

# 高发射率红外涂层的研究

孙汉东 常大定 樊 震

(华中理工大学光学系, 湖北, 武汉, 430074)

**摘要**——在以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要成分的原料中掺过渡金属氧化物, 通过高温热处理制备成全发射率达 0.93 的红外辐射涂料。用 X 射线衍射及扫描电子显微镜研究了涂层的辐射机理。

**关键词**——红外辐射涂料, 发射率。

## 1. 实 验

我们用扫描电镜及 X 射线衍射仪研究了高温高辐射涂层, 对其微观结构与辐射性能之间的关系进行了探讨。

选择以 B(主要成份为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其分子数比为 4:1, 另含少量  $\text{LiO}_2$ ) 为主体材料, 以 A(含  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CoO}$ , 其中 Mn、Fe、Cu、Co 原子个数比为 4:2:1:1) 为添加剂, 将两种成份称取后, 各自球磨、过筛, 然后混磨。称混料 ~30g 装入高铝瓷坩埚中, 在空气中以大约  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温到  $1300^\circ\text{C}$  后保温 2h, 再自然冷却即得到烧结试样, 将烧结试样研磨后过 100 目筛, 用水玻璃作粘接剂, 均匀涂刷在测试用的光洁钢质圆盘上, 厚度约 0.2~

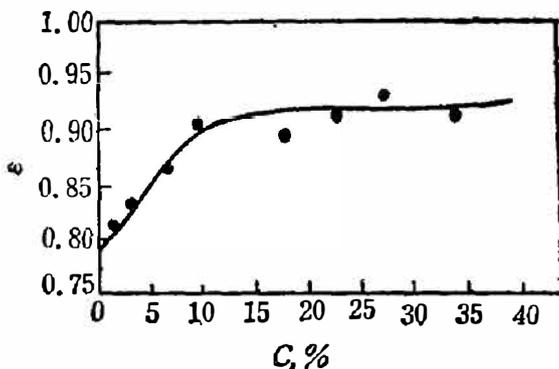


图 1 全发射率与掺杂浓度的关系

Fig. 1 The relation between total emissivity and impurity concentration.

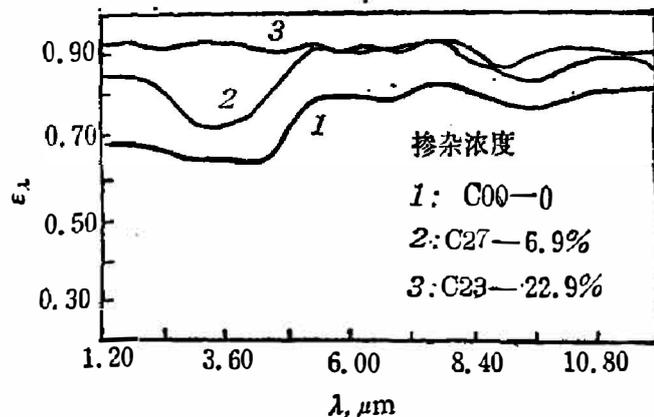


图 2 几种样品的法向光谱发射率

Fig. 2 Normal spectral emissivities of some samples.

0.4 mm. 用发射率测试装置测量其法向全发射率以及法向光谱发射率, 测试温度为 700 K. 我们对不同掺杂浓度的样品进行了试验, 烧结时将不同的样品盛装在坩埚中放入同一炉中, 以保证材料具有相同的热处理工艺.

图 1 为材料的全发射率与掺杂浓度的关系. 可以看出, 当 A 所占比例较少时, 发射率随掺杂浓度增加很快, 当掺杂浓度达到 10% 时趋于缓和. 全发射率最高可达 0.93.

图 2 为样品 C00、C27、C23 的法向光谱发射率曲线. 由图 2 可见, 未掺杂样品 C00 在  $5\mu\text{m}$  以下的发射率较低, 这是大部分红外辐射材料的共同特征; 而掺杂浓度较高的样品 C23 则在整个红外波段具有较高的发射率, 这正是高温辐射材料所要求的.

## 2. 分析与讨论

红外涂层的光谱发射率可表示为<sup>[1]</sup>

$$\varepsilon_{\lambda} = (1 - R_e) - \frac{(1 - R_e)^2(1 - F)}{(1 - F)(1 - R_e) + 2n^2F}, \quad (1)$$

其中  $R_e$  为涂层表面反射率,  $n$  为涂层的折射率, 并有  $F = \sqrt{\frac{A}{A + 2S}}$ , 这里  $A$  为吸收系数,  $S$  为散射系数.  $\varepsilon_{\lambda}$  的大小主要取决于  $F$  值, 对式 (1) 求偏导可得

$$\frac{\partial \varepsilon_{\lambda}}{\partial F} = \frac{4n^2(1 - R_e)^2}{(1 - F)(1 - R_e) + 2n^2F} > 0, \quad (2)$$

这说明  $\varepsilon_{\lambda}$  随  $F$  值增大而增大. 图 1、2 中发射率随掺杂浓度  $C$  增加而增大, 说明  $F$  值随  $C$  增加而增大.  $\frac{\partial \varepsilon_{\lambda}}{\partial F}$  随  $F$  值增大而减小, 说明发射率随  $F$  值的增加越来越慢. 因此, 发射率随  $C$  增加的幅度越来越小, 最后趋于平衡, 这也是对图 1 的很好的说明.

对 C00、C27、C23 样品的 X 射线分析表明, 未掺 A 的 C00 的主晶相为  $\alpha\text{-SiO}_2$ , 另外还有  $\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$  及少量  $\alpha\text{-LiAlO}_2$ . 掺杂浓度分别为 6.9% 和 22.9% 的 C27 和 C23 的 X 射线衍射谱中没有出现 Mn、Cu、Fe、Co 的氧化物晶相, 除  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  相变为  $\beta\text{-LiAlO}_2$  之外没有出现其它新相, 主晶相还是  $\alpha\text{-SiO}_2$ , 但晶格常数发生了变化. C27 中  $\alpha\text{-SiO}_2$  的晶格常数比 C00 大, 而 C23 又比 C27 的大. 这说明样品中过渡金属氧化物未以本身的结晶态出现, 而是作为杂质进入主晶相, 使主晶相的晶格常数增大.

由此可见, 杂质破坏了晶格周期性, 形成了杂质能级, 改变了  $1\sim 5\mu\text{m}$  波段的发射率. 从图 2 可看出, 波长在  $5\mu\text{m}$  以上时, C00 的光谱发射率为 0.8 左右, 这对应于晶格振动强辐射带; 而当波长小于  $5\mu\text{m}$  时, 其法向光谱发射率只有 0.7 以下. 对掺 A 的 C27 和 C23,  $5\mu\text{m}$  以下的光谱发射率明显增大. 值得注意的是, C27 在  $3\mu\text{m}$  以下的光谱发射率增大尤其迅速.

Violina 等人<sup>[2]</sup> 和 Ellis 等人<sup>[3]</sup> 测量了许多样品在  $1\sim 5\mu\text{m}$  波段的吸收系数, 认为该波段的吸收是自由载流子的吸收, 并在自由载流子模型的基础上解释了法拉弟效应及二向色性吸收. Imai<sup>[4]</sup> 以及 Haga 等<sup>[5,6]</sup> 分别测量了  $\alpha\text{-SiC}$  在  $1\sim 5\mu\text{m}$  波段不同温度下的吸收系数, 发现吸收系数随温度上升而下降, 与自由载流子效应相矛盾. 他们认为这一波段的吸收主要归因于施主到导带的直接跃迁.

按我们的实验结果, 样品在  $1\sim 5\mu\text{m}$  波段的行为可分为  $1\sim 3\mu\text{m}$  和  $3\sim 5\mu\text{m}$  两部分, 在前一部分, 样品的发射率随波长增大而减小, 因而吸收系数也随波长增大而减小; 在第二部分, 发射率随波长增大而增大, 因而吸收系数也随波长增大. 根据自由载流子吸收以及杂质能级与导带跃迁规律的不同, 我们认为前一部分主要是由杂质能级与导带的直接跃迁引起的, 第二部分主要由自由载流子的带内跃迁引起. 随着杂质浓度的增加, 杂质吸收与自由载流子吸收进一步增大, 从而使发射率也进一步提高. 同时, 杂质浓度的增加导致杂质能级及杂质吸收波段的加宽, 从而在整个  $1\sim 5\mu\text{m}$  波段具有较高的发射率, 如图 2 中样品 C23.

图 3、4、5 分别是样品 C00、C27、C23 中颗粒细小结构的电子显微放大照片, 微小晶粒清晰可见. 样品 C00 的晶粒大小很不均匀(最大  $\sim 1\mu\text{m}$ ), 分布也较稀疏, 而 C27 和 C23 的晶粒较小(最大  $\sim 0.2\mu\text{m}$ ), 大小较均匀, 且排列紧密, 这说明杂质还起到了阻止晶粒长大的作用. 晶粒的减小使散射系数降低, 从而使  $F$  值增大, 发射率增大.

R. Kálin 等<sup>[7]</sup>研究了微晶粒的形状及晶体密度与发射率的关系. 他们观察了 KCl 晶体的三种晶粒, 即不规则形状、立方体和八面体, 发现不规则形状样品的发射率最高, 这是因为不规则形状晶体具有较小的散射系数. 另外, 他们还发现发射率随样品中晶粒体积占有比增加而增大.

我们的实验结果与此相似, 由图 3、4、5 可清晰地看到未掺杂样品 C00 晶粒的某些晶棱, 而掺杂样品 C27 和 C23 的晶粒则呈现完全不规则的形. 状另外, C23 和 C27 中晶粒的体积占有比也比 C00 有明显增加, 这也是掺杂使材料发射率增加的原因之一.

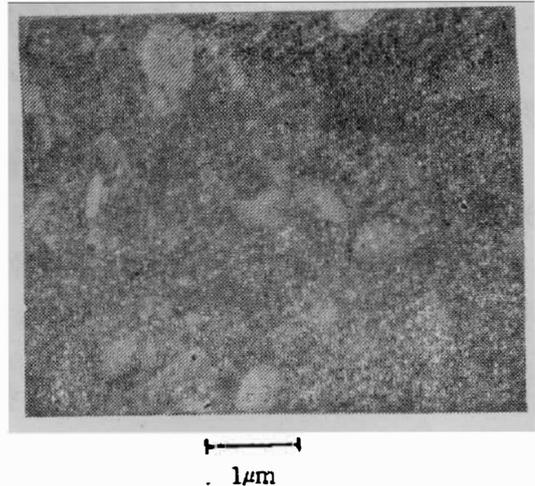


图 3 样品 C00 的晶粒电子显微照片  
Fig. 3 A grain photo of sample C00 by SEM.

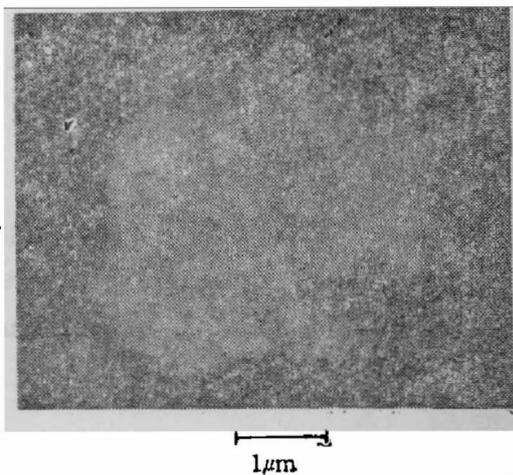


图 4 样品 C27 中晶粒电子显微照片  
Fig. 4 A grain photo of sample C27 by SEM.

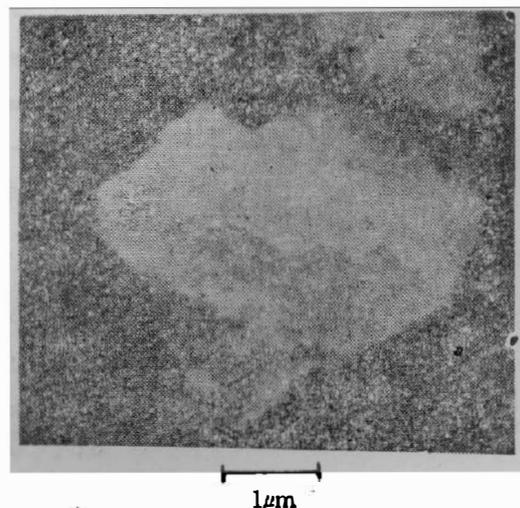


图 5 样品 C23 的晶粒电子显微照片  
Fig. 5 A grain photo of sample C23 by SEM.

### 3. 结 论

利用掺杂陶瓷工艺制备出法向全发射率高达 0.93 的红外辐射涂层。涂层在 1~5  $\mu\text{m}$  波段具有较高的发射率。通过对几种不同掺杂浓度的样品进行光谱发射率测量及 X 射线衍射分析和扫描电镜形貌观察,对其辐射机理进行了分析,结论如下:

(1) 杂质能级和本征能级的直接跃迁使材料在 1~3  $\mu\text{m}$  波段的光谱发射率提高。

(2) 杂质使自由载流子浓度增加,从而增强了自由载流子吸收,材料在 3~5  $\mu\text{m}$  波段发射率提高主要归因于此。

(3) 杂质的存在改变了晶格振动活性,使晶格振动辐射加强,进一步提高 5  $\mu\text{m}$  以上的光谱发射率。

(4) 杂质能阻止晶粒长大,使晶粒分布细小而致密,从而使散射系数减小,有利于发射率的提高。

### 参 考 文 献

- [1] 孙汉东等,红外技术, **12** (1990), 3: 31.
- [2] Violina G. N., Liang-Lsiu Yeh and Kholyyanof G. F., *Soviet Physics-Solid state*, **5**(1964), 2500.
- [3] Ellis B. and Moss T. S., *Solid State Commun.*, **3**(1965),143.
- [4] Imai A., *J. Physics Soc. Jap.*, **21**(1966), 12: 2610.
- [5] Haga E., *J. Physics Soc. Jap.*, **19**(1964), 2030.
- [6] Haga E., *J. Phys. Soc. Jap.*, **20**(1965), 735.
- [7] Kälin R. and Neubühl F., *Infrared physics*, **16**(1976), 491.

## STUDY ON HIGH EMISSIVITY INFRARED COATINGS

SUN HANDONG, CHANG DADING, FAN ZHEN

(*Department of Optical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, 430074, China*)

### ABSTRACT

The infrared radiative coatings with normal total emissivity of 0.93 are prepared from raw materials mainly consisting of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by high temperature annealing. The radiative mechanism is investigated by means of X-ray diffraction analysis and scanning electron microscope.