

# 稀土锆酸盐 $RE_2Zr_2O_7$ 材料的 Mueller 矩阵特性研究

尹艺臻

(西安交通大学联合设计与创新学院,陕西 西安 710049)

**摘要:** 稀土锆酸盐  $RE_2Zr_2O_7$  是有巨大发展潜力的高温热障涂层材料,因优异的综合服役性能而受到广泛关注。目前,该材料体系的力学和热学性能研究较为成熟,但光学性能研究不足,特别是该材料体系的光学偏振特性及光学各项异性鲜见报道。为了系统研究  $RE_2Zr_2O_7$  材料的光学本征偏振特性,采用固相反应法合成制备了  $RE_2Zr_2O_7$  ( $RE=La, Nd, Sm, Gd, Er, Yb$ ) 系列的致密块体材料,搭建了针对性光学偏振特性系统测试平台。采用旋转线延迟器法与多波长旋转 Mueller 矩阵数值计算相结合的方法,较为系统地研究了  $RE_2Zr_2O_7$  材料光学偏振特性,特别是对该材料体系的 Mueller 矩阵特性进行了系统的研究。实验中采用多波长旋转式 Mueller 矩阵测量法获得  $RE_2Zr_2O_7$  材料体系的 Mueller 矩阵,并得到了 Mueller 矩阵的 16 个参量及其与波长的对应关系。在对称角度和非对称角度下,分别研究了该材料体系的双向衰减参量  $D(M)$  和起偏参量  $P(M)$  的特性,并对 Mueller 矩阵参数进行了变换。研究结果表明,在对称角度和非对称角度探测下,每种材料的各向异性参数  $K$  具有明显的不同,对称方向的各向异性强于非对称方向。双向衰减参量  $D(M)$  和起偏参量  $P(M)$  表现出对材料种类有显著的依赖性,而与探测角度和探测方式相关性较弱。根据这种特性可实现对  $RE_2Zr_2O_7$  涂层材料的偏振特异性探测和伪装进行针对性设计,从而达到满足其光学使用功能的目的。

**关键词:** 稀土锆酸盐;偏振光谱;Mueller 矩阵;Stokes 矢量;双向衰减参数;热障涂层;各项异性; $RE_2Zr_2O_7$

中图分类号:O433

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2024)04-0606-07

**引文格式:** 尹艺臻. 稀土锆酸盐  $RE_2Zr_2O_7$  材料的 Mueller 矩阵特性研究[J]. 材料研究与应用,2024,18(4):606-612.

YIN Yizhen. Study on Mueller Matrix Properties of Rare Earth Zirconate  $RE_2Zr_2O_7$  Materials[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 606-612.

## 0 引言

Mueller 矩阵由美国物理学家穆勒于 1943 年提出,用于表示斯托克斯(Stokes)矢量之间的变换,其由 16 个参量组成<sup>[1]</sup>。斯托克斯(Stokes)矢量-穆勒(Mueller)矩阵体系目前已经广泛运用于偏振测量系统中,并且其能很好地描述材料的偏振特性,在偏振成像中扮演着重要角色。

在分析被测目标表面性质方面,光与物质作用后的反射光中包含了被测目标的偏振光学特性<sup>[2]</sup>, Mueller 矩阵可以以数学形式描述光的传播过程,测量系统中光学元件的 Mueller 矩阵以乘积实现,并在其矩阵已知前提下,通过对测量得到的 Mueller 矩阵进行反演,可以分析被测目标本征偏振特性<sup>[3]</sup>。在分析被测目标微观信息方面如粗糙度和受损程度, Mueller 矩阵探测发挥了重要作用<sup>[4-6]</sup>。由于生物细胞组织柔软,采用接触式探测会导致其形变,而非接触式探测可以满足超精细物体表面、软质材料等某

些特殊目标<sup>[7]</sup>。Alali 等<sup>[8]</sup>通过双层混沌介质描述生物细胞组织,发现双层组织样品 Mueller 矩阵非对角参数源的对称度远低于单层样品。台湾阳明大学 Wu 课题组<sup>[9]</sup>对比了血肿状态和正常状态的老鼠肝脏组织切片 Mueller 矩阵参数,定量分析了这两类组织样品的多种特征。对于自然环境中目标探测,发现自然目标的偏振状态普遍低于人造目标,如对各类型树叶进行验证时发现不同探测角度下 Mueller 矩阵参数变化明显较弱<sup>[10]</sup>。此外,有研究<sup>[11]</sup>表明,在相同入射角和探测角下,不同粗糙度涂漆金属板的 Mueller 矩阵参数随着粗糙度的变化也会相应变化,从而反演出粗糙度的变化趋势。

目前,偏振特性的研究目标大多数为有机生物组织和金属涂层材料,对无机非金属目标研究较少。稀土锆酸盐 ( $RE_2Zr_2O_7$ ,  $RE=La, Nd, Sm, Gd, Er, Yb$ ) 材料体系具有热导率低、高温相结构稳定、抗腐蚀和价格相对低廉等优势,有望成为下一代高性能

收稿日期:2023-10-21

作者简介:尹艺臻,本科,研究方向为工业设计。E-mail: yingyz2023@163.com。

涂层材料。由于该涂层材料大量运用在航天飞行器返回舱、极寒地区营房、超高温发动机叶片等领域中,并且大多研究主要集中在热力学方面<sup>[12-13]</sup>,光学偏振性能研究报道较少,而涂层偏振性能的研究可以拓宽涂层应用范围,如特异性探测和伪装设计等。为此,本文采用固相反应法制备了稀土锆酸盐( $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , RE=La、Nd、Sm、Gd、Er、Yb)系列材料,同时采用多波长旋转式 Mueller 矩阵测量法获得 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料体系的 Mueller 矩阵,再利用 Mueller 矩阵参量得到各个材料的微观信息和偏振特性。

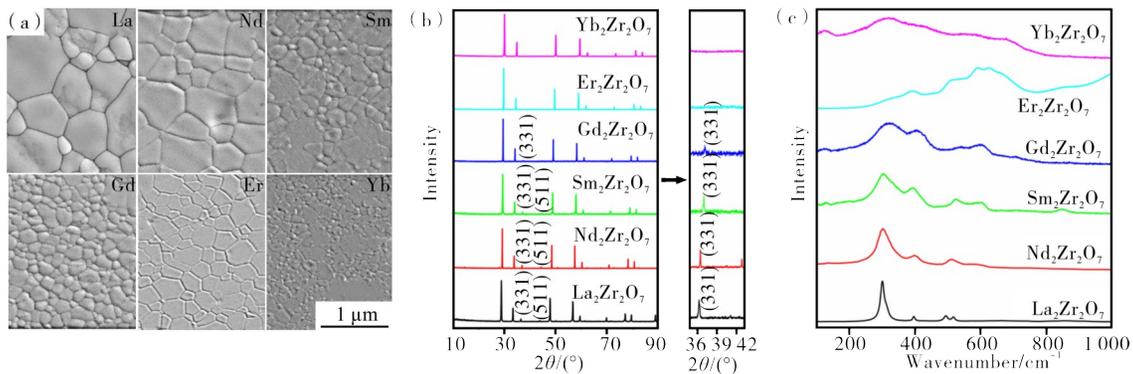
## 1 样品制备与实验测量

### 1.1 样品制备与表征

本文所用 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料均采用固相反应法制备。首先,在 800—1 000 °C 下,将 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 与 $\text{ZrO}_2$ 两种氧化物粉末煅烧 1 h,再以无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 作为液体介质,以氧化锆为球磨介质,在球磨机转速为 250—300  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下,按照固定化学计量比将混合氧化物

粉末充分球磨 24 h,随后将浆料置于旋转蒸发仪中进行蒸发,并在 120 °C 干燥箱中进行 12 h 干燥处理。然后,继续研磨并依次用孔径为 0.075 和 0.038 mm 的筛子筛分,将得到的粉体压制成初始素坯,再将成型素坯在 220 MPa 压力下冷等静压 2 min,随后放入干燥箱中放置 24 h 以便充分释放静压过程中产生的内应力。最后,采用无压烧结法得到块体状材料,烧制过程中依次经历第一次升温(室温至 1 000 °C,升温速率为 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ )、第二次升温(1 000—1 600 °C,升温速率为 3 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ )、保温(在 1 600 °C 保温 10 h)和降温(降温速率为 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ )。对得到的块体状材料进行抛光处理,获得的块体样品直径约为 15 mm、厚度约为 0.7 mm。

图 1 为 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品晶体结构表征和形貌图。从图 1 可以看出,La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sm<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>均为纯净的立方焦绿石晶体结构,Er<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 Yb<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>则为缺陷萤石晶体结构,各样品材料均为单相致密块体,均无第二相产生。



(a)—SEM 形貌图; (b)—X 射线衍射图; (c)—Raman 光谱图。  
(a)—SEM morphology; (b)—X-ray diffraction; (c)—Raman spectroscopy.

图 1  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (RE=La、Nd、Sm、Gd、Er、Yb) 样品表征

Figure 1 Characterization of  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (RE=La、Nd、Sm、Gd、Er、Yb) samples

### 1.2 偏振特性光学测量

图 2 为多波长旋转式偏振特性测量光路图。从图 2 可见,多波长旋转式 Mueller 矩阵测量实验平台

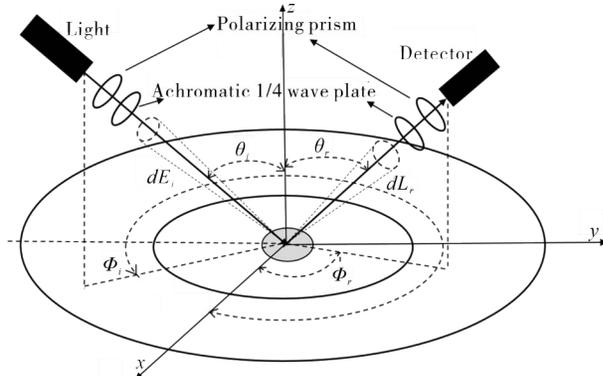


图 2 多波长旋转式 Mueller 矩阵测量实验平台

Figure 2 Multi-wavelength rotating Mueller matrix measurement experimental platform

由起偏系统(Glan Thompson 偏振棱镜,消色差 1/4 波片)、检偏系统(Glan Thompson 偏振棱镜,消色差 1/4 波片)和光谱仪构成。其中,块体样品放置于  $x$ - $y$  平面中心处,光源为卤素灯。

光源的 Stokes 矢量为  $[\mathbf{S}_0 \ \mathbf{S}_1 \ \mathbf{S}_2 \ \mathbf{S}_3]^T$ ,经过起偏系统后光的 Stokes 矢量为  $[\mathbf{S}'_0 \ \mathbf{S}'_1 \ \mathbf{S}'_2 \ \mathbf{S}'_3]^T$ ,光谱仪接受光的 Stokes 矢量为  $[\mathbf{S}''_0 \ \mathbf{S}''_1 \ \mathbf{S}''_2 \ \mathbf{S}''_3]^T$ ,整个偏振变化过程用式(1)表示<sup>[14-16]</sup>。

$$\begin{bmatrix} \mathbf{S}''_0 \\ \mathbf{S}''_1 \\ \mathbf{S}''_2 \\ \mathbf{S}''_3 \end{bmatrix} = M_{\text{检偏}} \cdot M_{\text{样品}} \cdot M_{\text{起偏}} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{S}_0 \\ \mathbf{S}_1 \\ \mathbf{S}_2 \\ \mathbf{S}_3 \end{bmatrix} = M_{\text{检偏}} \cdot M_{\text{样品}} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{S}'_0 \\ \mathbf{S}'_1 \\ \mathbf{S}'_2 \\ \mathbf{S}'_3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

其中, $M_{\text{起偏}}$ 、 $M_{\text{检偏}}$ 和 $M_{\text{样品}}$ 分别表示起偏系统、检偏系统和样品的 Mueller 矩阵。若 Glan Thompson 偏振棱镜的透光轴方向与  $x$  的夹角为  $\theta_p$ ,消色差四分之

一波片的快轴方位角为  $\theta_\lambda$ , 则相应的 Mueller 矩阵 如下。

$$M_P = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos 2\theta_P & \sin 2\theta_P & 0 \\ \cos 2\theta_P & \sin^2 2\theta_P & \sin 2\theta_P \cos 2\theta_P & 0 \\ \sin 2\theta_P & \sin 2\theta_P \cos 2\theta_P & \sin^2 2\theta_P & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, M_\lambda = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta_\lambda & \sin 2\theta_\lambda \cos 2\theta_\lambda & -\sin 2\theta_\lambda \\ 0 & \sin 2\theta_\lambda \cos 2\theta_\lambda & \sin^2 2\theta_\lambda & \cos 2\theta_\lambda \\ 0 & \sin 2\theta_P & -\cos 2\theta_\lambda & 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

根据式(1)和式(2), 可以得到式(3)。

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_0' = & \frac{1}{2} [(m_{00} \mathbf{S}_0' + m_{01} \mathbf{S}_1' + m_{02} \mathbf{S}_2' + m_{03} \mathbf{S}_3') + \\ & (\cos 2\theta_P \cos^2 2\theta_\lambda + \sin 2\theta_P \sin 2\theta_\lambda \cos 2\theta_\lambda) (m_{10} \mathbf{S}_0' + m_{11} \mathbf{S}_1' + m_{12} \mathbf{S}_2' + m_{13} \mathbf{S}_3') + \\ & (\cos 2\theta_P \sin 2\theta_\lambda \cos 2\theta_\lambda + \sin 2\theta_P \sin^2 2\theta_\lambda) (m_{20} \mathbf{S}_0' + m_{21} \mathbf{S}_1' + m_{22} \mathbf{S}_2' + m_{33} \mathbf{S}_3') + \\ & (\sin 2\theta_P \cos 2\theta_\lambda - \cos 2\theta_P \sin 2\theta_\lambda) (m_{30} \mathbf{S}_0' + m_{31} \mathbf{S}_1' + m_{32} \mathbf{S}_2' + m_{33} \mathbf{S}_3')] \end{aligned} \quad (3)$$

Mueller 矩阵含有 16 个参数, 通过选择起偏系统和检偏系统的 Glan Thompson 偏振棱镜、消色差 1/4 波片的  $\theta_P$  和  $\theta_\lambda$  不同组合, 角度组合共 6 种分别为 (90, 90)、(0, 0)、(90, -45)、(0, -45)、(135, -45)、(-45, -45)。使  $\mathbf{S}_0'$  发生变化, 其中  $j$  表示不同的角度组合, 可以得到关于 Mueller 矩阵参数的方程组 (见式(4))。其中:  $m_{01}$ 、 $m_{02}$  和  $m_{03}$  描述的是光的双向

衰减特性, 3 个参量分别表示水平双向衰减、45°双向衰减和圆的双向衰减;  $m_{10}$ 、 $m_{20}$ 、 $m_{30}$  分别表示水平偏振分量、45°偏振分量和圆偏振分量, 这 3 个参量描述的是对非偏振光的起偏能力, 剩下的 9 个矩阵参量则描述的是光的退偏振和相位延迟特性, 其中相位延迟特性包括旋光相位延迟和线性相位延迟<sup>[15]</sup>。

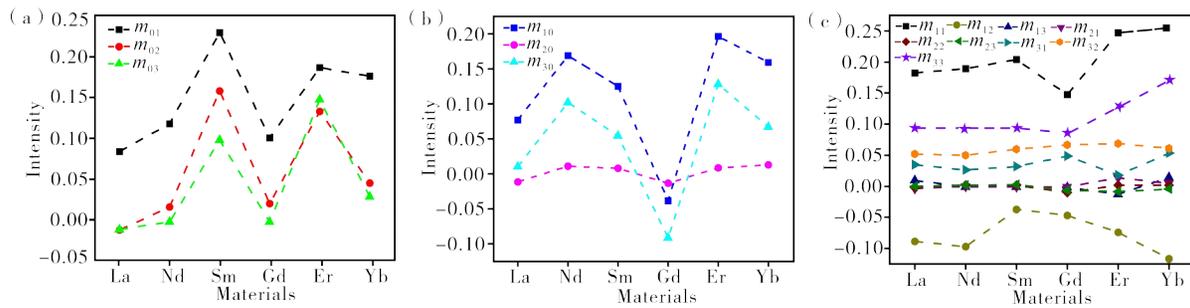
$$\left. \begin{aligned} m_{01} &= \frac{(I_{31} + I_{32} + I_{33} + I_{34} + I_{35} + I_{36}) - (I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6)}{6} \\ m_{02} &= \frac{(I_{25} + I_{26} + I_{27} + I_{28} + I_{29} + I_{30}) - (I_{13} + I_{14} + I_{15} + I_{16} + I_{17} + I_{18})}{6} \\ m_{03} &= \frac{(I_7 + I_8 + I_9 + I_{10} + I_{11} + I_{12}) - (I_{19} + I_{20} + I_{21} + I_{22} + I_{23} + I_{24})}{6} \\ m_{10} &= \frac{(I_2 + I_8 + I_{14} + I_{20} + I_{26} + I_{32}) - (I_1 + I_7 + I_{13} + I_{19} + I_{25} + I_{31})}{6} \\ m_{20} &= \frac{(I_6 + I_{12} + I_{18} + I_{24} + I_{30} + I_{36}) - (I_5 + I_{11} + I_{17} + I_{23} + I_{29} + I_{35})}{6} \\ m_{30} &= \frac{(I_4 + I_{10} + I_{16} + I_{22} + I_{28} + I_{34}) - (I_3 + I_9 + I_{15} + I_{21} + I_{27} + I_{33})}{6} \\ m_{11} &= \frac{(I_1 - I_2) - (I_{31} - I_{32})}{2}, m_{12} = \frac{(I_{13} - I_{14}) - (I_{25} - I_{26})}{2}, m_{13} = \frac{(I_{19} - I_{20}) - (I_7 - I_8)}{2} \\ m_{21} &= \frac{(I_5 - I_6) - (I_{35} - I_{36})}{2}, m_{22} = \frac{(I_{17} - I_{18}) - (I_{29} - I_{30})}{2}, m_{23} = \frac{(I_{23} - I_{24}) - (I_{11} - I_{12})}{2} \\ m_{31} &= \frac{(I_3 - I_4) - (I_{33} - I_{34})}{2}, m_{32} = \frac{(I_{15} - I_{16}) - (I_{26} - I_{27})}{2}, m_{33} = \frac{(I_{21} - I_{22}) - (I_9 - I_{10})}{2} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

## 2 RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 材料的 Mueller 矩阵测量

### 2.1 对称测量

首先研究对称方向上 ( $\theta_i = \theta_r$ ) 的 Mueller 矩阵随材料的变化规律 (见图 3), 其中  $\theta_i$  和  $\theta_r$  分别为入射和反射方向对应的天顶角。从图 3(a) 可见, 当对称角度为 30° 时,  $m_{01}$ 、 $m_{02}$  和  $m_{03}$  数值随着原子序数的增加呈现震荡起伏规律。表明, RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶体材料的相

结构对衰减特性影响较大。从图 3(b) 可见, 随着晶体材料种类的改变,  $m_{10}$ 、 $m_{20}$  和  $m_{30}$  仍呈现震荡起伏, 其中 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶体材料的数值最低, 而  $m_{10}$  和  $m_{30}$  下降程度最明显。说明, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶体材料的起偏能力最弱。从图 3(c) 可见, Mueller 矩阵其他参数, 除了  $m_{11}$  和  $m_{12}$  外, 其他参数对应的数值相对基本稳定。说明, 该材料体系的退偏振和相位延迟特性具有较弱的稀土元素相关性。

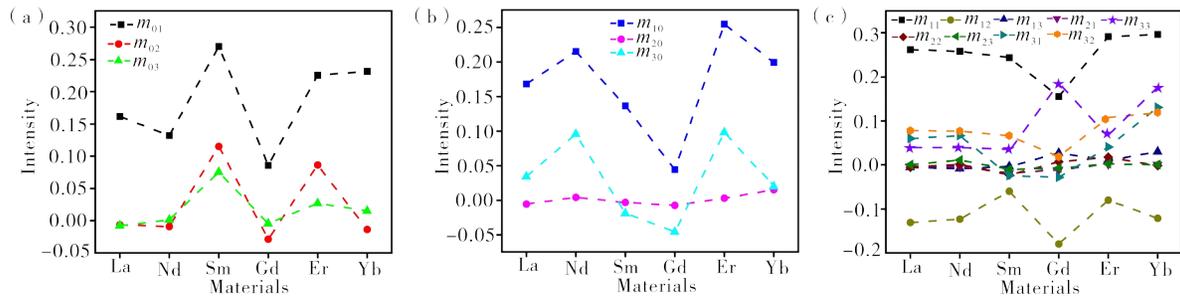
(a) 双向衰减特性  $D(M)$ ; (b) 偏振特性  $P(M)$ ; (c) 退偏振和相位延迟特性。

(a)—bidirectional attenuation characteristics; (b)—polarization characteristics; (c)—depolarization and phase delay characteristics.

图3  $\theta_r=\theta_i=30^\circ$ 时各材料的 Mueller 矩阵参量分布Figure 3 Distribution of Mueller matrix parameters for various materials at  $r=30^\circ$  while  $\theta_r=\theta_i=30^\circ$ 

当增大对称角度至  $40^\circ$  时,各材料的 Mueller 矩阵参量分布规律如图 4 所示。从图 4(a) 和图 4(b) 可见,此时  $m_{01}$ 、 $m_{02}$ 、 $m_{03}$  和  $m_{10}$ 、 $m_{20}$ 、 $m_{30}$  的变化规律与对称角度为  $30^\circ$  时基本一致,呈现出震荡起伏规律。从图 4(c) 可见,对称角度为  $40^\circ$  时,各材料的退偏振特性和相位延迟特性与对称角度为  $30^\circ$  时的情形基本

吻合,但  $m_{12}$ 、 $m_{32}$  和  $m_{33}$  相较于对称角度为  $30^\circ$  时的情形起伏相对更显著。这与材料表面粗糙度或损伤有关,表明粗糙和损伤程度与起伏程度成正比。从图 4(c) 还可见,  $m_{11}$  和  $m_{33}$  绝对值分别约为 0.25 和 0.1, 而  $m_{22}$  几乎为 0。表明,退偏振特性的贡献集中在  $m_{11}$  和  $m_{33}$ 。



(a) 双向衰减特性; (b) 偏振特性; (c) 退偏振和相位延迟特性。

(a)—bidirectional attenuation characteristics; (b)—polarization characteristics; (c)—depolarization and phase delay characteristics.

图4  $\theta_r=\theta_i=40^\circ$ 各材料的 Mueller 矩阵参量分布Figure 4 Distribution of Mueller matrix parameters for various materials at  $r=40^\circ$  while  $\theta_r=\theta_i=40^\circ$ 

## 2.2 非对称测量

为进一步研究非对称角对  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶体材料 Mueller 矩阵参数的影响规律,分别设置  $\theta_i=40^\circ$ 、 $\theta_r=60^\circ$  和  $\theta_i=30^\circ$ 、 $\theta_r=70^\circ$ , 实验结果如图 5 所示。从图 5(a)、图 5(b)、图 5(d) 和图 5(e) 可见,在非对称角度下,  $m_{01}$ 、 $m_{02}$ 、 $m_{03}$  和  $m_{10}$ 、 $m_{20}$ 、 $m_{30}$  呈现的规律与对称角下所展现的规律相似,并且随着非对称角度的增大  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶体材料的双向衰减特性和偏振特性矩阵参数的数值略有变化,但是影响几乎可以忽略。值得注意,在两次对称探测和两次非对称探测实验中,  $m_{01}$  和  $m_{10}$  的数值在描述对应特性时,相对其

他参数保持在较高的范围内。此外,随非对称角度的增大,描述散射去偏振特性和相位延迟特性矩阵参数中的参数较为稳定,仅矩阵参数  $m_{11}$  和  $m_{33}$  的数值变化较大。矩阵参数  $m_{11}$ 、 $m_{22}$  和  $m_{33}$  越接近 0, 表示退偏特性越强,表明不同  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶体材料的退偏能力存在差异,尤其是  $m_{33}$  矩阵参数的正负数值随非对称角度的增大而发生整体变化。从图 5(c) 和图 5(f) 可见,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶体材料的  $m_{33}$  矩阵参数数值相比于其他材料更接近 0。表明,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶体材料的退偏能力最强。此外,由于  $m_{33}$  的正负值可以评估材料的缺陷程度,因此实验所用的  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶体缺陷程度具有差异性。

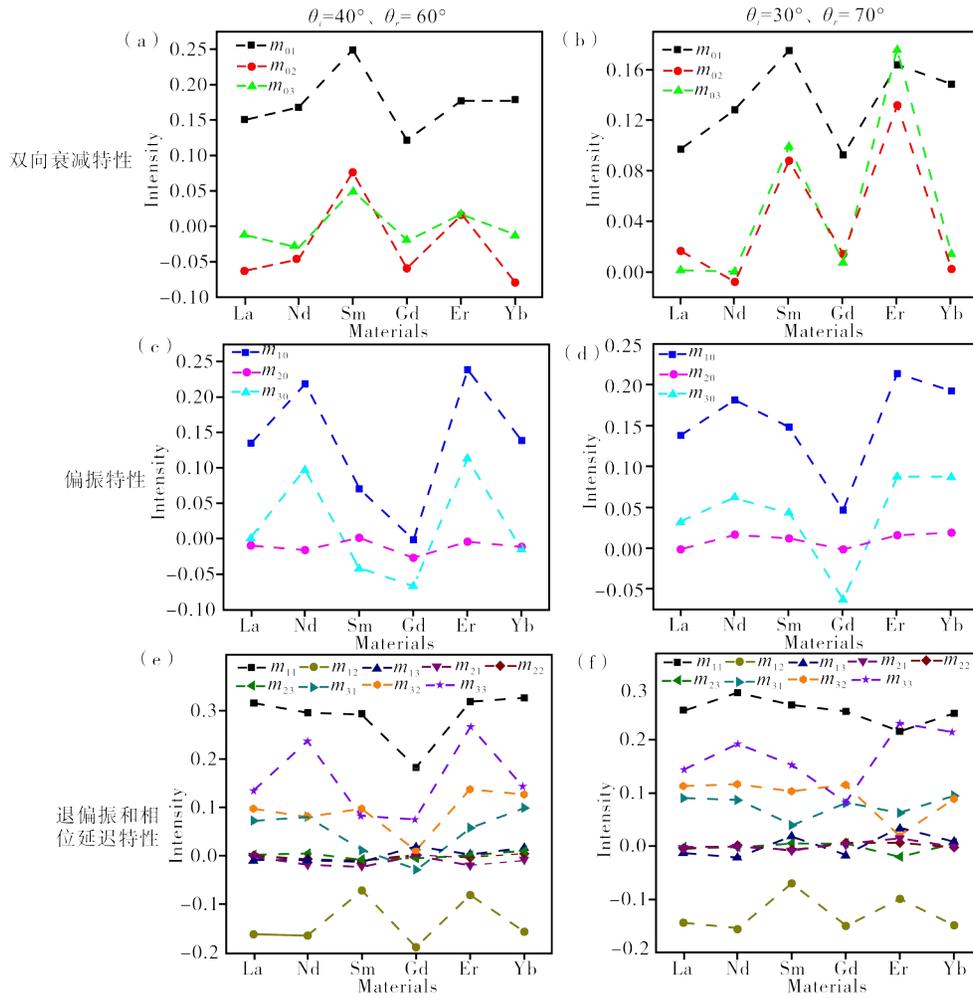


图5 在 $\theta_i=40^\circ$ 、 $\theta_r=60^\circ$ 和 $\theta_i=30^\circ$ 、 $\theta_r=70^\circ$ 下各个材料Mueller矩阵参量分布

Figure 5 Distribution of Mueller matrix parameters for various materials while  $\theta_i=40^\circ$ ,  $\theta_r=60^\circ$ ,  $\theta_i=30^\circ$  and  $\theta_r=70^\circ$

### 2.3 Mueller矩阵参数变换

基于Mueller矩阵可以反映材料的微观结构信息和偏振特性<sup>[17]</sup>,对 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体材料的Mueller矩阵进行变换,将 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体材料的各向异性和偏振特性与矩阵参数建立对应联系,分别用各向异性参数 $K$ 、双向衰减参量 $D(M)$ 和偏振参量 $P(M)$ 表述(见式(5—7))。

$$K = \frac{2 \cdot (m_{22} + m_{33}) \cdot \sqrt{(m_{22} - m_{33})^2 + (m_{23} + m_{33})^2}}{(m_{22} + m_{33})^2 + (m_{22} - m_{33})^2 + (m_{23} + m_{33})^2} \quad (5)$$

$$D(M) = \sqrt{\left(\frac{m_{01}}{m_{00}}\right)^2 + \left(\frac{m_{02}}{m_{00}}\right)^2 + \left(\frac{m_{03}}{m_{00}}\right)^2} \quad (6)$$

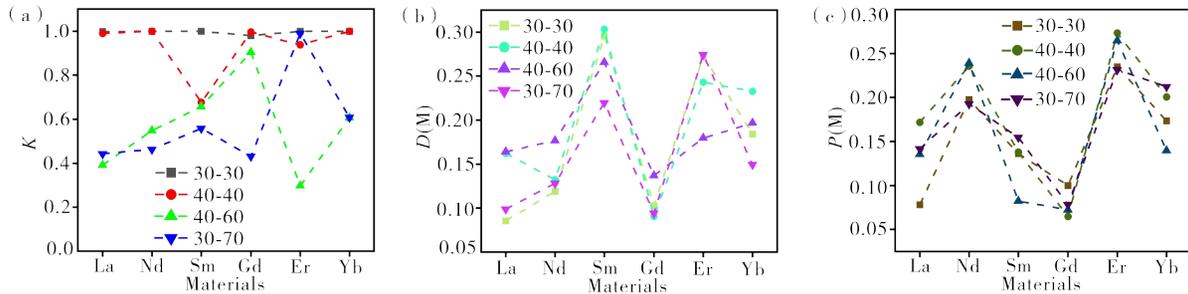
$$P(M) = \sqrt{\left(\frac{m_{10}}{m_{00}}\right)^2 + \left(\frac{m_{20}}{m_{00}}\right)^2 + \left(\frac{m_{30}}{m_{00}}\right)^2} \quad (7)$$

Mueller矩阵参数中 $m_{22}$ 、 $m_{23}$ 、 $m_{32}$ 和 $m_{33}$ 可以表征晶体材料的各向异性信息。当对称角为 $30^\circ$ 和 $40^\circ$ 及

非对称角 $\theta_i=40^\circ$ 、 $\theta_r=60^\circ$ 和 $\theta_i=30^\circ$ 、 $\theta_r=70^\circ$ 时,4组实验中给出的参数 $K$ 值越趋于1,则各向异性程度越高。图6为Mueller矩阵参数变换。从图6(a)可见:除了 $\theta_i=\theta_r=40^\circ$ 的 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 外,在对称角度分别为 $30^\circ$ 和 $40^\circ$ 时,各 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体材料的参数 $K$ 接近1;在非对称角探测下,各 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体材料的 $K$ 值呈现出严重的不稳定性,尤其是 $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的两次非对称角探测的 $K$ 值差异最明显。这是由于 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品的晶粒结构为焦绿石结构和缺陷萤石结构,其中焦绿石结构是由八面体连接而成,具有较高的对称性,但在不同方向上仍表现出一定的各向异性,而缺陷型萤石结构是由四面体通共边连接形成三维网络,其对称性较低,在不同方向上表现出更明显的各向异性<sup>[13-14]</sup>。因此, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 对称方向的各向异性优于非对称方向。此外,可以根据 $K$ 值对制备未表征的 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料进行提前筛选。用 $D(M)$ 和 $P(M)$ 描述 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体材料的总的双向衰减特性和总的起偏特性。从图6(b)和

(c)可见,在对称角和非对称角探测下, $D(M)$ 和 $P(M)$ 均表现出对材料种类有很大的依赖性,随着镧系元素

原子序数的增加,二者呈现起伏状规律,然而与探测角度和探测方式相关性较弱,基本可忽略影响。



(a)—各向异性参量 $K$ ; (b)—双向衰减参量 $D(M)$ ; (c)—偏振参量参量 $P(M)$

(a)—anisotropic parameter  $K$ ; (b)—bidirectional attenuation parameter  $D(M)$ ; (c)—polarization parameter  $P(M)$

图6 Mueller矩阵参数变换

Figure 6 Mueller matrix parameter transformation

### 3 结论

本文对 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 化学组分的稀土锆酸盐光学偏振特性进行了研究。采用固相反应法制备了高质量的 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料样品,该材料体系具有焦绿石结构和缺陷萤石结构特征。通过对 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料进行Mueller矩阵测量和矩阵参数变换研究,得到了该材料体系的各向异性参数 $K$ 、双向衰减参数 $D(M)$ 和偏振参量参数 $P(M)$ 。结果表明:各 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体材料在对称角度和非对称角度探测下,参数 $K$ 具有显著差异,且对称方向各向异性强于非对称方向; $D(M)$ 和 $P(M)$ 表现出对材料的种类和晶体结构有很大的依赖性,而与探测角度和探测方式相关性则相对较弱。 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料具有的特异性,可以为稀土锆酸盐涂层的探测或伪装设计提供参考。

### 参考文献:

- [1] MUELLER H. The foundations of optics[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1948, 661 (38): 10-35.
- [2] ZHANG S, LI Z, XING F. Review of polarization optical devices based on graphene materials [J]. Int J Mol Sci, 2020, 21 (5): 1608.
- [3] GIL J J. Polarimetric characterization of light and media [J]. The European Physical Journal Applied Physics, 2007, 40 (1): 1-47.
- [4] GERMER T A. Angular dependence and polarization of out-of-plane optical scattering from particulate contamination, subsurface defects, and surface microroughness [J]. Applied Optics, 1997, 36 (33): 8798-8805.
- [5] SUNG L, MULHOLLAND G W, GERMER T A. Polarization of light scattered by particles on silicon wafers [J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1999, 3619 (4): 80-89.
- [6] GERMER T A. Large-angle in-plane light scattering from rough surfaces: comment [J]. Applied Optics, 2001, 40 (31): 5708-5710.
- [7] CHETWYND D G, LIU X, SMITH S T. A controlled-force stylus displacement probe [J]. Precision Engineering, 1996, 19 (2): 105-111.
- [8] ALALI S, WANG Y, VITKIN I A. Detecting axial heterogeneity of birefringence in layered turbid media using polarized light imaging [J]. Biomedical Optics Express, 2012, 3 (12): 3250-3263.
- [9] STEWART H W, SOE-MIE F N, DE-MING Y, et al. Polarimetric signature imaging of anisotropic biomedical tissues [J]. Biomedical Engineering Research, 2013, 2(1): 20-29.
- [10] 刘刚, 张亚丽, 赵静静, 等. 植物组织微观结构变化的Mueller矩阵成像监测[J]. 应用科学学报, 2020, 38 (3): 401-409.
- [11] 史冬冬, 曹昭斌, 黄雁华, 等. 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[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(10): 2995-2999.
- [12] LI Z, SHI D D, YANG J, et al. Contribution of optical phonons to lattice thermal conductivity in complex structural thermal insulation materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41 (15): 7981-7987.
- [13] SHI D D, CAO Z, HUANG Y, et al. Highly efficient thermal insulation in crystalline weberites  $\text{RE}_3\text{NbO}_7$  (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd) with glass-like thermal conductivity [J]. Ceramics International, 2022, 48(2): 2686-2692.
- [14] 马贵兰. 粗糙表面激光回波偏振特性的实验研究[D]. 南京:南京理工大学, 2007: 33-67.
- [15] SEBOKOLODI L. Polarization tomography with

- stokes parameters[J]. *Galaxies*, 2021, 9(4):92-96.
- [16] WANG J, HE Y, WU Y, et al. Cytomembrane visualization using stokes parameter confocal microscopy[J]. *Applied Optics*, 2021, 60(17): 5081-5086.
- [17] 王妍. 基于偏振探测的穆勒矩阵研究[D]. 沈阳: 辽宁师范大学, 2019.

## Study on Mueller Matrix Properties of Rare Earth Zirconate $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Materials

YIN Yizhen

(Process Design, School of Joint Design and Innovation, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** In recent years, rare earth zirconates with  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  chemical composition have received widespread attention due to their excellent comprehensive service performance, and exhibit great potential in the preparation of high temperature thermal barrier coating materials. Currently, the research on the mechanical and thermal properties of the materials are relatively mature, but the research on optical properties is insufficient, especially the optical polarization characteristics and optical anisotropy are rarely reported. In order to systematically study the intrinsic polarization characteristics of  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  material, a series of dense bulk materials of  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (RE=La, Nd, Sm, Gd, Er, Yb) were synthesized using solid-state reaction method. A targeted optical polarization characteristic system testing platform was established, and the optical polarization characteristics of  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  material were systematically studied using the rotation line delay method, multi wavelength rotation Mueller matrix, with numerical calculation. Especially, a systematic study was conducted on the Mueller matrix characteristics of the material system. In the experiment, a multi wavelength rotating Mueller matrix measurement method was used to measure the Mueller matrix of the  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  material system, and 16 parameters of the Mueller matrix and their corresponding relationships with wavelength were obtained. The bidirectional attenuation parameter  $D(M)$  and polarization parameter  $P(M)$  characteristics of the material system were studied at symmetric and asymmetric angles, respectively. And transform the parameters of the Mueller matrix also conducted. It is shown that under the detection of symmetric and asymmetric angles, the anisotropy parameter  $K$  of each material is significantly different, and the anisotropy in the symmetric direction is stronger than that in the asymmetric direction. The bidirectional attenuation parameter  $D(M)$  and the polarization parameter  $P(M)$  exhibit a significant dependence on the material type, but have weak correlation with the detection angle and detection method. Based on this characteristic, targeted design can be achieved for polarization specific detection and camouflage of  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  coating materials, in order to meet their optical usage functions.

**Keywords:** rare earth zirconate; polarized light spectrum; Mueller matrix; stokes vector; bidirectional attenuation parameter; thermal barrier coating; anisotropic;  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

(学术编辑: 常成)