arXiv:2301.00382v1 [physics.optics] 1 Jan 2023

用于设计具有定制光学性质的无序涂层的半解析技术

BHRIGU RISHI MISHRA, [1] NITHIN JO VARGHESE, [1] 和 KARTHIK SASIHITHLU[1,*]

[1]印度理工学院孟买分校能源科学与工程系 [*]ksasihithlu@iitb.ac.in

摘要： 无序介质涂层在日间辐射制冷涂料和太阳能热吸收板涂层等应用中的使用日益广泛。这些应用要求涂层在从可见光到远红外波长的宽光谱范围内具有定制的光学性质。目前正在探索单分散和多分散构型，应用于厚度达 500 μm 的涂层。在此类情况下，探索解析方法和半解析方法在涂层设计中的实用性变得日益重要，有助于降低设计所需的计算成本和时间。库贝尔卡-芒克方法和四通量理论等知名解析方法此前已用于分析无序涂层，但迄今为止，文献中对其适用性的分析仅限于太阳光谱或红外波段，尚未覆盖上述应用所需的完整光谱范围。本研究分析了这两种解析方法在从可见光到红外的整个波长范围内对此类涂层的适用性，并根据其与精确数值模拟结果的偏差，提出一种半解析技术，以辅助涂层设计并显著降低计算成本。

© 2023 Optica出版集团，依据Optica开放获取出版协议

1. 引言

无序涂层由随机分散在基质中的介电/金属纳米颗粒组成，可应用于多个领域，例如太阳能集热吸收涂层 [1],太阳反射涂层 [2], 彩色涂料 [3], 半透明涂料 [4], 组织光学 [5], 日间被动辐射制冷涂层 [6–8], 以及其他许多领域。这类无序介质的主要优势在于制造成本低，且涂层所需的光学性质可调，因此适用于上述应用：嵌入其中的介电（金属）颗粒的米氏（等离子体）共振光谱位置强烈取决于颗粒尺寸。设计此类无序介质面临的主要挑战是对其光学性质进行建模。基于复合结构均匀化、用于预测无序介质有效介电常数和磁导率的技术，例如麦克斯韦-加内特理论 [9] 和布鲁格曼模型 [10], , 仅在颗粒尺寸远小于入射波长时才有效 [11]。Doyle等人 [12] 表明，在有效介质理论中使用米氏系数，可以较为准确地计算悬浮于聚合物中的金属球的有效光学性质。然而，该理论会预测非吸收颗粒存在吸收 [11]，因此无法用于预测太阳反射涂料/涂层中无吸收颗粒的有效折射率。文献中为此开发的其他解析技术包括考虑光子扩散 [13],的方法，以及在 N-通量（$2 \leq N \leq 4$）近似下求解辐射传输方程的方法 [14, 15]。其中，库贝尔卡-芒克（KM）理论 [16]（其中 $N = 2$）和四通量（FF）方法 [17]较为常用。此外，蒙特卡罗方法 [18],等模拟技术

以及精确电磁求解器也用于模拟无序涂层的光学/辐射性质。然而，这些模拟技术未能清晰地揭示颗粒的微观性质（如散射系数和吸收系数）与涂层宏观光学性质之间的联系。此外，精确电磁求解器通过数值求解麦克斯韦方程组来获得涂层的辐射性质，但当随机介质的厚度达到数十或数百微米（正如这些应用中目前采用的厚度）时，会大量消耗计算资源并延长设计所需时间。尤其是在无序介质中涉及构型的多个参数时，KM和FF理论等解析技术能够以较少的计算资源帮助确定参数的最优组合，同时明确建立微观组分性质与涂层观测到的光学性质之间的联系。

迄今为止，文献中的库贝尔卡-芒克（KM）理论和四通量（FF）理论，均用于研究光谱范围仅限于可见光谱或红外光谱的应用。例如，KM理论已广泛应用于油漆和涂层 [1, 3], 造纸业 [19], 组织光学 [5]等领域。同样，研究人员也广泛采用FF方法，对光散射涂层的光学性质进行建模、预测和优化 [2, 20–22]。然而，这些理论在同时涵盖可见光谱和红外光谱的宽光谱范围内是否适用，尚未受到关注。在设计日间被动辐射冷却和太阳能热吸收板涂层等应用所需的涂层时，这一点尤为重要，因为在涵盖太阳光谱和远红外的宽光谱范围内实现特定的光学性质至关重要。例如，用于日间被动辐射冷却的涂层 [23] 需要在太阳光谱（0.3-3 μm波长范围）内具有高反射率，并在红外光谱（5-15 μm波长范围）内具有高发射率。解析技术能否在如此宽的光谱范围内保持准确性尚不明确，因为随着波长增加，散射机制可能会从独立散射区间（颗粒的散射截面可以叠加）转变为相关散射区间（此时近场效应以及远场散射辐射之间的干涉变得重要）。此前报道的划分这两个区间的关系式 [24] 仅根据在可见光谱范围内进行的实验观测得出。因此，有必要更深入地探究这些解析技术在宽光谱范围内的适用性。对于这些解析技术的预测不够理想的区间，研究人员迫切需要探索其他可行的设计方法，将精确电磁求解器的准确性与解析方法的低计算需求结合起来，用于设计此类涂层。

基于此，本文安排如下。第2节中，我们针对不同的颗粒吸收程度（颗粒折射率虚部= 0.0、 10^{-2}和 10^{-1}）和基质吸收程度（基质折射率虚部 = 0.0、 10^{-4}和 10^{-2}），以及不同涂层厚度（10 μm和 50 μm）和波长范围0.3 – 15 μm，将KM和四通量技术对反射率和发射率的预测结果与精确数值求解器的结果进行了比较。我们表明，当颗粒处于独立散射极限且吸收较低时，这些技术在整个光谱范围内都具有较高的准确性；但当颗粒体积分数较高、颗粒间相互作用不再可忽略，或基质/颗粒的吸收较强时，这些技术便会失效。对于解析技术无法准确预测光学性质的情况，我们提出了一种替代技术，将精确数值求解器与KM理论相结合；我们证明，该技术不仅能够准确预测光学性质，而且计算需求极低。第3节将详细介绍这种“半解析”技术。最后，作为展示这种半解析技术适用性的示例，我们预测了一种适用于被动辐射冷却的无序涂层的性质，并将其与此前在文献中报道的实验测量结果进行比较。

中报道的结
果进行比较。

2. 解析技术——库贝尔卡-芒克（KM）和四通量（FF）方法

我们首先介绍由 KM 和 FF 理论得出的涂层反射率与透射率表达式，并在本研究中用这些表达式分析无序涂层的光学性质。这些表达式的详细推导见多篇参考文献 [17,25,26]。本研究所考虑的光学涂层是沉积在基底上的颗粒复合材料平行平板，如图 1 所示。该复合材料被视为厚度有限、横向无限延伸。嵌入基质介质（也称为基质）中的球形颗粒随机分布，它们会对传播中的电磁波形成非均匀体，从而导致电磁波发生散射（若颗粒具有损耗，还会产生吸收）。本研究旨在预测这种涂层的光学性质，包括总反射率、透射率和吸收。

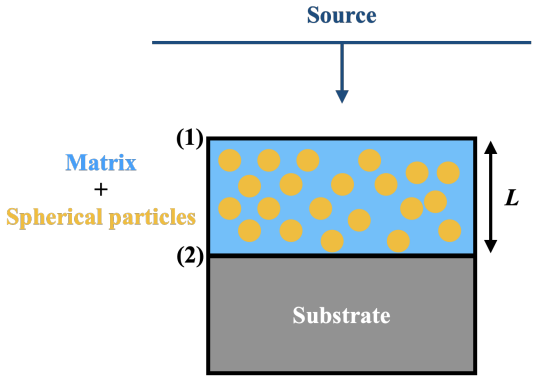


图 1. 本研究所考虑涂层的示意图，入射光源为平面波源。

KM理论给出的反射率（R_{KM}）和透射率（T_{KM}）表达式为 [3,25]:

$$R_{\mathrm{KM}} = \frac{(1-\gamma)(1+\gamma)(\exp(AL)-\exp(-AL))}{(1+\gamma)^2\exp(AL)-(1-\gamma)^2\exp(-AL)} \tag{1}$$

$$T_{\mathrm{KM}} = \frac{4\gamma}{(1+\gamma)^2\exp(AL)-(1-\gamma)^2\exp(-AL)} \tag{2}$$

其中， L 为层的厚度，系数 γ 和 A 由 [3,27]给出:

$$\gamma = \sqrt{k/(k+s')};\ A = \sqrt{2k(2k+s')} \tag{3}$$

with

$$s' = \frac{3s(1-g)-k}{4}; \tag{4}$$

而因子 s 和 k 是通过米氏理论 [1]得到的

$$s = \frac{3fQ_{\mathrm{sca}}}{4r};\quad k = \frac{3fQ_{\mathrm{abs}}}{4r}, \tag{5}$$

其中， f 为体积分数， r 为球体半径， Q_{sca} （Q_{abs}）分别是嵌入折射率为 n_h的基质介质中的单个颗粒的米氏散射（吸收）效率， g 为不对称参数。用标准米氏系数表示 Q_{sca}、 Q_{abs}和 g 的表达式可

参见文献 [28]。需要指出的是，式 3 中涂层性质γ 和 A与颗粒性质 s 和 k 之间的关系并非唯一——多年来已有其他几种关系 [4,5,29–33] 被提出。式 3 和式 4 中的表达式取自文献 [3,27],，具有代表性，本文选用它们仅作演示之用。正如第 3 节将要说明的，本文提出的半解析方法并不依赖此类关系，因此它们不会影响本文的核心结果。

在低吸收极限下，$kL \to 0$，式 (1) 中的反射率可化简为 [25]:

$$R_{\mathrm{KM}} = \frac{s'L}{s'L+1}. \tag{6}$$

必须注意，式 (1) 和式 (2) 未考虑入射辐射在界面 (1) 处的表面反射。考虑表面反射修正后的反射率 R_0 和透射率 T_0 可用 [34]计算：

$$R_0 = R_{\mathrm{c}} + \frac{(1-R_{\mathrm{c}})(1-R_{\mathrm{i}})R_{\mathrm{KM}}}{1-R_{\mathrm{i}}R_{\mathrm{KM}}}; \quad T_0 = \frac{(1-R_{\mathrm{c}})T_{\mathrm{KM}}}{1-R_{\mathrm{i}}R_{\mathrm{KM}}} \tag{7}$$

其中，R_{c} 是由菲涅耳反射产生的入射光镜面反射率，对于折射率为 n_{surr} 的介质中的法向入射，其表达式为：

$$R_{\mathrm{c}} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{8}$$

其中，$n = n_{\mathrm{h}}/n_{\mathrm{surr}}$，$R_{\mathrm{i}}$ 是界面 (1) 处内部辐射的漫反射率（见图 1），可通过以下公式计算：

$$R_i = 2\int_0^{\pi/2} \rho(\theta)\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{d}\theta. \tag{9}$$

其中，根据菲涅耳系数：

$$\rho(\theta) = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\sqrt{n^2-\sin\theta}-\cos\theta}{\sqrt{n^2-\sin\theta}+\cos\theta}\right)^2 + \left(\frac{n^2\cos\theta-\sqrt{n^2-\sin\theta}}{n^2\cos\theta+\sqrt{n^2-\sin\theta}}\right)^2\right]. \tag{10}$$

即使在低漫散射极限下，也可使用式 9 中 R_{i} 的表达式，因为在此条件下，乘积 $R_i R_{\mathrm{KM}}$ 的贡献可以忽略不计。

许多用于辐射制冷应用 [7,35,36] 和太阳能吸收板 [37,38] 的构型都涉及基底的使用。存在基底时，式 7 中的净反射率和透射率需进一步修正为 [39]:

$$R = R_0 + \frac{T_0^2 R_{\mathrm{g}}}{1-R_0R_{\mathrm{g}}}; \quad T = \frac{(1-R_{\mathrm{g}})T_0}{1-R_0R_{\mathrm{g}}} \tag{11}$$

此处，R_{g} 是根据式 9 并使用 $n = n_{\mathrm{h}}/n_{\mathrm{g}}$得到的界面 (2) 处的漫反射率。本研究中，基底折射率 n_g 取为 1.5。

从库贝尔卡-芒克理论推导反射和透射系数时，假设入射光是漫射的。当入射辐射为准直光时，预计采用四通量理论等替代方法会更加准确，因为这些方法会考虑准直辐射和漫射辐射沿两个方向穿过界面的传播情况。对准直和漫射分量进行如此细致的考量，使得光学性质的表达式远比库贝尔卡-芒克理论中的复杂。入射辐射完全准直时的净反射和透射系数可表示为

对准直-准直反射率（R_{cc}）、准直-漫反射率（R_{cd}）、准直-准直透射率（T_{cc}）和准直-漫透射率（T_{cd}）求和，即：

$$R = R_{cc} + R_{cd} + R_{dd};\quad T = T_{cc} + T_{cd} + T_{dd} \tag{12}$$

R_{cc}、 R_{cd}、 T_{cc} 和 T_{cd} 的表达式相当复杂，已收录在补充文档（S1 节）中供参考。

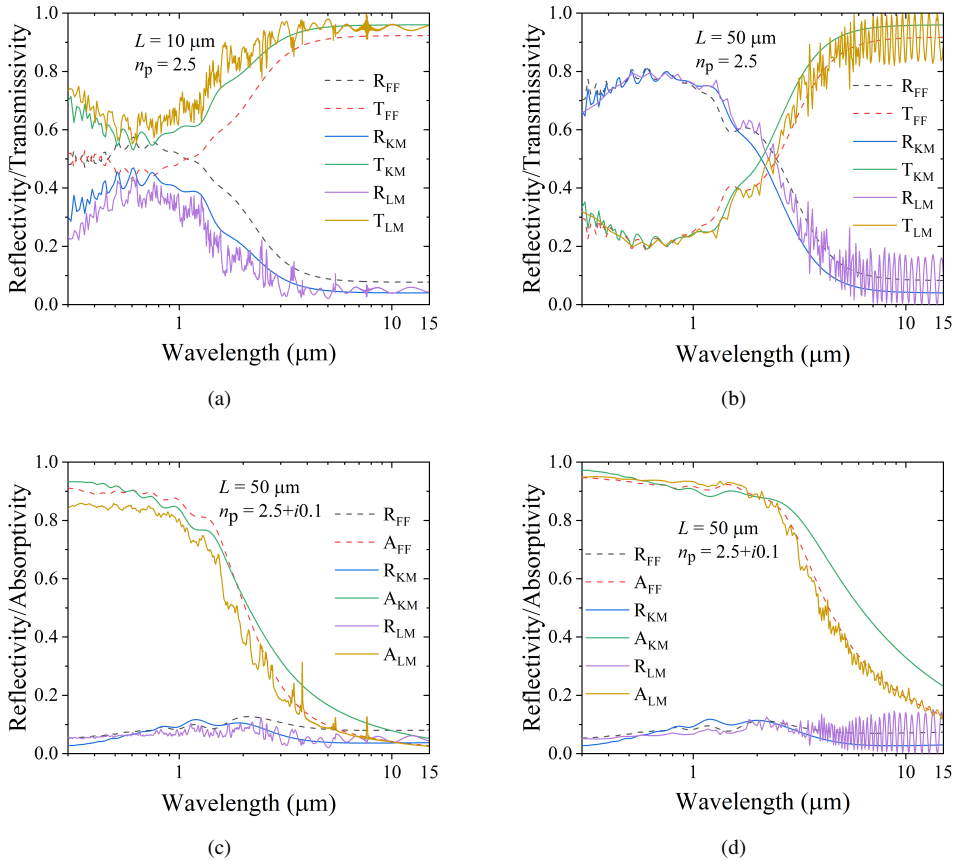


图 2. n_h = 1.5、 r = 0.25 μm、 f = 0.05 条件下的反射率和透射率光谱，以及 (a) n_p = 2.5、L = 10 μm；(b) n_p = 2.5、 L = 50 μm 条件下的反射率和吸收率光谱。n_h = 1.5、 r = 0.25 μm、f = 0.05 条件下的反射率和吸收率光谱，以及 (c) n_p = 2.5 + i0.1、 L = 10 μm；(d) n_p = 2.5 + i0.1、L = 50 μm。此处，FF 表示四通量，KM 表示库贝尔卡-蒙克，LM 表示 Lumerical。

在第 2.1、2.2 和 2.3 节中，我们使用式 11 中给出的 R 和 T 表达式，分别基于KM理论和四通量，预测无序涂层的光学性质，并将这些预测结果与 Lumerical FDTD 求解器 [40] 得到的结果进行比较。我们分析了颗粒和基质介质均具有吸收性或均不具有吸收性的情况，同时还考虑了涂层不同厚度的影响。本研究考察的颗粒吸收程度与通常用于辐射制冷和太阳能热利用涂层中的介电夹杂物相关。此外，为便于开展参数研究，我们假设颗粒和基质的折射率均为非色散形式。我们首先在第 2.1 和 2.2 节中将分析范围限定于独立散射区间，随后将

在第 2.3 节中将分析扩展到相关散射区间。FDTD 模拟在 ANSYS Lumerical 中设置。沿横向 x 和 y方向施加周期性边界条件，并从 z 方向用平面波源照射涂层。网格尺寸设为 30 nm；我们发现该尺寸足以实现收敛（网格收敛性研究见补充材料图 S3）。

2.1. 单分散包涵体在独立散射区域内，颗粒和基质介质中有无吸收时，库贝尔卡-芒克、四通量理论和时域有限差分求解器的预测比较

图 2a 和 2b 展示了颗粒不吸收时库贝尔卡-芒克、四通量和FDTD结果的比较；图 2c 和 2d 则展示了颗粒具有吸收时的相应比较，其中颗粒的折射率虚部为 $n_p'' = 10^{-1}$。我们比较了不同涂层厚度 $10\ \mu m$ 和 $50\ \mu m$ 下的预测结果，同时保持其他参数 $r = 0。25\ \mu m$、$f = 0。05$ 和 $n_h = 1。5$ 不变。可以看出，尤其是在涂层厚度较小且不存在吸收的情况下，与库贝尔卡-芒克方法相比，四通量方法的预测结果与时域有限差分模拟的偏差显著更大，这在可见光和红外光谱范围内均是如此。然而，在涂层较厚且颗粒存在吸收的情况下，四通量方法在整个光谱范围内都比库贝尔卡-芒克方法更准确，尤其是在波长较长时。

在存在吸收性宿主介质的情况下，公式 1 和 2 中 γ 和 A 的表达式需要修改，以考虑基质中的吸收 [20, 22]： $\gamma = \sqrt{k'/(k' + s')}$，以及 $A = \sqrt{2k'(2k' + s')}$，其中，$k' = k + (1 - f)\alpha$。此处，$\alpha = 4\pi n_{\mathrm{h}}''/\lambda$，其中 n_{h}''为基质折射率的虚部，λ 为真空中的波长。此外，公式 5 中 Q_{sca} 和 Q_{abs} 的表达式也需要按照 Mischenko 等人 [41]所示进行修改。图 3a 和 3b 展示了基质介质弱吸收（$n_h'' = 10^{-4}$）时库贝尔卡-芒克、四通量和FDTD结果之间的比较；图 3c 和 3d 则展示了吸收较强（$n_h'' = 10^{-2}$）时的相应比较。在基质弱吸收且涂层厚度较小时，再次观察到四通量结果与 FDTD 模拟存在显著偏差。随着吸收增强，四通量和 KM理论均与 FDTD结果出现显著偏差，尤其是在较长波长下。

2.2. 在独立散射机制下，比较 *KM*、*FF*理论和*FDTD*求解器对多分散颗粒在有吸收和无吸收情况下的预测

本节探讨 KM 和 FF理论对多分散介质的预测能力，该介质由随机分布、半径各不相同的颗粒组成。本研究的动机源于这样一种观察：通过溶胶-凝胶法 [42], 微乳液 [43], 水热法 [44], 等多种方法合成纳米颗粒，会产生多分散的颗粒尺寸分布。此外，近期一些研究 [45, 46] 还刻意采用颗粒尺寸分布各异的涂层，利用颗粒尺寸依赖散射的特性来制备波长选择性涂层。分析此类颗粒介质时，可假设颗粒半径围绕平均半径 r 分布，标准差为 σ，并将 s 和 k 的表达式代入方程 5；这些表达式可通过对各颗粒体积分数 f_i [22]对应的系数分别求和得到：

$$s = \sum_{i=1}^{N} s_i; \quad k = \sum_{i=1}^{N} k_i \tag{13}$$

其中，s_i 和 k_i 分别是填充分数为 f_i的颗粒的米氏散射系数和吸收系数。当基质中存在两种或

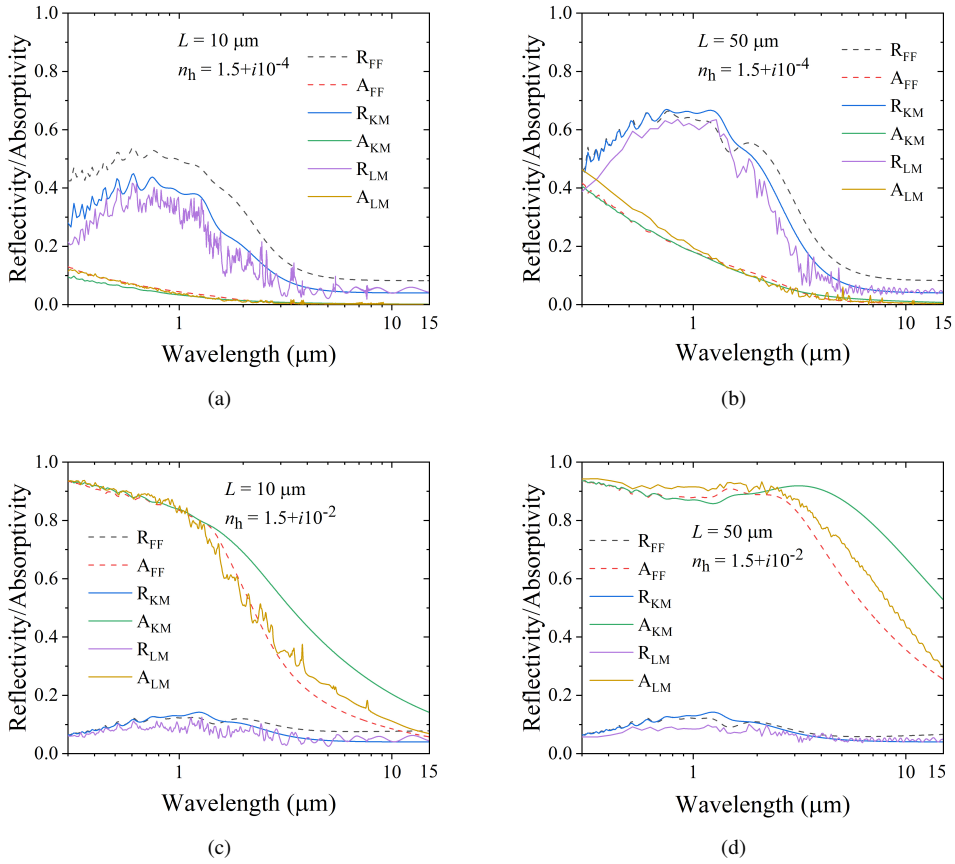


图3. np = 2.5, r = 0.25 μm、 f = 0.05时的反射率和吸收率光谱，以及 (a) nh = 1.5+i10^{-4}, L = 10 μm；(b) nh = 1.5+i10^{-4}, L = 50 μm；(c) nh = 1.5+i10^{-2}, L = 10 μ n = 1 L = 50 μ m；(d) h . 5 + i10^{-2},m。此处，FF 表示四通量，KM 表示库贝尔卡-芒克，LM 表示 Lumerical。

更多类型的颗粒（折射率不同）时，方程（13）也可用于计算25 μm 和 σ = 0。为进行演示，我们考虑平均半径为 r = 0。25 μm 、标准差为 σ = 0。016 μm 的球形颗粒高斯分布，并分别考察有吸收和无吸收的情况。颗粒尺寸分布曲线如图S2所示。图4a和4b比较了颗粒不吸收时库贝尔卡-芒克、四通量和FDTD结果；图4c和4d则比较了颗粒吸收时的相应结果，其中 $n_p'' = 10^{-2}$。其他参数值与单分散颗粒涂层的情况相同。观察结果与单分散涂层的情况呈现相同趋势：对于较小的涂层厚度以及颗粒不吸收时，四通量方法的预测结果出现了显著偏差。对于较大的涂层厚度且存在吸收时，四通量和库贝尔卡-芒克方法在整个光谱范围内对光学性质的预测均具有较好的准确性。

2.3. 相关散射区间内库贝尔卡-芒克、四通量和*FDTD*求解器预测结果的比较

到目前为止，我们分析的是这样的情况：复合材料中颗粒的填充分数 f 足够小，因此可以假设颗粒彼此独立地发生散射。

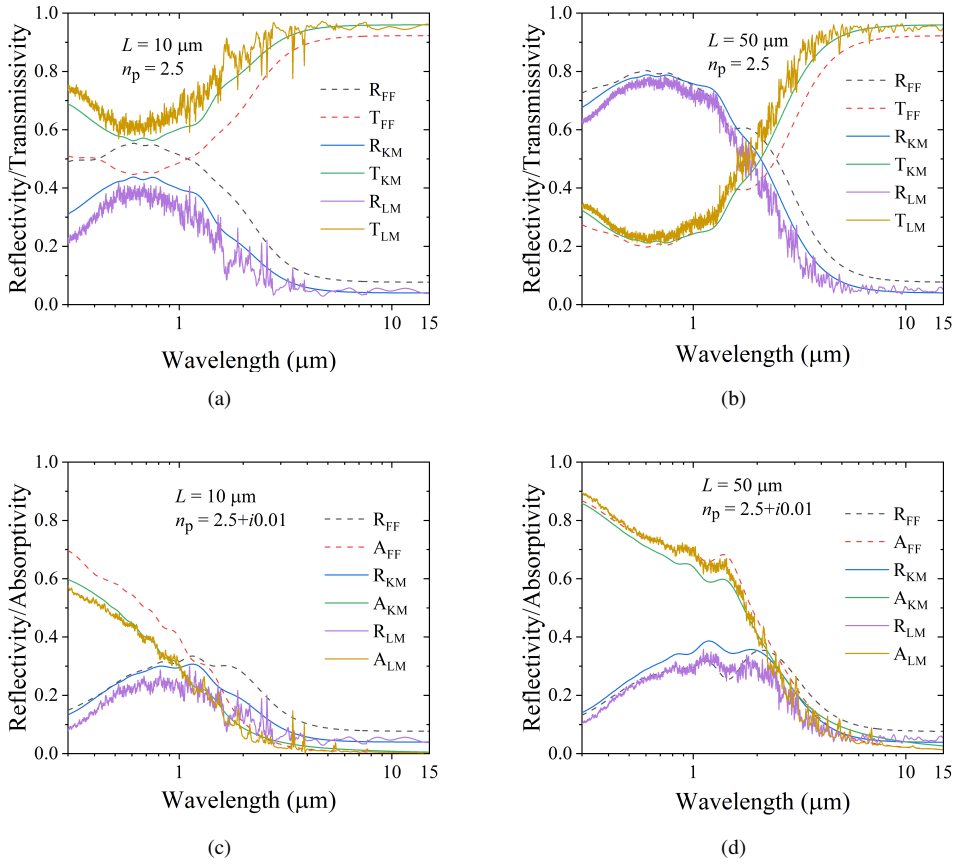


图 4. $n_h = 1.5$, $r = 0.25\ \mu m$、 $\sigma = 0.016$, $f = 0.05$ 和 (a) $n_p = 2.5$, $L = 10\ \mu m$；(b) $n_p = 2.5$, $L = 50\ \mu m$ 的反射率和透射率。$n_h = 1.5$, $r = 0.25\ \mu m$、 $\sigma = 0.016$, $f = 0.05$ 和 (c) $n_p = 2.5 + 0.01i$, $L = 10\ \mu m$；(d) $n_p = 2.5 + 0.01i$, $L = 50\ \mu m$ 的反射率和吸收率。此处，FF 表示四通量，KM 表示库贝尔卡-蒙克，LM 表示 Lumerical。

然而，随着颗粒填充分数的增加，系统将转变为依赖散射状态，此时颗粒之间的近场相互作用以及单个颗粒散射场之间的远场干涉，都会对涂层的整体性质产生显著影响。Hotel [24]通过经验确定，当$f > 0.27$ 且 $d/\lambda > 0.3$ 时，会发生这种转变，其中 d 为平均粒子间距，λ 为波长。文献中报道的若干涂层 [7,46–49] 的填充分数在 0.1-0.6 范围内，此时这些效应不可忽略。因此，我们在此通过考虑填充分数增加至 $f = 0.3$ 的颗粒单分散分布，同时保留与图 2b 中相同的其他参数值，来探究四通量和库贝尔卡-芒克理论对这类涂层的预测能力。该比较结果如图 5 所示。我们观察到，在整个光谱范围内，四通量和库贝尔卡-芒克理论的预测结果均与时域有限差分模拟存在显著偏差，因此不能依靠它们来预测此类涂层的光学性质。

表1列出了迄今所考虑的不同情况下，KM 和 FF 理论所预测的各光谱光学性质加权平均值的比较。加权平均值计算如下： $R_{solar} = \int I_{AM1.5}(\lambda) R(\lambda) d\lambda / \int I_{AM1.5}(\lambda)\, d\lambda$,

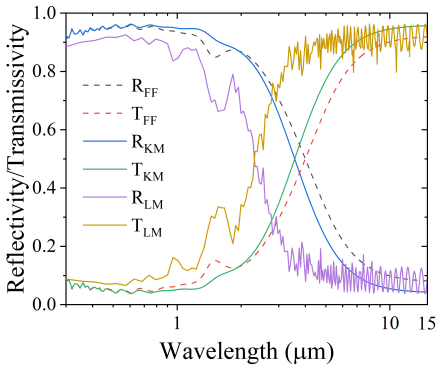


图 5. $n_p = 2.5$, $n_h = 1.5$, $r = 0.25\ \mu m$, $f = 0.3$, 和 $L = 50\ \mu m$ 的反射率和透射率。此处，FF 代表四通量，KM 代表库贝尔卡-芒克，LM 代表 Lumerical。

其中， $I_{AM1.5}(\lambda)$是太阳光谱辐照度 [50]，而 $\epsilon_{IR} = \int I_{BB}(\lambda)\epsilon(\lambda)d\lambda / \int I_{BB}(\lambda)\ d\lambda$，其中 $I_{BB}(\lambda)$是黑体辐照度。对于本研究所关注的相关应用，即适用于辐射制冷的涂层以及用于太阳能热吸收板的涂层，太阳光谱上的反射（即波长范围 $0.3 - 3\ \mu m$）以及红外光谱上的发射率（即波长范围 $5 - 15\ \mu m$）至关重要；表1报告了这一光谱范围内的加权平均值，以及相对于 FDTD 模拟的偏差，括号中的数值为百分比误差。

3. 半解析方法

第2节所示与 FDTD 模拟的比较表明，在依赖散射不可忽略以及基质/颗粒具有吸收的构型中，KM 和 FF解析方法存在失效问题。这种失效可归因于：这些涂层的实际散射系数和吸收系数偏离了使用单个颗粒的米氏散射系数计算得到的数值。目前尚不存在一种单一的解析技术，能够在存在依赖散射效应的情况下，准确预测颗粒介质的光学性质，同时正确考虑基质/颗粒中的吸收。因此，在此类情况下，可以采用精确数值求解器来准确估算涂层的光学性质。然而，如图 6 所示，模拟此类结构所需的计算时间会随涂层厚度呈指数增长。对于文献中目前用于辐射制冷应用的厚度范围为 100–500 微米的涂层而言， [6, 8, 36, 46, 49] 设计时间显然是难以接受的。在这种情况下，迫切需要开发替代技术，将精确 FDTD 求解器的准确性与解析技术的简便性及最低计算需求相结合。尤其是在设计涉及多个参数时——例如无序介质中所观察到的情况——这种方法将有助于缩短设计时间，从而找到获得所需涂层光学性质所必需的最佳参数组合。为了更好地估算此类介质的吸收系数和散射系数（其中依赖散射效应不可忽略），研究人员此前 [27, 51–53] 依赖于对制备涂层的光学性质进行实验测量，然后利用第2节中的 KM理论提取所需系数。我们不再依赖实验测量，因为这种测量并不总是可行，尤其是在设计初始阶段；相反，我们对该技术进行了修改，并提出如下

表1. 使用 KM（FF）理论计算的太阳光谱加权平均反射率 Rsolar,KM（Rsolar,FF）和红外光谱发射率 ϵIR,KM（ϵIR,FF）。括号中的数值表示预测结果与 FDTD结果之间的偏差。

序号	图号	$R_{\mathbf{solar,KM}}$	$\epsilon_{\mathbf{IR,KM}}$	$R_{\mathbf{solar,FF}}$	$\epsilon_{\mathbf{IR,FF}}$
1	2a	0.391 (21.4%)	-	0.509 (58.1%)	-
2	2b	0.745 (0.67%)	-	0.747 (0.4%)	-
3	2c	0.076 (13.4%)	0.08 (95%)	0.081 (20.9%)	0.043 (4.87%)
4	2d	0.078 (18.2%)	0.331 (70.6%)	0.079 (19.7%)	0.197 (1.55%)
5	3a	0.376 (18.6%)	-	0.483 (52.4%)	-
6	3b	0.619 (8.22%)	0.012（100%）	0.612（6.99%）	0.005（16.67%）
7	3c	0.112（30.2%）	0.205（83.0%）	0.110（27.9%）	0.086 (23.2%)
8	3d	0.112 (36.6%)	0.661 (51.3%)	0.108 (31.7%)	0.357 (18.3%)
9	4a	0.392 (19.1%)	-	0.510（55.0%）	-
10	4b	0.746（4.63%）	-	0.755（5.89%）	-
11	4c	0.260（25.0%）	0.008（60%）	0.279（34.1%）	0.004 (20%)
12	4d	0.304 (16.5%)	0.041 (78.3%)	0.268 (2.68%)	0.023 (0.01%)
13	5	0.944 (8.13%)	-	0.935（6.98%）	-

两步半解析方法，用于估算厚度为L 的随机介质的光学性质，此时采用精确数值求解器模拟此类厚涂层的性质所需的计算成本过高。

• **步骤 1：**使用数值求解器获取厚度小得多的相似涂层的光学性质 R 和 T，并通过反演式 1 和 2 提取 γ 和 A 参数。在此步骤中必须谨慎，确保求解器中的构型设定使入射光处于与基质折射率相同的介质中，即$n$surr $= n$h，以确保此步骤不包括来自表面和基底的反射。如果基质具有吸收性，则仅考虑其实部，即$n$surr $=$ Re(nh)。还必须注意，当颗粒的散射效率较高时，应选择 t_s 的值，使其满足 $t_s \gg l_s$，其中 $l_s \approx 1/(N\sigma_s)$为散射平均自由程，$N$ 为粒子数密度，σ_s 为散射截面。在另一个极端，即散射效率较低时，涂层的光学性质主要由表面反射和透射决定，这些因素在步骤 2 中予以考虑。因此，t_s 的选择取决于在高散射状态下计算出的散射平均自由程。

• **步骤 2**：利用步骤 1 提取的 γ 和 A 参数，使用 KM 理论的解析表达式（即公式 1、2、7 和 11），预测所需厚度 $L \gg t_s$ 的涂层的光学性质。此处还考虑了表面和基底处的镜面反射。

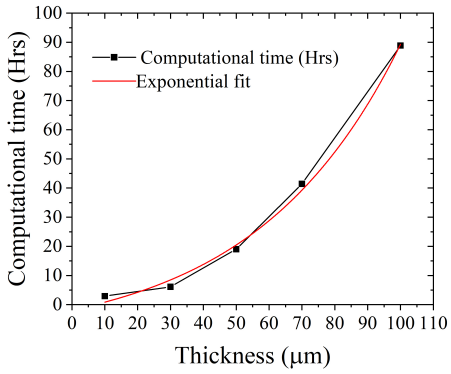


图 6. 无序介质涂层的计算时间随厚度变化的对比。使用八核 Intel Xeon 工作站，在 ANSYS Lumerical 中针对以下构型进行仿真： $n_p = 2.5$, $n_h = 1.5$, $r = 0.25\ \mu$m, $f = 0.05$，网格尺寸为 30 nm。自动关闭级别（仿真终止准则）设为 10^{-3}。

更为详细的流程，以及相关收敛性测试的细节（某些情况下可能需要将其纳入流程，以确定厚度 t_s 的数值），见补充材料的 S4节。

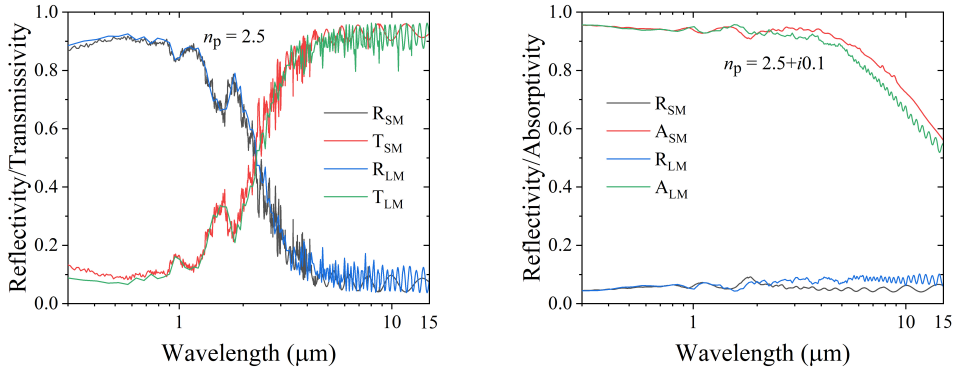


图 7. (a) $n_p = 2.5$, $n_h = 1.5$, $r = 0.25\ \mu$m, $f = 0.3$, 以及 $L = 50\ \mu$m 的反射率和透射率；(b) $n_p = 2.5 + 0.1i$, $n_h = 1.5$, $r = 0.25\ \mu$m, $f = 0.3$, $L = 50\ \mu$m 的反射率和吸收率。此处，SM 表示半解析方法，LM 表示 Lumerical。

现在，我们将此技术应用于第2节所考察的情形。在这些情形下，解析方法的预测结果与 FDTD求解器的结果存在显著偏差，例如处于相关散射区间时，以及颗粒/基质中的吸收显著时。图7（图8）展示了颗粒（基质）中的吸收变化时，半解析技术与 FDTD 模拟的预测结果对比。在这两种情形中，半解析技术利用对 a 10 μm 厚涂层进行的精确 FDTD 模拟结果，来预测更大 50 μm 厚涂层的光学性质。在这两种情形中，体积填充率

$f = 0$。3 在这两种已知依赖散射效应占主导的情形中均保持不变，同时其他参数值与第2.1节分析的单分散情况相同。对于这些情形，我们观察到半解析

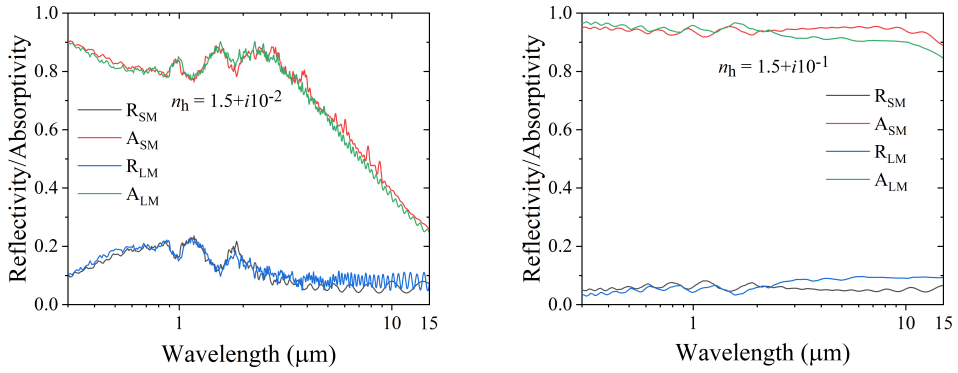


图8. np = 2.5, r = 0.25 μm, f = 0.3, L = 50 μm, 以及 (a) nh = 1.5 + $i10^{-2}$; (b) nh = 1.5 + $i10^{-1}$ 的反射率和吸收率。此处，SM 表示半解析方法，LM 表示 Lumerical。

该方法在整个光谱范围内与 FDTD结果吻合，仅在吸收率较高时的较长波长处观察到轻微偏差。表2列出了图7和图8所示各情形下涂层对太阳光谱的加权平均反射率，以及红外光谱范围内的发射率，同时括号中给出了相对于 FDTD 模拟的偏差（以百分比误差表示）。半解析技术有效性的一个特别鲜明的例证是误差的降低：对于构型 $n_p = 2.5$, $n_h = 1.5$, $r = 0.25$ μm, $f = 0.3$, 和 $L = 50$ μm，其中相关散射预计占主导地位，误差为 1.03%（序号1），相比之下，表1中报告的解析技术结果误差分别为 8.13%（采用 KM理论，序号13）和 6.98%（采用 FF理论，序号13）。

表2. 使用半解析技术计算的太阳光谱加权平均反射率 Rsolar,SM，以及红外光谱发射率 ϵIR,SM。括号中的数值表示预测结果与FDTD结果的偏差。

序号	图号	$R_{solar,SM}$	$\epsilon_{IR,SM}$
1	7a	0.864 (1.03%)	-
2	7b	0.059 (0.01%)	0.710 (8.73%)
3	8a	0.178 (2.73%)	0.391 (6.25%)
4	8b	0.062 (19.2%)	0.935 (5.17%)

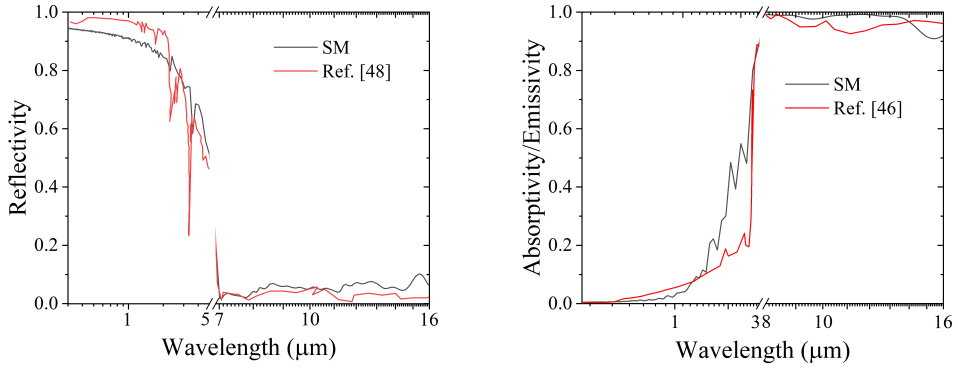
4. 与实验数据比较

现在，我们将第 3 节所述的半解析技术用于预测文献中报道的、为辐射制冷应用而设计的制备涂层的光学性质。我们选取了两种此类无序涂层，在这些涂层中，相关散射预计

占主导地位，因此解析技术并不适用；而且涂层的厚度也使得无法使用精确的电磁求解器准确预测其光学性质。

在文献 [48], 中，研究人员制备了一种厚度为 300 μm的分级多孔聚合物（P(VdF-HFP)）涂层，其中P(VdF-HFP)基质内含有尺寸范围为0.05-5 μm的空气孔隙。实验表征结果显示，该涂层的太阳反射率为0.96，在8-13 μm波长范围内的发射率为0.97。为了应用半解析技术预测该涂层的性能，我们使用FDTD求解器搭建了仿真模型，并采用较小的涂层厚度t_s = 50 μm（根据补充材料S4节中所述的收敛性测试确定）。选择这一厚度是为了确保P(VdF-HFP)基质中有足够数量的大尺寸空气孔隙（$r \approx 2.5$ μm）。仿真所用纳米—微米级空气孔隙的尺寸分布见补充材料（图S4）。P(VDF-HFP)的折射率数据取自文献 [48]。采用半解析方法预测的厚度为 L = 300 μm的涂层在波长范围0.3 – 16 μ m内的反射率数据，与文献 [48]报告的数据在图9a中进行了比较。尽管预测值在整个光谱范围内与报告数据相当吻合，但反射率值仍存在细微偏差，这可能是因为我们无法在ANSYS Lumerical中纳入制备结构中微米级和纳米级孔隙的精确尺寸分布。

在文献 [46] 中，研究人员制备了一种厚度为 400 μm 的超白 $BaSO_4$ 薄膜，其中 $BaSO_4$ 纳米颗粒的体积分数为 60 %；经表征，该薄膜在太阳光谱范围内的反射率为 0.976，在 8-13 μm 波长范围内的发射率为 0.96。为了应用半解析技术预测这种涂层的性质，我们使用 FDTD求解器搭建了模拟，结构厚度为 t_s = 15 μm，其中 $BaSO_4$ 球形颗粒以 60 % 的体积分数随机分布。颗粒采用均匀尺寸分布，直径范围为 398 ± 130 nm，以匹配文献 [46] 中报告的数据。对于 $BaSO_4$ 薄膜，基质设为空气。$BaSO_4$ 的折射率数据取自文献 [54]。使用半解析方法预测的厚度为 L = 400 μm 时，0.3 – 16 μm 波长范围内的发射率数据，与文献 [46] 报告的数据在图9b中进行了比较。虽然我们再次观察到两者在整个光谱范围内较为吻合，但在波长约为 2 μm 处观察到的偏差较为明显；我们推测，这可能是由于制备薄膜的折射率与文献 [54]中通过第一性原理计算得到的折射率不同所致。



(a) (b)

图9. (a) 使用半解析技术计算的分级多孔P(VDF-HFP)涂层的反射率与Mandal等人给出的实验结果进行比较 [48]；(b) 使用半解析技术计算的 $BaSO_4$ 薄膜的吸收率/发射率与Li等人给出的实验结果进行比较 [46]。

5. 结论

本研究分析了广为人知的库贝尔卡-芒克（KM）和四通量（FF）理论等解析技术的适用性，以预测无序超材料涂层在 300 nm 至 15 μm 的宽波长范围内的光学性质。近年来，无序涂层在辐射制冷和太阳能热吸收板等应用中的使用不断发展；这些应用要求涂层在此波长范围内具有特定的光学性质，因此有必要开展此项研究。根据在相关散射区间内，这些解析技术的预测结果与精确的 FDTD求解器结果之间观察到的偏差，我们提出了一种两步半解析技术，可用较少的计算资源准确预测此类涂层的光学性质。该方法有望用于设计具有特定光学性质的涂层，尤其适用于需要考察多种参数组合以确定最佳组合的情况。当基质吸收较强时仍会出现小幅偏差，因此还需进一步研究以改进该技术。

致谢

B.R.M. 感谢总理研究奖学金（PMRF）提供的支持。K.S. 感谢 La Fondation Dassault Systèmes 和 SERB 项目（编号：SRG/2020/001 511）提供的支持。

利益披露

作者声明不存在利益冲突。

补充材料

支持内容见补充材料1。

参考文献

1. M. Gunde 和 Z. Orel，“太阳能吸收涂料中颜料颗粒对光的吸收和散射”，《应用光学》**39**，622–628（2000）。2. T. Nilsson 和 G. Niklasson，“日间辐射制冷：着色聚乙烯覆盖薄膜的模拟与实验”，《太阳能材料与太阳能电池》**37**，93–118（1995）。3. M. Quinten，“精细分散纳米颗粒的颜色”，Appl. Phys, B **73**，317–326（2001）。4. M. Bandpay、F. Ameri、K. Ansari 和 S. Moradian，“用于预测不透明和半透明表面涂层颜色匹配的库贝尔卡-芒克模型准确性的数学与经验评估”，J. Coat. Technol. Res. **15**，1117–1131（2018）。5. A. Roy、R. Ramasubramaniam 和 H. Gaonkar，“扩散区和非扩散区中用于提取组织光学参数的库贝尔卡-芒克系数与辐射传输系数之间的经验关系”，J. Biomed. Opt. **17**，7（2012）。6. Z. Huang 和 X. Ruan，“用于日间辐射制冷的纳米颗粒嵌入式双层涂层”，《国际传热传质杂志》**104**，890–896（2017）。7. H. Bao、C. Yan、B. Wang、X. Fang、C. Zhao 和 X. Ruan，“用于高效地面辐射制冷的双层纳米颗粒基涂层”，Sol. Energy Mater. Sol. Cells **168**，78–84（2017）。8. B. Mishra、S. Sundaram、N. Varghese 和 K. Sasihithlu，“用于日间被动辐射制冷的无序超材料涂层”，AIP Adv. **11**，105218（2021）。9. J. Garnett，“金属玻璃和金属薄膜中的颜色”，Phil Trans. R. Soc. Lond. A **203**，385–420（1904）。10. D. Bruggeman，“异质物质若干物理常数的计算。I. 各向同性物质混合体的介电常数和电导率”，Ann der Phys. **24**，636（1935）。11. C. Bohren，“有效介质理论在非均匀大气颗粒散射和吸收问题中的适用性”，J. Atmos. Sci. **43**，468–475（1986）。12. W. Doyle，“金属球悬浮液的光学性质”，Phys. Rev. B **39**，9852–9858（1989）。13. L. Gate，“利用光子扩散模型确定扩散材料中的光吸收”，《物理学杂志 D：应用物理》**4**，1049–1056（1971）。14. A. Ishimaru，随机介质中的波传播与散射，第2卷（Academic press New York，1978）。15. J. Caron、C. Andraud 和 J. Lafait，“具有光滑或粗糙界面的多层系统中的辐射传输计算”，J. modern optics **51**，575–595（2004）。16. P. Kubelka 和 F. Munk，“对涂料光学的贡献”，Z. Tech. Phys. (Leipzig) **12**，593–601（1931）。

17. B. Maheu、J. Letoulouzan 和 G. Gouesbet，“用洛伦兹-米氏参数求解散射传输方程的四通量模型”，《应用光学》**23**，3353–3362（1984）。18. L. Wang、S. Jacques 和 L. Zheng，“MCML——多层组织中光传输的蒙特卡罗建模”，《生物医学计算方法与程序》**47**，131–146（1995）。19. V. Dzimbeg-Malcic、Z. Barbaric-Mikocevic 和 K. Itric，“库贝尔卡-蒙克理论在描述纸张光学性质中的应用（I）”，《技术公报》**18**，117–124（2011）。20. N. Etherden、T. Tesfamichael、G. Niklasson 和 Wäckelgˆ0ard，“厚度敏感型光谱选择性涂料颜料的理论可行性研究”，《物理学杂志：应用物理》**37**，1115–1122（2004）。21. A. Genty-Vincent、T. Song、C. Andraud 和 M. Menu，“多孔清漆和漆层中光散射的四通量模型：探究变色、褪色的画架油画的视觉外观”，《应用物理学 A》**123**，473 2017( )。22. M. Gali、A. Gentle、M. Arnold 和 G. Smith，“拓展四通量辐射传输方法的适用范围”，《应用光学》**56**，8699–8709（2017）。23. A. Raman、M. Anoma、L. Zhu、E. Rephaeli 和 S. Fan，“直射阳光下低于环境空气温度的被动辐射制冷”，《自然》**515**，540–544（2014）。24. H. Hottel 和 A. Sarofim，“涂层的光学性质：颜料浓度的影响”，《美国航空航天学会杂志》**9**，1895–1898（1971）。25. P. Kubelka，“对强光散射材料光学的新贡献。第一部分”，《美国光学学会杂志》**38**，448 457 1948– ( )。26. B. Maheu 和 G. Gouesbet，“求解散射传输方程的四通量模型：特殊情形”，《应用光学》**25**，1122–1128（1986）。27. R. Molenaar、J. t. Bosch 和 J. Zijp，“利用漫射照明确定库贝尔卡-芒克散射系数和吸收系数”，《应用光学》**38**，2068–2077（1999）。28. C. F. Bohren 和 D. R. Huffman，小颗粒对光的吸收和散射（John Wiley & Sons，2008）。29. W. Vargas 和 G. Niklasson，“辐射传输模型中的前向散射比和平均光程参数”，《应用光学》**36**，3735–3738（1997）。30. W. Vargas，“基于库贝尔卡-蒙克分析的反演方法”，J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **4**，452–456（2002）。31. L. Yang 和 B. Kruse，“修订的库贝尔卡-蒙克理论。I. 理论与应用”，《美国光学学会杂志 A》**21**，1933–1941（2004）。32. A. Murphy，“用于计算具有光学粗糙表面的涂层反射率的修正库贝尔卡-蒙克模型”，《物理学杂志 D：应用物理》**39**，3571–3581（2006）。33. S. Thennadil，“库贝尔卡-蒙克散射系数与辐射传输系数之间的关系”，《美国光学学会杂志 A》**25**，1480–1485（2008）。34. J. Saunderson，“着色塑料颜色的计算”，《美国光学学会杂志》**32**，727–736（1942）。35. S. Atiganyanun，“在热带地区的日间辐射制冷应用中使用空心二氧化硅和二氧化钛微粒制备太阳能反射涂料”，《能源光子学》**11**，022103（2021）。36. Y. Zhang、X. Tan、G. Qi、X. Yang、D. Hu、P. Fyffe 和 X. Chen，“采用 ZrO_2/PDMS 反射涂层实现有效辐射制冷”，《太阳能材料与太阳能电池》**229**，111129（2021）。37. F. Cao、K. McEnaney、G. Chen 和 Z. Ren，“金属陶瓷基光谱选择性太阳能吸收器综述”，《能源与环境科学》**7**，1615–1627（2014）。38. X. Wang、X. Yu、S. Fu、E. Lee、K. Kekalo 和 J. Liu，“用于高温聚光太阳能热系统的纳米颗粒着色太阳能选择性吸收涂层的设计与优化”，《应用物理学杂志》**123**，033104（2018）。39. G. Kortüm，《反射光谱学：原理、方法与应用》（施普林格，1969）。40. Lumerical Inc.，时域有限差分：三维电磁模拟器（2021）。41. M. Mishchenko 和 P. Yang，“吸收性宿主介质中的远场洛伦兹-米氏散射：理论形式体系与 Fortran 程序”，《定量光谱学与辐射传输》**205**，241–252（2018）。42. D. Bokov、A. Turki Jalil、S. Chupradit、W. Suksatan、M. Javed Ansari、I. H. Shewael、G. H. Valiev 和 E. Kianfar，“溶胶-凝胶法制备纳米材料：合成与应用”，《先进材料科学与工程》**2021**（2021）。43. M. A. Malik、M. Y. Wani 和 M. A. Hashim，“微乳液法：合成有机和无机纳米材料的新途径——纳米领域最新进展”，《阿拉伯化学杂志》**5**，397–417（2012）。44. Y. X. Gan、A. H. Jayatissa、Z. Yu、X. Chen 和 M. Li，“纳米材料的水热合成”，《纳米材料杂志》**2020**（2020）。45. J. Peoples、X. Li、Y. Lv、J. Qiu、Z. Huang 和 X. Ruan，“在纳米颗粒复合材料中采用分级颗粒尺寸以增强太阳光反射的策略”，《国际传热传质杂志》**131**，487–494（2019）。46. X. Li、J. Peoples、P. Yao 和 X. Ruan，“用于实现卓越日间亚环境温度辐射制冷的超白 $baso_4$ 涂料和薄膜”，《ACS应用材料与界面》**13**，21733–21739（2021）。47. S. Atiganyanun、J. Plumley、S. Han、K. Hsu、J. Cytrynbaum、T. Peng、S. Han 和 S. Han，“涂料形态微球光子随机介质实现有效辐射制冷”，《ACS光子学》**5**，1181–1187（2018）。48. J. Mandal、Y. Fu、A. Overvig、M. Jia、K. Sun、N. Shi、H. Zhou、X. Xiao、N. Yu 和 Y. Yang，“用于高效被动日间辐射制冷的分级多孔聚合物涂层”，《科学》**362**，315–319（2018）。49. X. Li、J. Peoples、Z. Huang、Z. Zhao、J. Qiu 和 X. Ruan，“高品质因数类商业涂料实现全天日间亚环境温度辐射制冷”，《细胞报告物理科学》**1**，100221（2020）。

50. ASTM International. ASTM G173-03, 《参考太阳光谱辐照度标准表：37°倾斜表面上的直接法向和半球向》（2012）。51. R. Levinson、P. Berdahl 和 H. Akbari，“颜料的太阳光谱光学性质——第一部分：从透射率和反射率测量推导散射系数和吸收系数的模型”。《太阳能材料与太阳能电池》**89**，319–349（2005）。52. D. Barrios、R. Vergaz、J. Sánchez-Pena、C. Granqvist 和 G. Niklasson，“迈向悬浮粒子器件的定量模型：光散射和吸收系数”。Sol. Enegy Mater. & Sol. Cells **111**，115–122（2013）。53. J. Wang、C. Xu、A. Nilsson、D. Fernandes、M. Strömberg、J. Wang 和 G. Niklasson，“测定纳米颗粒复合材料光散射和吸收的通用方法”。Adv. Opt. Mater. p. 1801315（2018）。54. Z. Tong、J. Peoples、X. Li、X. Yang、H. Bao 和 X. Ruan，“$BaSO_4$ 作为超高效辐射冷却材料的原子尺度度量：第一性原理预测”，arXiv 预印本 arXiv:2101.05053（2021）。