



电致红外发射率动态调控器件研究进展

程柏璋 祝玉林 伊洋 陶鑫 贾岩 刘东青 程海峰

Research progress of infrared electrochromic devices

Cheng Bai-Zhang Zhu Yu-Lin Yi Yang Tao Xin Jia Yan Liu Dong-Qing Cheng Hai-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 204205 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210211

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210211>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

红外探测用无铅铁电陶瓷的热释电特性研究进展

Research progress of pyroelectric characteristics of lead-free ferroelectric ceramics for infrared detection

物理学报. 2020, 69(12): 127708 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200303>

基于石墨烯编码超构材料的太赫兹波束多功能动态调控

Dynamic multifunctional control of terahertz beam based on graphene coding metamaterial

物理学报. 2018, 67(11): 118102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180125>

中远红外非线性光学晶体研究进展

Research progress of mid-and far-infrared nonlinear optical crystals

物理学报. 2018, 67(24): 244203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181591>

基于相变材料超表面的光学调控

Tunable metasurfaces based on phase-change materials

物理学报. 2020, 69(15): 154202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200453>

等离激元材料和器件的动态调控研究进展

Advances in dynamically tunable plasmonic materials and devices

物理学报. 2019, 68(14): 147303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190469>

太赫兹液晶材料与器件研究进展

Research progress of terahertz liquid crystal materials and devices

物理学报. 2019, 68(8): 084205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182275>

综述

电致红外发射率动态调控器件研究进展*

程柏璋¹⁾ 祝玉林²⁾ 伊洋³⁾ 陶鑫¹⁾ 贾岩¹⁾ 刘东青^{1)†} 程海峰¹⁾

1) (国防科技大学空天科学学院, 长沙 410073)

2) (中国人民解放军 32382 部队, 武汉 430311)

3) (中国人民解放军 32381 部队, 北京 100072)

(2021 年 1 月 28 日收到; 2021 年 5 月 17 日收到修改稿)

电致红外发射率动态调控器件是一类在电场激励下红外发射率能发生可逆动态变化的器件, 该类器件在自适应红外伪装、航天器智能热控等领域具有重要应用价值, 已成为红外辐射调控领域的研究前沿和热点. 本文概述了基于金属氧化物、导电聚合物、石墨烯、金属等材料的电致红外发射率动态调控器件的工作原理、研究进展, 并分析了电致红外发射率动态调控器件的发展趋势.

关键词: 红外发射率, 动态调控, 自适应红外伪装, 航天器智能热控

PACS: 42.60.Fc, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.70.20210211

1 引言

所有温度高于 0 K 的物体都会发生红外辐射. 基于物体的这种性质, 红外探测、辐射测温、红外光源等技术得以实现^[1]. 在某些领域, 则要求物体具有特定的红外辐射. 例如, 辐射降温期望具有较高的红外辐射, 而红外隐身则要求具有较低的红外辐射, 这就需要对物体的红外辐射进行调控. 而在另外一些领域, 对红外辐射调控的要求更高. 例如, 自适应红外伪装、航天器智能热控则要求具有红外辐射动态调控的能力. 常用单位时间内单位面积上辐射出的能量, 即辐射出射度, 来表示物体的红外辐射能力. 斯蒂芬-玻尔兹曼定律为 $M(T) = \epsilon_{\lambda}\sigma T^4$, (其中, σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, ϵ_{λ} 为半球光谱发射率, $M(T)$ 为辐射出射度, T 为温度). 因此, 动态调控红外辐射可通过温度调控或发射率调控来实现. 目前温度调控技术主要有热电控温技术^[2,3]、微流控技术^[4]等. 温度调控技术存在使用过程中产

生废热、器件结构复杂等弊端. 而发射率调控技术则具有能耗低、轻便灵活等优点, 主要通过红外发射率动态调控器件来实现^[5]. 红外发射率动态调控器件是一种依靠对材料施加外界激励 (电场、温度、机械力等), 使其红外波段发射率发生可逆变化的器件^[6-9]. 相比于热致、力致等红外发射率动态调控器件, 电致红外发射率动态调控器件具有调控灵活、结构简单、性能优异等优点, 在自适应红外伪装、航天器智能热控等领域具有重要的应用价值, 已成为红外辐射调控领域的研究前沿和热点^[10,11].

按照所基于的材料类型, 目前电致红外发射率动态调控器件可分为金属氧化物类、导电聚合物类、石墨烯类、金属类等. 根据基尔霍夫定律, 热平衡条件下目标的发射率与吸收率相等, 而吸收率、反射率、透射率之和等于 1, 即 $\epsilon = 1 - \tau - \sigma$ (其中, ϵ 为目标的发射率, τ 为目标的反射率, σ 为目标的透射率)^[12]. 因此, 电致红外发射率动态调控器件发射率的调控可通过对反射率、透射率的调控来实现.

* 国家自然科学基金 (批准号: 52073303) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liudongqing07@nudt.edu.cn

本文对目前报道的电致红外发射率动态调控器件进行综述, 分类介绍电致红外发射率动态调控器件的基本原理和研究进展, 最后对各类器件的发展趋势进行分析展望.

2 金属氧化物类

目前, 金属氧化物类发射率动态调控器件主要有三氧化钨 (WO_3) 类、钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) 类、二氧化钒 (VO_2) 类等. 这三类金属氧化物属于无机变发射率材料, 具有性质稳定的优点. 其中, WO_3 与 LTO 这两类器件是通过在电场作用下以离子嵌入/脱出的方式实现发射率的调控; VO_2 类器件则是通过电场的焦耳热效应引发的热致相变来实现发射率的调控.

2.1 三氧化钨类

WO_3 器件通常使用 Li^+ 进行掺杂^[13–15]. 当 Li^+ 嵌入 WO_3 后, 其红外吸收强度随之发生变化, 由离子嵌入前的红外透明状态转变为红外高吸收状态. 自 20 世纪 90 年代, WO_3 类发射率动态调控器件相关研究渐多, 主要面向航天器智能热控^[13,16]. 1995 年, Huchler 等^[13] 制作了 WO_3 的多孔电极器件. 该器件使用多孔金属电极作为工作电极, WO_3

层沉积于工作电极之上, 如图 1(a) 所示. 在初始状态下, WO_3 为红外透明状态, 此时, 器件呈现出金属多孔电极的高反射状态, 即低发射率态. Li^+ 嵌入 WO_3 后, WO_3 由红外透明状态转变为红外高吸收状态, 此时器件在中远红外波段呈高发射状态, 离子脱出后, 器件再次转变为初始条件下的低发射率态. 这类器件需用硅等红外透明衬底进行封装, 以保护工作层不受外界环境的影响. 但硅衬底自身存在红外反射作用, 使得器件的发射率动态调控量受到一定影响. 在后期的研究中, 相关人员通过合理使用减反层, 使器件发射率的最大调控量达到了 0.7. 该器件所使用的 Li^+ 凝胶电解质虽具有较高的离子电导率 (10^{-3} — 10^{-4} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 但其容易泄漏、挥发, 从而导致器件失效. 为了延长器件寿命, 人们开始更多地使用稳定性更好的固态电解质^[17–19], 如 Li_yNiO_x , Ta_2O_5 , ZrO_2 , LiNbO_3 , LiBO_2 等. 固态电解质具有良好的稳定性及一定的离子传导能力, 能更好地满足实用需求^[20]. 因此, 后续 WO_3 发射率动态调控器件更多地被设计为全固态结构.

全固态器件所使用的红外透明电极目前有四类, 即半导体电极、金属网格电极、超材料电极、纳米 ITO(掺铟氧化锡) 电极. 对于全固态器件, 初始状态下, WO_3 工作层、固态电解质、离子储存层均

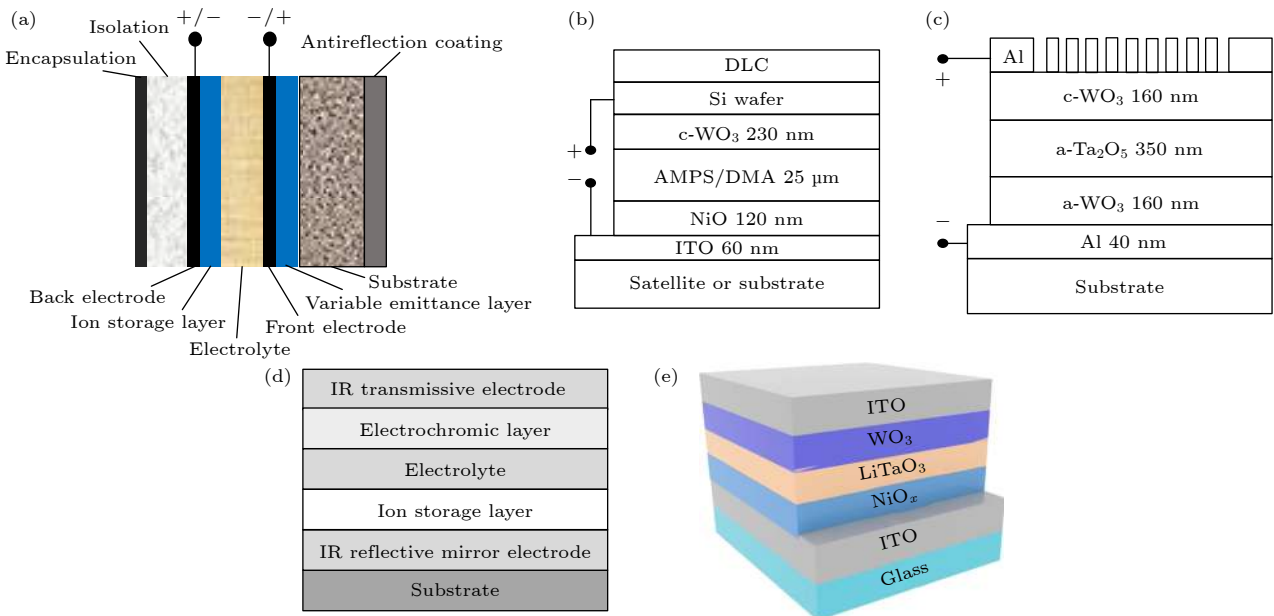


图 1 不同类型的 WO_3 电致发射率动态调控器件 (a) 多孔电极式^[13]; (b) 半导体电极式^[19]; (c) 金属网格电极式^[18]; (d) 超材料电极式^[27]; (e) ITO 电极式^[29]

Fig. 1. Several WO_3 infrared electrochromic devices: (a) Device with porous electrode^[13]; (b) device with semiconductor electrode^[19]; (c) device with metal grid electrode^[18]; (d) device with metamaterials electrode^[27]; (e) device with ITO electrode^[29].

为红外透明, 器件呈现出对电极的高反射效果, 当 Li^+ 在电场作用下嵌入 WO_3 工作层后, 其转变为红外高吸收, 此时, 器件即呈现出红外高发射效果. 低掺杂的硅或锗是一类使用较早的红外透明电极^[19,21], 通常器件结构如图 1(b) 所示. 这类红外透明电极自身存在红外吸收, 会影响器件的发射率调控效果, 且导电性较差. 为了避免这些问题, 人们开始选用金属网格电极作为器件的红外透明电极. 金属网格电极可有效避免对外界红外光的反射, 且具有较高的透光面积比 (一般为 90% 以上)^[18], 因此其兼具较高的红外透过率及良好的导电性. 金属网格电极器件结构如图 1(c) 所示. 在器件顶端添加 BaF_2 和 ZnSe 等保护层可消除环境因素对器件的不利影响, 同时起到提升其发射率调控量的作用^[21,22]. 在器件顶端再沉积一层 WO_3 虽然可以增强器件稳定性, 但会降低器件的发射率变化量^[23]. 使用低发射率的对电极也有利于提升器件发射率变化量^[24,25]. 2008 年, Demiryont 等^[26,27] 和 Cox 等^[28] 开发了一种基于 WO_3 的智能热控器件, 其结构如图 1(d) 所示. 器件使用了性能优异的超材料电极, 其在 2—26 μm 波段的透过率超过 85%, 且

具有高电导率 ($2 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). 该器件在 8 μm 处的发射率变化量可达 0.93. 2019 年, Zhang 等^[29] 研发了一种新型 WO_3 全固态器件 (图 1(e)), 即使用 ITO 纳米薄膜代替传统的金属网格电极. 纳米 ITO 薄膜具备良好的导电性, 且在红外波段吸收较弱, 不会影响器件的光学特性. 全覆盖式的纳米 ITO 薄膜电极对工作层起到保护作用, 使器件无需额外添加保护层.

2.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 类

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 是一种具有红外发射率动态调控特性的复合氧化物. 基于 LTO 的电致红外发射率动态调控器件一般为夹层式结构. 初始状态下, LTO 呈半导体性质, 在红外波段表现出低吸收特性. 当 Li^+ 在电场作用下嵌入 LTO 后, 其转变为富锂相, 即 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为金属态的纳米颗粒, 是一种高损耗的介质, 在红外波段具有较高的吸收率. 此时, 器件可在电场作用下完成低发射率态到高发射率态的转变^[30,31]. 器件工作原理示意图如图 2(a) 左图所示. 2018 年, Mandal 等^[32] 研发的 LTO 红外发射率动态调控器件实现了发射率的

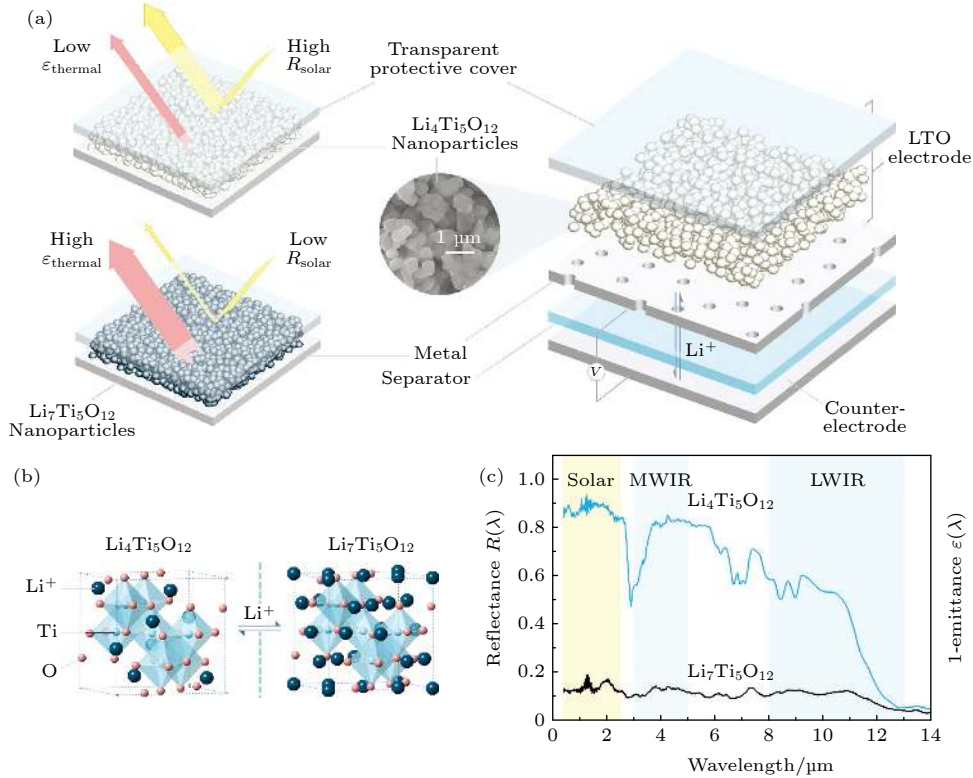


图 2 (a) LTO 器件结构及工作原理示意图^[32]; (b) LTO 相变过程示意图^[32]; (c) 器件在不同状态下的反射率曲线^[32]

Fig. 2. (a) Schematic diagram of structure and working principle of LTO device^[32]; (b) phase transition process of LTO^[32]; (c) the reflectivity curves of the LTO device in different states^[32].

大幅度调控, 器件结构及工作过程如图 2(a) 右图所示. 图 2(b) 为 LTO 在 Li^+ 嵌入前后的相结构示意图. 该器件在中红外波段的发射率变化量可达 0.68, 光谱曲线如图 2(c) 所示.

2.3 VO_2 类

VO_2 器件的电致红外发射率动态调控源于电场作用下 VO_2 金属-绝缘体的相变. 目前, VO_2 的电致相变机制最主流的观点为焦耳热机制, 即 VO_2 的金属-绝缘体相变是因电场作用产生焦耳热而触发的^[33]. 2015 年, Xiao 等^[34] 开发了一类基于 VO_2 的柔性电致红外发射率动态调控器件, 结构如图 3(a) 所示. 器件的核心工作部分为 VO_2 /石墨烯/碳纳米管 (VGC) 结构的柔性变发射率层. 通过施加电压的方式可实现器件与背景辐射温度的匹配, 通电前如图 3(b) 所示, 通电后的红外热图如图 3(c) 所示 (A1, B1 为 VO_2 变发射率层, X1 为背景涂层). 器件可有效循环使用 100000 次, 响应时间不超过 50 ms. 此外, 该器件可以适应各种柔性基底 (如纺织品、塑料和纸张), 综合性能良好.

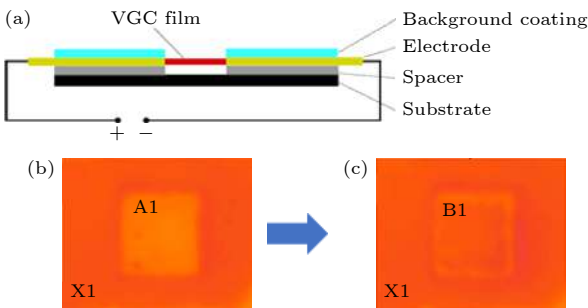


图 3 (a) VO_2 器件结构示意图^[34]; (b) 器件高发射率态的红外热图^[34]; (c) 器件低发射率态的红外热图^[34]

Fig. 3. (a) Schematic diagram of structure of VO_2 device^[34]; (b) thermal image of VO_2 device in high emissivity state^[34]; (c) thermal image of VO_2 device in low emissivity state^[34].

3 导电聚合物类

导电聚合物具有成本低、重量轻、制备简单及响应快等特点^[35]. 常见的用于红外发射率动态调控的导电聚合物有聚苯胺, 聚噻吩等. 通过施加电压, 控制离子嵌入/脱出聚合物, 使聚合物掺杂程度发生变化, 导致其禁带宽度发生改变, 从而改变了导电聚合物在红外波段的吸收特征, 引起发射率的变化^[36].

3.1 聚苯胺类

聚苯胺是研究较早的一类用于红外光谱调控的导电聚合物^[37]. 1999 年, Topart 等^[38] 制作的聚苯胺器件具有良好的反射率调控效果, 其结构为对电极/离子储存层/电解质/聚合物/红外透明电极, 如图 4(a) 所示. 其在 -0.2 V , 0.45 V 的电压驱动下, 在 $5\text{--}20\ \mu\text{m}$ 波段范围内获得了超过 0.4 的反射率调控量, 器件可有效循环 900 次. 后来, 聚苯胺器件多为多孔电极式^[39–41]. 在未施加电压的情况下, 沉积于多孔电极之上聚苯胺层具有较高的红外透过率. 因此, 器件由于多孔电极的红外高反射特性而呈现出低发射效果. 施加电压后, 阴离子在电场作用下穿过多孔电极进入聚苯胺层, 聚苯胺的掺杂程度发生变化, 由红外透明态转变为红外高吸收态, 器件随之转变为高发射状态. 2002 年, Chandrasekhar 等^[39] 制作了聚苯胺/聚二苯胺的电致红外发射率动态调控器件, 其可在 $-35\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中正常工作, 响应时间不超过 1.5 s. 2017 年, Tian 等^[41] 制作了十二烷基苯磺酸掺杂的聚苯胺器件, 其在 $8\text{--}12\ \mu\text{m}$ 波段的发射率变化量可达 0.388. 2019 年, Zhang 等^[42,43] 制作了响应迅速的聚苯胺发射率动态调控器件, 其氧化及还原的响应时间分别为 6 s 及 2.5 s. 器件在 $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ 、 $8\text{--}12\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\text{--}25\ \mu\text{m}$ 波段的发射率变化量分别为 0.225, 0.399 及 0.426. 2020 年, Xu 等^[10,11] 探究了聚合过程中

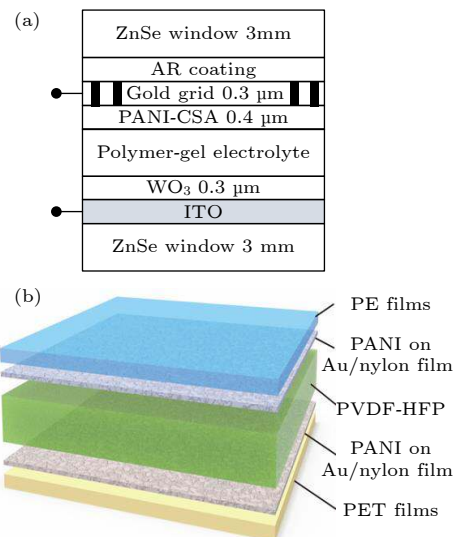


图 4 (a) 金属网格电极器件结构^[38]; (b) 多孔电极器件结构^[11]

Fig. 4. (a) The structural diagram of device with metal grid electrode^[38]; (b) the structural diagram of the device with porous electrode^[11].

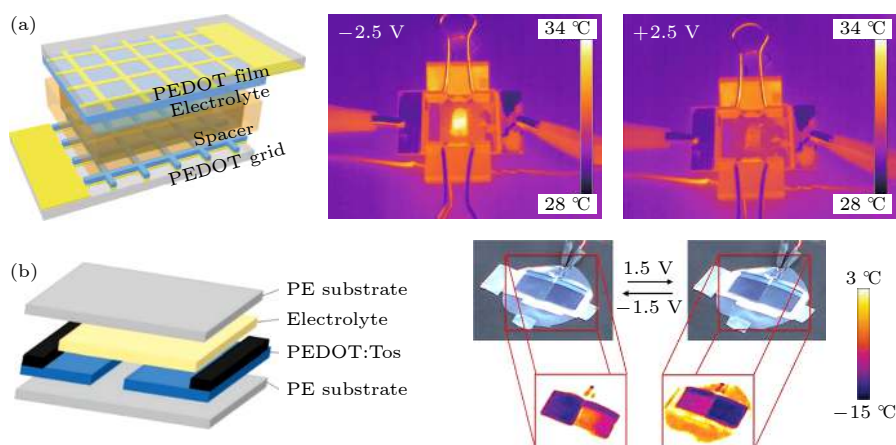


图 5 (a) 透射式噻吩器件结构及红外透过性调控效果^[46]; (b) 横向式噻吩器件结构及红外热图^[47]

Fig. 5. (a) The structure and regulation effect of infrared transmittance of transmission thiophene device^[46]; (b) structure and infrared discoloration image of transverse discoloration thiophene device^[47].

注入的电荷量对硫酸掺杂的聚苯胺器件性能的影响. 器件结构如图 4(b) 所示. 研究表明, 当注入电荷量为 0.8 C 时, 器件的发射率变化量最大, 其在 8—14 μm 波段的发射率变化量超过 0.4, 器件可有效循环 500 次. 为了器件的响应速度, 可将苯胺与其他聚合物单体混合制成共聚物. 共聚物可以综合不同单体聚合物的优点, 以获得更好的性能.

3.2 聚噻吩类

聚噻吩及其衍生物也具有良好的电致红外发射率动态调控特性^[44]. 2010 年, Holt 等^[45]研究了聚 3-己噻吩器件的红外透射率调控性能, 器件工作电极及对电极均为 Ge 电极. 研究发现, 使用 [TBA] BF_4 作为电解质时, 器件在 2—6 μm 波段可获得最大的透射率调控量, 约为 81%. 2015 年, Kim 等^[46]设计了一种面向自适应红外伪装的特殊透射式器件. 器件以网格状的聚 3-己噻吩为离子储存层, 其结构如图 5(a) 左图所示. 初始状态下, 器件的红外透过率较低, 施加 2.5 V 负电压后, 器件在 6—14 μm 波段的红外透射率显著提升, 其在 2.5—25 μm 波段内可获得 0.2 透射率变化量, 红外透过性调控效果如图 5(a) 右图所示. 该类型器件还可设计为横向结构, 2017 年, Brooke 等^[47]制作了如图 5(b) 所示的聚 3-己噻吩器件, 其可实现 7.5—14 μm 波段发射率的快速调控, 辐射温变可达 7 °C. 2018 年, Gwendoline 等^[48,49]探究了不同离子液体掺杂对聚噻吩器件性能的影响. 结果表明, 使用离子液体 EMITFSI 掺杂的器件在 2.5—20 μm 波段具有最大的反射率变化量, 达到了 0.29. 该团队后续制备

了工作面积达 80 cm^2 的大面积的航天器智能热控器件, 由于聚 3-己噻吩导电性良好, 因此只需在聚 3-己噻吩薄膜四周覆盖金属, 器件便可正常工作.

4 石墨烯类

4.1 离子嵌入型

由于石墨烯在红外波段具有可调控的响应特性. 因此, 近年来, 有关石墨烯在红外光学响应方面的研究越来越多^[50–52]. 石墨烯在中红外波段的光谱吸收量取决于其厚度, 单层石墨烯在中红外波段的吸收小于 2%. 因此, 电致红外发射率动态调控器件一般使用 150 层左右的多层石墨烯以获得良好的光学性能^[53,54]. 多层石墨烯在中红外波段的光谱辐射特性主要取决于其载流子浓度, 而载流子浓度可以通过掺杂进行调控. 因此, 多层石墨烯具有中红外波段光谱可调节的特性^[55]. 离子嵌入型石墨烯红外发射率动态调控器件正是基于这一原理. 当阴离子在电场作用下嵌入多层石墨烯后, 其导电性增加, 器件由高吸收态转变为高反射态. 当离子脱出时, 石墨烯的导电性再次降低, 回到离子嵌入前的高吸收状态. 2018 年, Salihoglu 等^[56]制作了性能良好的多层石墨烯红外发射率动态调控器件. 器件以 Au 为底电极, 以涂覆离子液体的 PE (聚乙烯) 薄膜为电解质隔离层, 图 6(a) 左图为器件结构示意图. 施加 3 V 的电压后, 离子液体中的阴离子嵌入石墨烯, 石墨烯导电性增强, 其方阻由 33 Ω 变为 0.6 Ω , 器件由高发射态变为低发射态, 两种状态下的红外热图如图 6(a) 右图所示. 该器

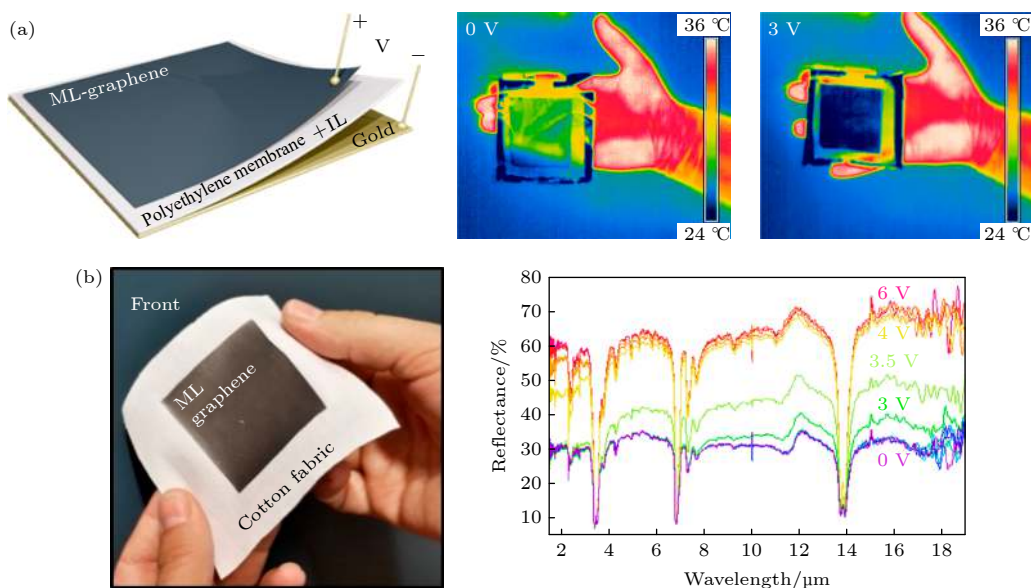

 图 6 (a) 石墨烯器件结构及红外热图^[56]; (b) 织物石墨烯器件外观及反射率光谱^[57]

 Fig. 6. (a) Structure and thermal map of graphene device^[56]; (b) appearance and reflectivity curves of fabric graphene device^[57].

件的响应时间小于 5 s, 在 10 μm 波长处的发射率的变化量可达 0.45. 2020 年, 该团队^[57,58] 实现了石墨烯红外发射率动态调控器件的可穿戴化. 通过在拉伸状态的褶皱织物基底上沉积电极、电解质及多层石墨烯可制成具有良好延展性的红外变发射率功能织物, 其外观如图 6(b) 左图所示. 该器件性能良好, 可实现较宽波段内红外光谱的大幅度调控, 其不同电压下反射率曲线如图 6(b) 右图所示. 在此基础上, 相关人员后期又研发了在可见光到微波波段具有光谱可调特性的器件, 该器件实现了宽波段光谱的大幅度快速调控, 且可柔性化. 器件柔性化技术的完善进一步推动了石墨烯红外发射率动态调控的应用化进程.

碳纳米管 (CNT) 是石墨烯片层按一定曲率卷成的中空管体, 主要分为单壁碳纳米管与多壁碳纳米管. 与石墨烯类似, 碳纳米管具有可调节的费米能级及导电性. 这使其也具有成为电致发射率动态调控材料的潜力^[59]. 目前, 碳纳米管器件的光谱调控波段延已伸到了中远红外波段. 2013 年, Wang 等^[60] 研发了基于单壁碳纳米管的离子嵌入型器件, 通过离子嵌入/脱出的方式实现单壁碳纳米管导电性的调控, 从而实现了器件发射率的可逆变化. 2020 年, Sun 等^[61] 开发了综合性能优异的多壁碳纳米管电致红外发射率动态调控器件, 其结构如图 7(a) 所示. 图 7(b) 为多壁碳纳米管微观结构示意图. 器件在 7.5—13 μm 波段范围内的发射率变

化量可达 0.55. 该器件可大面积制备及柔性化, 其实际红外伪装效果如图 7(c) 所示. 此外, 器件还可通过控制电压实现红外发射率的梯度变化, 效果如图 7(d) 所示.

4.2 超表面型

除离子嵌入型器件外, 超表面型石墨烯器件也能够实现红外发射率的动态调控, 具有快速响应的特点^[62]. 超表面型石墨烯器件一般是通过外界激励控制表面微元的谐振强度来实现对红外光吸收强度的调控. 即将石墨烯集成到谐振腔阵列中, 形成场效应晶体管结构, 根据公式: $\mu_c = h\nu[(\pi CV_g)/e]^{1/2}$, 其中 C 为器件电容, ν 为频率, h 为普朗克常量, V_g 为栅极电压, e 为元电荷. 因此可通过改变 V_g (施加在石墨烯层与底电极之间的电压) 来调节石墨烯的费米能级 μ_c , 从而改变其电导率, 达到调节纳米微元阵列谐振强度的目的. 由于器件在中红外波段的吸收主要源于石墨烯表面纳米微元阵列的欧姆耗散, 所以, 通过调控 V_g 即可实现对中红外光吸收强度的调控^[63]. 2013 年, Yao 等^[64] 制作了金电极微元阵列修饰的超表面石墨烯器件. 通过调整栅极电压 V_g 可使器件在 4.0—8.5 μm 的波段获得不同的反射率. 通过降低电极间绝缘层厚度可以增加器件电容, 从而达到降低器件最小栅极电压的效果. Zeng 等^[65] 在 Al_2O_3 层下沉积一层具有一定导电性的超薄非晶 Si 代替 Al_2O_3 以减小绝缘层的厚

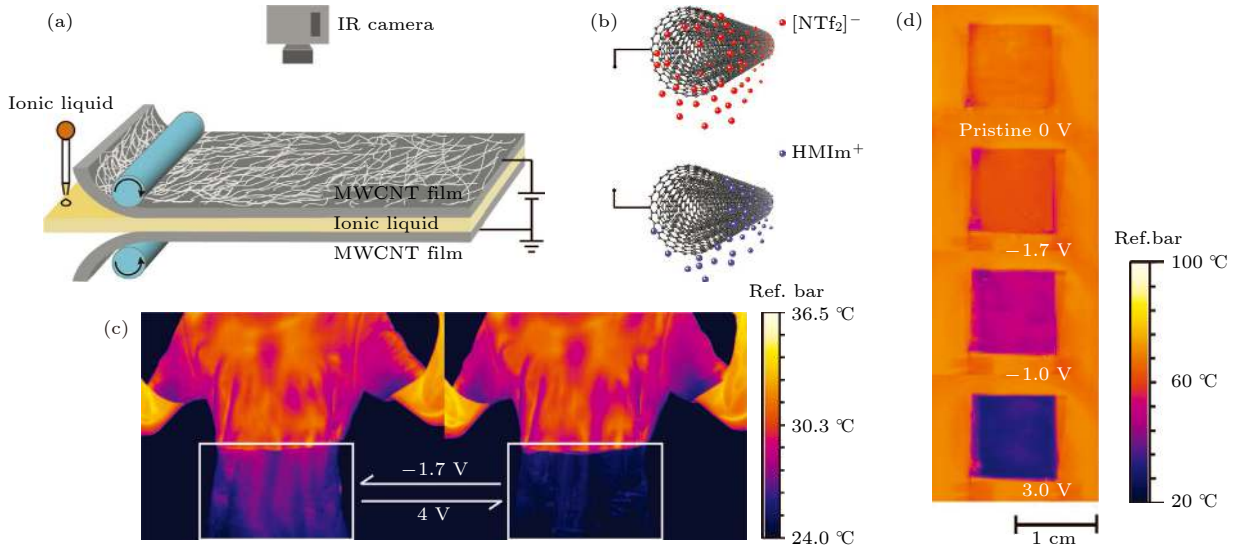


图 7 (a) 多壁碳纳米管器件结构示意图^[61]; (b) 多壁碳纳米管微观结构示意图^[61]; (c) 柔性器件的红外伪装效果^[61]; (d) 不同掺杂程度器件的红外热图^[61]

Fig. 7. (a) Structure diagram of multi-walled CNT device^[61]; (b) schematic diagram of microstructure of multi-walled CNT^[61]; (c) infrared camouflage effect of flexible multi-walled CNT device^[61]; (d) infrared thermal maps of multi-walled CNT devices in different states^[61].

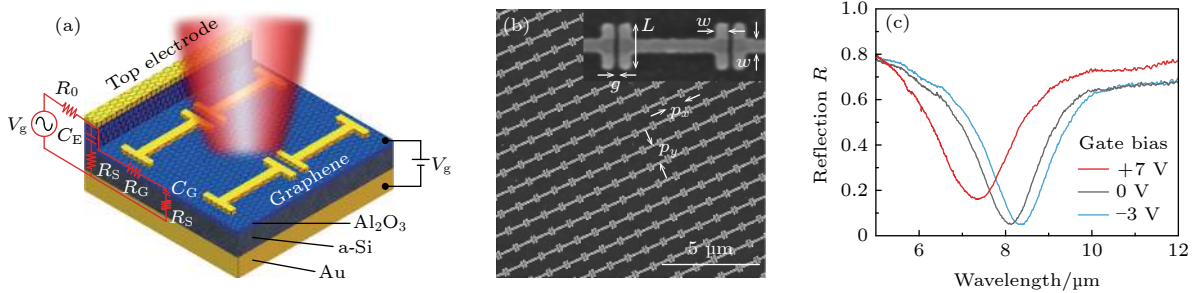


图 8 (a) 超表面石墨烯器件表面微元结构示意图^[65]; (b) 金纳米微元阵列^[65]; (c) 不同栅极电压下的器件反射率光谱^[65]

Fig. 8. (a) Schematic diagram of surface microelement structure of metasurface graphene device^[65]; (b) gold electrode array^[65]; (c) IR reflectance curves of the device for different gate voltages^[65].

度,从而有效降低了器件的最小栅极电压.其制作的带有工字形微元的超表面型石墨烯器件实现了红外反射率的高频调控,其调控速度达到了 1 GHz.图 8(a)为器件结构示意图,对应的微元阵列如图 8(b)所示.图 8(c)为器件反射率曲线.

5 金属类

某些金属的纳米薄膜具有红外高吸收特性,当在其上再沉积一层金属时,原金属纳米薄膜的厚度增加,从而呈现出金属的红外高反射特性.金属类器件正是基于金属层在电场作用下的沉积与溶解来改变发射率的.早在 1962 年, Zaromb^[66,67]就提出了银的可逆电沉积的相关理论.1978 年, Camlibel 等^[68]首次实现了在富含碘的 DMSO 溶液中可逆

沉积银-碘络合物.由于当今节能设备愈发成为人们关注的焦点^[69],因此,目前这类器件多用于可见光波段透过率的调控,通过对阳光的阻挡或透过来实现室内温度的调控.

2020 年, Liu 等^[70,71]研制的金属电沉积式发射率动态调控器件结构与可见光谱调控器件类似,即对电极/电解质/工作电极,如图 9(a)左图所示.可见光高透明的 ITO 电极在红外波段的透过率十分有限,不适用于金属电沉积类发射率动态调控器件.石墨烯同时具有良好的导电性及红外高透明性,可用作器件的工作电极.由于凝胶电解质为高发射状态,因此,器件在初始状态下呈高发射态,当工作电极与电源负极相连时,电解质层中的 Ag^+ 会在工作电极表面获得电子,被还原成相应的 Ag 颗粒, Ag 颗粒会沉积在石墨烯表面,随着沉积

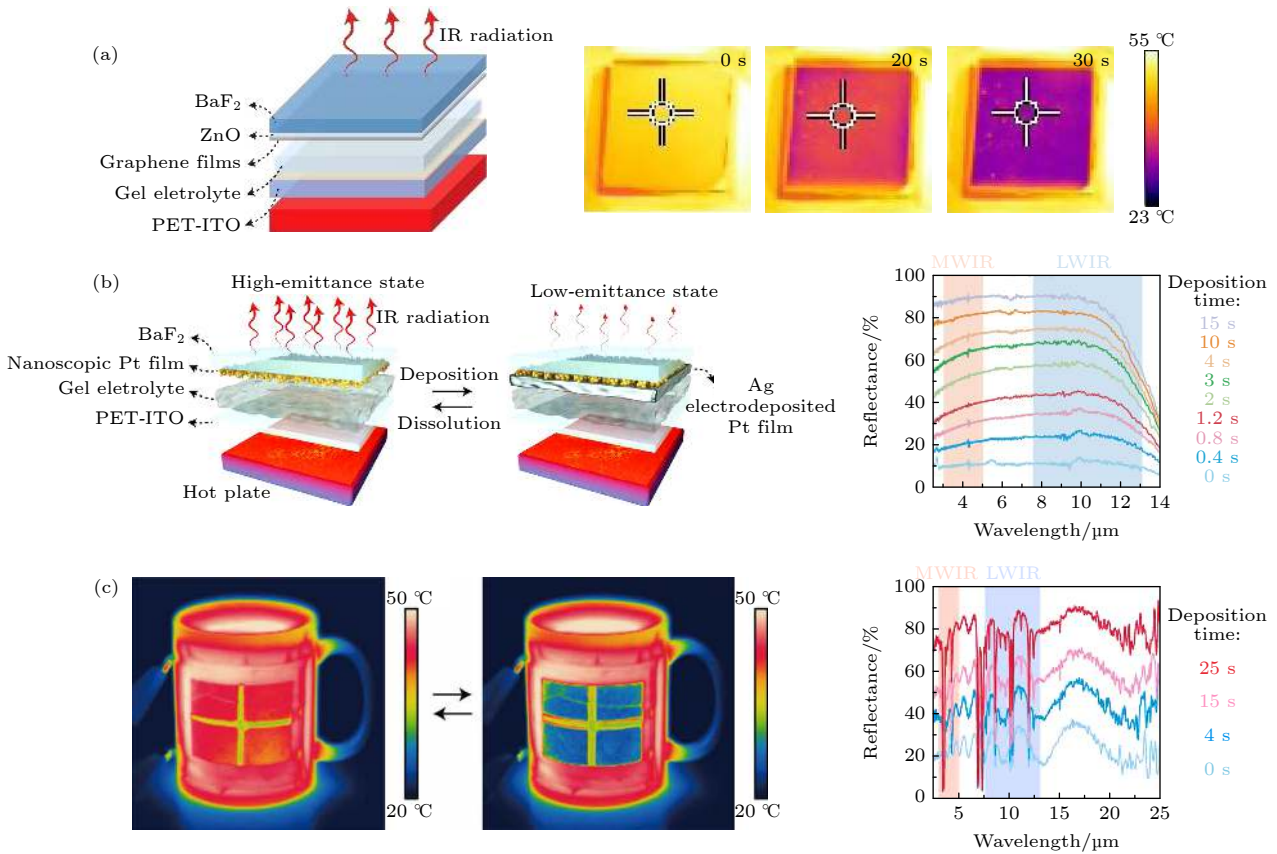


图 9 (a) 基于石墨烯电极的器件的结构及红外热图^[70]; (b) 基于 Pt 电极刚性器件的工作过程及不同通电时间下的反射率曲线^[71]; (c) 基于 Pt 电极柔性器件的红外伪装效果及不同通电时间下柔性器件的反射率曲线^[71]

Fig. 9. (a) Schematic diagram of device structure and thermal maps based on graphene electrode^[70]; (b) diagram of working process and the reflectivity curves of rigid device based on Pt electrode at different times of energization^[71]; (c) infrared camouflage effect and reflectivity curves of flexible device at different times of energization^[71].

的进行, 会逐渐在石墨烯表面形成一层金属层, 此时, 整个器件呈现出宏观金属的辐射特征, 即低发射状态. 反向偏压时, Ag 颗粒溶解进入电解质, 器件则回到高发射状态. 器件在不同通电时间下的红外热图如图 9(a) 右图所示. 以石墨烯为工作电极的器件循环稳定性较差, 且 Ag 颗粒沉积不均匀. 这主要是由于 Ag 与石墨烯的晶格匹配度较低, 导致 Ag 颗粒无法均匀附着在石墨烯表面. 因此, 后期相关人员使用与 Ag 晶格匹配度较高的 Pt 作为电极材料, Pt 与 Ag 均为 FCC 结构, 经过计算, Pt 与 Ag 的晶格失配率仅为 4.5%, 远低于 Pt 与石墨烯的晶格失配率 (39.8%). Pt 薄膜具有良好的导电性, 可用作器件电极, 更重要的是, 纳米尺度的 Pt 在红外波段存在明显的吸收, 这使得器件在初始状态具有更高的发射率. 当 Ag 颗粒密集地附着在 Pt 薄膜表面时, Pt 的纳米结构消失, 呈现出宏观金属的低发射状态, 从而使器件实现从高吸收到高

反射的状态翻转, 完成发射率的大幅度变化. 图 9(b) 左图为器件工作过程示意图. 金属电沉积类器件的两种稳态可长时间保持. 通过控制通电时间可以实现器件发射率的渐变, 且不同梯度下的状态容易维持. 不同通电时间的器件的反射率光谱如图 9(b) 右图所示. 相比于之前传统的电致发射率动态调控器件, 该类器件的另一项优势是发射率调控量大, 其中远红外波段的最大发射率变化量分别为 0.77, 0.71. 以聚丙烯 (PP) 薄膜替代 BaF₂ 作红外透明基底可实现器件的柔性化. 柔性器件的发射率调控效果如图 9(c) 左图所示, 通电不同时间后的反射率如图 9(c) 右图所示. 此外, 这类器件还具有可图案化、可着色的技术优势. 因此, 这类器件应用于自适应红外伪装时, 不仅可以更好地实现目标红外辐射特征与背景之间的实时匹配, 而且能实现与可见光伪装的兼容.

表 1 几类红外发射率动态调控器件的主要性能最优值^[17,27,32,34,39,45,56,61,71]Table 1. The optimum values of main performance of several kinds of IR emissivity adjustable devices^[17,27,32,34,39,45,56,61,71].

主要性能	金属氧化物类	导电聚合物类	石墨烯类	金属类
调控量	0.800 (7—12 μm)	0.553 (8—14 μm)	0.550 (7.5—13 μm)	0.770 (8—14 μm)
响应时间/s	1.6	1.0	1×10^{-9}	10
循环寿命/次	100000	900	3500	400
多波段兼容性	红外	可见光-红外	可见光-红外-微波	可见光-红外
工艺复杂程度	较复杂	简单	复杂	简单
制备成本	较高	较低	高	较高

6 结束语

随着红外探测技术的不断发展,传统的静态红外伪装技术在多变的环境下已不能满足作战需要.相关研究表明^[72,73],装备的红外伪装正在向自适应的方向发展,以满足军事目标在不同作战背景下的红外伪装需求.在航天领域,智能热控正在成为研究的重点.航天器智能热控主要由红外发射率动态调控器件实现,通过调控器件在中红外波段的发射率实现空间设备在不同环境下的温度调控.此外,航天器智能热控器件可同时满足航天器的红外伪装需求.目前,具有代表性的几类电致红外发射率动态调控器件主要性能的最优数据如表 1 所示.

金属氧化物器件多为全固态结构,具有稳定性好、循环寿命长、发射率动态调控量大的优点,适合在空间环境服役.但这类器件响应时间较长,可通过优化电解质工艺或使用离子电导率更高的掺杂类固态电解质(如钙钛矿类)提升器件的响应速度.红外透明电极目前已发展为纳米 ITO 薄膜,其虽然具有良好的导电性及对器件的保护性能,但仍然存在红外透过率不高的问题.在今后金属氧化物红外发射率动态调控器件的研究中,可能会更多地通过掺杂的方式直接提升工作层的导电性,为金属氧化物自身可作为器件电极创造可能;导电聚合物器件结构简单、响应迅速、稳定性好、工艺简单、成本低.此外,由于器件发射率调控过程也伴随着可见光光谱特性的变化,且着色态多呈绿色或黄色.这类器件缺点是循环寿命较短、稳定性较差.因此,导电聚合物类器件也具有可见光-红外兼容伪装的潜力,更适合用于自适应红外伪装;近年来,石墨烯由于其光谱调制领域的优异性能而受到较多关注.超表面型石墨烯器件调控速度快,但发射率调控量较小、调控波段较窄.而离子嵌入型石墨烯

器件则具有光谱调控量大、能耗低、可柔性化等优点.但石墨烯转移工艺复杂,价格昂贵,且存在易脱落等问题.如何优化石墨烯制备工艺是后续研究的一个重要方向;金属电沉积是一类用于红外光谱调制的新技术,其优点是器件结构简单、能耗低、可柔性化.此外,可在器件中添加 Cr_2O_3 等可见光着色层,实现与可见光伪装的兼容.另外,该类器件还具备可图案化的优势.金属类器件目前仍存在一些问题,如电解质挥发、工作电极脱落,宏观表现为器件稳定性较差.对此,可通过使用非挥发性的离子液体作为电解质,添加过渡层等方式提升器件稳定性.下一步关于金属类发射率动态调控器件的研究应在金属沉积颗粒附着机理及界面强度对性能的影响、器件封装问题、器件的大面积化、更好地实现与可见光伪装的兼容等方面.

电致红外发射率动态调控器件未来将在快响应、多循环的基础上,逐渐向柔性化、大面积、宽温域、多波段的方向发展,以保证器件在复杂环境下的使用效果及可靠性.

参考文献

- [1] Lin S, Ai L, Zhang J, Bu T, Li H, Huang F, Zhang J, Lu Y, Song W 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **203** 110135
- [2] Kim D G, Han K I, Choi J H, Kim T K 2016 *J. Mech. Sci. Technol.* **30** 4801
- [3] Hong S, Shin S, Chen R 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909788
- [4] Morin S A, Shepherd R F, Kwok S W, Stokes A A, Nemiroski A, Whitesides G M 2012 *Science* **337** 828
- [5] Aliasi G, Mengali G, Quarta A A 2013 *J. Guid. Control. Dynam.* **36** 1544
- [6] Tao X, Liu D Q, Yu J S, Cheng H F 2021 *Adv. Optical Mater.* **9** 2001847
- [7] Kumar S, Pickett M D, Strachan J P, Gibson G, Nishi Y, Williams R S 2013 *Adv. Mater.* **25** 6128
- [8] Xu C Y, Stiubianu G T, Gorodetsky A A 2018 *Mater. Sci.* **359** 1495
- [9] Leung E M, Colorado Escobar M, Stiubianu G T, Jim S R, Vyatskikh A L, Feng Z, Garner N, Patel P, Naughton K L, Follador M, Karshalev E, Trexler M D, Gorodetsky A A 2019

- Nat. Commun.* **10** 1947
- [10] Xu G, Zhang L, Wang B, Chen X, Dou S, Pan M, Ren F, Li X, Li Y 2020 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **208** 110356
- [11] Xu G, Zhang L, Wang B, Ren Z, Chen X, Dou S, Ren F, Wei H, Li X, Li Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 13336
- [12] Reid C D, Mcalister E D 1959 *J. Opt. Soc. Am. B* **49** 78
- [13] Huchler M, Natusch A, Rothmund W 1995 *25th International Conference on Environmental Systems* San Diego, California July 10–13, 1995 p1203
- [14] Huang Y S, Zhang Y Z, Zeng X T, Hu X F 2002 *Appl. Surf. Sci.* **202** 104
- [15] Bergeron B V, White K C, Boehme J L, Gelb A H, Joshi P B 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 832
- [16] Kislov N, Groger H, Ponnappan R, Caldwell E, Douglas D, Swanson T 2004 *Space Technology and Applications International Forum {minus}*. Proceedings July 25–29, 1998 p699
- [17] Franke E, Neumann H, Schubert M, Trimble C L, Yan L, Woollam J A 2002 *Surf. Coat. Technol.* **151** 285
- [18] Franke E B, Trimble C L, Schubert M, Woollam J A, Hale J S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 930
- [19] Franke E B, Trimble C L, Hale J S, Schubert M, Woollam J A 2000 *J. Phys. D* **88** 5777
- [20] Cogan S F, David R, Klein J D, Nguyen N M, Jones R B, Plante T D 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 956
- [21] Trimble C L, Franke E, Hale J S, Woollam J A 2000 *AIP Conf. Proc.* **504** 797
- [22] Kislov N, Groger H, Ponnappan R 2003 *AIP Conf. Proc.* **654** 172
- [23] Larsson A L, Niklasson G A 2004 *Mater. Lett.* **58** 2517
- [24] Sauvet K, Rougier A, Sauques L 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 209
- [25] Sauvet K, Sauques L, Rougier A 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 696
- [26] Demiryont H 2008 *SPIE* 10.1117
- [27] Demiryont H, Moorehead D 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 2075
- [28] Cox J L, Shannon III K C, Motaghedi P, Sheets J, Groger H, Williams A 2009 *Sensors and Systems for Space Applications III St. Petersburg*, 2009 p7330
- [29] Zhang X, Tian Y, Li W, Dou S, Wang L, Qu H, Zhao J, Li Y 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **200** 109916
- [30] Li M, Gould T, Su Z, Li S, Pan F, Zhang S 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 073902
- [31] Joshi Y, Saksena A, Hadjixenophontos E, Schneider J M, Schmitz G 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 10616
- [32] Mandal J, Du S, Dontigny M, Zaghbi K, Yu N, Yang Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802180
- [33] Freeman E, Stone G, Shukla N, Paik H, Moyer J A, Cai Z, Wen H, Herbert R, Schlom D G, Gopalan V, Datta S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263109
- [34] Xiao L, Ma H, Liu J, Zhao W, Jia Y, Zhao Q, Liu K, Wu Y, Wei Y, Fan S, Jiang K 2015 *Nano Lett.* **15** 8365
- [35] Zhu S S, Swager T M 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 12568
- [36] Hellström S, Henriksson P, Kroon R, Wang E, Andersson M R 2011 *Org. Electron.* **12** 1406
- [37] Meisel T, Braum R 1992 *SPIE* **200** 1728
- [38] Topart P, Hourquebie P 1999 *Thin Solid Films* **352** 243
- [39] Chandrasekhar P, Zay B J, Birur G C, Rawal S, Pierson E A, Kauder L, Swanson T 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 95
- [40] Chandrasekhar P, Zay B J, McQueeney T, Birur G C, Sitaram V, Menon R, Coviello M, Elsenbaumer R L 2005 *Synth. Met.* **155** 623
- [41] Tian Y, Zhang X, Dou S, Zhang L, Zhang H, Lv H, Wang L, Zhao J, Li Y 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **170** 120
- [42] Zhang L, Xia G, Li X, Xu G, Wang B, Li D, Gavriluk A, Zhao J, Li Y 2019 *Synth. Met.* **248** 88
- [43] Zhang L, Wang B, Li X, Xu G, Dou S, Zhang X, Chen X, Zhao J, Zhang K, Li Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **7** 9878
- [44] Groenendaal L B, Freitag J, Pielartzik H, Reynolds J R 2000 *Adv. Mater.* **12** 481
- [45] Holt A L, Wehner J G A, Hamm P, Morse D E 2010 *Macromol. Chem. Phys.* **211** 1701
- [46] Kim B, Koh J K, Park J, Ahn C, Ahn J, Kim J H, Jeon S 2015 *Nano Converg.* **2** 19
- [47] Brooke R, Mitraka E, Sardar S, Sandberg M, Sawatdee A, Berggren M, Crispin X, Jonsson M P 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 5824
- [48] Petroffe G, Beouch L, Cantin S, Aubert P H, Plesse C, Dudon J P, Vidal F, Chevrot C 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **177** 23
- [49] Petroffe G, Beouch L, Cantin S, Chevrot C, Aubert P H, Dudon J P, Vidal F 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **200** 110035
- [50] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, Geng B, Zentgraf T, Ju L, Wang F, Zhang X 2011 *Nature* **474** 64
- [51] Sensale-Rodriguez B, Yan R, Kelly M M, Fang T, Tahy K, Hwang W S, Jena D, Liu L, Xing H G 2012 *Nat. Commun.* **3** 780
- [52] Zhang B Y, Liu T, Meng B, Li X, Liang G, Hu X, Wang Q J 2013 *Nat. Commun.* **4** 1811
- [53] Nair R R, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [54] Brar V W, Sherrott M C, Jang M S, Kim S, Kim L, Choi M, Sweatlock L A, Atwater H A 2015 *Nat. Commun.* **6** 7032
- [55] Wang Y, Liu H, Wang S, Cai M, Ma L 2019 *Crystals* **9** 354
- [56] Salihoglu O, Uzlu H B, Yakar O, Aas S, Balci O, Kakenov N, Balci S, Olcum S, Suzer S, Kocabas C 2018 *Nano Lett.* **18** 4541
- [57] Ergoktas M S, Bakan G, Steiner P, Bartlam C, Malevich Y, Yenigun E O, He G, Karim N, Cataldi P, Bissett M A, Kinloch I A, Novoselov K S, Kocabas C 2020 *Nano Lett.* **20** 5346
- [58] Ergoktas M S, Bakan G, Kovalska E, Le Fevre L W, Fields R P, Steiner P, Yu X, Salihoglu O, Balci S, Fal'ko V I, Novoselov K S, Dryfe R A W, Kocabas C 2021 *Nat. Photonics* **10** 1038
- [59] Gladush Y, Mkrtchyan A A, Kopylova D S, Ivanenko A, Nyushkov B, Kobtsev S, Kokhanovskiy A, Khagai A, Melkumov M, Burdanova M, Staniforth M, Lloyd-Hughes J, Nasibulin A G 2019 *Nano Lett.* **19** 5836
- [60] Wang F, Itkis M E, Bekyarova E, Haddon R C 2013 *Nat. Photonics* **7** 459
- [61] Sun Y, Chang H, Hu J, Wang Y, Weng Y, Zhang C, Niu S, Cao L, Chen Z, Guo N, Liu J, Chi J, Li G, Xiao L 2020 *Adv. Optical Mater.* **9** 2001216
- [62] Jun Y C, Gonzales E, Reno J L, Shaner E A, Gabbay A, Brener I 2012 *Opt. Express* **20** 1903
- [63] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [64] Yao Y, Kats M A, Genevet P, Yu N, Song Y, Kong J, Capasso F 2013 *Nano Lett.* **13** 1257
- [65] Zeng B, Huang Z, Singh A, Yao Y, Azad A K, Mohite A D,

- Taylor A J, Smith D R, Chen H T 2018 *Light Sci. Appl.* **7** 51
- [66] Zaromb S 1962 *J. Electrochem. Soc.* **109** 912
- [67] Zaromb S 1962 *J. Electrochem. Soc.* **109** 906
- [68] Camlibel I, Singh S, Stocker H J, VanUitert L G, Zydzik G J 1978 *Appl. Phys. Lett.* **33** 793
- [69] Barile C J, Slotcavage D J, Hou J, Strand M T, Hernandez T S, McGehee M D 2017 *Joule* **1** 133
- [70] Li M Y, Liu D Q, Cheng H F, Peng L, Zu M 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 8538
- [71] Li M Y, Liu D Q, Cheng H F, Peng L, Zu M 2021 *Sci. Adv.* **6** 3494
- [72] Yin X, Chen Q, Pan N 2013 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **46** 211
- [73] Wu G, Yu D 2013 *Prog. Org. Coat.* **76** 107

REVIEW

Research progress of infrared electrochromic devices^{*}

Cheng Bai-Zhang¹⁾ Zhu Yu-Lin²⁾ Yi Yang³⁾ Tao Xin¹⁾ Jia Yan¹⁾
Liu Dong-Qing^{1)†} Cheng Hai-Feng¹⁾

1) (*School of Space Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

2) (*Unit 32382 of the PLA, Wuhan 430311, China*)

3) (*Unit 32381 of the PLA, Beijing 100072, China*)

(Received 28 January 2021; revised manuscript received 17 May 2021)

Abstract

Infrared electrochromic device is a kind of device whose infrared emissivity can change reversibly under electric field excitation. This kind of device has important applications in the fields of adaptive infrared camouflage and intelligent thermal control, and has become a research frontier and hot spot in the field of infrared radiation control. In this paper, the working principle, research status and progress of infrared electrochromic devices based on metal oxides, conductive polymers, graphene and metals are summarized, and the development trend of infrared electrochromic device is analyzed.

Keywords: infrared emissivity, dynamic regulation, adapted infrared camouflage, intelligent thermal control of spacecraft

PACS: 42.60.Fc, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.70.20210211

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52073303).

† Corresponding author. E-mail: liudongqing07@nudt.edu.cn