\text{amb}} = 20 \text{ °C}$ 情况下的 P_{net} 、 P_{atm} 和 P_{rad}

Fig. 5 Net cooling power calculation. (a) Real part of refractive index of VO₂ at different film temperatures; (b) imaginary part of refractive index of VO₂ at different film temperatures; (c) P_{net} under different T_{amb} and T_{film} conditions;

(d) P_{net} , P_{atm} , and P_{rad} at $T_{\text{amb}} = 20 \text{ °C}$

为了进一步观察自适应温度调控器的自适应调控能力,本文采用 2019 年 10 月 29 日 6:30~18:30 的实际环境温度以及当天的太阳辐照度对 P_{rad} 和 T_{film} 进行计算,结果如图 6 所示。图 6(a)为当天的太阳辐照度随着时间的变化曲线,图 6(b)为 T_{film} 和 P_{rad} 随着实际环境温度 T_{amb} 的变化曲线。当天

T_{amb} 在 10~30 °C 之间,设置 VO₂ 的相变温度范围为 18~22 °C。为了突出自适应温度调控器与普通辐射降温薄膜的不同,通过(1)式计算了 T_{film} 以及不具备动态调控能力的静态温度 T_{static} 变化曲线(发射率一直为 VO₂ 完全相变为金属态的普通辐射降温薄膜,该薄膜仅具备降温的功能)。图 6(b)为

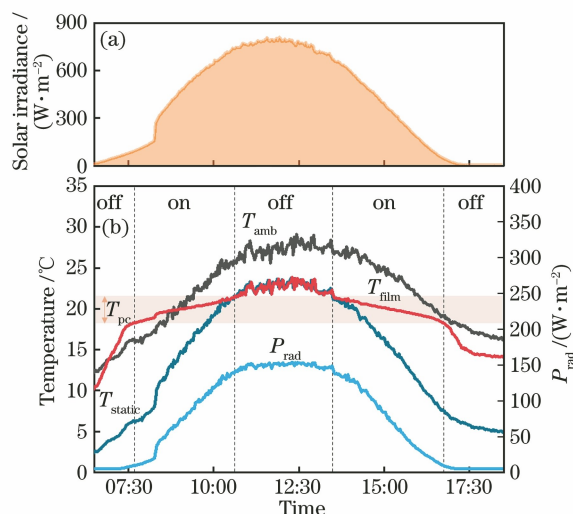


图 6 根据实际环境温度的计算结果。(a) 太阳辐照度；
(b) T_{film} 和 P_{rad} 随着实际环境温度 T_{amb} 的变化

Fig. 6 Calculation results based on actual ambient temperatures. (a) Solar irradiance; (b) change of T_{film} and P_{rad} with actual ambient temperature T_{amb}

动态调控的降温功率 P_{rad} 渐变曲线, 其对应右边的纵坐标轴, 其余均对应左边的温度纵轴。

从图 6(a) 可以看到, 随着太阳的升起, 辐照度逐渐增加, 由于该结构对太阳光波段有一定的吸收能力, T_{film} 开始逐渐上升至高于 T_{amb} , 但当 T_{film} 升高到 T_{pc} 附近范围时, VO_2 开始从半导体态逐渐转变为金属态, 辐射能力逐渐增强, 薄膜温度的上升速度明显减缓, 并在 T_{amb} 逐渐高于 T_{pc} 后, $T_{\text{film}} < T_{\text{amb}}$ 。而对于 T_{static} 而言, 无论在什么情况下 T_{amb} 一直保持在 T_{static} 之上, 只是由于太阳辐照度的增加, 使其降温速度逐渐减缓。对比自适应温度调控器可以发现, 当 T_{amb} 减小时, T_{film} 和 T_{static} 的差别被逐渐拉大, 而在两者都大于 T_{pc} 的情况下表现一致。由此可以看出, 具有相变能力的自适应温度调控装置可以更好将白天大部分时间的 T_{film} 保持在 T_{pc} 附近范围内波动, 在 $T_{\text{amb}} > T_{\text{pc}}$ 的情况下有良好的降温效果, 而当 $T_{\text{amb}} > T_{\text{pc}}$ 时降温效果关闭, 甚至在太阳辐照度较强的情况下可以达到升温的效果。其动态调控能力从图中 P_{rad} 的变化曲线也可以看出, 随着 T_{film} 的变化, 最直接改变的是其发射率的变化, 然后带动其辐射能力的改变, 当 T_{film} 接近 T_{pc} 时, 自适应温度调控功能打开, P_{rad} 开始逐渐增大, 将 T_{film} 局限在 T_{pc} 中, 当 T_{amb} 逐渐上升后, P_{rad} 达到最大值 (153.1 W/m^2), 此时自适应温度调控装置达到最大降温功率, 当 T_{amb} 高于临界温度后, 将会保持该降温功率。但对于普通的辐射制冷薄膜而

言, 由于其发射率为定值, 所以其降温功率只会随着薄膜温度的有些许变化, 并不能随着环境温度变化而大幅度改变其发射率。

4 结 论

综上所述, 本文首先系统研究了相变前后由 VO_2 构成的谐振腔在 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 的光学响应, 数值结果表明谐振腔可以将 VO_2 金属态的发射率提升至 0.91, 将发射率差值增加至 0.85, 但无法抑制结构所带来的太阳波段能量吸收。因此, 在此基础上提出使用滤波器和谐振腔结合的多层结构, 使用遗传算法对多层结构的厚度以及层数进行优化并给出了优化函数, 得到优化后的光热调控参数: $\alpha = 0.1$, $\epsilon_{\text{H}} = 0.76$, $\Delta\epsilon = 0.7$ 。最后, 利用有效介质理论讨论了自适应温度调控器的性能。根据实际温度以及太阳辐照度变化, 得到自适应温度调控器的渐变辐射功率曲线, 基本实现其温度低于相变温度可以达到不降温或升温 ($P_{\text{rad}} = 4.6 \text{ W/m}^2$) 的效果, 而完全高于相变温度可以达到最低 5°C 的降温 ($P_{\text{rad}} = 153.1 \text{ W/m}^2$)。该工作从理论上指出了常规自适应温度调控器在提升 ϵ_{H} 和 $\Delta\epsilon$ 的同时不能抑制 α 的挑战, 并给出了具体的设计方案。然而, 自适应温度调控器在实验中仍面临一些问题, 比如相变材料的制备 (包括纯 +4 价态 VO_2 的制备和通过掺杂降低 VO_2 的相变温度)、多层结构的层厚控制和大面积制备成本等, 但是该理论研究对智能热控的发展, 以及在同时利用太阳能和深空冷能的相关领域都具有很好的科学意义和实用价值。

参 考 文 献

- [1] Obrecht M, Denac M. A sustainable energy policy for Slovenia: considering the potential of renewables and investment costs[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2013, 5(3): 032301.
- [2] 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.
- [3] Ma H C, Yao K Q, Dou S L, et al. Multilayered $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ photonic emitter to achieve high-performance all-day radiative cooling [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 212: 110584.
- [4] Chae D, Kim M, Jung P H, et al. Spectrally selective inorganic-based multilayer emitter for daytime radiative cooling [J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces, 2020, 12(7): 8073-8081.
- [5] Yao K Q, Ma H C, Huang M, et al. Near-perfect selective photonic crystal emitter with nanoscale layers for daytime radiative cooling[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(9): 5512-5519.
- [6] Hsu P C, Song A Y, Catrysse P B, et al. Radiative human body cooling by nanoporous polyethylene textile[J]. Science, 2016, 353(6303): 1019-1023.
- [7] Xiang B, Zhang R, Luo Y L, et al. 3D porous polymer film with designed pore architecture and auto-deposited SiO₂ for highly efficient passive radiative cooling [J]. Nano Energy, 2021, 81: 105600.
- [8] Mandal J, Fu Y K, Overvig A C, et al. Hierarchically porous polymer coatings for highly efficient passive daytime radiative cooling [J]. Science, 2018, 362(6412): 315-319.
- [9] Mandal J, Yang Y, Yu N F, et al. Paints as a scalable and effective radiative cooling technology for buildings[J]. Joule, 2020, 4(7): 1350-1356.
- [10] Smith G, Gentle A, Arnold M, et al. Nanophotonics-enabled smart windows, buildings and wearables[J]. Nanophotonics, 2016, 5(1): 55-73.
- [11] Powell M J, Quesada-Cabrera R, Taylor A, et al. Intelligent multifunctional VO₂/SiO₂/TiO₂ coatings for self-cleaning, energy-saving window panels [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(5): 1369-1376.
- [12] Sun K, Riedel C A, Urbani A, et al. VO₂ thermochromic metamaterial-based smart optical solar reflector [J]. ACS Photonics, 2018, 5(6): 2280-2286.
- [13] Chandra S, Franklin D, Cozart J, et al. Adaptive multispectral infrared camouflage [J]. ACS Photonics, 2018, 5(11): 4513-4519.
- [14] Ke Y, Wang S, Liu G, et al. Vanadium dioxide: the multistimuli responsive material and its applications [J]. Small, 2018, 14(39): e1802025.
- [15] Manning T D, Parkin I P, Pemble M E, et al. Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(4): 744-749.
- [16] Mlyuka N R, Niklasson G A, Granqvist C G. Mg doping of thermochromic VO₂ films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(17): 171909.
- [17] Qin Y, Li Y, Fang B Y, et al. Fabrication and optical properties of vanadium dioxide thin films doped by tungsten-vanadium co-sputtering[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(12): 1231002.
- 覃源, 李毅, 方宝英, 等. 钨钒共溅掺杂二氧化钒薄膜的制备及其光学特性[J]. 光学学报, 2013, 33(12): 1231002.
- [18] Wang H F, Li Y, Yu X J, et al. Study on temperature dependence of infrared optical properties of vanadium dioxide thin film[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(5): 1522-1526.
- 王海方, 李毅, 俞晓静, 等. 二氧化钒薄膜的变温红外光学特性研究[J]. 光学学报, 2010, 30(5): 1522-1526.
- [19] Benkahoul M, Chaker M, Margot J, et al. Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(12): 3504-3508.
- [20] Wang L P, Basu S, Zhang Z M. Direct and indirect methods for calculating thermal emission from layered structures with nonuniform temperatures[J]. Journal of Heat Transfer, 2011, 133(7): 072701.
- [21] Wu S R, Lai K L, Wang C M. Passive temperature control based on a phase change metasurface [J]. Scientific Reports, 2018, 8: 7684.
- [22] Celanovic I, Perreault D, Kassakian J. Resonant-cavity enhanced thermal emission [J]. Physical Review B, 2005, 72(7): 075127.
- [23] Kats M A, Sharma D, Lin J, et al. Ultra-thin perfect absorber employing a tunable phase change material [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(22): 221101.
- [24] Taylor S, Yang Y, Wang L P. Vanadium dioxide based Fabry-Perot emitter for dynamic radiative cooling applications [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017, 197: 76-83.
- [25] Beaini R, Baloukas B, Loquai S, et al. Thermochromic VO₂-based smart radiator devices with ultralow refractive index cavities for increased performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 205: 110260.
- [26] Sheppard C R. Approximate calculation of the reflection coefficient from a stratified medium [J]. Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A, 1995, 4(5): 665-669.
- [27] Sakurai A, Tanikawa H, Yamada M. Computational design for a wide-angle cermet-based solar selective absorber for high temperature applications [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014, 132: 80-89.
- [28] Zhang B, Chang S, Wang J, et al. Feature points extraction of laser vision weld seam based on genetic algorithm[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46

- (1): 0102001.
张斌, 常森, 王桔, 等. 基于遗传算法的激光视觉焊缝特征点提取 [J]. 中国激光, 2019, 46 (1): 0102001.
- [29] Yuan L C, Liu H, Liu J Q, et al. Wind vector estimation of coherent doppler wind lidar based on genetic algorithm [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(8): 0810004.
原禄城, 刘恒, 刘继桥, 等. 基于遗传算法的相干多普勒测风激光雷达风场反演方法 [J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0810004.
- [30] Zeng Z S, Zhang F, Niu Z Y, et al. Angular position distribution algorithm of micro mirror array based on genetic algorithm [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(8): 0805003.
曾宗顺, 张方, 牛志元, 等. 基于遗传算法的微反射镜阵列角位置分布算法 [J]. 中国激光, 2020, 47 (8): 0805003.
- [31] An C, Chu J K, Zhang R. Optimization of bilayer sub-wavelength metallic grating based on genetic algorithm [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(22): 220501.
安超, 褚金奎, 张然. 基于遗传算法的双层亚波长金属光栅优化 [J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56 (22): 220501.
- [32] Marvin Q. Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the UV [EB/OL]. [2021-01-13]. https://www.researchgate.net/publication/235197971_Optical_Constants_of_Minerals_and_Other_Materials_From_the_Millimeter_to_the_Ultraviolet.
- [33] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. Physical Review B, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [34] Kort-Kamp W J M, Kramadhati S, Azad A K, et al. Passive radiative “thermostat” enabled by phase-change photonic nanostructures [J]. ACS Photonics, 2018, 5(11): 4554-4560.