

高性能涂层材料 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的反射偏振光谱特性

史冬冬, 曹昭斌, 黄雁华, 龚艳春, 武文远, 杨军*

陆军工程大学基础部, 江苏南京 211101

摘要 稀土锆酸盐($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, RE为稀土元素)体系材料具有热导率低、高温相结构稳定、抗化学腐蚀和价格相对低廉等优势,近年来在热障涂层、环境障涂层和核防护涂层等领域得到广泛而深入的应用,获得了广泛关注。然而,目前对该涂层材料的研究主要还是集中在热学、力学及电学性能等,对光学性能特别是反射光的偏振特性研究则鲜见报道。以锆酸镧($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)为代表,系统研究了稀土锆酸盐光学偏振特性,特别分析了材料表面属性与光学偏振特性的对应关系。实验中利用固相反应法分别合成制备了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体和致密块体材料,并利用XRD(X-ray diffraction), Raman spectra和SEM(scanning electron microscope)等分析表征其微观结构,结果显示制备的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料为立方焦绿石相结构。在光学性能分析中,分别用自然光和线偏振光作为探测光源,在不同探测角下研究其反射光偏振特性。研究表明,对于自然光入射, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 块体和粉体材料的线偏振度(DOLP)与入射光波长呈现显著的依赖关系,随着波长的增加,DOLP呈现出先增大后减小的趋势。值得注意的是在红外波段,DOLP迅速降低并接近于0,表明该材料在红外波段表现出良好的偏振隐身特性。研究还发现,在自然光入射时,致密块体材料的DOLP分别在波长 ~ 720 和 ~ 773 nm出现极大值,且峰值波长对探测角度不敏感,粉体材料在 ~ 714 和 ~ 774 nm附近也出现两个峰。在线偏振光入射,块体材料在大角度探测角下,DOLP在 ~ 720 和 ~ 763 nm出现两个峰,与自然光入射光不同的是,同一个探测角下两个峰的峰值大小基本相同,粉体材料则在 ~ 720 和 ~ 755 nm附近出现两个峰,且峰值强度减弱,说明涂层材料的粗糙度对反射光的偏振特性有一定影响,研究进一步显示,两个峰值对应的波长与探测角无显著依赖关系。本研究结果为稀土锆酸盐涂层材料的偏振光谱学的开发、应用和设计提供理论和实验支撑。

关键词 偏振光光谱; 线偏振度; 稀土锆酸盐; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 粗糙度

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-2995-05

引言

在复杂环境中,考虑到单一材料不能满足越来越高的性能需求,近年来,涂层材料与基底材料的结合得到广泛而深入的应用。其中,涂层材料的光学性能特别是反射光的偏振光谱特性越来越引起人们的关注^[1]。反射光的偏振特性受照明条件、环境湿度、能见度、观测位置的影响较大^[2],对材料表面反射及散射光偏振特性分析,可以用于空间目标的有效探测^[3],如对卫星表面进行偏振探测,可以获得其表面损坏程度^[4]。对于伪装涂层材料,利用偏振探测可以获得偏振程度与波长、探测角和方位角的对应关系等^[5],对于金属目标,利用偏振特征可以反演目标纹理、表面结构以及材料类

型等^[6]。近年来,作为一种新型涂层材料,稀土锆酸盐($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, RE为稀土元素)材料体系由于具有低热导率,高温相结构稳定、抗腐蚀和价格相对低廉等优势,在多个领域得到广泛的应用^[7],目前其热学、力学性能获得较多研究^[8-10],但对于其光学性能特别是反射光偏振特性的研究则鲜见报道。本工作选取具有代表性的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为研究对象,通过固相反应法实验制备其块体和粉体材料,分别利用自然光和线偏振光作为入射源,系统研究该材料反射光谱偏振特性。

1 实验部分

实验中采用固相反应法制备 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品,将 La_2O_3 和

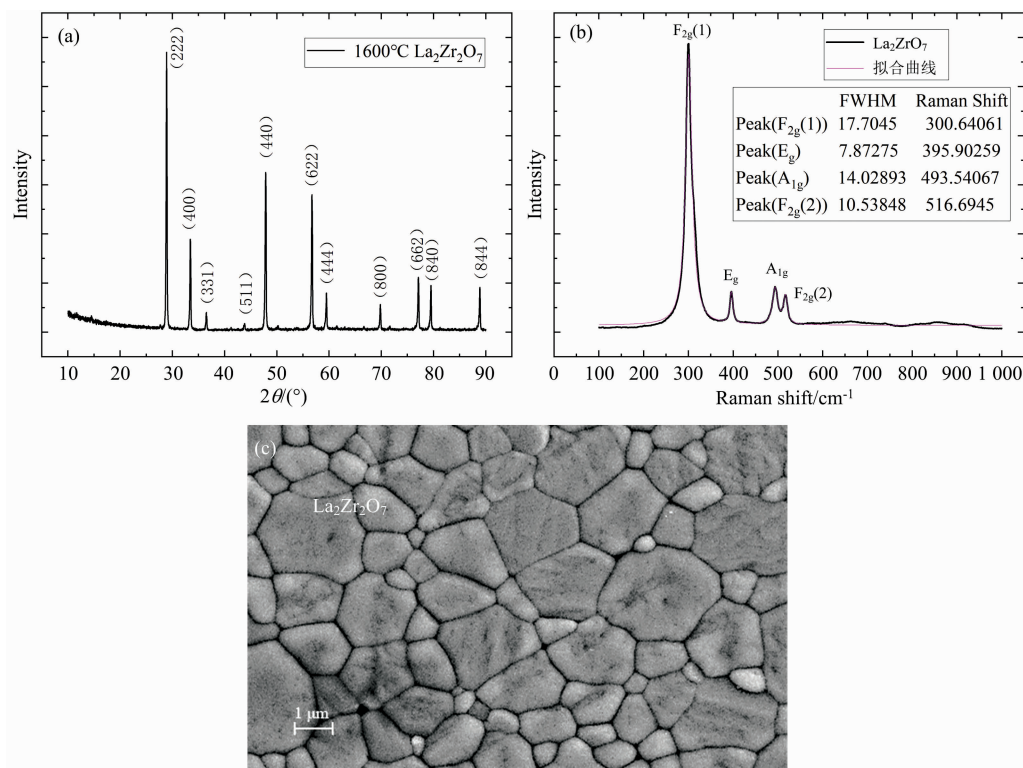
收稿日期: 2021-08-11, 修订日期: 2022-02-15

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20211231)资助

作者简介: 史冬冬, 1996年生, 陆军工程大学基础部硕士研究生

* 通讯作者 e-mail: yangjun13@tsinghua.org.cn

e-mail: shidongdongjiayou@163.com

图 1 La₂Zr₂O₇ 样品表征

(a): X 射线衍射图; (b): Raman 光谱; (c): 微观形貌扫描电子显微镜图

Fig. 1 Characterization of La₂Zr₂O₇

(a): X-ray diffraction (XRD); (b): Raman spectra; (c): Micro morphology of Scanning Electron Microscope (SEM)

ZrO₂ 氧化物粉末在 800~1 000 °C 下煅烧 1 h, 再用无水乙醇作为液体介质, 以氧化锆为球磨, 根据化学计量比称量氧化物粉末混合球磨, 球磨机转速为 250~300 r·min⁻¹, 球磨时间 24 h; 采用旋转蒸发仪对浆料进行蒸发, 置于干燥箱在 120

°C 烘干干燥 12 h, 在研磨后分别过 200 目和 400 目筛, 将粉体制成初始素坯后将成型坯体经 220 MPa 冷等静压 2 min, 为释放静压过程中产生的内应力, 将样品置于干燥箱中放置 24 h. 烧结过程采用无压烧结, 温度控制参数为: 室温至 1 000 °C, 升温速率为 5 °C·min⁻¹, 高温段 1 000~1 600 °C 为升温速率为 3 °C·min⁻¹, 并在 1 600 °C 保温 10 h, 保温后降温速率为 5 °C·min⁻¹. 块体样品进行抛光处理, 成相粉体的制备与上述工艺参数相同。

制备得到的样品晶体结构信息 X 射线衍射及 Raman 光谱及微观形貌分别如图 1(a-c) 所示, 结合 XRD, Raman 和 SEM 微观形貌分析表征可以看出所制备的样品为纯净立方焦绿石相, 块体样品晶粒发育完整, 无第二相产生. 光学偏振特性测试, 采用的实验平台结构如图 2 所示, 在 x-y 平面中心处放置样品, 样品的直径为 15 mm, 厚度为 0.7 mm, 光源的投影与 y 轴夹角为 Φ_i , 探测器的投影与 y 轴的夹角为 Φ_r , θ_i , θ_r 则分别为光源和探测器与 z 轴的夹角. 光源处利用偏振片作为偏振光产生器, 探测器处的偏振片控制探测器接收的辐射亮度。

采用斯托克斯(Stokes)矢量来描述光与物质表面相互作用后反射光的偏振特性^[11]

$$S = [I, Q, U, V] \quad (1)$$

式(1)中, I 为总光强, Q 为是 0°与 90°线偏振的强度之差, U 为 45°与 135°线偏振的强度之差, V 为光场中右旋圆偏振分量与左旋圆偏振分量光强之差. 由于 Stokes 矢量中的 V 很

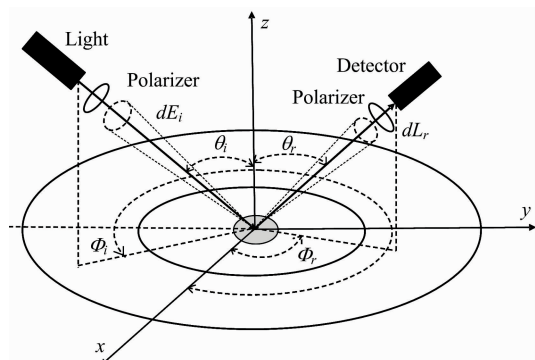


图 2 光学测试实验平台示意图

θ_i , Φ_i 为入射方向的天顶角、方位角, θ_r , Φ_r 为反射方向的天顶角、方位角, dL_r 为沿着反射方向的辐射亮度, dE_i 为沿着入射方向的辐射度

Fig. 2 The schematic diagram of optical test experimental platform

θ_i is zenith angle and Φ_i is azimuth angle of incidence direction, θ_r is zenith angle and Φ_r is azimuth angle of reflection direction, dL_r is radiance along the direction of reflection and dE_i is irradiance along the direction of incidence

小，几乎可以忽略不计^[12-13]，Stokes 矢量通过式(2)获得

$$I(\theta) = \frac{1}{2}[I + Q\cos(2\theta) + U\sin(2\theta)] \quad (2)$$

考虑到目标与背景偏振度对比效果，最好的间隔范围为 $40^\circ \sim 80^\circ$ ，因此采用改进的 Pickering 方法^[14]， I 、 Q 和 U 分别通过旋转偏振片 0° 、 45° 、 90° 和 135° 测量探测器接收的辐射亮度求解。目标的偏振信息中，线偏振度 (degree of linear polarization, DOLP) 是重要指标，该参量与物体表面的状态和属性相关，线偏振度 DOLP 定义见式(3)

$$\text{DOLP} = \sqrt{\frac{Q^2 + U^2}{I^2}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 自然光入射

首先用自然光作为入射光源，入射角 θ_i 为 30° 固定不变，探测角范围为 $0^\circ \sim 50^\circ$ ，步长为 10° ，由图 3(a) 可知，

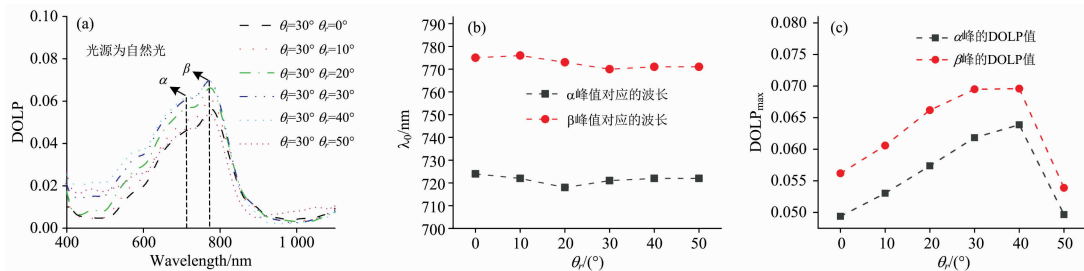


图 3 自然光入射 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 块体材料反射光偏振特性

(a): DOLP 与入射波长关系; (b): DOLP 峰值波长 λ_0 与探测角 θ_r 关系; (c): DOLP_{max} 最大值与探测角 θ_r 关系

Fig. 3 Reflected light polarization characteristics of bulk $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with natural light incident

(a): The dependence of DOLP on incident wavelength; (b): The dependence of maximum value λ_0 of DOLP on detection angle θ_r ;
(c): The dependence of maximum value of DOLP_{max} on detection angle θ_r .

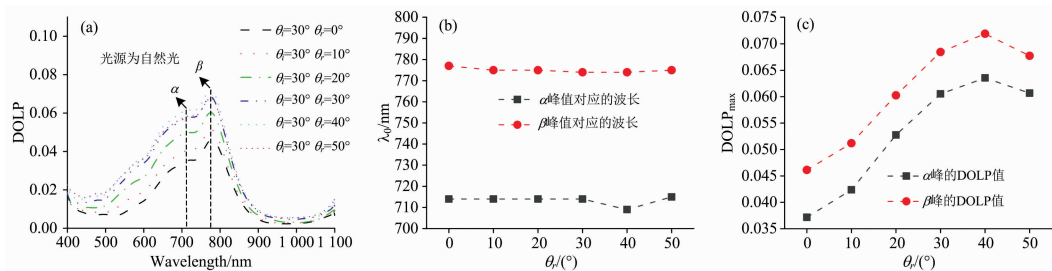


图 4 自然光入射 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体材料反射偏振特性

(a): DOLP 与探测入射波长关系; (b): DOLP 峰值波长 λ_0 与探测角 θ_r 关系; (c): DOLP 最大值与探测角 θ_r 关系

Fig. 4 Reflected light polarization characteristics of powder $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with natural light incident

(a): The dependence of DOLP on incident wavelength; (b): The dependence of maximum value λ_0 of DOLP on detection angle θ_r ;
(c): The dependence of maximum value DOLP_{max} on detection angle θ_r .

2.2 偏振光入射

无论是对于遥感技术还是伪装物体识别，偏振探测可以更加精确地识别目标。以偏振光作为入射光源，进一步研究 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料表面反射光的偏振特性。如图 5(a) 所示，对于 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 块体材料，在可见光波段偏振光入射时，探测角 θ_r 为 0° 和 10° 时 DOLP 对波长的变化不敏感，但是当探测角 θ_r

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 块体的 DOLP 光谱曲线总体来看在可见光区域变化显著，在约 500 nm 开始大幅上升，DOLP 分别在波长 ~ 720 和 ~ 773 nm 出现两个极大值，分别用 α 和 β 来标记。将 α 和 β 峰值对应的波长 λ_0 和峰值强度 DOLP_{max} 两个特征参数从图 3(a) 中提取出来，分析结果见图 3(b)，可以看出随着探测角 θ_r 逐渐增大， α 和 β 峰峰值对应的波长 λ_0 的变化不明显， α 和 β 峰的峰强度 DOLP_{max} 对探测角度有明显依赖关系 [如图 3(c) 所示]，呈现出先增大后急剧减小的规律。

为了研究涂层材料的粗糙度对偏振信息产生的影响，采用 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体做相应的测试，结果如图 4 所示，结合图 3(a) 和图 4(a) 中对比分析， $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体和块体材料的 DOLP 光谱曲线总体趋势大致相同，在 ~ 714 和 ~ 774 nm 附近也出现两个峰。根据图 4(b) 和图 4(c)，随着探测角 θ_r 的增大， α 和 β 峰的峰值对应的波长 λ_0 变化有限，但是对比图 3(c) 和图 4(c) 可以看出，粉体材料的 DOLP_{max} 随探测角度增加达到峰值后减弱的趋势显著变缓。

$\geq 20^\circ$ 时，DOLP 随波长增加变化较为显著，且在 ~ 720 和 ~ 763 nm 出现两个峰。相比于自然光入射，在线偏振光入射时反射光谱出现了峰强度明显增大，因此反射光偏振度增加，所以探测光源的选择会对 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 表面反射的偏振信息产生显著影响。此外，从图 5(a) 可以看出在偏振光入射下，在近红外波段 DOLP 近似为 0，说明 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层材料

在近红外波段范围内反射光的偏振程度可以忽略不计,有利于此类材料的红外偏振隐身设计。 α 和 β 峰的大小与探测角度关系见图 5(b),随着探测角的增大, α 和 β 峰峰值对应的波长 λ_0 分别在 ~ 720 nm 和 ~ 763 nm 附近;如图 5(c)所示, α 和 β 对应的 $DOLP_{\max}$ 波峰曲线基本保持了同步,说明 $La_2Zr_2O_7$ 块体对入射光电场矢量在 $x-y$ 平面内的取向变化不敏感。

对于 $La_2Zr_2O_7$ 粉体材料,从图 6(a)可以看出, $DOLP$ 总体的趋势大致与 $La_2Zr_2O_7$ 块体一致,在 ~ 720 nm 和 ~ 755 nm 出现两个峰,但是在小角度入射下, α 和 β 峰差异很小,相比于块体,峰值差异相对减弱,说明在偏振光照射下,

$La_2Zr_2O_7$ 材料的粗糙度对其反射偏振光的光学性质有确定影响。从图 6(b)和图 6(c)可以看出,其 α 峰峰值对应的波长 λ_0 仍稳定在 ~ 720 nm, β 峰稳定在 ~ 755 nm。相对于块体材料,粉体材料的 $DOLP_{\max}$ 曲线在探测角大于 40° 时变化缓慢。需要指出的是光源入射角为 θ_i 为 30° ,理论上探测角 θ_r 为 30° 时 $DOLP$ 出现镜向峰值,本实验中无镜向峰值出现可能是因为 $La_2Zr_2O_7$ 表面粗糙度大于或等于相应波段光波的波长^[15]。

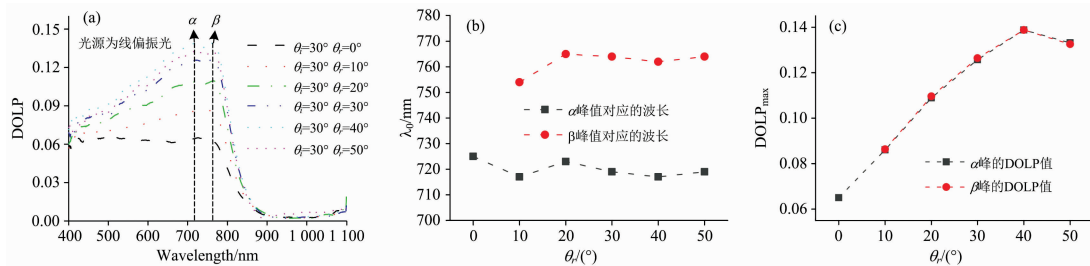


图 5 偏振光入射 $La_2Zr_2O_7$ 块体材料反射偏振特性

(a): $DOLP$ 与探测入射波长关系; (b): $DOLP$ 峰值波长 λ_0 与探测角 θ_r 关系; (c): $DOLP$ 最大值与探测角 θ_r 关系

Fig. 5 Reflected light polarization characteristics of bulk $La_2Zr_2O_7$ with polarized light incident

(a): The dependence of $DOLP$ on incident wavelength; (b): The dependence of maximum value λ_0 of $DOLP$ on detection angle θ_r ;

(c): The dependence of maximum value $DOLP_{\max}$ on detection angle θ_r .

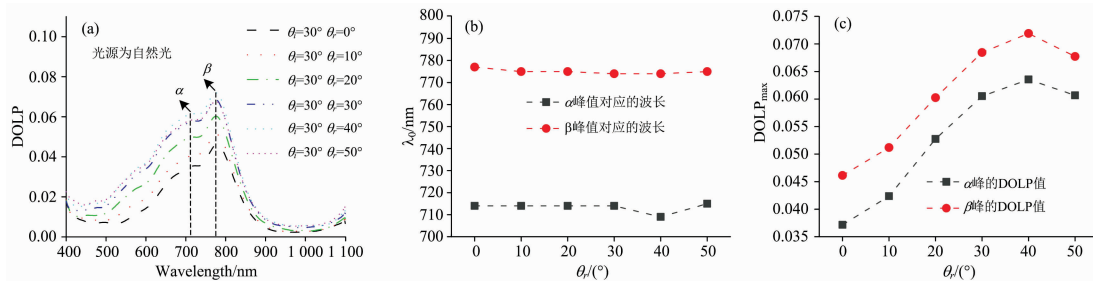


图 6 偏振光入射 $La_2Zr_2O_7$ 粉体材料反射偏振特性

(a): $DOLP$ 与探测入射波长关系; (b): $DOLP$ 峰值波长 λ_0 与探测角 θ_r 关系; (c): $DOLP$ 最大值与探测角 θ_r 关系

Fig. 6 Reflected light polarization characteristics of powder $La_2Zr_2O_7$ with polarized light incident

(a): The dependence of $DOLP$ on incident wavelength; (b): The dependence of maximum value λ_0 of $DOLP$ on detection angle θ_r ;

(c): The dependence of maximum value $DOLP_{\max}$ on detection angle θ_r .

3 结论

利用固相反应法制备了高质量的 $La_2Zr_2O_7$ 块体和粉体样品,分别在自然光和线偏振光入射下,系统地研究了其反射光谱偏振特性。研究发现, $La_2Zr_2O_7$ 块体和粉体材料在不同光照条件下 $DOLP$ 对入射光波长有显著依赖关系,在自然光照射下, $DOLP$ 随着波长的增加呈现出显著先上升后降低的特性,特别是在接近红外波段 $DOLP$ 到达峰值后大幅降

低,且随着波长的增加接近于零,表现出优异的红外偏振隐身特性。在线偏振光入射时, $DOLP$ 随着波长的增加呈现两个峰值,且块体材料比粉体材料更加显著,说明粗糙度对反射光的偏振特性有确定影响。研究还发现,随着入射探测角度的增加, $La_2Zr_2O_7$ 块体材料和粉体材料的 $DOLP_{\max}$ 都呈现出先上升后降低的特性,然而入射探测角度对 $DOLP_{\max}$ 对应的峰值波长影响有限。本工作的主要结论对高性能稀土锆酸盐涂层材料的反射光谱设计和拓展应用具有一定的科学价值。

References

[1] Yang M, Xu W B, Li J W, et al. Optika, 2019, (182): 766.

- [2] Hou W Z, Li Z Q, Wang J, et al. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, (123): 2215.
- [3] Bitterling M, Bern G, Wilson H R, et al. *Solar Energy*, 2020, (209): 653.
- [4] Zhou J, He H, Chen Z, et al. *J. Biomed. Opt.*, 2018, (23): 1.
- [5] Al Graitia S A, Maywar D N. *Opt. Express*, 2019, (27): 38404.
- [6] Zhang Y, Shi Z G, Wen Q T. *Journal of Electronic Imaging*, 2017, (26): 033004.
- [7] Wang Y H, Zhuang M A, Liu L, et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(6): 1389.
- [8] Yang J, Wan C, Zhao M, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, (36): 3809.
- [9] Guo L, Li B W, Cheng Y X, et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, (11): 454.
- [10] Xiang H, Xing Y, Dai F Z, et al. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, (10): 385.
- [11] Higgins A B, Wiersema K, Covino S, et al. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2019, (482): 5023.
- [12] Liu S Y, Lin Y, Yan L, et al. *Remote Sensing*, 2020, (12): 3891.
- [13] Tyo J S, Goldstein D L, Chenault D B, et al. *Applied Optics*, 2006, (45): 5453.
- [14] Xu J, Qian W X, Chen Q. *Optik*, 2018, (158): 341.
- [15] Cheng Y, Wang Y, Niu Y, et al. *Opt Express*, 2020, (28): 6350.

Reflection Polarization Spectral Characteristics of High Performance Coating Material $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

SHI Dong-dong, CAO Zhao-bin, HUAN Yan-hua, GONG Yan-chun, WU Wen-yuan, YANG Jun*
Department of General Education, Army Engineering University of PLA, Nanjing 211101, China

Abstract Rare earth zirconate ($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, RE is rare earth element) materials have the advantages of low thermal conductivity, stable high-temperature phase structure, corrosion resistance and relatively low price, etc. In recent years, it has been widely and deeply applied in the fields of the thermal barrier coating, environmental barrier coating and nuclear protective coating and has attracted extensive attention. However, the current research on these coating materials is mainly focused on thermal, mechanical and electrical properties, while the optical properties, especially the polarization characteristics of reflected light, are rarely reported. Therefore, taking $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ as the representative, the optical polarization characteristics of rare earth zirconate were systematically studied, especially the corresponding relationship between material surface properties and optical polarization characteristics was analyzed. In the experiment, the powder and density bulk of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ were synthesized by the solid-state reaction method. The microstructure was analyzed and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron microscope (SEM). The results show that the prepared $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ is a cubic pyrochlore phase structure. In the analysis of optical properties, natural light and linearly polarized light were used as detection light sources, respectively, and the polarization characteristics of reflected light are studied under different detection angles. It is shown that, for the natural light incidents, the degree of linear polarization (DOLP) of both bulk and powder $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ materials is significantly dependent on the incident light wavelength. With the increase of wavelength, the DOLP increases first and then decreases. It is worth noting that the DOLP decreases rapidly and approaches zero in the infrared band, indicating that the material shows good polarization stealth characteristics in the infrared band. It is also found that the DOLP of dense bulk has a maximum value at ~ 720 and ~ 773 nm while natural light is incident, and the peak wavelength is not sensitive to the detection angle. Powder materials also have two peaks near ~ 714 and ~ 774 nm. Under the incidence of linearly polarized light, for the large angle detection angle, DOLP of bulk has two peaks at ~ 720 and ~ 763 nm respectively. Different from the incidence of natural light, two peak values are equal under the same detection angle. Two peaks near ~ 720 and ~ 755 nm respectively appear for powder materials, and the peak intensity decreases, indicating that the roughness of the coating material has a definite influence on the polarization characteristics of the reflected light. Further research shows that the wavelength corresponding to the two peaks does not become dependent on the detection angle. The results of this study provide theoretical and experimental support for the development, application and design of polarization spectroscopy of rare-earth zirconate coating materials.

Keywords Polarized light spectrum; Degree of linear polarization; Rare earth zirconate; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; Roughness

* Corresponding author

(Received Aug. 11, 2021; accepted Feb. 15, 2022)