

红外发射率的计算及应用

李 隆 孙 莹 刘 欢 任 杰

(北京航空航天大学物理学院, 北京 102206)

摘 要 在辐射制冷、光热转换、红外隐身等领域, 红外发射率是表征材料光学性能的重要参量。本文利用光学矩阵法并结合等效媒质理论对不同相体积分数和不同厚度的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合涂层体系的红外发射率、可见及近红外波段的反射率等进行了模拟计算。利用上述方法可以对光学复合涂层红外发射率、反射率等光学性能参数进行预测, 进而有效提高复合涂层相体积分数、膜厚等工艺参数的优化效率, 减少实验工作量。该方法对于实现复合涂层的光谱选择性调控具有重要意义。

关键词 红外发射率; 等效媒质理论; 光学矩阵法; 辐射制冷

CALCULATION AND APPLICATION OF INFRARED EMISSIVITY

LI Long SUN Ying LIU Huan REN Jie

(School of Physics, Beihang University, Beijing 102206)

Abstract Infrared emissivity is an important parameter to characterize the optical properties of materials in the fields of radiative cooling, photothermal conversion and infrared stealth. In this paper, the infrared emissivity and reflectivity in visible and near infrared bands of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite coating system with different phase volume fraction and thickness are calculated by combining optical matrix method and equivalent medium theory. The results indicated that this method could well predict the optical performance parameters such as infrared emissivity and reflectivity of optical composite coatings, effectively improve the optimization efficiency of process parameters such as phase volume fraction and film thickness of composite coatings, and reduce the experimental workload. It is of great significance to realize the spectral selective regulation of composite coatings.

Key words infrared emissivity; effective medium theory; optical matrix method; radiative cooling

物质由于某种原因(热、电、磁、粒子轰击或化学反应等)以电磁波形式向外界发射能量的现象称为辐射。物体因具有温度而发射电磁波的现象则称为热辐射, 一切温度高于绝对零度的物体都可进行热辐射, 温度越高其辐射出的总能量也越大。实际物体的光谱辐射力与同温度下黑体的光谱辐射力之比为物体的光谱发射率(也称光谱辐

射率)^[1]。光谱发射率是表征材料表面辐射特性的重要物理量, 诸多光学功能材料的优化与发射率调控密切相关。

太阳辐射是近似 6000K 的黑体辐射, 在地球表面的太阳辐射的主要波长范围是 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$, 而实际物体(表面)的辐射主要集中在 $2.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 。因此太阳光谱与物体的热辐射光谱基本不重叠,

收稿日期: 2021-03-04; 修回日期: 2021-11-26

通讯作者: 孙莹, 女, 副教授, 主要从事大学物理、固体微结构及衍射物理学等教学工作, 研究方向为凝聚态物理, sunying@buaa.edu.cn。

引文格式: 李隆, 孙莹, 刘欢, 等. 红外发射率的计算及应用[J]. 物理与工程, 2022, 32(2): 25-30.

Cite this article: LI L, SUN Y, LIU H, et al. Calculation and Application of Infrared Emissivity[J]. Physics and Engineering, 2022, 32(2): 25-30. (in Chinese)

这是实现光谱选择性的物理基础^[2]。不同的应用目的,对光谱选择性的要求不同,对于太阳能热发电中的光热转换薄膜,需要在 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 具有高的吸收率,而产生的热量不要以热辐射的方式失去,因此希望在热辐射波段范围($2.5 \sim 30 \mu\text{m}$)具有低的辐射率(发射率)^[3];对于辐射制冷,则需要在 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 具有低的吸收率、高的反射率, $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 具有高的红外发射率^[4];对于国防急需的红外隐身薄膜,则希望在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 或 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 具有低的红外发射率,同时兼容雷达吸波(毫米波吸收)^[5]。因此,发射率的测定与模拟计算具有重要意义。

光学功能薄膜通常是由多层膜组成,制备工艺复杂。通过实验对反射率、发射率等工艺参数进行优化,以获得性能优异的薄膜材料,所需实验工作量大。若能采用数值计算的方法获得优化后的实验参数以指导实验,可以大大减轻实验工作量、节省实验耗材。教材中提到的计算光学薄膜反射率、吸收率等参数时多采用菲涅尔干涉理论,在计算多层结构膜时,菲涅尔公式稍显繁琐^[6];而在计算复合材料时,多以介电常数为原始数据进行计算,此时菲涅尔公式已不能胜任。本文利用光学矩阵法并结合等效媒质理论对辐射制冷复合涂层的光学性能进行了模拟计算。

1 发射率公式的推导

1.1 等效媒质理论

在计算复合涂层的光学特性参数时,重要的中间环节是获得复合后物质的介电常数,此时就需利用等效媒质理论。等效媒质理论是研究电介质-金属复合材料电学性能的专门理论,该理论认为,当一种材料微粒均匀镶嵌分布在另一种材料中,即宏观上均匀微观上(晶体结构)非均匀时,那么它的电学性能(相对介电常数)可以用均匀材料的电学性能来等效^[2]。等效媒质理论的基本思想可以简要概括为,通过各组分的介电常数来计算复合材料的等效介电常数,即从微观角度出发,根据复合材料的结构特点,研究其宏观意义上的材料参数^[7]。

在利用等效媒质理论讨论时,需满足准静态近似,即要求粒子尺寸远远小于入射波长(即 $< 0.1\lambda$),同时粒子的尺寸也不能太小,尺寸太小则

不能保证粒子与块状材料具有相同的介电常数。

等效媒质理论有很多种,常用的有 Maxwell-Garnett 理论和 Bruggeman 理论两种^[2,7],下面对这两种进行简要介绍。

第一种是 Maxwell-Garnett 理论,假设基体材料中掺杂了 N 种材料颗粒,记基体材料的介电常数为 ϵ_b ,第 i 种材料微粒的体积分数和介电常数分别为 f_i 、 ϵ_i ,则复合材料的等效介电常数 ϵ_{eff} 为

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_b}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_b} = \sum_{i=1}^N f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_b}{\epsilon_i + 2\epsilon_b} \quad (1)$$

第二种是 Bruggeman 理论。在 Maxwell-Garnett 理论中要求基体材料占主体地位(见图 1(a)),而对一些混合物而言,复合物中各种微粒的体积分数大致相当(见图 1(b)),即第 i 种微粒均匀分布在 N 种微粒的混合物中,可以认为此时式(1)中的 $\epsilon_{eff} = \epsilon_b$,则

$$\sum_{i=1}^N f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_b}{\epsilon_i + 2\epsilon_b} = 0 \quad (2)$$

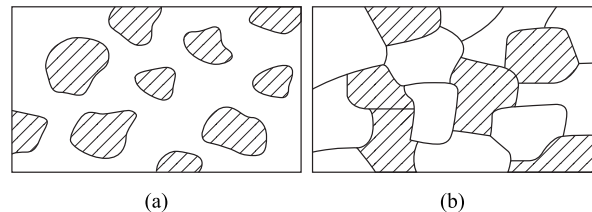


图1 Maxwell-Garnett 理论与 Bruggeman 理论的物理模型,阴影材料 A 的体积分数为 f_A ,另一材料 B 的体积分数 $f_B = 1 - f_A$,分离组织中颗粒 A 嵌在基体 B 中,聚合组织中 A、B 具有相同地位。图源参考文献[2]

(a) 分离组织; (b) 聚合组织

对于体积分数较大或较小的情况,由 Maxwell-Garnett 理论得到的理论值与实际值有较好的吻合,而体积分数相近时误差较大,因而在计算复合材料的等效介电常数时大多采用 Bruggeman 理论^[2]。

1.2 光学矩阵法

如图 2 所示,对于单层光学介质膜,利用麦克斯韦方程的边界条件, E 、 H 在分界面 1 与 2 上的切向分量连续,可以将界面 1 和界面 2 用一个虚构界面 Y 等效,然后得到如下矩阵^[2,8]

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta_1 & \frac{i}{\eta_1} \sin\delta_1 \\ i\eta_1 \sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_2^+ \\ H_2^+ \end{bmatrix} \quad (3)$$

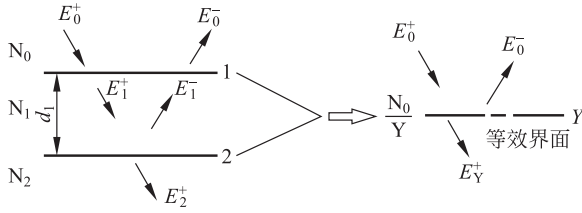


图2 单层膜的等效,其中 E 为电磁波强度, N 为复折射率,上标“+”与“-”分别表示入射、出射方向, d 为膜厚。图源参考文献[2]

由 $Y = \frac{E_0}{H_0} \eta_2 = \frac{E_2^+}{H_2^+}$, 上式可改写成

$$E_0 \begin{bmatrix} 1 \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i}{\eta_1} \sin \delta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{bmatrix} E_2^+ \quad (4)$$

$$\text{令} \quad \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i}{\eta_1} \sin \delta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{bmatrix} \quad (5)$$

列向量 $\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix}$ 称为基底与膜层的组合特征向量, 矩

阵 $\begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i}{\eta_1} \sin \delta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix}$ 称为薄膜的特征矩阵或干

涉矩阵, 其行列式值为 1, 该矩阵包含了薄膜的全

部参数。 $\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} N_1 d_1 \cos \theta_1$, 式中 λ 为入射波长,

N_1 为第 1 层的复折射率, N_0 为空气的复折射率,

N_2 为第 2 层的复折射率, θ_1 是第 1 层的折射角;

η_j 是第 j 层薄膜的光学导纳, 对于正入射 $\eta_j = N_j$

而对于斜入射需采用修正导纳

$$\eta_j = \begin{cases} \frac{N_j}{\cos \theta_j}, & (P \text{ 分量}) \\ N_j \cos \theta_j, & (S \text{ 分量}) \end{cases} \quad (6)$$

而对于 K 层膜系, 类似地, 可用薄膜特征矩阵的乘积把多层薄膜等效为单一“界面”, 其组合特征向量为

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^K \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i}{\eta_j} \sin \delta_j \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_g \end{bmatrix} \quad (7)$$

其中第 j 层膜的等效相位厚度 $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos \theta_j$,

式中 λ 为入射波长, N_j 为第 j 层的复折射率, d_j

为第 j 层的厚度, θ_j 是第 j 层的折射角; η_j 是第 j

层薄膜的光学导纳(磁场强度与电场强度之比),

η_g 为基底的光学导纳。

$Y = C/B$ 为多层薄膜的组合导纳, 由组合导纳可以计算膜系的反射率 ρ 、透射率 τ 、吸收率 α , 计算公式为^[8]

$$\rho = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^* \quad (8)$$

$$\tau = \frac{4 \eta_0 \operatorname{Re}(\eta_g)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{4 \eta_0 \operatorname{Re}(BC^* - \eta_g)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (10)$$

式中 η_0 为入射介质的光学导纳, η_g 为基底的光学导纳, Re 表示取实部, $*$ 表示取共轭。

由基尔霍夫定律可知, 热平衡状态下物体的发射率等于吸收率, 即 $\epsilon_{\lambda, T} = \alpha_{\lambda, T}$ 。在实际应用时, 不仅需要计算某一波长的反射率等值, 还需计算某一波段的平均值作为整体的评估参数, 如正入射(入射角 $\theta = 0$)时波长范围为 $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$ 的平均发射率为

$$E_{\lambda_1 \sim \lambda_2} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \alpha(\lambda) I_{bb}(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{bb}(\lambda, T) d\lambda} \quad (11)$$

式中, $I_{bb}(\lambda, T) = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\exp[c_2/(\lambda T)] - 1}$ 是根据普朗克定律确定的黑体辐射强度, 其中 c_1 为第一辐射常数, $c_1 = 2\pi h c_0$; c_2 为第二辐射常数, $c_2 = h c_0 / k$, h 为普朗克常数, c_0 为真空中的光速, $c_0 = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$, k 为玻耳兹曼常数, T 为材料的工作温度。

在涉及日间辐射制冷、太阳能吸收等应用时, 为表征涂层的整体性能, 还需计算太阳光谱的平均反射率或平均吸收率, 可将其分别定义为 $R_{0.3-2.5}$ 、 $A_{0.3-2.5}$

$$R_{0.3-2.5} = \frac{\int_{0.3}^{2.5} I_{AM1.5}(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda} \quad (12)$$

$$A_{0.3-2.5} = \frac{\int_{0.3}^{2.5} I_{AM1.5}(\lambda) \alpha(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda} \quad (13)$$

式中 $I_{AM1.5}(\lambda)$ 为大气质量为 1.5 的标准太阳光谱。

1.3 计算流程与说明

利用上述公式, 输入不同的体积分数 f 、膜厚

d 、膜层数 K 可以获得一系列评估参数,根据不同的应用需求选择合适的参数,获得性能出色的复合多层材料,之后进行实验对计算结果进行验证分析,由此可以有效减少实验次数,提高优化效率。

图 3 为计算光学性能参数的基本流程。本小节将以 50% 体积 TiO_2 与 50% 体积 SiO_2 的复合涂层计算为例,说明关键步骤的计算结果。《固体光学常数手册》提供的折射率 n 、消光系数 k 的数据并非按波长等距变化列出,在计算时首先使用样条插值函数对数据按波长等距变化进行补全,便于后续计算。计算中误差的来源主要是常数手册中的原始数据误差和计算时的舍入误差,计算中采用双精度计算,后处理中取小数点后三位以消除舍入误差的影响。

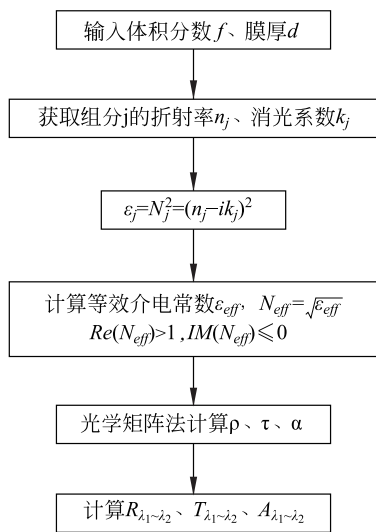


图 3 计算流程图

如图 4 所示, TiO_2 与 SiO_2 按体积分数 1:1 复合时,由等效媒质理论得到的等效折射率与消光系数大致介于两组分各自的 n 、 k 之间;随着某组分的体积分数趋近于 1 时,复合材料的等效 n 、 k 值也趋近于该组分的 n 、 k 值。如图 5 所示,将 250nm 厚、按 1:1 复合的 TiO_2 与 SiO_2 附着在玻璃基底上,由光学矩阵法计算得到复合涂层的吸收率也基本介于 TiO_2 、 SiO_2 的吸收率之间。

2 在辐射制冷中的应用

外层空间因其接近绝对零度,可作为巨大的低温热源,接受来自地面物体辐射传递的热量,进

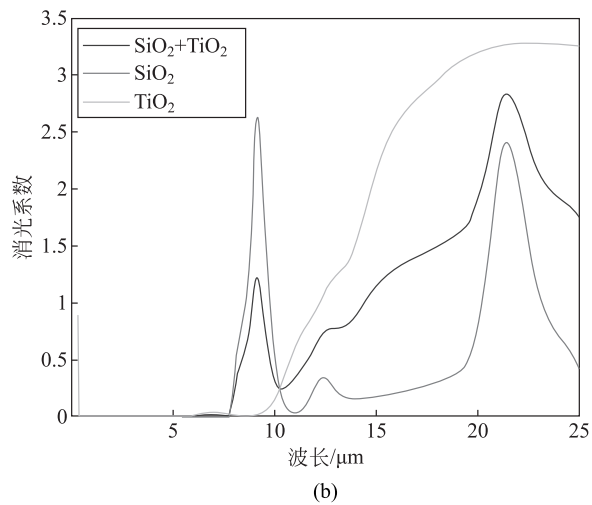
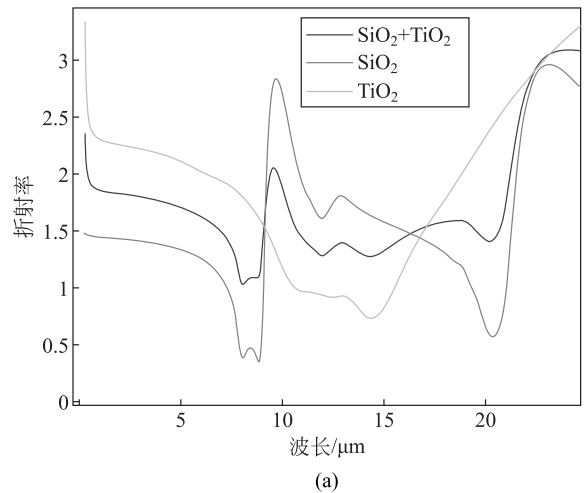


图 4 TiO_2 与 SiO_2 以体积分数 1:1 复合时,按等效媒质理论计算得到的折射率 n 、消光系数 k 与各组分的 n 、 k 随波长的变化

(a) 折射率 n ; (b) 消光系数 k

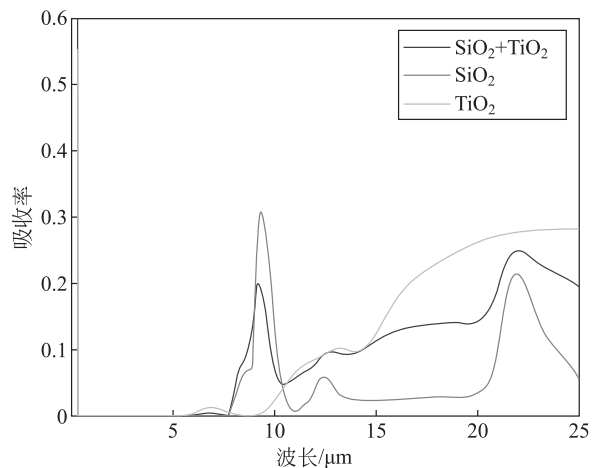


图 5 250nm 厚、体积分数为 1:1 的 TiO_2 与 SiO_2 复合后附着在玻璃基底上,其吸收率随波长的变化

而降低地面物体的温度。研究发现大气层对波长处于 $8\sim 13\mu\text{m}$ 范围内的电磁波具有高透过性^[9], 它允许一些红外辐射透过大气而不被吸收, 该波段因此也被称为大气透射窗口。根据普朗克定律, 物体发出的热辐射的波长范围取决于其温度, 在环境温度下, 大部分热辐射集中于红外波段, 与大气窗口基本重合, 因此室温下物体发出热辐射可以穿透大气直达外层空间, 以此来实现物体降温。辐射制冷过程中主要包含热辐射器自身的热辐射、吸收的太阳辐射、吸收的大气辐射、非辐射换热四部分能量^[9,10], 在工作温度相同的情况下, 提高大气窗口波段($8\sim 13\mu\text{m}$)的发射率、降低其他波段的吸收率可以有效提高涂层辐射制冷性能。目前, 辐射制冷涂层依赖于多层周期性设计, 如 $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ 交替组成的热辐射器^[11]、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 交替多层冷却器^[4,12]; 无机物涂层薄膜也被用于辐射制冷研究, 如 $\text{SiO}_{0.6}\text{N}_{0.2}$ 薄膜^[13]。

利用上文得到的计算公式, 本文对不同体积分数 SiO_2 、 TiO_2 复合时的红外辐射 E_{8-13} ($8\sim 13\mu\text{m}$)、可见及近红外反射 $R_{0.3-2.5}$ ($0.3\sim 2.5\mu\text{m}$) 等进行了分析, 计算时采用的涂层结构如图 6 所示, 涂层中增加银金属层的作用是提高太阳波段的反射率。不同参数下的计算结果在表 1 中列出。

结果表明, 当膜厚为 250nm 时, SiO_2 与 TiO_2 大气窗口波段的平均发射率 E_{8-13} 分别为 0.116 、 0.063 , 而 SiO_2 与 TiO_2 按体积分数比为 $7:3$ 复合时平均发射率最高为 0.133 , 高于二者单独存在

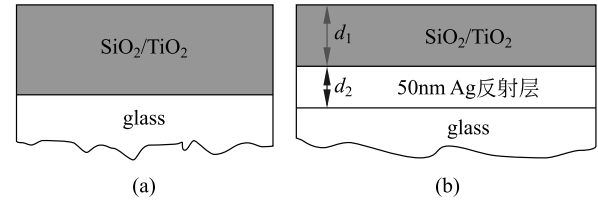


图 6 本文计算时采用的涂层结构

(a) 中没有反射层; (b) 有 50nm 厚的银反射层

时的值。进一步, 我们计算了相体积分数比为 $7:3$ 的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合涂层发射率 E_{8-13} 随膜厚度变化, 如图 7 所示。结果表明大致在膜厚小于 $5\mu\text{m}$ 时, E_{8-13} 随膜厚的增加而增大且增幅较大, 在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 范围内增幅变缓, 而当膜厚大于 $10\mu\text{m}$ 时, E_{8-13} 趋于稳定不再变化。

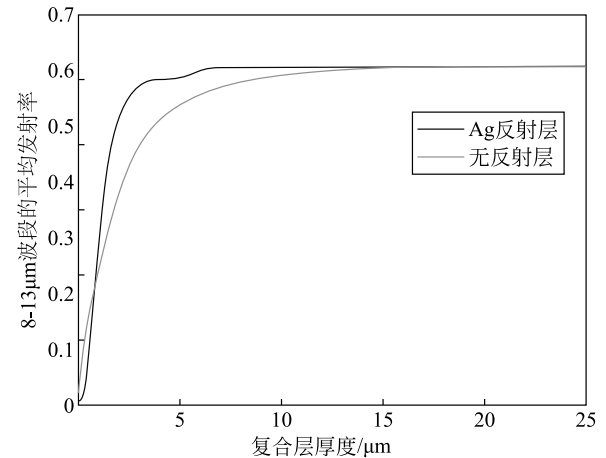


图 7 SiO_2 与 TiO_2 按 $7:3$ 复合时的 E_{8-13} 随复合层厚度的变化

SiO_2 与 TiO_2 复合层厚度为 $10\mu\text{m}$ 时, 大气窗口波段的平均发射率 E_{8-13} 在 SiO_2 与 TiO_2 的

表 1 不同体积分数 SiO_2 、 TiO_2 复合时的 E_{8-13} 、 $R_{0.3-2.5}$

SiO_2 体积分数	复合层厚 250nm 、无反射层		复合层厚 $10\mu\text{m}$ 、无反射层		复合层厚 $10\mu\text{m}$ 、Ag 反射层	
	E_{8-13}	$R_{0.3-2.5}$	E_{8-13}	$R_{0.3-2.5}$	E_{8-13}	$R_{0.3-2.5}$
0	0.063	0.204	0.409	0.201	0.457	0.904
0.1	0.082	0.186	0.563	0.182	0.601	0.910
0.2	0.098	0.167	0.603	0.166	0.621	0.911
0.3	0.110	0.147	0.617	0.146	0.626	0.912
0.4	0.120	0.128	0.620	0.127	0.627	0.911
0.5	0.128	0.108	0.617	0.108	0.623	0.914
0.6	0.132	0.090	0.608	0.090	0.617	0.916
0.7	0.133	0.073	0.592	0.073	0.606	0.918
0.8	0.131	0.058	0.567	0.058	0.591	0.923
0.9	0.125	0.045	0.526	0.045	0.565	0.927
1	0.116	0.035	0.460	0.035	0.511	0.941

体积分数比为 4 : 6 时最大,其值为 0.620。增加 50nm 厚 Ag 反射层后,其发射率变化不大,由 0.620 增加到 0.627。然而,Ag 反射层使其在太阳波段的反射率得到了大幅度提高, $R_{0.3-2.5}$ 值由 0.127 提高到 0.911。该复合涂层具有太阳波段较高的反射率和大气窗口波段较高的吸收率,因此在辐射制冷领域具有潜在应用价值。

3 结语

由等效媒质理论和光学矩阵法可获得反射率、发射率等光学参数的计算公式。在获得材料的折射率与消光系数的基础上,即可由公式计算得到复合或多层体系薄膜的光学性能参数。本文借助该公式对 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 辐射制冷复合涂层体系的光学性能进行了表征,结果表明以该方法为基础的数值计算可以有效帮助优化多层复合体系的体积分数、膜厚等实验参数,为实验提供明确的指导。同时此方法也可应用于指导光热转换涂层、红外隐身超材料等以调节光谱发射率或反射率为目标的材料制备研究,大大提高材料体系的优化效率。

参 考 文 献

- [1] 贾力,方肇洪. 高等传热学[M]. 北京:高等教育出版社, 2008:250-251.
- [2] 史月艳,那鸿悦. 太阳光谱选择性吸收膜系设计、制备与测评 [M]. 北京:清华大学出版社,2009:49,70-73,39-43.
- [3] 曹宁宁,卢松涛,姚锐,等. 太阳光谱选择性吸收涂层[J]. 化学进展,2019,31(4):597-612.
CAO N N, LU S T, YAO Y, et al. Solar spectrum selective absorbing coatings [J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(4): 597-612. (in Chinese)
- [4] KECEBAS M A, MENGUC M P, KOSAR A, et al. Passive radiative cooling design with broadband optical thin-film filters[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2017, 198: 179-186.
- [5] 汪心坤,赵芳,王建江. 红外/雷达兼容隐身材料的研究现状与进展[J]. 红外,2019,40(7):1-11.
WANG X K, ZHAO F, WANG J J. Research Status and Progress of Infrared & Radar Compatible Stealth Materials [J]. Infrared, 2019, 40(7): 1-11. (in Chinese)
- [6] 赵凯华. 新概念物理教程:光学[M]. 北京:高等教育出版社,2004:276-281.
- [7] 戴蕊松. 等效媒质理论在周期结构复合材料中的研究与应用 [D]. 成都:电子科技大学,2018.
- [8] 王治乐. 薄膜光学与真空镀膜技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2013:17-20.
- [9] FAMILY R, MENGÜÇ M P. Materials for radiative cooling: A review[J]. Procedia Environmental Sciences, 2017, 38: 752-759.
- [10] HOSSAIN M, GU M. Radiative cooling: Principles, progress, and potentials [J/OL]. 2016. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/advs.201500360>.
- [11] 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: 540-544.
- [12] JEONG S Y, TSO C Y, HA J, et al. Field investigation of a photonic multi-layered TiO_2 passive radiative cooler in sub-tropical climate[J]. Renewable Energy, 2020, 146: 44-55.
- [13] ERIKSSON T S, LUSHIKU E M, GRANQVIST C G. Materials for radiative cooling to low temperatures[C/OL]. 2015. <http://www.doc88.com/p-9082358137984.html>.