



# 热学超材料研究进展

张学骞\*, 张 森\*

国防科学技术大学理学院, 长沙 410073

**摘要:** 热学超材料是超材料家族的新成员,从一开始就备受瞩目,尤其近年来得到迅猛发展。本文以热学超材料关键技术为主线,着眼于坐标变换的基本理论和先进超材料的新奇性质,综述了近年来热学超材料的研究进展,重点关注其在热隐身、热防护、热管理和热信息等方面的应用前景。基于热学超材料的研究现状和发展趋势,进行了系统性的分类梳理,分析和归纳了近年来相关研究的内容与特色,给出了未来热学超材料在隐身、热管理、信息等领域的研究展望。

**关键词:** 热学超材料; 热隐身; 热防护; 热管理; 热信息

中图分类号: O436; TB33

文献标志码: A

## Research advances in thermal metamaterials

Xueao Zhang\* and Sen Zhang\*

College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China

**Abstract:** As a new member of the metamaterial family, thermal metamaterial has gained much attention from the very beginning, and has been intensively investigated in recent years. Based on the key technology of thermal metamaterials, the basic theory of coordinate transformation as well as the novel properties of thermal metamaterials is introduced, and the recent progresses of thermal metamaterials, such as thermal cloaking/stealth, thermal protection, thermal management, thermal information and other aspects of applications have also been reviewed in this paper. Based on the research status and development trend of thermal metamaterials, we systematically classify and sort out the contents and characteristics of relevant research in recent years, and make some prospects about the future applications of thermal metamaterials in the fields of cloaking, thermal management, information and so on.

**Keywords:** thermal metamaterial; thermal cloaking; thermal protection; thermal management; thermal information

**DOI:** 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.01.004

**Citation:** *Opto-Elec Eng*, 2017, **44**(1): 49–63

## 1 引言

对新材料、新器件的探索一直是人类的奋斗目标和进步手段,同时会带动相关产业和技术的迅速发展,催生出新的产业和技术领域,也是转化为新型战斗、防御技术的重要突破口。纵观人类社会历史,科学技术的每一次重大突破都源于新材料、新器件的诞生。如 19 世纪电气和钢铁时代的到来标志着现代工业

化的兴起; 20 世纪对半导体材料的研究导致了一场轰轰烈烈的电子工业革命,并使我们进入了以计算机和信息高速公路为标志的信息时代; 进入 21 世纪以来,超材料作为一种新型人工材料引起了世界科学界的广泛关注。这种具有非常规等效物理参数的人工结构或材料,不仅呈现出天然材料所难以实现的超常物理性质,而且其特性可根据需要进行调节,在力、热、光、声、电磁等各个领域表现出重要的潜在应用<sup>[1-2]</sup>。2010 年美国《Science》杂志将超材料评价为“过去 10 年世界十大科学突破之一”。超材料的提出给我们在世界观

收稿日期: 2016-10-07; 收到修改稿日期: 2016-12-24

\*E-mail: xazhang@nudt.edu.cn, zhangsen@nudt.edu.cn

和方法论上带来了革命性的变化,颠覆了人们对传统材料知识的认识,突破了经典理论的一些重要概念,其深入研究成果必将在通信、雷达、微电子、超分辨率成像、声纳乃至热管理等领域获得广泛应用。

近年来,随着我国综合国力不断增强、国际地位不断提升,维护国家安全成为国防建设的重要战略任务。在未来高科技、多样化的复杂战场条件下,在基础科学、应用技术和交叉学科领域最新研究突破的基础上,着力发展将以超材料为代表的新型功能材料与器件作为基础的特种防御技术,具有战略性、前沿性、前瞻性,从而提升未来高技术条件下作战与防御能力。此外,其潜在利用价值和广阔应用前景在军民融合方面也将影响深远、意义重大。

作为超材料家族的新成员,热学超材料从一开始就备受瞩目。本文将对热学超材料的最新进展进行综合论述。首先,简要介绍超材料的基本情况;然后,讨论热学超材料在热隐身、热防护、热管理和热信息等方面的研究进展;最后,在综合分析热学超材料研究现状的基础上,给出热学超材料在隐身、热管理和

信息等领域的研究展望。

## 2 超材料概述

超材料(Metamaterial)指的是一类具有人工设计的结构而且体现出天然材料所没有的超常物理性质的材料或结构。其主要特点表现为具有人工结构和超常物理性质,其性质通常不主要由构成材料的本征性质决定,而是取决于其人工结构的设计组成,如图1。

### 2.1 历史发展

超材料最初被称为左手材料或负折射材料,由前苏联物理学家 Veselago 于 1968 年最先提出<sup>[4]</sup>。近年来发展迅猛,在电磁、微波、通信、半导体等诸多领域崭露头角,超材料的特殊性质可应用于纳米波导、表面等离子体光子芯片、滤波器、耦合器等功能性器件的研发。由于超材料具有特殊的电磁性能,在雷达、电子对抗等领域有着巨大的应用潜力和发展空间,尤其在隐身这一方面的探索成为了近年来的研究热点,如图2所示。

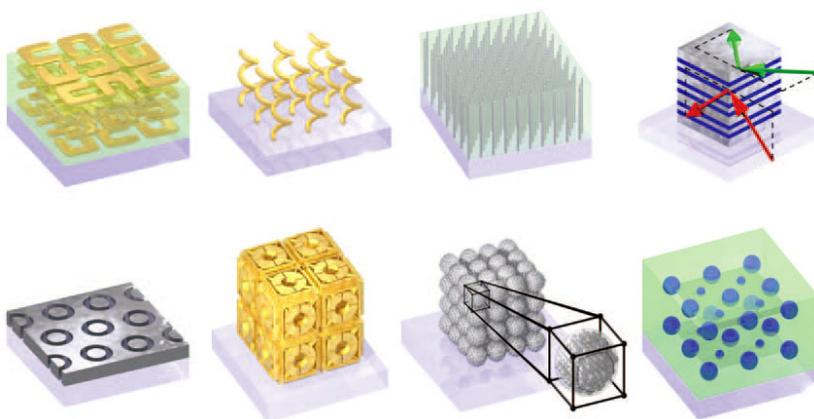


图1 一些主要超材料结构示意图<sup>[3]</sup>。

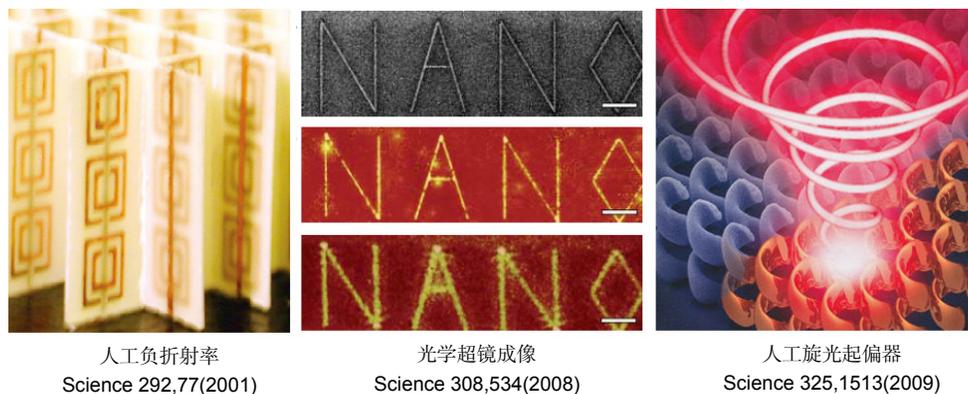


图2 《Science》杂志报道的超材料在光学领域的代表性工作。

当前,超材料研究主要集中在以下几个方面:1) 新型特殊功能的超材料结构设计、性能优化及模拟仿真;2) 超材料结构与器件的制备,由于亚波长特征尺寸的限制,在光频段进行器件制作需要高精度的微纳加工技术;3) 电磁场与物质相互作用的研究。超材料的很多性质都和表面/界面波有关,如果想要深入洞悉这种近场波和自由空间电磁波的耦合,以及其材料内部的传播性质,那么相关理论概念、分析方法和实验测量技术等都需要不断探索和突破。结合传统的凝聚态物质材料科学与各种新型微纳加工工艺,面向下一代信息与新能源技术,超材料正成为当今微结构材料科学中新学科的发展前沿。

## 2.2 超材料与坐标变换

2006年,D. R. Smith教授和John Pendry等人<sup>[5]</sup>提出了隐形斗篷的构想,并展示了隐形斗篷的雏形——对于自由空间中以 $R_2$ 为半径的实心球体,变换为内外半径分别为 $R_1$ 、 $R_2$ 的球壳,通过坐标变换,最终将“隐身区域 $R_1$ ”的介质压缩到“斗篷区域 $R_1\sim R_2$ ”之间,如图3。这种基于坐标变换达到隐身效果的核心就是利用特殊的坐标变换介质使光路绕开物体进行传播,达到隐身的目的。利用坐标变换使物体隐身的结构被形象地称为隐身衣。

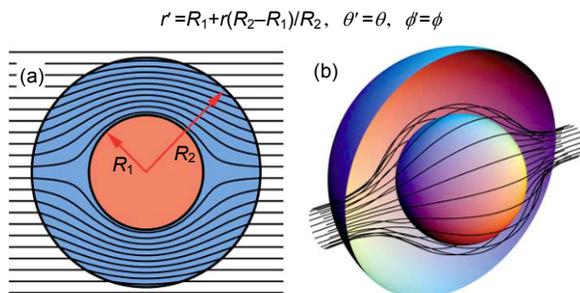


图3 坐标变换原理和隐身斗篷示意图<sup>[5]</sup>。

物理学量在坐标变换中遵循规律不变性;以机械运动为例——物理学中的功、动能、动量、动量矩等都是相对量,对不同的惯性系它具有不同的值,但是反映这些量之间关系的动量守恒、动量矩守恒、机械能守恒等并不随不同的惯性系而变;同样的电磁学、光学,乃至热学也是如此。因此,基于坐标变换的超材料可广泛用于力、热、光、电、磁各个领域,如图4所示。

## 2.3 重要进展

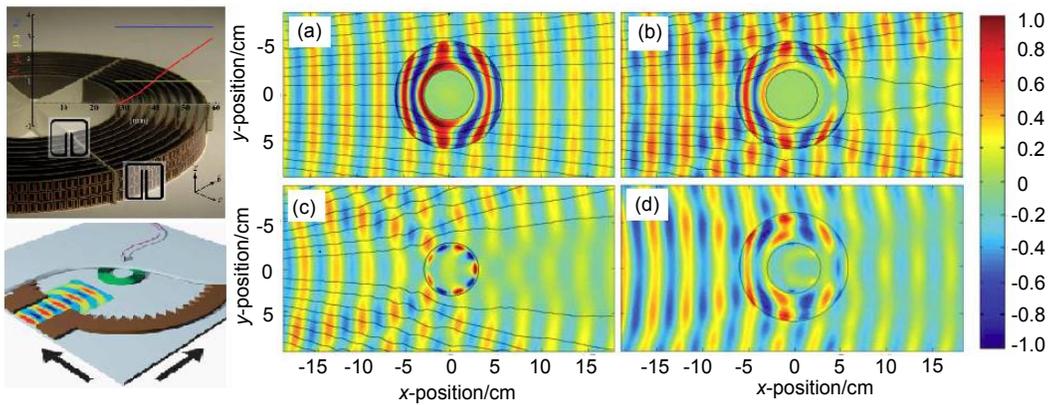
超材料的概念最先于1968年由前苏联理论物理

学家Veselago提出,当时被称为左手材料或负折射材料<sup>[4]</sup>。从此以后,随着相关研究的不断深入,众多突破性成果不断涌现。1999年,英国帝国理工大学的John Pendry等人采用由两个开口的薄铜环内外相套而成的微结构胞元,设计出一种具有磁响应的周期结构——开口谐振环结构<sup>[7]</sup>。2001年,美国加州大学的Shelby等人将铜线与开口铜环两种微结构单元进行组合,并通过结构尺寸上的设计保证介电常数和磁导率二者出现负值的频段相同,从而首次将介电常数和磁导率同时表现出负值的材料展现在人们面前<sup>[8]</sup>。2003年,美国波音公司“幻影工作室”的C. Parazzoli等人加拿大多伦多大学的两组研究人员在实验中直接观测到了负折射现象<sup>[9]</sup>。

在隐身方面,2006年,John Pendry教授和美国杜克大学的D. R. Smith教授等人共同提出了超材料薄层能够让光线绕过物体从而使物体隐形的理论,并展示了隐形斗篷的雏形<sup>[5]</sup>,如图5所示。2009年,我国东南大学崔铁军与美国杜克大学刘若鹏等人合作,实现了微波段地面目标的二维宽频带隐身衣<sup>[10]</sup>。在2010年,三维隐身衣原型相继被报道<sup>[11-12]</sup>。2011年,英国伯明翰大学及加州大学伯克利分校的张翔课题组分别实现了在可见光波段的隐身<sup>[13-14]</sup>。同年,美国哥伦比亚大学机械工程系王琪薇等人研制出了一种新的光纳米结构,构建出零折射率“超材料”<sup>[15]</sup>。



图4 坐标变换与超材料在力、热、光、电、磁各领域的应用<sup>[6]</sup>。

图5 电磁/光学隐身斗篷原理图和电磁场分布<sup>[16]</sup>。

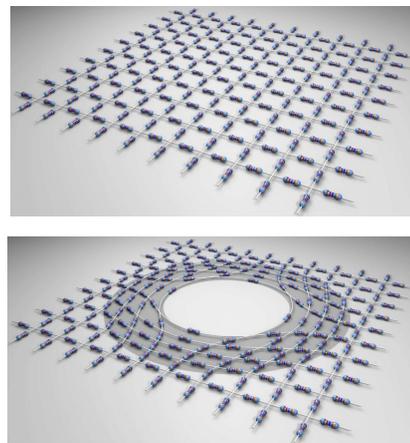
### 3 热学超材料

自然界中的传统材料,其热导系数在空间均匀分布,热量从温度高的一端直线流向温度低的一端,这是人们所熟知的热传导模式。然而,如果能实现空间热导系数的非均匀分布,通过对宏观热扩散方程的空间变化,则可以实现对热流方向的调控作用。这种通过人工设计而实现热导系数非均匀分布的材料或结构被称为热学超材料。

光学和声学都遵循波动方程,利用某种基于坐标变换的方法人们可以研究和操控波动方程,进而设计出具有隐身功能的光学和声学超材料。与声、光的波动行为不同,热传导满足的是扩散方程,扩散方程和波动方程的物理机制迥异,因此,以扩散方程为主导的热学超材料的研究发展较晚。

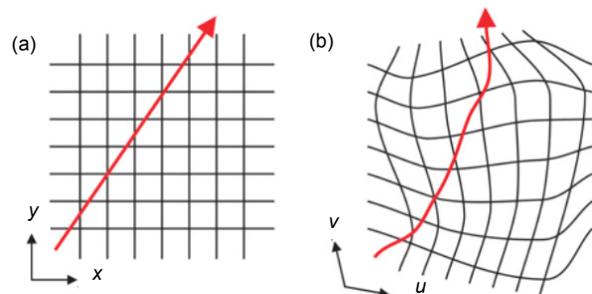
2004年,新加坡国立大学李保文和仇成伟小组基于共振和非相性系统的声子频率随温度改变的原理,提出热二极管的理论模型<sup>[17]</sup>。2008年,复旦大学黄吉平教授将坐标变换用于热学领域,通过对不同区域热导率的变换,提出了“热隐身”的概念<sup>[18]</sup>,如图6所示。2012年法国科学家Guenneau等人<sup>[19]</sup>在数学上把变换光学/声学的理论应用到热传导方程上后,德国科学家Wegner小组<sup>[20]</sup>和浙江大学何赛灵小组<sup>[21]</sup>用变换光学的方式,在实验上实现了热隐身。

热是无处不在的。热学超材料可感知外部热源并主动响应,根据其功能一般可分为两大类:热流控制和热能利用;信息传输和处理。热学超材料通过调控热能的传输与转换,控制热流,可以实现多种功能,在很多领域表现出巨大的应用前景,具备战略性重大突破的可能,主要体现在以下方面:1)热隐身;2)热防护;3)热管理;4)热信息。

图6 电阻(热阻)方格及实现隐身效果的坐标变换示意图<sup>[20]</sup>。

#### 3.1 热流控制

通过采用变换热学的方法,使用特殊的热学超材料结构,可以对热传输产生影响,从而实现对热流的控制。假想有一束热流在均匀铜片中流动,按照日常经验,铜片内的热流会沿直线传播。这时,假设热流和铜片都突然被“冻结”,然后,扭曲或挤压铜片,热流在铜片里也会相应地被扭曲或挤压,不再沿直线传播,如图7所示。

图7 热流在均匀和扭曲铜片中传输路径<sup>[5]</sup>。

此时，热流的非直线传播现象并不影响继续使用描述宏观传热的热传导方程，只是此时铜片不再均匀，其材料特性发生了变化。更进一步，如果下次直接让同样的一束热流以同样的角度流进这个被扭曲或挤压之后的铜片，这束热流的路径必然与先前的非直线路径一致。这正是变换热学理论的核心，也就是“热传导方程的形式不变性”，即：热传导方程既适用于扭曲或挤压之前的均匀空间，也适用于扭曲或挤压之后的非均匀空间。对于后者，热导率可以非均匀且各向异性。这里的非均匀且各向异性的热导率的本质源于空间几何结构。

目前热流控制已经在实验中实现<sup>[22]</sup>。在使用胶乳橡胶和有机硅弹性体这两种材料交替的同心圆筒外壳

斗篷中，斗篷内部保持恒温，且外部热流基本不受到影响，表现出热隐身的特性。另一方面，当人为地设计斗篷的元材料沿着轴向排列时，该热学超材料斗篷则会表现出热收集器的特性，斗篷内部的温度会明显地升高。而当斗篷外壳中的原材料呈螺旋状排列时，热流也会在外壳中呈现出螺旋状的流动，从而在斗篷内部形成一个负热导率的区域。通过热学超材料实现热流控制也为将来的热能管理和调控提供了一种新的途径。采用 RO4350B 和 FR-4 的弹性体材料也可得到类似的结果<sup>[23]</sup>。新加坡国立大学的李保文和仇成伟小组<sup>[24]</sup>使用 Cu 和 PDMS 构成的扇形单元热学超材料获得了对热流的位置精确控制，可以实现热流聚焦、均匀加热、热收集等功能，如图 8、9 所示。

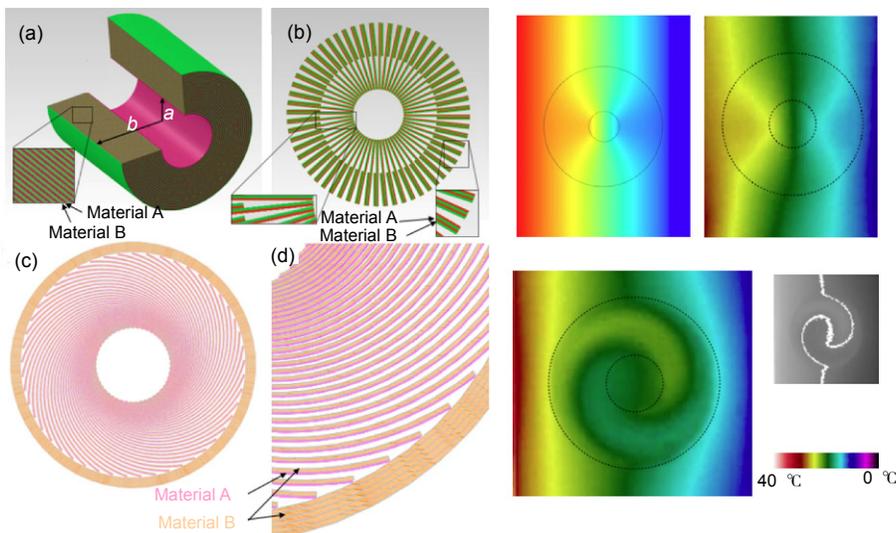


图 8 热隐身斗篷、热收集器、热反转器示意图和温度分布<sup>[22]</sup>。

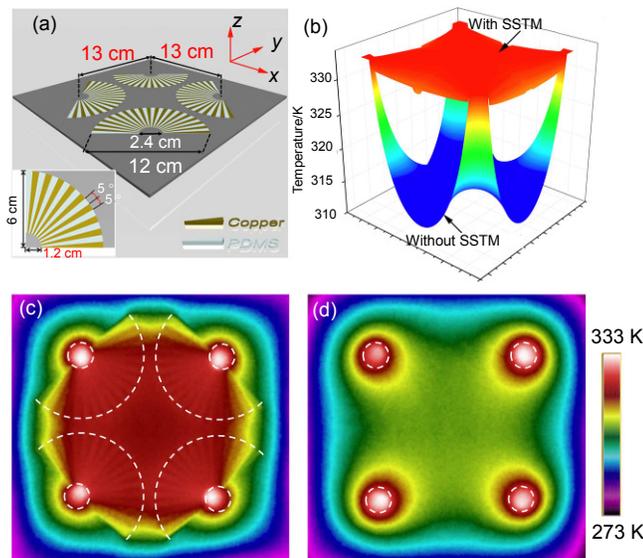


图 9 扇形单元实现热聚焦，均匀加热，热收集示意图和温度分布图<sup>[24]</sup>。

除了通过热学超材料结构设计实现单一功能的热流控制,通过傅里叶变换对热学超材料斗篷的特殊设计,还可以实现在热隐身和热收集器功能间的智能转化<sup>[25]</sup>。根据外界温度升高或降低,热学超材料斗篷会自动在热隐身和热收集器的功能间转化,实现多种功能,如图 10 所示。

热流控制的另一个重要方法是构造热学晶体,与控制声波类似,使用周期性结构的纳米颗粒合金构成的热学晶体也可以实现对热流的控制。热学晶体的基本原理是通过操控热频谱使得低频声子携带大部分热量,这些声子在界面处发生相干反射和透射,这样便可以通过调控声子的方法来控制热流。在热学晶体中,高频声子由合金原子和直径约 1 nm 的颗粒屏蔽,因此携带热量的低频声子比例大幅增加。为了将声子集中在一个特定频率区间内,通过具有粗糙表面的膜将一些极低频率的声子过滤。在获得了这些携带热量的、

频率在一个窄带区间的声子后,便可以设计对应的声子带隙晶体结构来实现对热流的调控。Maldovan<sup>[26]</sup>的理论模拟中,通过 SiGe 合金和 Ge 纳米颗粒将 40% 的热量限制在了 100~300 GHz 频率的带隙中,而通过对对应声子晶体结构的设计,实现了对 23% 的热流调控。关于热学晶体的研究工作,目前主要集中在理论模拟阶段<sup>[27]</sup>,还没有相关的实验报导。

### 3.2 热隐身

热隐身的概念是通过外部的热学超材料屏蔽器件内部物体对外部温度场的干扰,其核心设计理念是将要隐形区域( $R_1$ )的热量“压缩”到隐身斗篷区( $R_1 \sim R_2$ 之间)。热隐身相关的概念和理论早已有工作研究,但相关实验工作近几年刚刚兴起。2013 年德国卡尔斯鲁尔工业大学的 Wegner 小组<sup>[20]</sup>率先报道了热隐身斗篷的实验工作,随后大量的相关研究报道,将热隐身斗篷推向多样化,如图 11 所示。

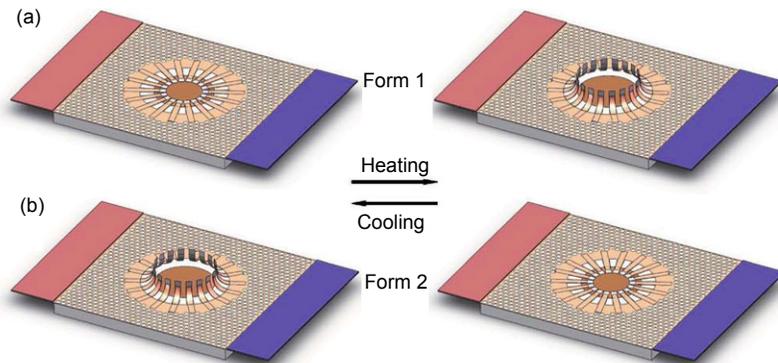


图 10 外界温度变化条件下斗篷热隐身与热收集的相互转化<sup>[25]</sup>。

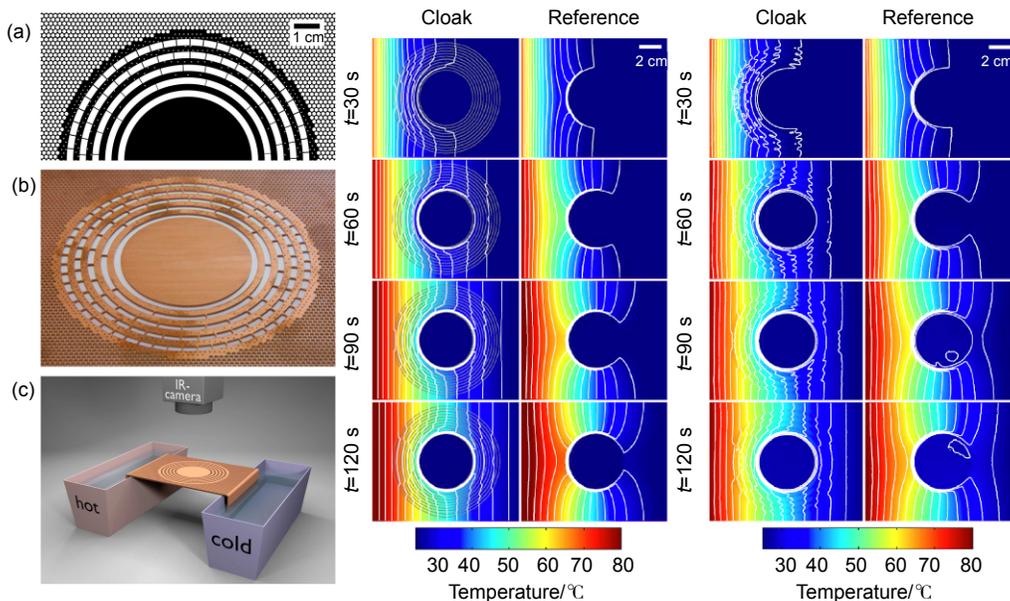


图 11 热隐身斗篷结构和温度分布图(理论模拟和实验结果)<sup>[20]</sup>。

### 3.2.1 圆柱形斗篷向三维、复杂形状发展

在实际应用中,需要隐蔽的目标往往是三维的复杂形状,对超材料隐形斗篷提出了更高要求。如果继续沿用二维圆柱体结构斗篷的设计进行扩展,理论上目标还是会被探测到,因此,需要设计特殊的热学超材料结构。南洋理工大学的张伯乐小组<sup>[29]</sup>在实验上实现了三维球形的热隐身斗篷,其中斗篷厚度为 100  $\mu\text{m}$ ,而内部的空气泡直径达 1 cm,比例高达 2 个数量级,如图 12 所示。目前,也有很多其他复杂结构的理论模拟工作,例如八面体甚至是不规则形状,如图 13 所示,但这些热学超结构要在实验上实现还面临着较大的困难<sup>[30-32]</sup>,需要高精度的微纳加工技术。

### 3.2.2 热隐身披风

相比于热隐身斗篷,热隐身披风指的是用一极薄

层包裹隐形区域。M. Farhat 等人<sup>[33]</sup>基于散射抵消原理设计出了一种热隐形披风,如图 14 所示。通过热学超表面结构的设计,抑制隐身区域的散射,实现隐身效果。这一设计相比传统的热隐身斗篷,不需要利用复杂的各向异性的不均匀材质,实现起来较为简便。

### 3.2.3 热幻象隐身斗篷

在热隐身斗篷的基础上,新加坡国立大学的李保文和仇成伟小组<sup>[34]</sup>进一步实现了具有热幻象或热伪装功能的隐身斗篷,如图 15 所示。其核心思想就是把中心部分(蓝色小人)先隐形,再利用热流控制在边缘做一个虚拟的幻象(两个并不存在的红色小人);当热流穿过这个幻象斗篷时的效果与通过两个实际红色小人的效果相同。

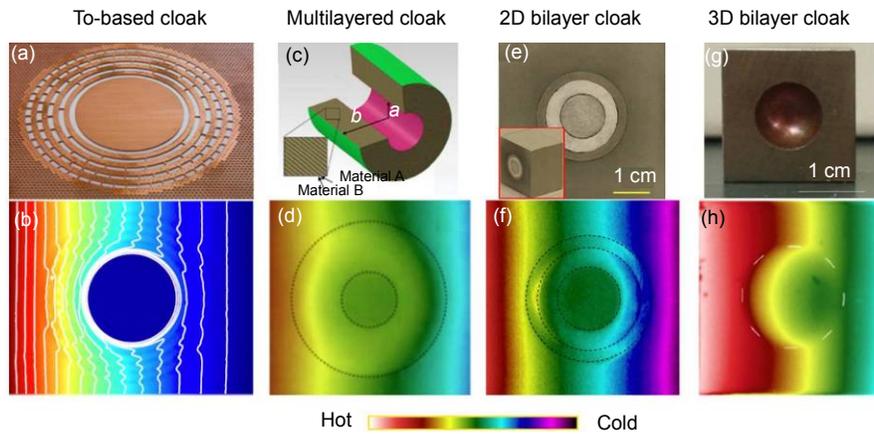


图 12 平面、多层、二维双层、三维双层结构热隐身斗篷和温度分布图<sup>[28]</sup>。

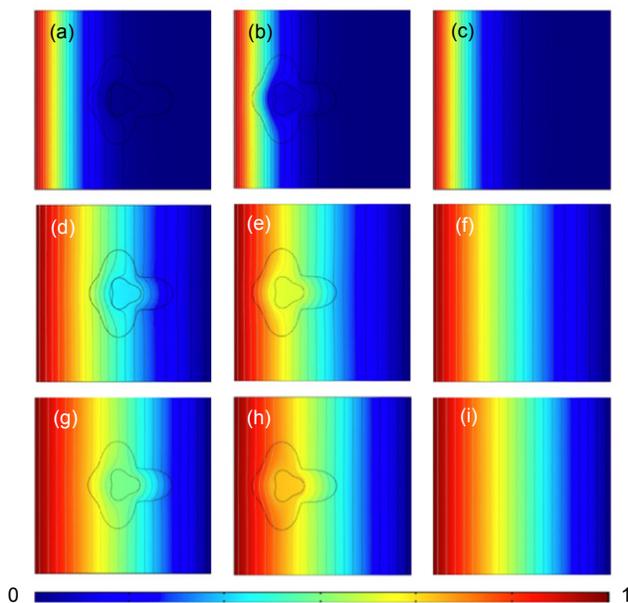


图 13 不规则结构热隐身斗篷的温度分布图(理论模拟)<sup>[32]</sup>。

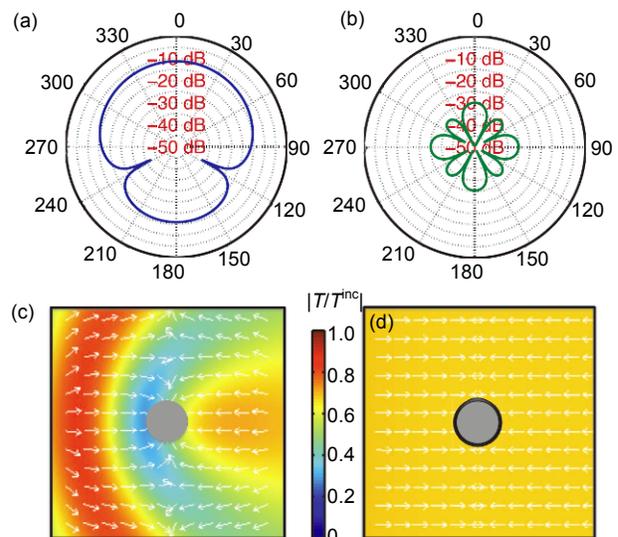


图 14 极坐标下的散射振幅分布和热隐身披风的温度和热流分布图<sup>[33]</sup>。

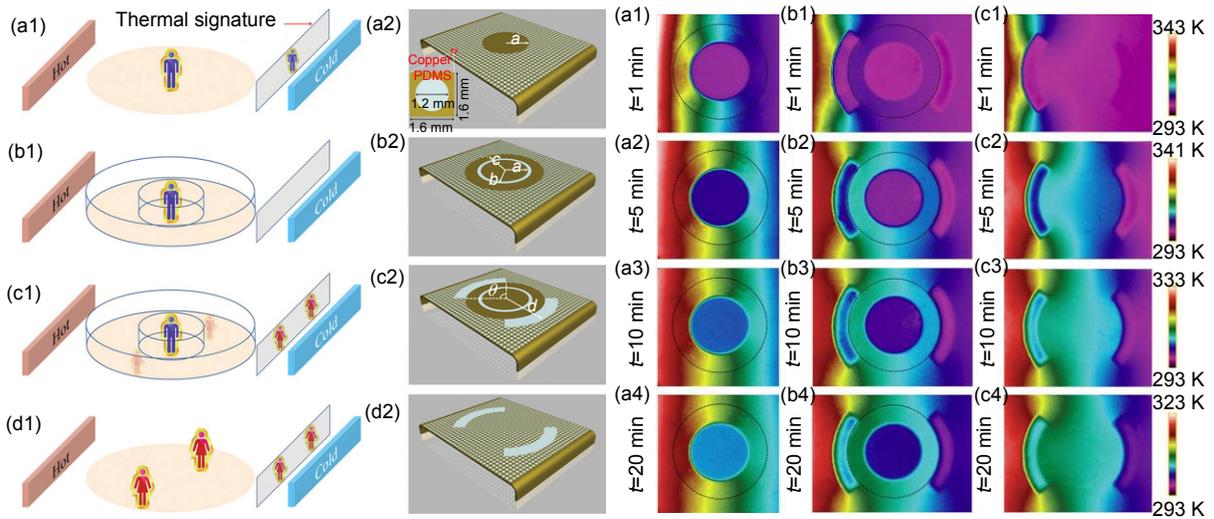


图 15 热隐身和热幻象原理示意图和温度分布图<sup>[34]</sup>.

### 3.2.4 活性热隐身斗篷

传统的热隐身斗篷通过热学超材料对热流的调控实现热隐身,器件均处于被动状态,无法实现主动的开启和关闭以及几何形貌的变化。南洋理工大学的张伯乐小组<sup>[35]</sup>设计了一种新型的热隐身斗篷,在外加电压的作用下,将热主动地由一端“抽”到另一端。利用这一原理,他们实验上实现了圆形和矩形结构的活性热隐身斗篷,通过电压开关便可以实现斗篷的开启和关闭,如图 16 所示。

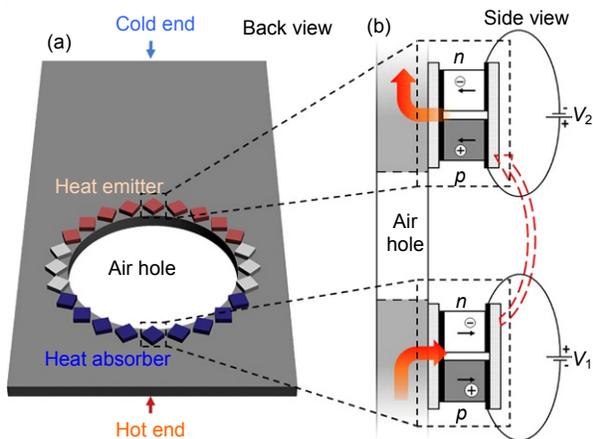


图 16 活性热隐身斗篷结构示意图<sup>[35]</sup>.

### 3.2.5 时间依存热隐身斗篷

传统的热隐身斗篷的隐身功能都针对静止的空间热分布,如果热隐身性能可以随时间调控,将会极大地扩展热隐身斗篷的应用范围,实现例如空时映射等复杂功能。C. Garcia-Meca 等人<sup>[36]</sup>最近提出了一种空间-时间转化的热动力学理论,可以实现随时间的功能转化。根据这一理论,他们设计了一个热隐身区域半径

随时间变化的热隐身斗篷。理论模拟表明隐身半径随时间可以在 0~2 cm 空间范围变化,如图 17 所示。

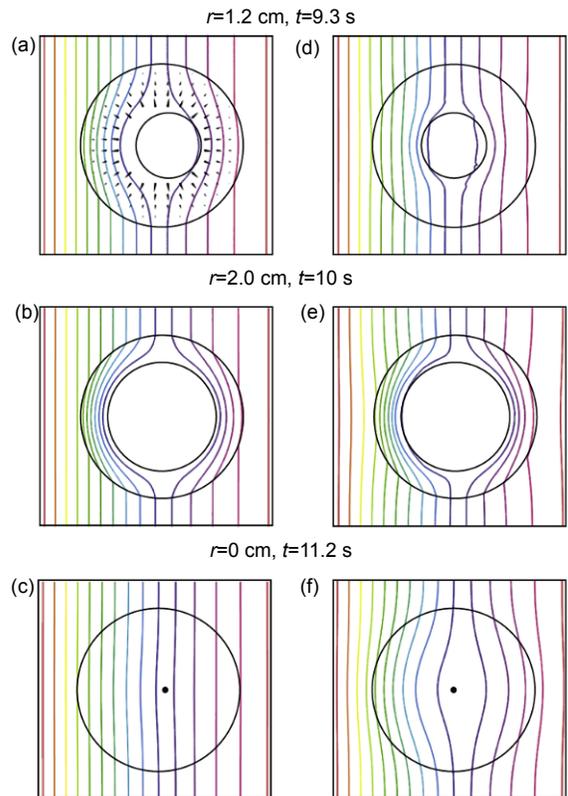


图 17 热隐身斗篷的温度分布曲线随时间变化的模拟计算结果<sup>[36]</sup>.

### 3.2.6 复合场隐身斗篷

随着多种探测手段的出现,在实际的军事应用中,一个目标仅仅具有一种功能的隐身效果已经不能满足要求,往往需要同时具有光学、电磁、热学等多种隐

身能力才能发挥作用。因此,复合场隐身斗篷的研究就显得十分重要。目前复合场隐身斗篷的研究主要是结合热隐身和电流隐身。复旦大学的黄吉平小组<sup>[37]</sup>在2010年理论研究了复合场隐身斗篷,通过超材料结构中非球形纳米颗粒在确定尺寸、体积和电导率的排列下,满足了同时对热场和电场的隐身效果。2014年,M. Moccia 等人<sup>[38]</sup>提出了对应一个双功能材料的坐标变换方法,由此设计的超材料结构可以同时独立调控多个物理场,并展示了一个可以同时实现电流隐身和热收集效果的超材料设计结果,如图18所示。

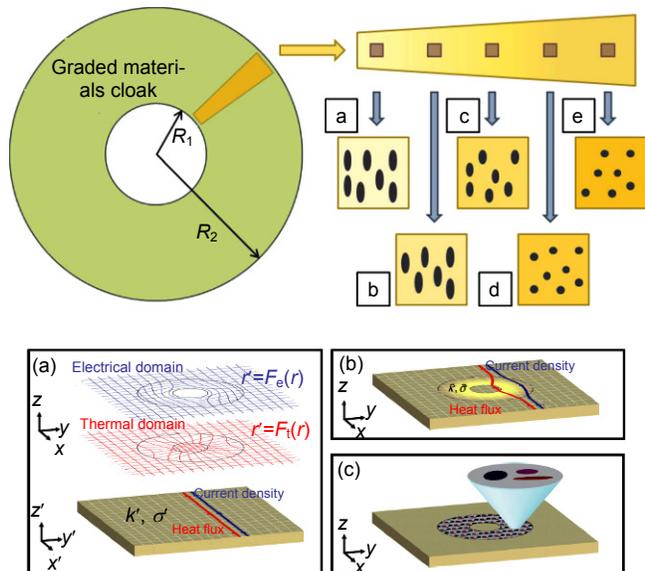


图18 复合场热隐身斗篷的结构示意图和理论模拟结果<sup>[37-38]</sup>。

首次在实验上实现复合场隐身斗篷的工作是由浙江大学的何赛灵小组于2014年完成的<sup>[39]</sup>。他们利用在规则小孔结构中注入PDMA的人工超材料结构实现了对空气腔的电流隐身和热隐身。清华大学的周济研究组<sup>[40]</sup>则通过铝和ABS的扇形结构斗篷实现了对热场和电场的收集器。新加坡国立大学的李保文和仇成伟小组<sup>[41]</sup>使用自然材料不锈钢和钨的结构制备了具有电场和热场隐身效果的隐形探测器,在实现对外隐身效果的同时探测外界的电学和热学信号,如图19所示。

从2008年热隐身概念提出,到2013年热隐身在实验上得以验证。关于热隐身的研究工作可以说是热学超材料中最引人注目的部分,多种结构和功能的热隐身斗篷被报导,美国物理学会的《Physics》还专门请人撰文“热隐身很热”(Thermal Cloaks Get Hot)介绍这方面的工作<sup>[42]</sup>。

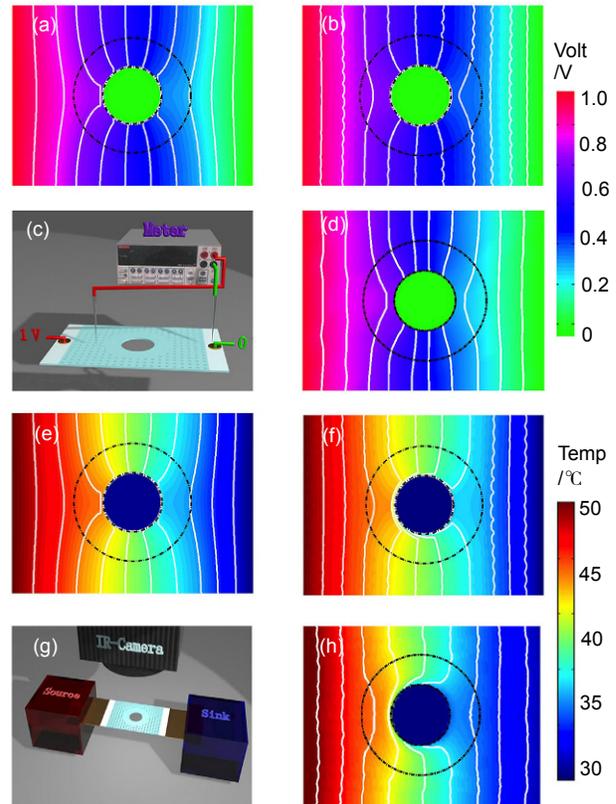


图19 复合场热隐身斗篷的电场和温度分布图<sup>[39]</sup>。

### 3.3 热防护

保持恒定温度范围是人们生活与设备正常工作的必要条件,利用热学隐身斗篷的特点,可以将外部温度场与内部隐身区域隔离,实现对外部的热防护。例如,在德国卡尔斯鲁尔工业大学的Wegner小组<sup>[20]</sup>报道的热隐身斗篷工作中,隐身区域的温度就处于恒温状态,并不受外部温度的影响,如图20所示。

在热隐身斗篷理论的基础上,复旦大学的黄吉平小组<sup>[43]</sup>提出了“温度陷阱”理论,通过对恒温区两端非线性导热材料的设计,可以在两端环境温度变化的情况下,无损耗地实现中央恒温区温度的相对稳定。他们在实验中实现了环境温度变化30℃的情况下,中央恒温区仅变化不到2℃,做到了对外部温度变化的热防护。

### 3.4 热管理

随着信息技术和电子工业的发展,集成电路中元件的密度越来越大,运算速度也越来越快。任何电子器件及电路在工作中都不可避免地会产生大量的热,要提高电子产品的性能及可靠性,就必须使产生的热量降低至最小;另一方面,在大功率电子器件中,如何有效地解决废热问题成为制约大功率电子器件性

能、可靠性的关键因素。目前提高散热效率的一般方法是通过在器件和散热器之间加入导热胶质来实现。导热胶质通常是在基质中加入导热率比较高的成分,比如银粉、硼化铝来提高材料的整体导热率,但是这种方法已经遇到了瓶颈,不能满足高性能处理器的散热需求,微电子工业界正在期盼一种新的高导热介质的出现。而碳纳米管和石墨烯的优秀热学性能,有望成为这种高导热介质的合适材质。

国防科学技术大学低维物理与纳米器件研究团队经过多年积累并协同北京大学、南昌大学、中科院纳米所、中电集团等多家单位联合攻关,摸索出一套在Si、Cu、Fe等多种衬底上制备高质量、超顺排碳纳米管和大面积石墨烯的生长技术。

采用化学气相沉积方法,通过改善金属铜表面的结构,优化工艺,实现了金属表面上高定向碳纳米管阵列的生长。从图 21 可以看出,已经成功在铜基底上制备出大面积的碳纳米管阵列样品,阵列致密,高度达到毫米量级( $\sim 1.3$  mm),利于后续加工。采用透射电子显微镜(TEM)对其进一步表征,TEM 具有极高的分辨率,可以直接观察碳纳米管的晶格像。制备的碳纳米管缺陷少,管径约为 10 nm,管壁数为  $7\pm 1$ 。

此外,也开展了石墨烯的化学气相沉积制备研究,提出一种通过调节气体混合比例、流速及流量场的分布控制石墨烯成核密度的方法,在铜箔上生长出大尺寸的石墨烯单晶,横向尺寸达到毫米量级(图 22)。结合选区电子衍射与拉曼光谱分析,有力地证明了该方

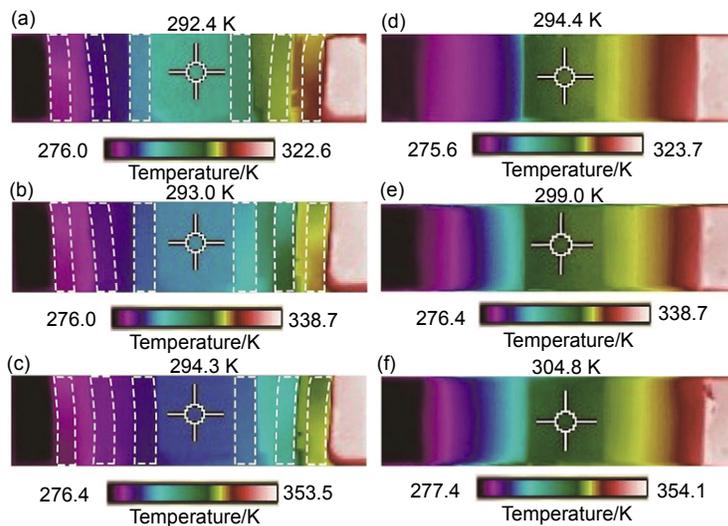


图 20 不同外界温度下的热防护实验结果<sup>[43]</sup>。

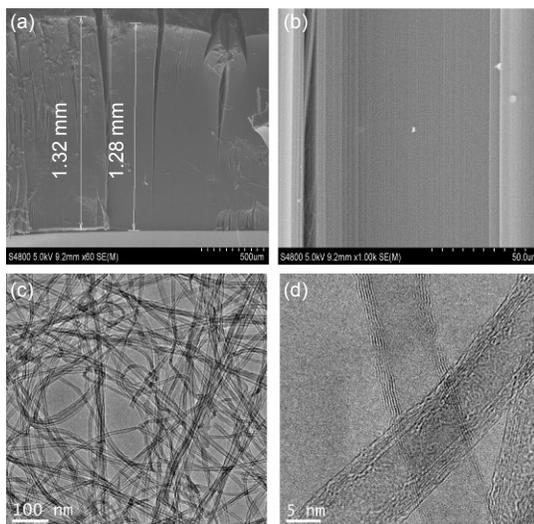


图 21 铜基底上超长高定向碳纳米管阵列的扫描电子显微镜照片(图 21(a)和 21(b))和透射电子显微镜照片(图 21(c)和 21(d))。

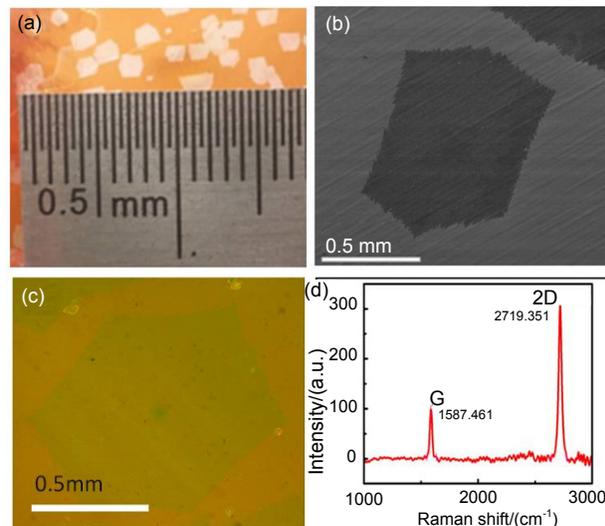


图 22 化学气相沉积制备的石墨烯<sup>[44]</sup>。

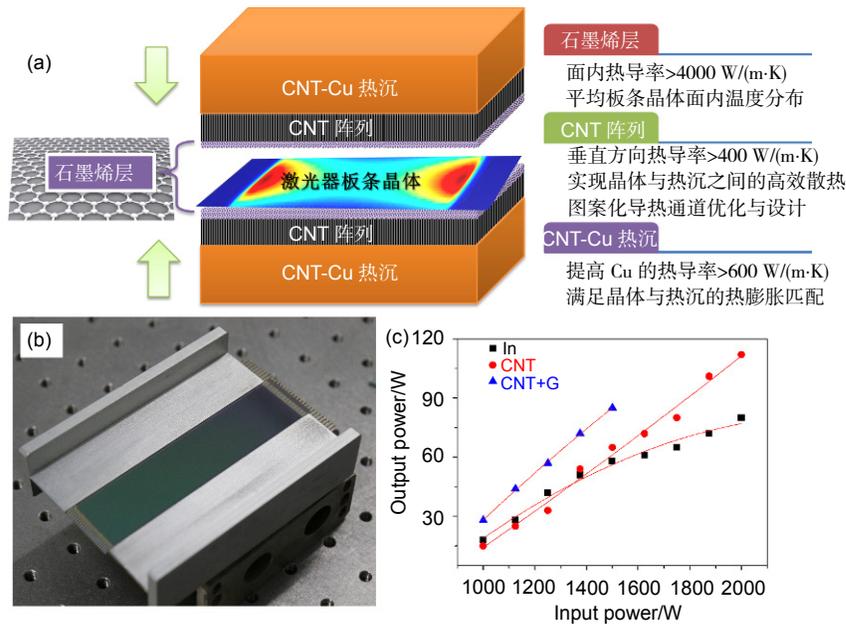
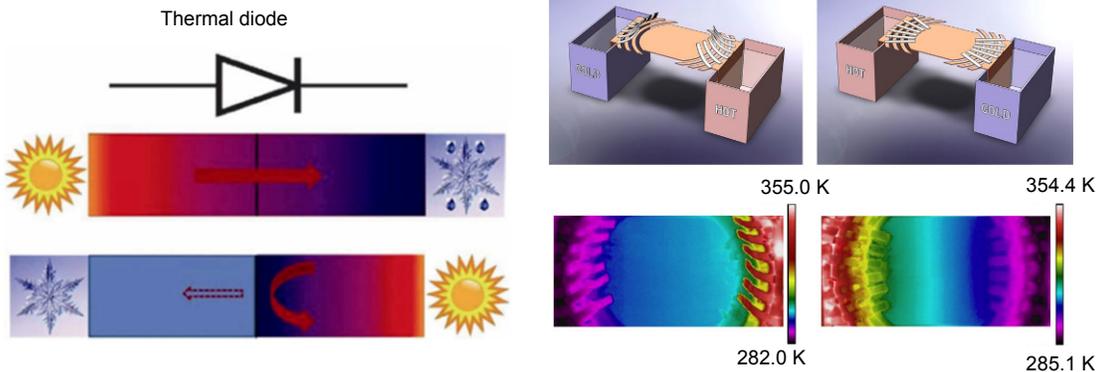


图 23 石墨烯-碳纳米管超结构热界面材料(G 表示石墨烯)。

图 24 热二极管原理示意图和温度分布图<sup>[54]</sup>。

法生长的样品是高质量的石墨烯单晶<sup>[44]</sup>。通过在石墨烯表面引入金纳米粒子,发现其拉曼光谱整体发生红移<sup>[45]</sup>。在对石墨烯输运测量的过程中还发现了一些有趣的物理现象,如电流导致的掺杂效应<sup>[46]</sup>、电流自增益现象<sup>[47]</sup>、空间电荷限制效应<sup>[48]</sup>和等离子体的共振增强<sup>[49]</sup>。最近,还提出了一种制备全碳基石墨烯器件的方法,突破了传统金属电极的束缚,为改进石墨烯器件的性能提供了一条全新的途径<sup>[50]</sup>。

利用石墨烯和碳纳米管高热导率、导热通道各向异性的特点(石墨烯沿平面方向导热、碳纳米管沿轴向导热),创造性地构造出石墨烯/碳纳米管杂化超结构热界面材料和高效热管理方案,并成功应用于某高功率固体激光器上,有效地减小了界面热阻、封装应力,大大提高了系统的散热能力。与传统的钢热界面材料

相比,采用石墨烯/碳纳米管超结构热界面材料的激光器的端面温度更低,出光效率增加,实现了激光器综合性能的大幅度提升(如图 23 所示)。

### 3.5 热信息

在半导体材料里,热主要是靠声子来传输的。因此,如果能像微电子器件控制电子一样来控制声子,我们就能够自如地控制半导体材料中的热流。在过去的二十多年时间内,科学家们提出了多种热信息器件模型,如热二极管、热三极管、热逻辑门和热存储器等。随着这些元器件理论模型的提出和实验上的实现,基于热学超材料的热信息器件也得到了极大的发展。

#### 3.5.1 热二极管

2004 年,新加坡国立大学李保文和仇成伟小组提出热二极管的理论模型<sup>[17]</sup>,如图 24 所示。2 年后,美

国加州大学伯克利分校的 Chang 等人<sup>[51]</sup>用碳纳米管和氮化硼纳米管实现了首个固体热整流器,但效率只有3%~7%。之后, Sawaki 等人<sup>[52]</sup>用氧化物材料做出了效率高达100%的热二极管。张刚小组<sup>[53]</sup>在还原的氧化石墨烯纸片中,也观察到了热整流效应。复旦大学的黄吉平小组<sup>[40]</sup>通过引入热学坐标变换,使用铜和聚苯乙烯材料制备得到了热二极管。

### 3.5.2 热三极管

由于非线性特征,热二极管在适当的温度范围内还表现出一个有趣的现象——负微分热阻。也就是说,当二极管两端的温差愈大时,流过的热流愈小。利用这一特征,新加坡国立大学的李保文小组<sup>[55]</sup>实现了功能更强大的热三极管,如图25。K. Joulain 等人<sup>[56]</sup>理论上证实了热三极管可以推广到量子领域。

### 3.5.3 热信息器件

热二极管和热三极管让人们能够自如地控制热流的流动,为利用和管理热能开启了崭新的空间。李保文小组<sup>[57]</sup>从理论上证明,将热三极管按照不同方式组合,可以得到处理信息所需的各种逻辑门,包括“与”

门、“或”门和“非”门。利用热三极管模型,李保文小组构造了热存储器模型<sup>[58]</sup>,如图26,相应的热存储器也陆续在实验室制备出来<sup>[59-61]</sup>。

### 3.6 热学超材料研究现状分析

热学超材料在热流控制的理论上,在热隐身,热防护,热管理和热信息等几个方面有着重要的应用前景。特别是最近几年随着理论和实验条件的成熟,相关工作被不断报导,表1总结了一些主要工作。

相比于国外,国内有关热学超材料的研究还稍显落后。在理论研究方面,复旦大学、云南大学、北京航空航天大学、哈尔滨工业大学、中空动力研究所等多家单位进行了仿真研究。在实验研究方面,国内研究较少,与国际上哈佛大学、德国卡尔斯鲁尔工业大学、新加坡国立大学等单位的工作还存在一定的差距。究其原因,由于以 COMSOL 为代表的各种超材料仿真软件和技术比较容易掌握;而超材料的实验相对较难,需要高精度的微纳制造能力以及相应的实验测试平台,所以实验工作落后于理论研究,还需要进一步的发展。

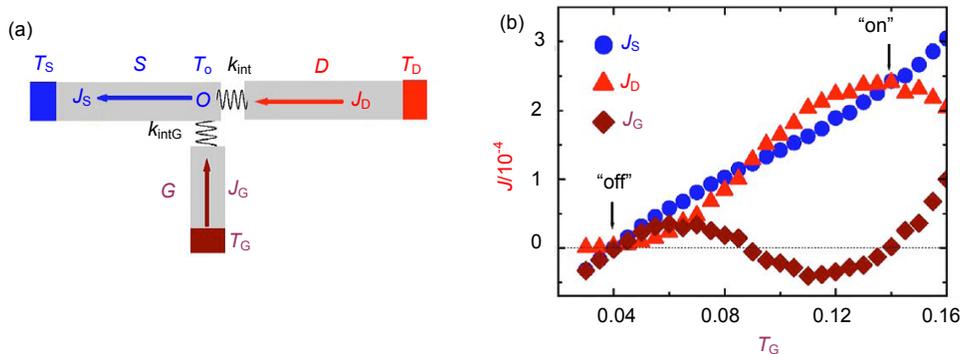


图25 热三极管结构示意图和热流随控制温度变化曲线<sup>[55]</sup>。

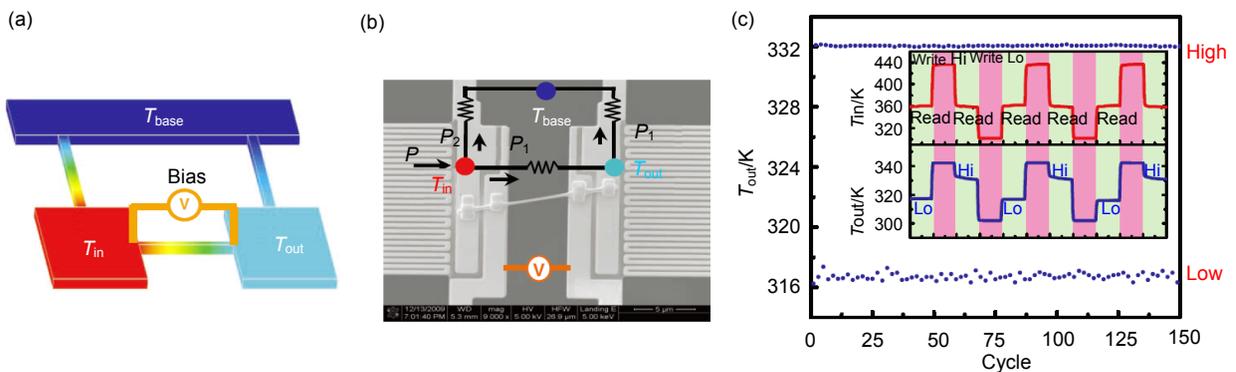


图26 热存储器结构示意图和热读写曲线<sup>[59]</sup>。

表 1 热学超材料研究主要进展

功能	工作内容/细节	单位	文献	
热流控制	热隐身, 热收集, 热反转效果 胶乳橡胶和有机硅弹性体结构	哈佛大学 Sato 小组	[22]	
	热隐身, 热收集, 热反转效果 RO4350B 和 FR-4 的弹性体结构	美国丰田研究中心 E. M. Dede 等	[23]	
	热聚焦, 均匀加热, 收集功能 Cu 和 PDMS 的扇形单元结构	新加坡国立大学 李保文、仇成伟小组	[24]	
	热隐身和热收集功能的智能转化 均匀各向同性材料及记忆合金结构	复旦大学 黄吉平小组	[25]	
	SiGe 和 Ge 纳米颗粒的“热学晶体”实现 23%热流调控(理论模拟)	麻省理工学院 Martin Maldovan	[26]	
	实验上实现热隐身斗篷 隐身区半径 2.5 cm, 斗篷厚 2.5 cm	卡尔斯鲁尔工业大学 Wegner 小组	[20]	
热隐身	三维球体隐身斗篷 隐身区半径 0.5 cm, 斗篷厚 100 $\mu\text{m}$	南洋理工大学 张伯乐小组	[29]	
	八面体结构隐身斗篷(理论模拟)	云南大学 黄铭小组	[30]	
	不规则结构隐身斗篷设计 (理论模拟)	哈尔滨工业大学 王友善小组	[31]	
	超薄热隐身披风, 通过抑制隐身区域的散射实现热隐身效果	阿卜杜拉国王科技大学 M. Farhat	[33]	
	热幻象、热伪装功能 热隐身同时控制热流制造虚拟幻象	新加坡国立大学 李保文、仇成伟小组	[34]	
	活性热隐身斗篷 可通过外加电压实现斗篷开启关闭	南洋理工大学 张伯乐小组	[35]	
	时间依存热隐身斗篷(理论模拟) 斗篷功能随时间转化	瓦伦西亚理工大学 C. Garcia-Meca	[36]	
	复合场(电、热)隐身斗篷 (理论模拟)	复旦大学 黄吉平小组	[37]	
	双功能材料坐标变换法 电场隐身, 热收集斗篷(理论模拟)	萨莫奈大学、哈佛大学 Sato 小组	[38]	
	实验上实现复合场(电、热)隐身 规则小孔中注入 PDMA 的硅片结构	浙江大学 何赛灵小组	[39]	
	复合场(电、热)收集器 铝和 ABS 的扇形结构	清华大学 J. Zhou 小组	[40]	
	复合场(电、热)隐身探测器 不锈钢和钨的复合结构	新加坡国立大学 李保文、仇成伟小组	[41]	
	热防护	无耗能实现恒温区温度相对稳定 环境温度变化 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, 恒温区仅变化不到 2 $^{\circ}\text{C}$	复旦大学 黄吉平小组	[43]
	热管理	Cu 基底超顺排碳纳米管阵列制备 大尺寸(mm级)石墨烯单晶制备 碳纳米管/石墨烯超结构材料热导率>400 W/(m $\cdot$ K) 系统封装结构界面热阻<7 mm $^2$ $\cdot$ K/W	国防科技大学 张学馨小组 南昌大学 王立小组	[44-50]
		首个固体热整流器(效率 3%~7%) 碳纳米管和氮化硼纳米管	加州大学伯克利分校 Zettl 小组	[51]
		氧化物材料热二极管(效率 100%)	早稻田大学、筑波大学 D. Sawaki 等	[52]
		热学坐标变换实现热二极管 铜和聚苯乙烯材料	复旦大学 黄吉平小组	[54]
	热信息	实验上实现热二极管 利用负微分热阻效应	新加坡国立大学 李保文小组	[55]
将热二极管推广到量子领域 (理论模拟)		普瓦捷大学(法国) K. Joulain 等	[56]	
热学逻辑门器件(理论模拟) 热二极管按照不同的方式组合		新加坡国立大学 李保文小组	[57]	
提出热存储器模型(理论模拟) 实验上实现单晶 VO $_2$ 的固态存储器		新加坡国立大学 李保文小组	[58, 59]	
纳米热机械存储器 温度信号实现存储、读取、恢复		内布拉斯加大学林肯分校 S.Ndao 等	[60]	

## 4 热学超材料研究展望

热学超材料的本质是如何利用人工微结构来控制热流和利用热能。按照“理论设计”—“材料制备”—“效能测试”的研究思路,可以把功能材料引入到超材料中,实现两者的融合。功能材料本身具有各种优于传统材料的性质,以功能材料本身为基材,采用超材料的加工方式制备新兴的“超功能材料”,有望突破原功能材料所固有的技术瓶颈,提高效能。同时,可以将超材料与纳米尺度声子晶体结合,或者与其他物理场耦合,最大程度展示热学超材料本身的独创新颖性。预计热学超材料将在以下几个方面获得重要应用。

1) 超材料热隐身方面:利用热学斗篷,可对不发热的物体进行“隐身”;通过热流控制亦可对发热的物体通过热学超材料“蒙皮”改变形态。

2) 超材料热防护方面:根据热学坐标变换的原理,通过热斗篷结果能有效防止热的侵入;这对极端温度条件下(高速运动的飞行器——极热、太空环境——极冷)核心器件的热保护具有重要意义。

3) 超材料热管理方面:利用碳基纳米材料的高热导以及热学超材料对热流的高效操控技术,可满足大功率器件“高效散热”或“图形化散热”的需求。

4) 超材料热信息方面:利用热学超材料对热流的操控,制备出热晶体管、热逻辑门和热存储器等信息器件,实现热信息计算和存储。

## 5 结束语

综上所述,本文简要介绍了热学超材料的研究现状与趋势,进行了系统性的分类和科学评述,并给出了热学超材料未来在隐身、热管理、信息等领域的應用前景和发展思路。

目前,热学超材料已有很好的研究优势和基础,研究意义和应用价值极大,机遇稍纵即逝。一旦该技术获得突破,必将在隐身、热管理、信息等领域大有作为。因此,积极开展热学超材料研究,不但有利于我国在前期的基础上实现前沿科学和新技术领域的跨越式发展,促进我国在热学超材料等新概念技术领域对西方发达国家的弯道超车,更有利于促进重大应用前景技术的突破,提高对高技术信息化条件下国民经济发展的支撑能力。

## 基金项目

国家自然科学基金(11304385)资助项目。

## 参考文献

- 1 Yu Xianglong, Zhou Ji. Research advance in smart metamaterials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, **44**(7): 119–128.  
于相龙, 周济. 智能超材料研究与进展[J]. *材料工程*, 2016, **44**(7): 119–128.
- 2 Xu Xiangfan, Zhou Jun, Yang Nuo, et al. Artificial microstructure materials and heat flux manipulation[J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2015, **45**(7): 705–713.  
徐象繁, 周俊, 杨诺, 等. 人工微结构材料与热的调控[J]. *中国科学: 技术科学*, 2015, **45**(7): 705–713.
- 3 Soukoulis C M, Wegener M. Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials[J]. *Nature Photonics*, 2011, **5**: 523–530.
- 4 Veselago V G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of  $\epsilon$  and  $\mu$ [J]. *Soviet Physics Uspekhi*, 1968, **10**(4): 509–514.
- 5 Pendry J B, Schurig D, Smith D R. Controlling electromagnetic fields[J]. *Science*, 2006, **312**(5781): 1780–1782.
- 6 Wegener M. Metamaterials beyond optics[J]. *Science*, 2013, **342**(6161): 939–940.
- 7 Pendry J B, Holden A J, Robbins D J, et al. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1999, **47**(11): 2075–2084.
- 8 Shelby R A, Smith D R, Schultz S. Experimental verification of a negative index of refraction[J]. *Science*, 2001, **292**(5514): 77–79.
- 9 Parazzoli C G, Gregor R B, Li K, et al. Experimental verification and simulation of negative index of refraction using Snell's law[J]. *Physical Review Letters*, 2003, **90**(10): 107401.
- 10 Liu R, Ji C, Mock J J, et al. Broadband ground-plane cloak[J]. *Science*, 2009, **323**(5912): 366–369.
- 11 Ergin T, Stenger N, Brenner P, et al. Three-dimensional invisibility cloak at optical wavelengths[J]. *Science*, 2010, **328**(5976): 337–339.
- 12 Ma Huifeng, Cui Tiejun. Three-dimensional broadband ground-plane cloak made of metamaterials[J]. *Nature Communications*, 2010, **1**: 21.
- 13 Chen Xianzhong, Luo Yu, Zhang Jingjing, et al. Macroscopic invisibility cloaking of visible light[J]. *Nature Communications*, 2011, **2**: 176.
- 14 Gharghi M, Gladden C, Zentgraf T, et al. A carpet cloak for visible light[J]. *Nano Letters*, 2011, **11**(7): 2825–2828.
- 15 Kocaman S, Aras M S, Hsieh P, et al. Zero phase delay in negative-refractive-index photonic crystal superlattices[J]. *Nature Photonics*, 2011, **5**(8): 499–505.
- 16 Schurig D, Mock J J, Justice B J, et al. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies[J]. *Science*, 2006, **314**(5801): 977–980.
- 17 Shen Sheng, Henry A, Tong J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**(4): 251–255.
- 18 Fan C Z, Gao Y, Huang J P. Shaped graded materials with an apparent negative thermal conductivity[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(25): 251907.
- 19 Guenneau S, Amra C, Veynante D. Transformation thermodynamics: cloaking and concentrating heat flux[J]. *Optics Express*, 2012, **20**(7): 8207–8218.
- 20 Schittny R, Kadic M, Guenneau S, et al. Experiments on trans-

- formation thermodynamics: molding the flow of heat[J]. *Physical Review Letters*, 2013, **110**(19): 195901.
- 21 Ma Y, Lan L, Jiang W, *et al.* A transient thermal cloak experimentally realized through a rescaled diffusion equation with anisotropic thermal diffusivity[J]. *NPG Asia Materials*, 2013, **5**: e73.
  - 22 Narayana S, Sato Y. Heat flux manipulation with engineered thermal materials[J]. *Physical Review Letters*, 2012, **108**(21): 214303.
  - 23 Dede E M, Nomura T, Schmalenberg P, *et al.* Heat flux cloaking, focusing, and reversal in ultra-thin composites considering conduction-convection effects[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(6): 063501.
  - 24 Han Tiancheng, Bai Xue, Liu Dan, *et al.* Manipulating steady heat conduction by sensu-shaped thermal metamaterials[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 10242.
  - 25 Shen X, Li Y, Jiang C, *et al.* Thermal cloak-concentrator[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, **109**(3): 031907.
  - 26 Maldovan M. Narrow low-frequency spectrum and heat management by thermocrystals[J]. *Physical Review Letters*, 2013, **110**(2): 025902.
  - 27 Anufriev R, Nomura M. Thermal conductance boost in phononic crystal nanostructures[J]. *Physical Review B*, 2015, **91**(24): 245417.
  - 28 Han Tiancheng, Qiu Chengwei. Transformation Laplacian metamaterials: recent advances in manipulating thermal and dc fields[J]. *Journal of Optics*, 2016, **18**(4): 044003.
  - 29 Xu Hongyi, Shi Xihang, Gao Fei, *et al.* Ultrathin three-dimensional thermal cloak[J]. *Physical Review Letters*, 2014, **112**(5): 054301.
  - 30 Li Tinghua, Zhu Donglai, Mao Fuchun, *et al.* Design of diamond-shaped transient thermal cloaks with homogeneous isotropic materials[J]. *Frontiers of Physics*, 2016, **11**: 110503.
  - 31 Yuan Xuebo, Lin Guochang, Wang Youshan. Design of layered structure for thermal cloak with complex shape[J]. *Modern Physics Letters B*, 2016, **30**(20): 1650256.
  - 32 Guenneau S, Petiteau D, Zerrad M, *et al.* Transformed fourier and fick equations for the control of heat and mass diffusion[J]. *AIP Advances*, 2015, **5**(5): 053404.
  - 33 Farhat M, Chen P Y, Bagci H, *et al.* Thermal invisibility based on scattering cancellation and mantle cloaking[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 9876.
  - 34 Han Tiancheng, Bai Xue, Thong J T L, *et al.* Full control and manipulation of heat signatures: cloaking, camouflage and thermal metamaterials[J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(11): 1731–1734.
  - 35 Nguyen D M, Xu Hongyi, Zhang Youming, *et al.* Active thermal cloak[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **107**(12): 121901.
  - 36 García-Meca C, Barceló C. Dynamically tunable transformation thermodynamics[J]. *Journal of Optics*, 2016, **18**(4): 044026.
  - 37 Li J Y, Gao Y, Huang J P. A bifunctional cloak using transformation media[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**(7): 074504.
  - 38 Moccia M, Castaldi G, Savo S, *et al.* Independent manipulation of heat and electrical current via bifunctional metamaterials[J]. *Physical Review X*, 2014, **4**(2): 021025.
  - 39 Ma Yungui, Liu Yichao, Raza M, *et al.* Experimental demonstration of a multiphysics cloak: manipulating heat flux and electric current simultaneously[J]. *Physical Review Letters*, 2014, **113**(20): 205501.
  - 40 Lan Chuwen, Li Bo, Zhou Ji. Simultaneously concentrated electric and thermal fields using fan-shaped structure[J]. *Optics Express*, 2015, **23**(19): 24475–24483.
  - 41 Yang Tianzhi, Bai Xue, Gao Dongliang, *et al.* Invisible sensors: simultaneous sensing and camouflaging in multiphysical fields[J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(47): 7752–7758.
  - 42 Alù A. Thermal cloaks get hot[J]. *Physics*, 2014, **7**: 12.
  - 43 Shen Xiangying, Li Ying, Jiang Chaoran, *et al.* Temperature trapping: energy-free maintenance of constant temperatures as ambient temperature gradients change[J]. *Physical Review Letters*, 2016, **117**(5): 055501.
  - 44 Wang C, Chen W, Han C, *et al.* Growth of millimeter-size single crystal graphene on Cu foils by circumfluence chemical vapor deposition[J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 4537.
  - 45 Zheng Xiaoming, Chen Wei, Wang Guang, *et al.* The Raman redshift of graphene impacted by gold nanoparticles[J]. *AIP Advances*, 2015, **5**(5): 057133.
  - 46 Chen Wei, Qin Shiqiao, Zhang Xueao, *et al.* Current induced doping in graphene-based transistor with asymmetrical contact barriers[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(8): 083115.
  - 47 Chen Wei, Qin Shiqiao, Zhang Xueao, *et al.* Current self-amplification effect of graphene-based transistor in high-field transport[J]. *Carbon*, 2014, **77**: 1090–1094.
  - 48 Chen W, Wang F, Qin S, *et al.* Observation of complete space-charge-limited transport in metal-oxide-graphene heterostructure[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(2): 023122.
  - 49 Yan Bo, Fang Jingyue, Qin Shiqiao, *et al.* Experimental study of plasmon in a grating coupled graphene device with a resonant cavity[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **107**(19): 191905.
  - 50 Chen Wei, Yu Yayun, Zheng Xiaoming, *et al.* All-carbon based graphene field effect transistor with graphitic electrodes fabricated by e-beam direct writing on PMMA[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 12198.
  - 51 Chang C W, Okawa D, Majumdar A, *et al.* Solid-state thermal rectifier[J]. *Science*, 2006, **314**(5802): 1121–1124.
  - 52 Sawaki D, Kobayashi W, Moritomo Y, *et al.* Thermal rectification in bulk materials with asymmetric shape[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(8): 081915.
  - 53 Tian He, Xie Dan, Yang Yi, *et al.* A novel solid-state thermal rectifier based on reduced graphene oxide[J]. *Scientific Reports*, 2012, **2**: 523.
  - 54 Li Ying, Shen Xiangying, Wu Zuhui, *et al.* Temperature-dependent transformation thermotics: from switchable thermal cloaks to macroscopic thermal diodes[J]. *Physical Review Letters*, 2015, **115**(19): 195503.
  - 55 Li Baowen, Wang Lei, Casati G. Negative differential thermal resistance and thermal transistor[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(14): 143501.
  - 56 Joulain K, Drevillon J, Ezzahri Y, *et al.* Quantum thermal transistor[J]. *Physical Review Letters*, 2016, **116**(20): 200601.
  - 57 Wang Lei, Li Baowen. Thermal logic gates: computation with phonons[J]. *Physical Review Letters*, 2007, **99**(17): 177208.
  - 58 Wang Lei, Li Baowen. Thermal memory: a storage of phononic information[J]. *Physical Review Letters*, 2008, **101**(26): 267203.
  - 59 Xie Rongguo, Bui C T, Varghese B, *et al.* An electrically tuned solid-state thermal memory based on metal-insulator transition of single-crystalline VO<sub>2</sub> nanobeams[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(9): 1602–1607.
  - 60 Elzouka M, Ndao S. Near-field NanoThermoMechanical memory[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **105**(24): 243510.
  - 61 Ito K, Nishikawa K, Iizuka H. Multilevel radiative thermal memory realized by the hysteretic metal-insulator transition of vanadium dioxide[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, **108**(5): 053507.