

应用物理

Applied Physics

Ying Yong Wu Li

2017年4月7卷4期



ISSN: 2160-7567



9 772160 756004 04

www.hanspub.org/journal/app

Editorial Board

编委名单

ISSN: 2160-7567 (Print) ISSN: 2160-7575 (Online)

<http://www.hanspub.org/journal/app>

主编

屠基元教授
张启仁教授
张淑仪教授

千人计划入选者, 墨尔本皇家理工大学
北京大学
南京大学, 中国科学院院士

Editors-in-Chief

Prof. Jiyuan Tu
Prof. Qiren Zhang
Prof. Shuyi Zhang

Royal Melbourne Institute of Technology University
Peking University
Nanjing University, Chinese Academy of Sciences

副主编

陈阳益教授
任福尧教授
宋鹤山教授

国立中山大学
复旦大学
大连理工大学

Associate Editors

Prof. Yangyi Chen
Prof. Fuyao Ren
Prof. Heshan Song

National Sun Yat-sen University
Fudan University
Dalian University of Technology

编委会 (按字母排序)

常军教授	山东大学
陈桂英教授	中国科学院
陈克求教授	湖南大学
陈少华教授	中国科学院
董星龙教授	大连理工大学
段慧玲教授	北京大学
方晖教授	南开大学
胡超教授	同济大学
胡俊辉教授	南京航空航天大学
黄海明教授	北京交通大学
黄青教授	中国科学院
江俊教授	西安交通大学
李宝军教授	中山大学
李凤田教授	哈尔滨工业大学
李建勋教授	上海交通大学
李越教授	中国科学院
梁世东教授	中山大学
廖显伯教授	中国科学院
刘前教授	中国科学院
米建春教授	北京大学
全宏俊教授	华南理工大学
宋云涛教授	中国科学院
唐桂华教授	西安交通大学
万见峰副教授	上海交通大学
王刚锋教授	西安交通大学
王立峰教授	南京航空航天大学
王晓亮研究员	中国科学院
王兴元教授	大连理工大学
魏进家教授	西安交通大学
吴承伟教授	大连理工大学
徐剑秋教授	中国科学院
徐世爱教授	华东理工大学
闫大鹏教授	华中科技大学 千人计划入选者
杨涛教授	中国科学院
姚勇教授	哈尔滨工业大学
余颖教授	华中师范大学
张骥华教授	上海交通大学
周强研究员	西安交通大学
周忠祥教授	哈尔滨工业大学
邹勃教授	吉林大学

Editorial Board (According to Alphabet)

Prof. Jun Chang	Shandong University
Prof. Guiying Chen	Chinese Academy of Sciences
Prof. Keqiu Chen	Hunan University
Prof. Shaohua Chen	Chinese Academy of Sciences
Prof. Xinglong Dong	Dalian University of Technology
Prof. Huiling Duan	Peking University
Prof. Hui Fang	Nankai University
Prof. Chao Hu	Tongji University
Prof. Junhui Hu	Nanjing University of Aeronautics and Astronautics
Prof. Haiming Huang	Beijing Jiaotong University
Prof. Qing Huang	Chinese Academy of Sciences
Prof. Jun Jiang	Xi'an Jiaotong University
Prof. Baojun Li	Sun Yat-sen University
Prof. Fengchen Li	Harbin Institute of Technology
Prof. Jianxun Li	Shanghai Jiao Tong University
Prof. Yue Li	Chinese Academy of Sciences
Prof. Shidong Liang	Sun Yat-sen University
Prof. Xianbo Liao	Chinese Academy of Sciences
Prof. Qian Liu	Chinese Academy of Sciences
Prof. Jianchun Mi	Peking University
Prof. Hongjun Quan	South China University of Technology
Prof. Yuntao Song	Chinese Academy of Sciences
Prof. Guihua Tang	Xi'an Jiaotong University
Dr. Jianfeng Wan	Shanghai Jiao Tong University
Prof. Gangfeng Wang	Xi'an Jiaotong University
Prof. Lifeng Wang	Nanjing University of Aeronautics and Astronautics
Dr. Xiaoliang Wang	Chinese Academy of Sciences
Prof. Xingyuan Wang	Dalian University of Technology
Prof. Jinjia Wei	Xi'an Jiaotong University
Prof. Chengwei Wu	Dalian University of Technology
Prof. Jianqiu Xu	Chinese Academy of Sciences
Prof. Shi'ai Xu	East China University of Science and Technology
Prof. Dapeng Yan	Huazhong University of Science and Technology
Prof. Tao Yang	Chinese Academy of Sciences
Prof. Yong Yao	Harbin Institute of Technology
Prof. Ying Yu	Huazhong Normal University
Prof. Jihua Zhang	Shanghai Jiao Tong University
Dr. Qiang Zhou	Xi'an Jiaotong University
Prof. Zhongxiang Zhou	Harbin Institute of Technology
Prof. Bo Zou	Jilin University

TABLE OF CONTENTS

目 录

Formation Principle and Influence Factors of the Force Required to Separate Two Sheets of Glass with a Thin Layer of Water between Them

(分离夹层有水玻璃所需较大拉力的产生原理与影响因素)

X. Y. SU, F. LIN.....85

Preparation and Study on Magnetic Properties of Ce-Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+6}$

(铈掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+6}$ 材料的制备与磁性研究)

T. S. FAN, N. G. CUI, X. R. QU.....92

Comparison of Collision Dynamics of Non-Spherical Particles between the Hard-Particle Model and Soft-Particle Model

(非球形颗粒碰撞过程硬颗粒与软颗粒模型比较研究)

D. L. WU, N. GUI.....97

Analysis on the Application of Two Dimensional Negative Refraction Photonic Crystals in Micro/Nano Optoelectronic Devices

(二维负折射光子晶体在微纳光电器件中应用的分析)

M. X. LI, M. N. LIU, C. Y. JIANG, Z. X. XU, S. XU, Y. WAN.....103

Effects of Annealing on the Surface Morphology, Electrical and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ Thin Films

(退火处理对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜的表面形貌、电学及磁学性能的影响)

J. WEI, A. C. WANG, H. M. HU, G. Z. LIU, J. QIU.....111

期刊信息

期刊中文名称:《应用物理》

期刊英文名称: **Applied Physics**

期刊缩写: **APP**

出刊周期: 月刊

语 种: 中文

出版机构: 汉斯出版社(Hans Publishers, www.hanspub.org)

编辑单位:《应用物理》编辑部

主 编: 张淑仪, 南京大学教授、中国科学院院士

张启仁, 北京大学教授

屠基元, 千人计划入选者、墨尔本皇家理工大学教授

网 址: <http://www.hanspub.org/journal/app>

订阅信息

通过中国教育图书进出口有限公司订购

订阅邮箱: sub@hanspub.org

订阅价格: 180 美元每年

广告服务

联系邮箱: adv@hanspub.org

版权所有: 汉斯出版社(Hans Publishers)

Copyright©2017 Hans Publishers, Inc.

版权声明

文章版权和重复使用权说明

本期刊版权由汉斯出版社所有。

本期刊文章已获得知识共享署名国际组织(Creative Commons Attribution International License)的认证许可。

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

单篇文章版权说明

文章版权由文章作者与汉斯出版社所有。

单篇文章重复使用权说明

注: 著作权者准许任选 CC BY 或 CC BY-NC 作为文章的重复使用权, 请慎重考虑。

权责声明

期刊所刊载的评论、意见、观点等均出自文章作者个人立场, 不代表本出版社的观点或看法。对于文章任何部分及文内引用材料给任何个人、机构、及其财产所带来的任何损失及伤害, 本出版社均不承担任何责任。我们郑重声明, 本出版社的出版业务, 不构成对任何产品商业性能的保证, 也不表示本社业已承认本社出版物中所述内容适用于某特定用途。如有疑问, 请寻找专业人士协助。

Formation Principle and Influence Factors of the Force Required to Separate Two Sheets of Glass with a Thin Layer of Water between Them

Xinyang Su, Fang Lin*

College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu Sichuan
Email: *linfang@scu.edu.cn

Received: Apr. 6th, 2017; accepted: Apr. 18th, 2017; published: Apr. 24th, 2017

Abstract

Put a thin layer of water between two sheets of glass and try to separate them, it could be found that the force required was much larger than the one when the water layer did not exist. Based on the effect of atmosphere and surface tension, the formula for the pulling force required was derived and obtained, which has come to a conclusion that the force would mainly depend on the surface tension coefficient between water and glass, the area of water layer, and the curvatures of the water layer's edge. Furthermore, experiments were executed to verify the correctness of theory and investigate the influence of the volume of water as well as the glass material.

Keywords

Glasses with a Layer of Water, Separation, Surface Tension, Pressure Difference

分离夹层有水玻璃所需较大拉力的产生原理与影响因素

苏鑫杨, 林 方*

四川大学物理科学与技术学院, 四川 成都
Email: *linfang@scu.edu.cn

收稿日期: 2017年4月6日; 录用日期: 2017年4月18日; 发布日期: 2017年4月24日

*通讯作者。

文章引用: 苏鑫杨, 林方. 分离夹层有水玻璃所需较大拉力的产生原理与影响因素[J]. 应用物理, 2017, 7(4): 85-91.
<https://doi.org/10.12677/app.2017.74012>

摘要

两块玻璃之间夹有一层薄薄的水并紧贴在一起,则需要用较大的力才能将两者分离,此拉力远大于分离干燥玻璃所需拉力。本文分析了夹层有水玻璃的受力情况,从大气压与表面张力的角度推导出分离玻璃所需拉力的理论表达式,得出拉力主要取决于水与玻璃间表面张力系数、水层面积以及边缘液面曲率半径的结论,并进行了实验验证。最后,本文还对分离拉力与夹层水量、玻璃材质等影响因素的关系进行了实验探究。

关键词

夹层有水玻璃, 分离, 表面张力, 压强差

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

贴合在一起的两块干燥玻璃片很容易被分离;然而如果玻璃片之间夹有一层薄薄的水,拉开它们将变得十分困难。当固体片层之间存在液体,液体将对固体表面产生显著的粘附作用,该类问题从 20 世纪 80 年代开始被广泛研究。1985 年, H. K. Christenson 等人对分离浸泡于乙二醇中的两块光滑云母片所需拉力进行了测量,给出了该力学系统的分离函数[1]。1989 年, R. G. Horn 等人将两块二氧化硅片浸入氯化钠溶液,测量并研究了液膜的粘度及其表面力(surface force) [2]。1994 年, H. Yoshizawa 和 J. Israelachvili 采用正十四烷与光滑云母片进行实验,对光滑云母片间厚度为分子数量级的液膜进行了法向力(粘附力)与横向力(摩擦力、剪切力)的测量,发现其与云母表面分子振荡以及液膜分子排列有关[3]。2007 年, M. P. de Boer 对液体与弹性硬质粗糙固体表面间的粘附力进行建模,探究了其与其外界蒸汽压的关系,并选用多晶硅与水进行实验验证[4]。2008 年, P. Lambert 等人通过能量方法与静力学方法分别对液体在固体表面约束下形成的凹液面形状进行研究,并证明了两种方法的等效性[5]。2012 年, A. Marchand 等人分析了弹性耦合平均场模型中的分子相互作用,建立了软毛细管模型以描述柔软固体因浸润而发生的形变[6]。2014 年, 曾鹏和王伟民进行了玻璃片与水层的分离实验,证明了分子引力并非两者之间附着力的主要成分[7]。目前,液体对固体片层产生巨大粘附作用的现象已受到研究者的关注,然而针对玻璃片通过水的薄夹层相互粘附这一生活中极为常见的现象进行的研究仍然较少。该系统的物理机制对研究其他液体与固体的粘附效应具备参考价值,因此具有一定的研究意义。与该现象有关的问题亦出现在 2017 年第 30 届国际青年物理学家锦标赛(the 30th International Young Physicists' Tournament)上[8]。

本文主要包括以下内容: 1) 从拉普拉斯公式出发推导水层压强与外界压强的关系,并通过受力平衡方程探究玻璃片与水层的力学状态,得到了当水铺满玻璃夹层时的最小分离拉力; 2) 设计实验,对最小分离拉力的理论表达式进行定量验证; 3) 实验探究分离拉力与夹层水量、玻璃材质等影响因素的关系。

2. 理论分析

两块玻璃片之间夹有一层薄薄的水,由于水与玻璃浸润,充分施压后可认为水层与玻璃紧密接触(之间没有空气层),如图 1 所示。记水层内部压强为 p_w , 大气压强为 p_0 , 玻璃片面积为 S , 水层厚度为 h 。

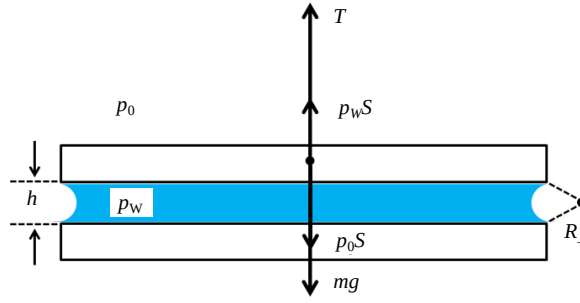


Figure 1. Schematic diagram of the system studied and force analysis of the upper glass

图 1. 系统示意图及上层玻璃片的受力分析

未施加拉力的初始状态下, 水层边缘与空气之间的开放接触面(下称“边缘液面”)与竖直交线的曲率半径为 $R_{\perp}$, 与水平面交线的曲率半径为 $R_{\parallel}$ 。使用吸盘挂钩附着于上层玻璃片对其施加拉力并试图将两玻璃片分离, 不考虑玻璃片受力之后发生的微小形变, 上层玻璃片的受力分析如图 1 所示。

对于任意弯曲线面, 表面张力将导致液面内外产生压强差, 其满足拉普拉斯公式[9]:

$$\Delta p_{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

R_1 、 R_2 为液面上相互正交于考察点的任意两条曲线的曲率半径。对于边缘液面, 压强差为:

$$\Delta p_{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{R_{\parallel}} + \frac{1}{R_{\perp}} \right). \quad (2)$$

边缘液面在水层内部压强、大气压强与表面张力产生的附加压强下受力平衡, 即满足等式:

$$\Delta p_{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{R_{\parallel}} + \frac{1}{R_{\perp}} \right) = p_0 - p_w. \quad (3)$$

由伯努利原理可知, 薄水层处于静态时内部压强处处相等[10], 因此, 上层玻璃片的受力平衡方程为:

$$T + p_w S = mg + p_0 S, \quad (4)$$

式中, T 为通过挂钩施加于上层玻璃片的拉力, mg 为上层玻璃片及挂钩所受重力之和。联立式(3), (4) 得到平衡时拉力为:

$$T = \sigma S \left(\frac{1}{R_{\parallel}} + \frac{1}{R_{\perp}} \right) + mg. \quad (5)$$

首先讨论水层面积等于玻璃面积的情况, 由于实验选取的玻璃片形状为矩形, 此时水层边缘呈直线, 即水平曲率半径 $R_{\parallel}$ 为无穷大, 此时拉力为:

$$T = \frac{\sigma S}{R_{\perp}} + mg. \quad (6)$$

假设初始时玻璃片与水层相互贴紧, 此时水层边缘液面外凸呈半圆形且刚好不会溢出, 曲率半径 $R_{\perp} = -\frac{h}{2}$; 逐渐施加拉力, 由平衡方程(6)可知竖直曲率半径 $R_{\perp}$ 逐渐减小, 即边缘液面从外凸逐渐内凹, 曲率半径 $R_{\perp}$ 将从 $-\frac{h}{2}$ 减小为负无穷(此时 $T = mg$, 边缘液面呈竖直平面), 再从正无穷减小为 $\frac{h}{2}$ (此时边

缘液面呈内凹半圆形)。假设玻璃片为正方形且边长为 L ，可以估算得边缘液面内凹经过的空间体积为 $4L \cdot \pi R_{\perp}^2$ ；而水层的总体积为 $2R_{\perp} \cdot L^2$ ，故液面内凹经过的空间范围占总水量的 $2\pi R_{\perp}/L$ 。由于实验选用的玻璃片边缘都大于 40 mm，而水层厚度不足 0.2 mm，即体积占比不超过 2%，故可认为水层厚度在边缘液面内凹过程中保持不变。当水层表面曲率半径减小到水层厚度的一半，即 $\frac{h}{2}$ 时将达到最小值，此时若继续增大拉力，玻璃片将彼此分离。

如果水层面积小于玻璃面积，由于水层形状不确定，导致其边缘液面在水平方向的曲率半径处处不同，此时公式(5)无解析式；同时，当水没有铺满玻璃片时，逐渐增大拉力 T 的同时可以观察到水层面积有一定程度缩小，公式(5)中的面积不再是常数，情况较为复杂。相比之下，如果水层面积等于玻璃面积且玻璃形状较为规整，拉开玻璃的过程中水层面积没有变化，同时边缘液面的水平曲率半径和竖直曲率半径都可以较容易求得，此时最小分离拉力可以通过式(5)进行预测。

综上，对于水层面积等于玻璃面积且玻璃为矩形的情况，所需分离拉力由式(6)决定，下文将其进行实验验证与讨论；而水层面积小于玻璃面积的情况，本文无法通过理论模型给出适用的分离拉力预测公式，但仍然可以通过实验得到一些规律和结论。

3. 实验探究

3.1. 验证水铺满玻璃夹层时的最小分离拉力公式

实验具体操作流程如下：

- 1) 使用胶头滴管往下层玻璃片表面加足量的水，将安装有挂钩的上层玻璃片轻放于水面上；
- 2) 将质量为 1.67 kg 的重物置于玻璃片上，持续 20 秒，从而使夹层内气泡尽可能地排出，玻璃片和水层尽可能地相互贴紧；
- 3) 用纸巾轻轻地将玻璃夹层以外的水吸干，使水刚好铺满整个玻璃夹层；
- 4) 移除重物，用电子测力计连接挂钩，在竖直方向上逐渐增大拉力直到玻璃片被拉开，此时电子测力计将记录该过程的最大拉力，及分离玻璃片所需拉力。

实验采用面积分别为 49 mm × 49 mm、55 mm × 55 mm、65 mm × 68 mm、87 mm × 89 mm 和 100 mm × 100 mm 的玻璃片，玻璃片与挂钩总质量依次为 40.9 g、44.4 g、68.4 g、92.6 g 和 114.2 g，按照上述操作进行分离拉力测量，每组实验重复 12 次以减少误差。由于重物质量比玻璃片和挂钩的总质量大 15 倍以上，因此每组实验都可以认为重物将玻璃片与水层压至相同的极限厚度 h 。由式(6)可知，尽管玻璃片具有不同的质量与面积，但分离拉力与玻璃片的重力之差 $T - mg$ 应始终正比于玻璃片面积 S ，比例系数 $2\sigma/h$ 为常数。因此，以玻璃片面积 S 为横坐标，分离拉力与玻璃片的重力差 $T - mg$ 为纵坐标，将数据按照正比例函数进行拟合，拟合结果如图 2 所示。

由图 2 可以发现，实验测量数据点分布在一条过坐标原点的直线上，拟合线性相关系数为 0.9921，具有很好的线性关系。因此理论模型得以验证，即当水铺满整个矩形玻璃夹层时，分离玻璃所需最小拉力可通过式(6)进行预测。

实验中还发现，不同系统参量(如水量、玻璃材质等)对最小分离拉力有不同的影响，下文将通过实验探究不同参量的作用。

3.2. 夹层水量对分离拉力的影响

如前文所述，当水层面积小于玻璃面积时，无法通过式(5)求得分离拉力的理论值，但仍可通过实验探究夹层水量对分离拉力的影响。选取 65 mm × 68 mm 的玻璃片，利用胶头滴管逐渐改变玻璃夹层的水

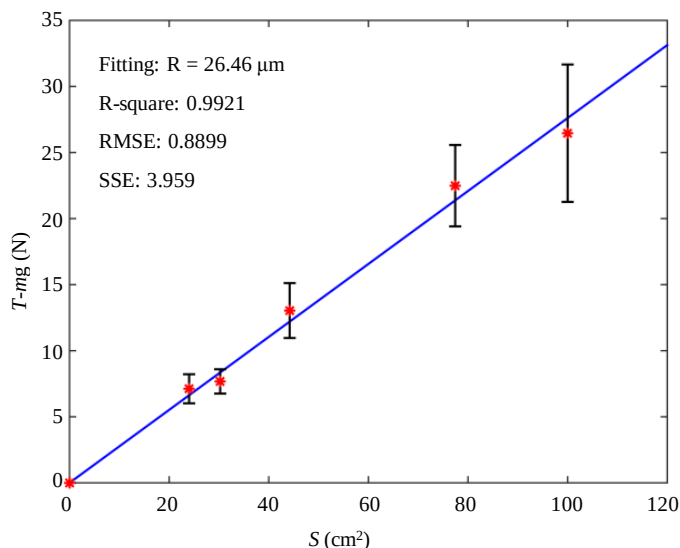


Figure 2. When water fully covered the interlayer, the separation force was proportional to the area of glass

图 2. 水铺满玻璃夹层时, 分离拉力与玻璃面积成正比

量, 每次测量之前仍使用 1.67 kg 的重物施压 20 秒。由于水层在玻璃板之间的形状具有随机性, 几乎不可能复现相同的形状(仅可通过控制水量复现相同的面积), 因此每组数据仅测量 1 次, 实验结果如图 3 所示。

随着水量逐渐增大直至刚好铺满玻璃夹层(0~0.35 mL), 分离拉力逐渐上升; 当水刚好完全铺满整个玻璃夹层时, 分离拉力最大; 继续增大水量(仍铺满夹层, 但水层厚度增大), 分离拉力出现下降趋势。当水未铺满玻璃夹层时, 可视为水层厚度不变而水层面积随水量增加而增大, 由式(5)可知最小分离拉力亦将增大, 即曲线的上升部分; 当水铺满玻璃夹层后, 水层厚度将随水量的增加而增大, 此时水层边缘的竖直曲率半径也会增大, 由式(6)可知最小分离拉力将减小, 即曲线的下降部分。

玻璃与水层分离瞬间, 由公式(5)可知, 分离拉力与水层面积 S 、水层边缘曲率半径 $R_{\parallel}$ 、 $R_{\perp}$ 有关。图 2 拟合得到分离瞬间边缘液面的竖直曲率半径为 26.46 μm , 即数量级为 10^{-5} m。实验中, 当水未铺满玻璃夹层时, 可观察到水层平面呈不规则图形, 但边缘依然为光滑曲线, 可估算边缘各处水平曲率半径不小于 1 mm, 即数量级为 10^{-3} m。由此可见, $\frac{1}{R_{\parallel}}$ 比 $\frac{1}{R_{\perp}}$ 小两个数量级以上, 由式(5)可知, 水层形状对分离拉力的影响远小于水层面积和厚度, 因此可以被忽略。

3.3. 初始施压对分离拉力的影响

如前文所述, 对玻璃片施加压力可以使玻璃片与水层充分地贴合并排出部分气泡, 因此施压大小不同会影响水层厚度从而对分离拉力产生影响。选用 87 mm × 89 mm 的玻璃片, 让水铺满玻璃夹层; 在原有 1.67 kg 重物的基础上, 分别使用推力计对重物附加 0 N、10 N、20 N、30 N、40 N、50 N、75 N 和 100 N 的压力, 持续 20 秒; 每组分离拉力测量 6 次, 实验结果如图 4 所示。

随着初始施压大小的增加, 最小分离拉力先逐渐增大, 然后基本稳定于一个定值。究其原因, 随着附加施压增大水层厚度减小, 由式(6)可知分离拉力将增大; 当附加施压达到 20 N 时, 水层已被压缩到极限值, 所以分离拉力趋于稳定。初始施压大小对玻璃片贴合度、水层中气泡量等因素存在影响, 但由于实验条件的限制, 本文无法对其定量关系进行分析。

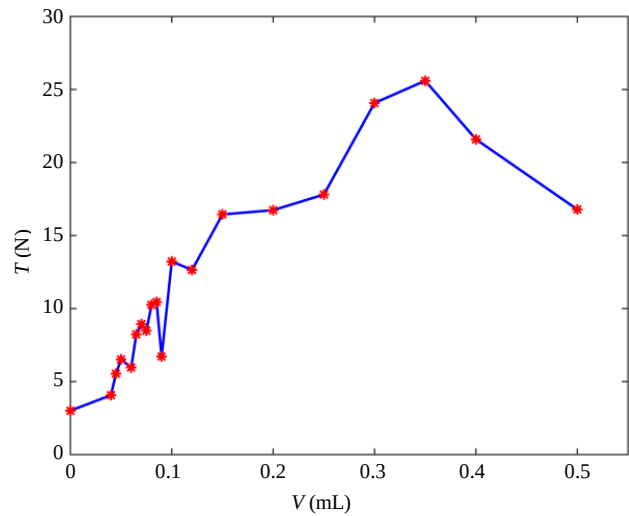


Figure 3. The relationship between the separation force and the amount of water in glass interlayer

图 3. 分离拉力与玻璃夹层中水量的关系

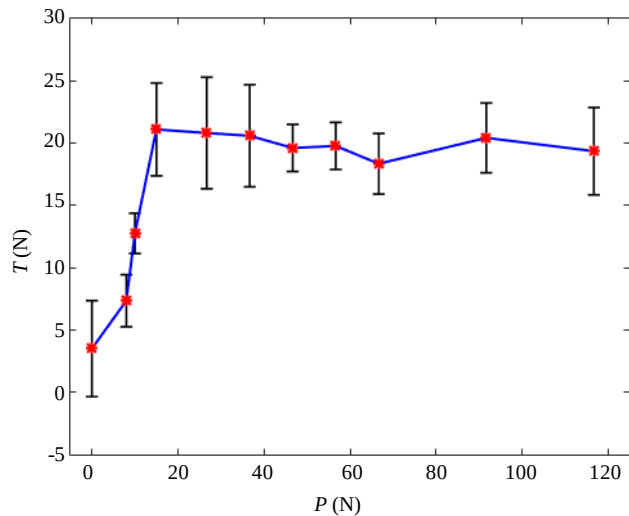


Figure 4. The relationship between separation force and the initial pressure on the upper glass

图 4. 分离拉力与初始施压的关系

3.4. 玻璃材质对分离拉力的影响

选用 50 mm × 50 mm、100 mm × 100 mm 的有机玻璃(亚克力板)与 49 mm × 49 mm、87 mm × 89 mm 的普通玻璃, 将水铺满玻璃夹层并使用 1.67 kg 的重物施压 20 秒, 移除重物后测量分离拉力, 每组数据测量 6 次。实验结果如表 1 所示, 表中质量为上层玻璃与挂钩的总质量。

对前 3 个实验组分别计算 $\frac{T - mg}{S}$ 值, 依次可得: 0.297 N/cm²、0.318 N/cm²、0.307 N/cm²; 可见 3 个数值几乎相等, 由此可以判断, 水与两种材料的浸润情况基本相同, 即表面张力系数 σ 基本相等。然而对于 100 mm × 100 mm 的有机玻璃, 在测力计量程范围内都无法将玻璃片分离, 即分离拉力大于 300 N, 情况较为特殊。对此可做定性分析: 有机玻璃材质较为柔软, 当通过吸盘挂钩在其中央区域施加拉力时,

Table 1. The relationship between separation force and glass material
表 1. 分离拉力与玻璃材质的关系

实验组号	玻璃类型	面积 S (mm ²)	质量 m (g)	拉力平均值 T (N)	A 类不确定度(N)
1	普通玻璃	49 × 49	40.9	7.52	1.10
2	普通玻璃	87 × 89	92.6	25.55	1.12
3	有机玻璃	50 × 50	22.0	7.89	1.94
4	有机玻璃	100 × 100	42.8	超出量程	超出量程

有机玻璃片会发生明显形变, 玻璃片之间的空间不再保持平整, 而是形成中心厚、边缘薄的夹层; 随着拉力增大, 中央部分首先分离, 但由于周围区域被水密封, 空气不能进入中央区域进行补充, 从而在玻璃片夹层中央部分形成一个气压远低于大气压的空洞, 形成吸盘效应。不难估算, 当低压区面积为玻璃片总面积的三分之一时, 大气压产生的附加压力可以达到 333 N, 超出了测力计最大量程 300 N, 因此在测力计量程范围内无法将玻璃片分离。

4. 总结

本文从大气压与表面张力的角度出发, 利用拉普拉斯公式建立了夹层有水玻璃片的受力平衡方程, 推导得到水铺满玻璃夹层时最小分离拉力的理论表达式, 并进行了实验验证。此外, 本文还实验探究了夹层水量、初始施压大小以及玻璃材质对最小分离拉力的影响, 在本文的实验操作条件下得到以下结论: 1) 当水未铺满夹层时, 最小分离拉力与水量呈正相关; 当水刚好铺满夹层时分离拉力达到最大值, 随后与水量呈负相关; 2) 随着初始施压的增大, 分离拉力先增大, 然后趋于稳定值; 3) 由于力学结构的差异, 不同材质在分离过程中的形变程度不同, 较为柔软的材质将发生较大形变, 所需分离拉力受吸盘效应影响将显著增大, 此时本文提出的理论不再适用。此外, 当水未铺满玻璃夹层时, 水层边缘形状不规则, 且在玻璃片分离过程中可观察到水层面积有明显的缩小, 情况极为复杂, 有待进一步深入研究。

参考文献 (References)

- [1] Christenson, H.K. and Horn, R.G. (1985) Forces between Mica surfaces in Ethylene Glycol. *Journal of Colloid & Interface Science*, **103**, 50-55.
- [2] Horn, R.G., Smith, D.T. and Haller, W. (1989) Surface Forces and Viscosity of Water Measured between Silica Sheets. *Chemical Physics Letters*, **162**, 404-408.
- [3] Yoshizawa, H. and Israelachvili, J. (1994) Relation between Adhesion and Friction Forces across Thin Films. *Thin Solid Films*, **246**, 71-76.
- [4] de Boer, M.P. (2007) Capillary Adhesion between Elastically Hard Rough Surfaces. *Experimental Mechanics*, **47**, 171-183, <https://doi.org/10.1007/s11340-006-0631-z>
- [5] Lambert, P., Chau, A., Delchambre, A., et al. (2008) Comparison between Two Capillary Forces Models. *Langmuir*, **24**, 3157-3163. <https://doi.org/10.1021/la7036444>
- [6] Marchand, A., Das, S., Snoeijer, J.H., et al. (2012) Contact Angles on a Soft Solid: From Young's Law to Neumann's Law. *Physical Review Letters*, **109**, Article ID: 236101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.236101>
- [7] 曾鹏, 王伟民. 夹层有水玻璃难分开的主要原因不是分子引力[M]. 物理教师, 2014, 35(9): 60-60.
- [8] Problems of IYPT. <http://archive.iypt.org/problems/>
- [9] 李椿, 章立源, 钱尚武. 热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [10] 吴望一. 流体力学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2015.

Preparation and Study on Magnetic Properties of Ce-Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Tianshu Fan^{1*}, Naigeng Cui², Xiurong Qu²

¹Harbin Normal University, Modern Educational Technology and Experimental Center, Harbin Heilongjiang

²College of Physics and Electronic Engineering, Harbin Heilongjiang

Email: *1064398506@qq.com, 515992554@qq.com

Received: Apr. 6th, 2017; accepted: Apr. 18th, 2017; published: Apr. 24th, 2017

Abstract

This thesis is to produce thermoelectric material powders $\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) in application of sol-gel method. It also studies Ce doping's effects on powder microstructure. XRD results show that as the Ce doping content increases diffraction peak shifts to a large angle, which indicates Ce element is doped into the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ lattice. Through SEM scanning, we can find that the grains of the material are layer-structured and in a uniform size. Through the analysis for sample magnetism by VSM vibration, we can find that Ce doping has an effect on sample magnetism.

Keywords

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Ce-Doped, Microstructure, Magnetic Curve

铈掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 材料的制备与磁性研究

范天舒^{1*}, 崔乃庚², 曲秀荣²

¹哈尔滨师范大学, 现代教育技术与实验中心, 黑龙江 哈尔滨

²物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

Email: *1064398506@qq.com, 515992554@qq.com

收稿日期: 2017年4月6日; 录用日期: 2017年4月18日; 发布日期: 2017年4月24日

摘 要

本文应用溶胶-凝胶法制备热电材料 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$)粉体。研究Ce掺杂对粉体微观结构的影响。XRD结果表明, 随着Ce掺杂含量增加, 衍射峰向大角度偏移, 说明了Ce元素通过掺杂到

*通讯作者。

文章引用: 范天舒, 崔乃庚, 曲秀荣. 铈掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 材料的制备与磁性研究[J]. 应用物理, 2017, 7(4): 92-96.
<https://doi.org/10.12677/app.2017.74013>

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 晶格当中。通过SEM扫描发现,材料的晶粒呈层状结构且尺寸大小均匀。通过振动样品强磁计(VSM)对样品磁性进行分析,发现Ce元素的掺杂对样品的磁性有轻微的影响。

关键词

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Ce掺杂, 微观结构, 磁性曲线

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

热电材料是一种可以利用固体内部载流子运动,将热能转换为电能的材料。而热电性能可以衡量热能与电能之间转换效率的高低。热电材料的热电性能用热电优值(ZT)来表征,其定义为 $ZT = S^2 T / (\rho \kappa)$, 其中 S 是塞贝克系数, T 是绝对温度, ρ 是电阻率, κ 是热导率。而理想热电材料应满足如下条件:高 Seebeck 系数、高电导率、低热导率、高稳定性。钴基氧化物热电材料比一般热电材料,具有使用寿命长、抗氧化性强、无毒性等优点,得到科研者和环保人士越来越多的关注[1] [2] [3] [4] [5]。钴基氧化物中, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 材料在高温情况下不易分解,化学性质稳定,在热电材料中具有更多的潜力。

热电材料 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 具有不匹配层状结构,属于单斜晶系。其结构是由 CdI₂ 型 CoO_2 层和绝缘岩盐型 Ca_2CoO_3 层沿 c 轴交替堆叠而成的。载流子运输主要由 CoO_2 层来控制,而 Ca_2CoO_3 层主要为 CoO_2 层提供电荷,使材料具有很高的热点性能和电导率[6]。现如今,热电材料的热电优值仍处于较低水平。为了提高材料的热电性能,一种有效的方法是在 Ca 位掺杂金属元素或在 Co 位掺杂稀土元素,掺杂后, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 材料的电导率提高,热点性能会有所提高。很多研究表明 Co 位和 Ca 位掺杂元素,是提高 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 热电性能很有效的方式之一[7] [8]。根据 Butt 等[9]研究可知, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 材料内部存在着晶格失配,导致晶格周期不对称,使材料展现出多种磁性性质。Ce 原子,由于其特殊的核外电子层,主要是 4f 层容易失去电子,使其本身带电,因此掺杂 Ce 后,使 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 材料呈现出复杂的磁性。本文制备 Ce 用来替换 Ca 位,并对其磁性进行测试分析。

2. 实验

在本实验过程中,采用溶胶凝胶法来制备 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) 的粉体。首先称适量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和一定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液,分别将溶液滴加溶于 80 ml 的去离子水中,在滴加过程中搅拌使溶液混合。在溶液温度达到 80℃ 时,开始滴加 1 mol/L 柠檬酸溶液,当 pH 为 2 时停止滴加,继续搅拌该混合溶液至呈紫色透明胶体。将所获得的湿凝胶放入 473 K 烘箱中干燥 12 h,获得干凝胶;之后采取自蔓延燃烧的方法,将获得的胶体燃烧 2 个小时,除掉凝胶中的有机物,获得前驱体;将此前驱体进行研磨,经 1073 K 热处理 6 h 后获得 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) 的粉体。将获得的 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) 的粉体分别命名为 CC、CCC005、CCC010、CCC015。

利用日本理学电机 D/max - rB 型 X 射线衍射仪($\text{Cu-K}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)对粉体进行物相分析。然后将样品喷金,在 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜下,观察材料的粉体和表面形貌。最后利用 Lakeshore7410 型振动样品强磁计,测试样品磁性。

3. 结果与讨论

利用日本理学电机 D/max - rB 型 X 射线衍射仪($\text{Cu-K}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)对粉体进行物相分析。图 1 是 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 掺杂 Ce 后的 XRD 图谱。可以观察到,所有的衍射峰与 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 相的 JCPDS 卡片(PDF21-0139)是一致的,没有出现杂峰,证明成功合成纯相 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 样品。

图 2 是 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$)的最高峰(004)图谱,从图中观察可知, Ce 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 材料的衍射峰轻微向大角度移动。Ce 离子替换 Ca_2CoO_3 层中的 Ca 位[10]。Ce⁴⁺的离子半径为(0.87 Å),而 Ca²⁺的离子半径为(1 Å)。根据布拉格公式: $2d\sin\theta = \lambda$, d 减小,波长 λ 不变,则 θ 增大,使材料的各衍射峰向大角度轻微移动。可以说明 Ce⁴⁺掺杂到晶格当中,而引起了晶格参数的变化。

将样品喷金,然后在 Hitachi-S4800 型扫描电子显微镜下观察样品的微观结构。图 3 是 Ce 掺杂后的, $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$)材料的 SEM 图像。从图 3(a)观察可以看出,制备的 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0$)晶粒呈片状结构,且晶粒大小均匀。图 3(b)和图 3(c)分别是 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0.05, 0.15$)样品的扫描图,在掺杂 Ce 元素后,可以从图中观察到样品的晶粒尺寸略微减小,是由于 Ca 的离子半径(1 Å)大于 Ce 的离子半径(0.87 Å),但对整体的影响效果不大。晶粒尺寸大小与图 3(a)中纯 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 基本相同,约为 1~2 μm 。

图 4 是在室温下样品 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$)在 Lakeshore7410 型振动样品强磁计测试下的磁性测试曲线。从图中观察可知,所有曲线经过原点,并且与外磁场成正比, $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0.05$)样品的磁性强度随着 Ce 含量的增加而增加。然而当掺杂含量继续增加 $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0.15$)时,磁化强度降低,可能是有杂质项的出现。证明元素掺杂对样品的磁性有轻微的影响。

4. 结论

本文研究了 Ce 掺杂对热电材料磁性和微观性能研究。随着 Ce 掺杂含量的增加, XRD 图谱的各衍射峰轻微向大角度偏移,说明 Ce 元素已经融入 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 粉体,并且引起了晶胞参数的变化。SEM 图中的样品晶粒成片状结构,分布均匀,并且无规律排列,晶粒大小约为 1~2 μm 。通过对 Ce 掺杂对材料磁性能的影响为以后研究热电性能与磁性能的关系奠定基础。

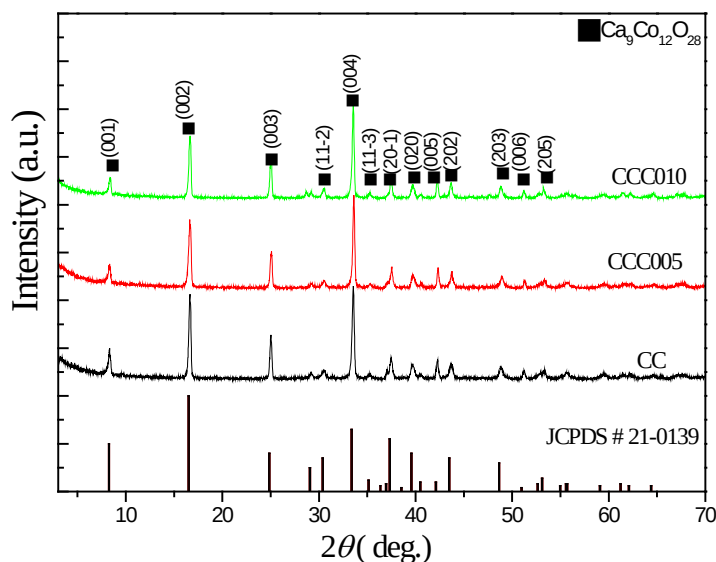


Figure 1. XRD patterns of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$)

图 1. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$)的 XRD 衍射图谱

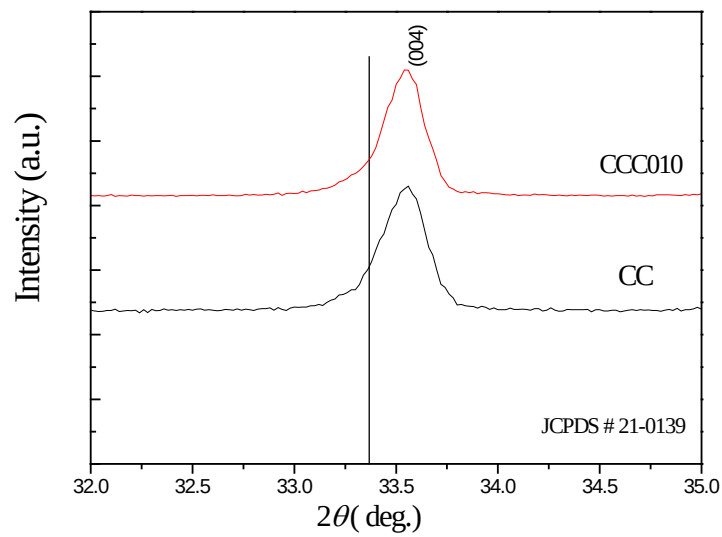


Figure 2. Magnified(004)peaks of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.10$)

图 2. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.10$)的最高峰(004)图谱

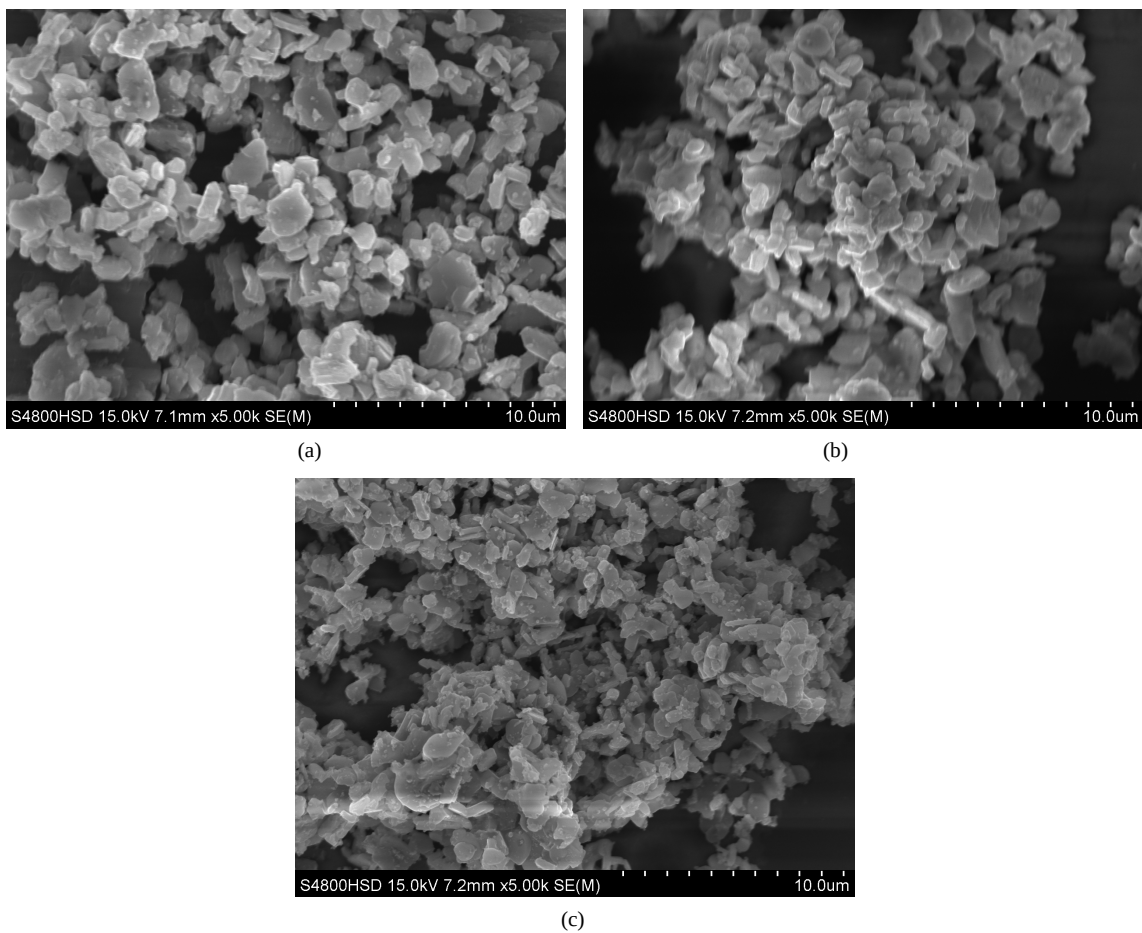


Figure 3. SEM images of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$): (a) SEM images of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$; (b) SEM images of Ce005 doped with $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$; (c) SEM images of Ce015 doped with $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

图 3. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$)的 SEM 图谱: a) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 的 SEM 图像; b) 掺杂 Ce005 的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 SEM 图像; c) 掺杂 Ce015 的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 的 SEM 图像

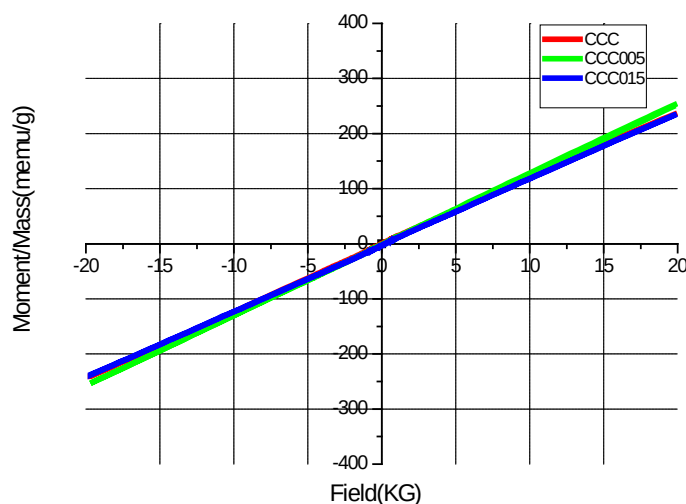


Figure 4. VSM images of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$)

图 4. $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.15$) 的 VSM 图像

基金项目

哈尔滨市科技局科技创新人才研究项目(2014RFXJ091, 2013RFQXJB5)。

黑龙江省自然科学基金项目(QC2011C026)。

黑龙江省教育厅项目(12541229)。

参考文献 (References)

- [1] Weidenkaff, A., Trottmann, M., Tomeš, P., Suter, C., Steinfeld, A. and Veziridis, A. (2013) *Solar TE Converter Applications*, **182**, 365-382.
- [2] Yamauchi, H., Karonen, L., Egashira, T., *et al.* (2011) Ca-for-Sr in the Thermoelectric $[(\text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{O}, \text{OH})_2]_q[\text{CoO}_2]$ Misfit-Layered Cobalt-Oxide System. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 64-69.
- [3] Song, Y. and Nan, C.W. (2011) High Temperature Transport Properties of Ag-added $(\text{Ca}_{0.975}\text{La}_{0.025})_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics. *Physica B*, **406**, 2919-2923.
- [4] Sales, B.C. (2002) Thermoelectric Materials-Smaller Is Cooler. *Science*, **295**, 1248-1249. <https://doi.org/10.1126/science.1069895>
- [5] Song, Y., Sun, Q., Zhao, L.R., *et al.* (2009) Synthesis and Thermoelectric Power Factor of $(\text{Ca}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ Composites. *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 645-649.
- [6] Terasaki, I., Sasago, Y. and Uchinokura, K. (1997) Large Thermoelectric Power of NaCo_2O_4 Single Crystals. *Physical Review B*, **56**, R12685-R12687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R12685>
- [7] Wang, Y., Sui, Y. and Cheng, J.G. (2008) High Temperature Transport and Thermoelectric Properties of Ag-Substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ System. *Journal of Alloys and Compounds*, **448**, 1-5.
- [8] Xiang, P.H., Kinemuchi, Y., Kago, H. and Watari, K. (2008) Electromagnetic Properties of Carbon Black and Barium Titanate Composite Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, 364-369.
- [9] Butt, S., Liu, Y.C., Lan, J.L., *et al.* (2014) High-Temperature Thermoelectric Properties of La and Fe Co-Doped Ca-Co-O Misfit-Layered Cobaltites Consolidated by Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, **588**, 277-283.
- [10] Zhang, F.P., Zhang, X., Lu, Q.M., Zhang, J.X., Liu, Y.Q. and Zhang, G.Z. (2011) Effects of Pr Doping on Thermoelectric Transport Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$. *Solid State Sciences*, **2011**, 1-5.

Comparison of Collision Dynamics of Non-Spherical Particles between the Hard-Particle Model and Soft-Particle Model

Daling Wu¹, Nan Gui²

¹Zhejiang Academy of Safety Science and Technology, Hangzhou Zhejiang

²Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Key Laboratory of Advanced Reactor Engineering and Safety, Ministry of Education, Beijing

Email: guinan@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Apr. 6th, 2017; accepted: Apr. 20th, 2017; published: Apr. 27th, 2017

Abstract

Non-spherical particles and complex non-spherical particle systems are commonly encountered in energy chemical engineering, mineral engineering, and safety manufacturing engineering. The collision dynamics of non-spherical particles are fundamental issues in the investigations of complex particle systems. Discrete element method is the most prevalent models for particle-particle collision of spherical shapes, which incorporates a spring, a dashpot, and a frictional interaction. In this work, a comparative and analytical study on the mathematical models of collision dynamics for non-spherical particles is carried out. The hard non-spherical particle model and the soft-particle model have been compared. It indicates that agreeable simulation results can be found for the two models. The two models have different advantages or disadvantages in accuracy, computational stability, and feasibility, with particular suitability for different cases.

Keywords

Energy Engineering, Chemical Engineering, Safety Manufacturing, Non-Spherical, Collision Model, Discrete Element Method, Hard Particle, Soft-Particle

非球形颗粒碰撞过程硬颗粒与软颗粒模型比较研究

吴达岭¹, 桂 南²

¹浙江省安全生产科学研究院, 浙江 杭州

²清华大学核能与新能源技术研究院, 先进反应堆工程与安全教育部重点实验室, 北京
Email: guinan@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2017年4月6日; 录用日期: 2017年4月20日; 发布日期: 2017年4月27日

摘要

在能源化工过程、矿业冶金及安全生产过程中均会涉及复杂的实际非球形颗粒体系, 而颗粒的非球形碰撞动力学过程是对复杂颗粒体系进行研究必须要考虑的基本问题。离散元方法通过弹簧、阻尼、摩擦三种力学特性对颗粒-颗粒接触力进行建模, 是目前国际上最为广泛使用的针对球形颗粒体系的模型。本文对典型三角形非球形碰撞动力学工程过程进行理论分析和模型比较研究, 对国际上目前正在研究的硬颗粒和软颗粒非球形碰撞模型进行了比较。通过模型比较, 证明了在工程上可以接受的计算误差范围内, 软颗粒和硬颗粒计算结果吻合较好, 两者在计算精度、稳定性、适用性方面各有优势, 可以在不同的应用场合分别采用不同的计算模型。

关键词

能源工程, 化工过程, 安全生产, 非球形, 碰撞模型, 离散元, 硬颗粒, 软颗粒

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在能源工程、化工工程、矿冶工程、安全生产等过程中均会涉及不同的颗粒流动过程, 比如颗粒流化过程、粉碎过程、包覆过程、传热过程等。对工业过程复杂颗粒体系行为的研究是颗粒学研究的一项中心课题。其目的是为了了解微观颗粒动力学特性与颗粒体系的宏观行为之间的相互关系[1]。

在理论研究中, 离散元方法由于能提供几乎全部的碰撞动力学信息, 包括每个颗粒的轨迹, 瞬时相互作用力等, 因而在过去的十几年中获得了越来越广泛的应用。离散元方法属于确定性模型, 分为软球模型和硬球模型两种实现途径。硬球模型[2][3]完全忽略颗粒形变, 通过颗粒之间的相对位置和动量和角动量守恒来求解碰撞动力学过程, 其中非完全弹性碰撞特性和摩擦则通过恢复系数和摩擦系数引入, 多用于求解二体碰撞动力学。软球模型[4][5]通过计算颗粒受力、形变及形变历史求解碰撞过程, 可同时处理多体碰撞动力学。

最近, 作者提出了针对非球形颗粒碰撞过程的硬颗粒模型(GHPM) [6]和软颗粒模型(SIPHPM) [7]。其中硬颗粒模型 GHPM 拓展了原硬球模型的思想, 给出了任意形状非球形理想硬质颗粒碰撞动力学过程的解析解; 软颗粒模型(SIPHPM)则提出基于在任意非球形形状的颗粒边界线上依次嵌入软质小球颗粒, 通过模拟小颗粒之间, 及小颗粒包围的面与其他非球形颗粒的小颗粒之间的碰撞过程, 建立非球形颗粒之间的接触力学模型的思路。

虽然两者均通过理论解及实验过程给出了相应的验证。但两者之间并无比较何种解法更有优势。在此, 将通过模拟相同情形下三角形颗粒的碰撞过程给出两个模型的模拟结果的比较。

2. 数值模型及工况

据牛顿第二定律, 碰撞过程中颗粒运动遵守动量和角动量守恒关系。由于篇幅限制, 对硬颗粒 GHPM 模型和软颗粒 SIPHPM 模型的详细推导过程及碰撞后颗粒运动的解可见参考文献[6]和[7]。这里不再赘述。

为了便于比较和进行能量分析, 需要引入非球形颗粒碰撞过程的平动动能、转动动能和总动能的表达式, 分别如下:

$$K_{\text{tran},i} = \frac{1}{2} \langle \mathbf{v}_i, \mathbf{v}_i \rangle \quad (1)$$

$$K_{\text{rot},i} = \frac{1}{24} a^2 \langle \boldsymbol{\omega}_i, \boldsymbol{\omega}_i \rangle \quad (2)$$

$$K_{\text{total}} = \sum_i (K_{\text{tran},i} + K_{\text{rot},i}) \quad (3)$$

其中, $\mathbf{v}_i$, $\boldsymbol{\omega}_i$, a 分别表示颗粒的速度、角速度矢量和边长, i 表示颗粒索引。由于质量为常量, 在此处可不计。

本文采用的计算参数如表 1 所示。模拟的工况参数如表 2 所示, 分别模拟了对心正碰和偏心碰过程的碰撞动力学过程。

3. 模拟结果对比

3.1. 工况 1 (对心碰)

如图 1(a)所示, 其中绿色散点标记为 SIPHPM 软颗粒碰撞前后位置, 蓝色实线标记为 GHPM 硬颗粒碰撞前后位置, 两者重合处为深色。速度矢量用红色标记。从图 1(a)可见, SIPHPM 和 GHPM 的模拟结果无论碰撞前后都相差无几。从矢量关系可见, 碰撞前后两颗粒碰撞东南发生交换。

图 1(b)的定量分析结果给出:

1) 硬颗粒模拟结果(图 1(b)左), 颗粒 1 (西侧颗粒, 下同)平动动能由 0.5 降到 0, 颗粒 2 (东侧颗粒, 下同)平动动能由 0 增加到约 0.45 左右, 两者的总动能由 0.5 下降到 0.45 (恢复系数 0.5, 见表 1)。表明碰撞过程中颗粒 1 和颗粒 2 发生了动量交换, 颗粒 1 将大部分(90%)的动能传递给颗粒 2。碰撞过程中发生了 10%的动能损失, 这是由于恢复系数为 0.9 导致的;

2) 软颗粒模拟结果(图 1(b)右), 颗粒 1 和颗粒 2 在碰撞前后的动能变化与硬颗粒的模拟结果是相似的。不同之处在于, 碰撞形变过程中, 颗粒系统的动能向形变弹性势能转换, 总动能降低, 至形变最大处发生转折, 其后形变逐渐恢复, 弹性势能向颗粒动能转化, 使得总动能增加, 并恢复至 0.45 (受恢复系数 0.9 即非完全弹性形变限制所致)。由于动能和形变弹性势能的相互转换过程持续时间极短(如图 1(b)所示, 持续不超过 0.005 s), 且迅速恢复到碰撞后的速度, 故此转换过程对颗粒宏观速度的影响可以忽略。

由此可见, 硬颗粒和软颗粒模型均能用于模拟非球形颗粒对心碰过程, 两者吻合很好。而软颗粒模型由于采用弹簧力学模型, 很好地体现并解释了她与硬颗粒模型在求解碰撞微观过程中的不同。

3.2. 工况 2 (偏心碰)

如图 2 则显示了偏心碰撞过程, 偏心距离为 $a/2$ 。从图 2(a)可见, 虽然颗粒 1 和 2 的初始速度仍和工况 1 一样, 但偏心碰不发生大部分动量交换, 碰撞导致颗粒 1 和 2 以一定的速度向右运动; 同时, 颗粒 2 发生旋转。由于旋转速度的不同, 两者的角位移发生一定的偏差。

从图 2(b)可见:

1) 颗粒 1 只有一部分动量传递给颗粒 2, 自己保留了一部分。颗粒 2 发生平动和转动, 同时获得了

Table 1. Calculated parameters
表 1. 计算参数

Side length a , (mm)	1.732
Restitution coefficient e ,	0.9
Friction coefficient, μ	0.3
Time step Δt , (s)	10^{-4}
Total simulation time T_s , (ms)	60

Table 2. Operating conditions
表 2. 工况参数

Case 1: (central collision)	$v_i = 1.0 \text{ m/s}$, $\omega_i = 0 \text{ rad/s}$	$v_j = 0 \text{ m/s}$, $\omega_j = 0 \text{ rad/s}$
Case 2: (partly non-central)		

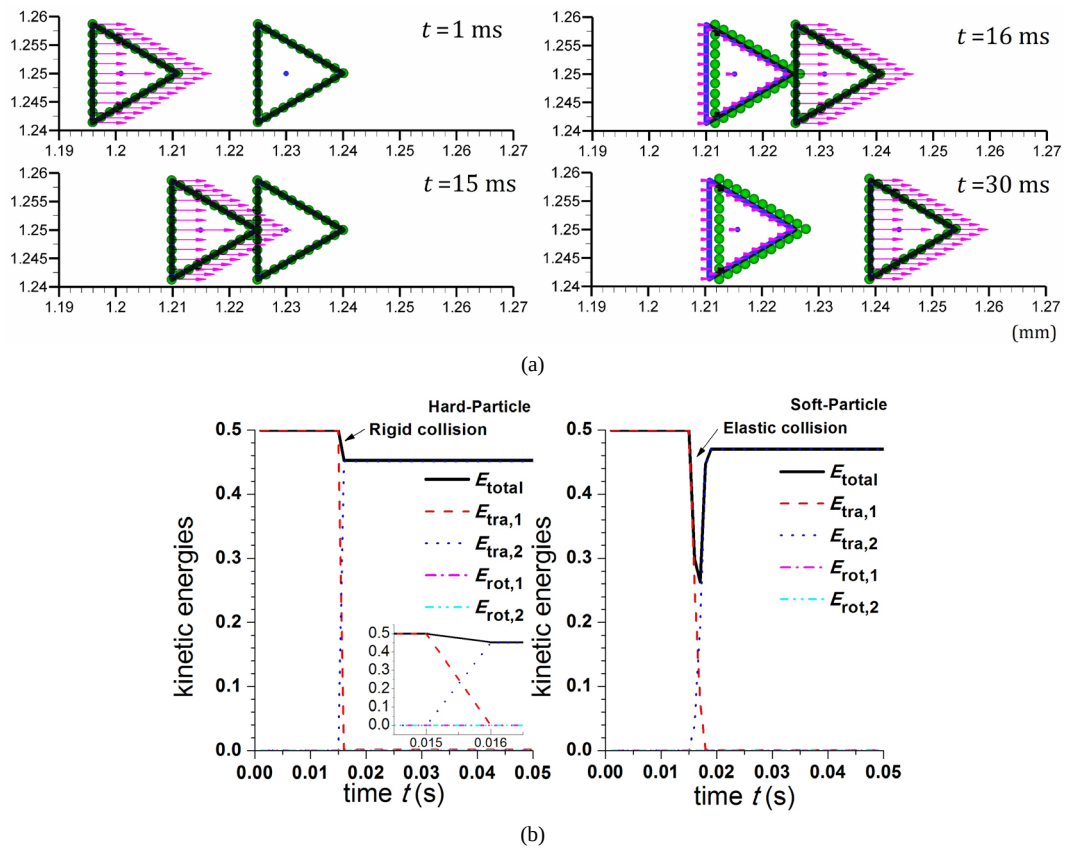


Figure 1. A pair of triangular particles before and after the central collision (a) and related variation of energy (b)
图 1. 颗粒对心碰撞前后(a)及能量关系(b)

转动和平动动能;

- 2) 颗粒 1 大部分平动动能损失转换为颗粒 2 的转动动能增量和平动动能增量;
- 3) 硬颗粒和软颗粒模型的模拟结果出现小幅偏差, 其主要原因在于: ① 硬颗粒模拟结果中颗粒 2 的转动动能增量要大于平动动能增量, 而软颗粒模拟结果中颗粒 2 的平动动能增量要大于颗粒 2 转动动能增量; ② 硬颗粒模拟结果中颗粒 1 的动能损失比软颗粒模拟结果中的动能损失要小。

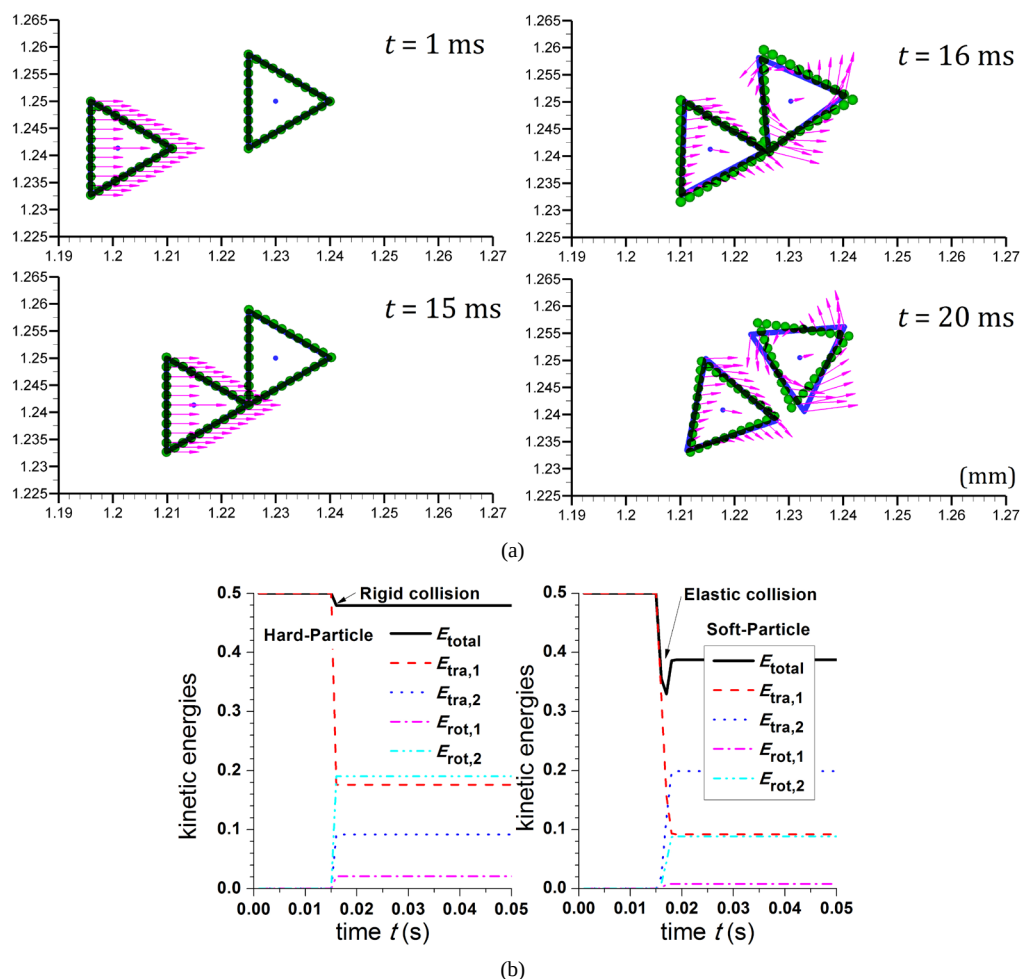


Figure 2. A pair of triangular particles before and after the off center collision (a) and related variation of energy (b)

图 2. 颗粒偏心碰撞前后(a)及能量关系(b)

那么, 在上面的模拟中, 哪个结果更符合实际呢? 我们认为两者皆有可能, 取决于颗粒的质量分布:

- 1) 对于颗粒转动惯量较大, 而质量较小的几何体(即质量分布偏向颗粒几何的边界上), 颗粒所受之表面力, 将更易于使颗粒在碰撞中增加平动动能, 更难增加转动动能;
- 2) 反之, 对于颗粒转动惯量较小, 质量分布偏向质心, 颗粒在碰撞中将更多地增加颗粒的转动动能而较小地增加平动动能。

因此, 对于软颗粒 SIPHPM 模型, 颗粒质量分布于颗粒的几何边界上, 即属于第 1)种情形; 而对于硬颗粒 GHPM 模型, 颗粒质量均匀分布于颗粒几何, 相对来说属于第 2)种情形。因此, SIPHPM 模型计算的结果, 颗粒在偏心碰撞中增加的平动动能多于转动动能, 反之, 对于 GHPM 模型计算的结果, 颗粒在偏心碰撞中增加的转动动能多于平动动能。

4. 结论

本文对 GHPM 模型和 SIPHPM 模型模拟典型非球形颗粒碰撞过程进行了比较分析。得出了如下结论:

- 1) 对于对心碰撞过程, GHPM 和 SIPHPM 都能够准确预测颗粒碰撞动力学过程, 获得近乎相同的颗粒碰撞后的速度;
- 2) 对于偏心碰撞过程, GHPM 和 SIPHPM 都在原则上能够获得颗粒碰撞后的平动速度和角速度。但

碰撞过程中对于平动速度和角速度变化量的分配则受颗粒质量分布的影响。硬颗粒模型认为颗粒质量均匀分布, 偏心碰撞过程中转动动能变化占主导; SIPHPM 模型认为大部分颗粒质量分布于颗粒边界, 偏心碰撞过程中平动动能变化占主导;

3) 从能量分析的角度看, 两者均严格符合由恢复系数定义的碰撞能量变化规律; 微观上, SIHPM 软颗粒模型在碰撞过程中会发生动能和弹性形变势能的相互转化, 使得瞬时颗粒体系的动能会出现波动。

参考文献 (References)

- [1] 桂南. 复杂两相流动中颗粒碰撞的 DEM-LES/DNS 耦合模拟研究[D].杭州: 浙江大学, 2010.
- [2] Hoomans, B.P.B., Kuipers, J.A.M., Briels, W.J. and van Swaaij, W.P.M. (1996) Discrete Particle Simulation of Bubble and Slug Formation in a Two-Dimensional Gas-Fluidised Bed a Hard-Sphere Approach. *Chemical Engineering Science*, **51**, 99-118.
- [3] Hoomans, B.P.B. (1999) Granular Dynamics of Gas-Solid Two-phase Flow. Ph.D. Thesis, Netherlands: Maastricht, 146-149.
- [4] Cundall, P.A. and Strack, O.D.L. (1979) A Discrete Numerical Model for Granular Assemblies. *Geotechnique*, **29**, 47-65. <https://doi.org/10.1680/geot.1979.29.1.47>
- [5] Crowe, C.T., Sommerfeld, M. and Tsuji, Y. (1998) Multiphase Flow with Droplets and Particles. CRC Press, New York.
- [6] Gui, N., Yang, X.T., Tu, J.Y. and Jiang, S.Y. (2016) An Extension of Hard-Particle Model for Three-Dimensional Non-Spherical Particles: Mathematical Formulation and Validation. *Applied Mathematical Modelling*, **40**, 2485-2499.
- [7] Gui, N., Yang, X.T., Tu, J.Y. and Jiang, S.Y. (2016) A Soft-Sphere-Imbedded Pseudo-Hard-Particle Model for Simulation of Discharge Flow of Brick Particles. *AIChE Journal*, **62**, 3562-3574. <https://doi.org/10.1002/aic.15278>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org

Analysis on the Application of Two Dimensional Negative Refraction Photonic Crystals in Micro/Nano Optoelectronic Devices

Mengxue Li, Mengnan Liu, Chengyi Jiang, Zixuan Xu, Sheng Xu, Yong Wan*

College of Physics Science, Qingdao University, Qingdao Shandong
Email: mengxueli_16@126.com, *wanyongqd@hotmail.com

Received: Apr. 16th, 2017; accepted: Apr. 27th, 2017; published: Apr. 30th, 2017

Abstract

This paper briefly reviews the history of negative refraction, describes the two ways to realize negative refraction of photonic crystals, and especially introduces the application of two dimensional negative refraction photonic crystals in optical communication, optical detection and optical memory devices. Finally, the paper concludes that the two dimensional negative refraction photonic crystals have widespread application which benefits on the kinds of characteristic of negative refraction photonic crystals.

Keywords

Photonic Crystal, Negative Refraction, Optical Device, Optimization

二维负折射光子晶体在微纳光电器件中应用的分析

李梦雪, 刘梦楠, 姜澄溢, 徐紫璇, 徐 胜, 万 勇*

青岛大学物理科学学院, 山东 青岛
Email: mengxueli_16@126.com, *wanyongqd@hotmail.com

收稿日期: 2017年4月16日; 录用日期: 2017年4月27日; 发布日期: 2017年4月30日

*通讯作者。

文章引用: 李梦雪, 刘梦楠, 姜澄溢, 徐紫璇, 徐胜, 万勇. 二维负折射光子晶体在微纳光电器件中应用的分析[J]. 应用物理, 2017, 7(4): 103-110. <https://doi.org/10.12677/app.2017.74015>

摘 要

本文在简单回顾负折射的研究历史上,阐述了光子晶体实现负折射的两大途径,并重点介绍了二维负折射光子晶体在光通信、光探测及光存储器件等方面的应用,最后指出二维负折射光子晶体在光学器件上的广泛应用得益于多种负折射光子晶体特性。

关键词

光子晶体, 负折射, 光学器件, 优化

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

1968年, Veselago [1]首先提出了负折射介质的概念, 1996年 Pendry 等[2]从理论上证明了按一定周期排列的金属开口谐振腔和金属线在某波段可实现负折射效应, 2001年 Smith 等[3]首次成功制备出这种具备负折射效应的介质。另一方面, 1998年 Kosaka 等人[4]发现, 在特定的波长范围内, 一个二维六角晶格光子晶体中可观察到负折射现象; 2000年, Notomi [5]深入研究了二维光子晶体模型中光束的传播, 通过不同方法获得了介质的等效负折射率; 2003年, Cubukcu 等人[6]进一步从实验上证实了微波波段中存在二维光子晶体负折射现象。早期的研究集中在二维介质光子晶体, 后来就扩展到二维金属光子晶体[7] [8] [9]和三维光子晶体[10] [11]。一般来说, 一维光子晶体是周期排列的多层介质膜结构, 其带隙通常随着入射角度的改变而改变, 因而限制了它的应用范围。三维光子晶体的制作过程很复杂, 特别是在可见光和红外段制作这样的微纳结构, 往往需要引入特殊制备工艺。相比之下, 二维光子晶体能够实现光子晶体的多数特性要求, 同时可以利用标准的平面光波导技术制作, 因而受到极大的关注和广泛的应用, 具有很大的研究价值和应用背景。

本文通过总结二维负折射光子晶体在一些微纳器件中的主要应用, 发现其特性在器件优化方面的具有显著的优点, 提出了在微带天线中利用负折射光子晶体来减小天线尺寸及增大耦合效率等, 希望为以后光电子器件优化方面提供理论借鉴和技术指导。

2. 光子晶体实现负折射的基本途径

光子晶体实现负折射现象有以下两种途径[12]。图 1(a)为左手负折射(left hand negative refraction, LH⁻), 是由负折射率介质引起的, 折射光束的相速度和群速度方向相反, 其有效折射率为负数。图 1(b)称为右手负折射(right hand negative refraction, RH⁻), 通过对材料折射率的空间周期性的调制, 改变其色散关系来实现的, 折射光束的相速度和群速度方向夹角为锐角, 其有效折射率是大于零的。

对于 LH⁻材料来说[12], $v_{ph} \cdot v_{gr} < 0$, 而对于 RH⁻材料来说, $v_{ph} \cdot v_{gr} > 0$ 。这两种途径的实现原理是不同的[13] [14]: 第一种可以从能带结构和等频线两个角度分析。在图 2(a)的频带结构图中, 以第一布里渊区中心点 Γ 点为中心, 离开这个中心 Bloch 波矢 k 增大而频率 ω 减小, 从等频线结构图 2(b)分析, 等频线半径越大, ω 越小, 这些特征都表明光子晶体具有负折射的性质。因为光在光子晶体中的传播方向

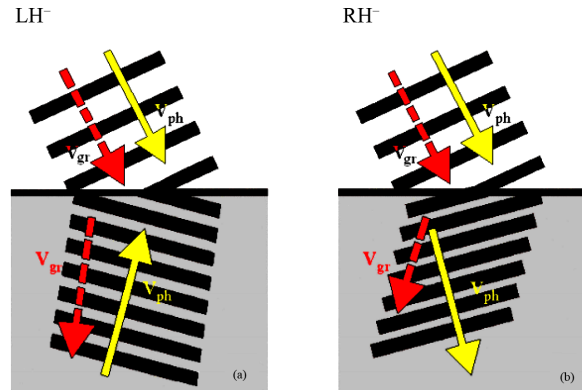


Figure 1. LH⁻ (a) and RH⁻ (b) refraction (the sign-denotes negative refraction)

图 1. 光子晶体中两种不同的负折射：(a) 左手负折射，(b) 右手负折射[12]

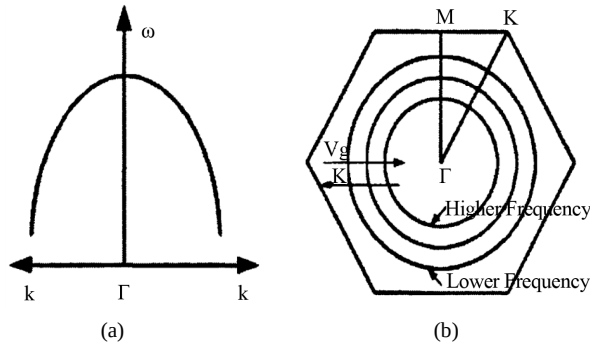


Figure 2. Analysis of the negative refraction of photonic crystals by using the (a) Band structure, and (b) equal frequency line chart

图 2. 利用(a) 频带结构图；(b) 等频线图分析光子晶体的负折射现象[24]

由群速度方向决定，而群速度矢量就是空间等频线的梯度矢量，见公式(1)。离开 Γ 点 k 增大而频率 ω 减小，意味着群速度与相速度相反，在这种光子晶体内部，Poynting 矢量与波矢 k 的点乘为负。这种特点类似于左手材料，负折射在所有角度都可以发生，被称之为全角度负折射(All angle negative refraction, AANR)。此情况下光子晶体的等频率曲线是圆的，即各项同性，则可以定义(负值)等效折射率。

$$v_g = \nabla_k \omega \quad (1)$$

第二种情况是以第一个布里渊区的某个角点为中心，离开这个中心 Bloch 矢量 k 增大而 ω 增大，Poynting 矢量与波矢的点乘为正。这种情况，入射光束只有选取了合适的入射角度和界面方向才能够产生负折射效应，可以理解为不具有等效负折射率的负折射现象。由于第一种是全角度负折射，而第二种是需要特定角度入射才会有负折射现象，所以第一种的应用的范围更广一些。

3. 二维负折射光子晶体的应用

1) 电光偏转器：其原理是通过特殊的电极结构，在晶体中形成垂直于光束传播方向梯度电场，根据电光效应产生折射率梯度，使光束发生偏转[15]。2016 年，高伦等人[16]提出基于光子晶体及其负折射效应的电光偏转器，该偏转器通过电压来改变液晶折射率，进而控制出射光的偏转。文中采用的是梯形光

子晶体结构, 介质柱的单元形状为圆柱体, 呈三角形排列。图 3 和图 4 分别表示该光电偏转器的平面结构图和侧面剖视图, 仿真实验表明, 在实现负折射的频率范围内, 器件可以达到 20° 的较大偏转。

2) 光开关: 用光子晶体来实现全光开关的思想, 最早是由 Scalora 在 1994 年提出来的[17]。2010 年, 袁保国等人[18]用时域有限差分法研究了三角结构, 文中的光子晶体是由在 GaAs 介质基底刻蚀上三角排列的空气孔构成, 如图 5(a)所示, 该结构的光子晶体的等效折射率常数随归一化频率变化曲线如图 5(b)所示。研究发现: 工作频率为 0.3068 时, Bloch 波共振和受激辐射以及光子隧道贯穿极大地增强了自发辐射的几率, 使能量被高度局域, 从而获得明显的全光开关效应。进一步研究还发现, 当二维光子晶体三角形结构的圆柱空气孔改为椭圆柱空气孔时, 椭圆孔具有更高的品质因数, 从而形成性能极优的光开关效应。

3) 开放式谐振腔: 开放腔结构是 Notomi 在 2000 年首先提出来的[5], 2006 年孙桂林等人[19]提出了一种由二维三角晶体光子晶体制作的开放腔结构如图 6, 即由顶角 30° 楔角的光子晶体和空气槽交替组成。材料选用 GaAs (折射率 $n = 3.4$), 空气孔半径 r 取为 0.18, 初始光源取高斯波束。结果表明, 当取光子晶体材料的折射率为 4, 半径 r 为 0.18 时, 光子晶体开放腔在 0.6755-0.6851 归一化频率内具有负折射特性, 并且在此归一化频率内可形成一个零光程的闭合回路, 且在某一时刻进入开放腔的能量主要集中在空气槽中。因此, 可以利用共振波长随着折射率变化而变化来实现生物测量[20]。

4) NR-PC 平板透镜: 基于负折射特性的 NR-PC 平板透镜具有亚波长成像特性, 这种透镜能突破传统成像的“衍射极限”, 极大地提高了成像分辨率, 从而对微小结构可实现“完美成像”。该透镜体现了负折射光子晶体的自聚焦特性。2011 年徐阳等人[21]设计了两个 NR-PC 平板, 选择光源归一化中心频率为 $f_c = 0.3068$, 系统建模如图 7 所示。该研究得到的结论为: 其板间距 S 的变化对系统再聚焦分辨率值的影响较小, 即由两个 NR-PC 平板透镜组成的探测系统可以突破传统的衍射极限, 具有很好的探测性能。

自聚焦的特性还有其他的应用, 例如: 分光镜和分束器等。2008 年陈沛等人[22]提出用空气中介质圆柱围成六角形二维三角晶格光子晶体, 制作分光镜。在 2005 年 R.Gajic 提出[12]在空气中, 用 Al_2O_3 介质柱组成的二维正方晶格光子晶体可以实现光束分离的作用。其光束传播示如图 8 所示。

5) 太赫兹波导: 2010 年张乐在论文中[23]研究了衬底为硅、纤芯为 TPX、包层有规律的掺入负折射率介质的情况下, 正方晶格结构和三角晶格结构的光子晶体太赫兹波导的带隙的情况。其结构示意图如图 9(a), 得到的结论是: 三角晶格和正方晶格负折射率介质光子晶体太赫兹波导都是适合太赫兹波传输的; 负折射率介质占空比越大越利于该波导导光的实现, 而三角形晶格结构比正方晶格结构容易产生光禁带, 完全带隙的宽度和范围都比正方结构要大。

6) 低通滤波器: 曹始明等人[24]以二维三角格光子晶体作为研究对象, 半径为 $0.40a$ 的空气圆柱在介电常数为 10.5 的介质背景中排列成二维三角晶格, 其中 a 为晶格常数, 所有的频率已经归一化为 $\omega a/2\pi c$ 。图 10(a)为了光子晶体在第二个导带的等频线, 在第二个导带, 等频线呈现比较规则的圆形, 并且随着频率的减小, 等频线由圆形逐渐接近正六边形, 可以用等效介质理论来处理。另外, 随着等频线半径的增大, 归一化频率 ω 在逐渐减小, 进一步验证了该频率的左手电磁特性。图 10(b)为光子晶体第二个导带的等效折射率随频率的变化曲线, 在归一化频 $\omega = 0.37$ 到 0.42 范围内存在相对自由空间表现光疏性质的折射率 ($|n| < 1$), 该频段可以实现全反射性的低通空间滤波器。

7) 隐身斗篷: 隐身斗篷的设计主要利用了电磁波的绕射, 也即是引导电磁波绕过物体继续传播。人们对各种光子晶体结构中可能存在的负折射效应及其在光学隐身斗篷方面的应用激发了极大的研究兴趣。瑞典皇家工学院的 Berrier [25]等在 InP/GaInAsP/InP 平板波导上刻蚀了三角晶格空气圆孔的二维光子晶体, 格子的周期常数为 480 nm, 气孔半径为 125 nm, 实验观测到 1.5 μm 波长左右的负折射现象。美国的一个研究小组提出利用一组同轴的硅光子晶体环[26], 可能接近实现“光学隐身斗篷”的特殊功能。

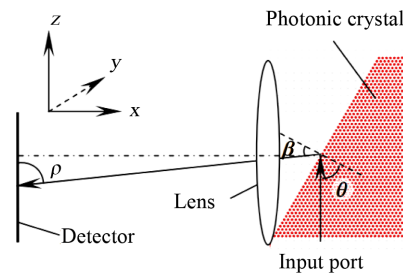


Figure 3. The plane structure of electro-optic deflector
图 3. 电光偏转器平面结构示意图[16]

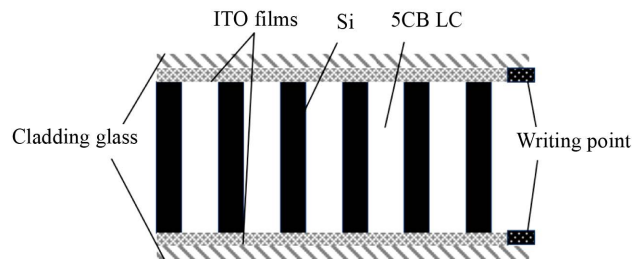


Figure 4. The structure of electro-optic deflector from cutaway views
图 4. 电光偏转器结构剖视图[16]

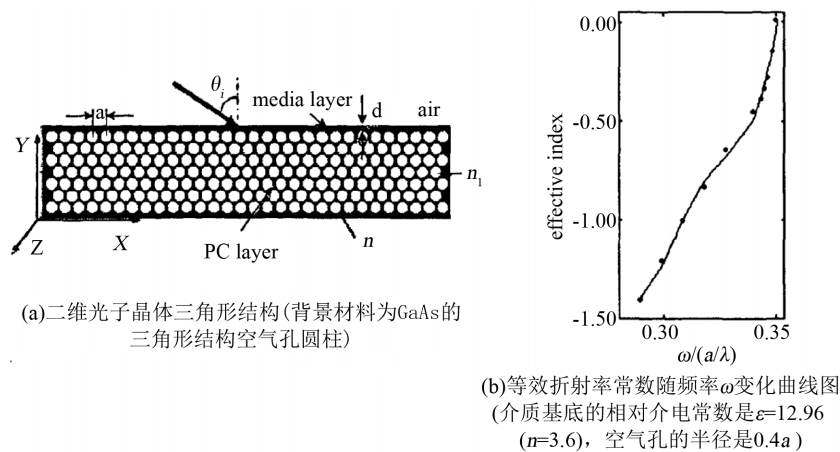


Figure 5. Schematic diagram of the photonic crystal and the variation curve of the equivalent refractive index constant with frequency

图 5. 该光子晶体的结构示意图及等效折射率常数随频率 ω 变化曲线图[18]

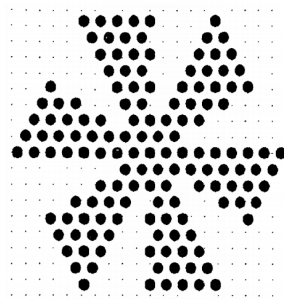


Figure 6. Plane of photonic crystal cavity
图 6. 光子晶体开放腔的平面图[19]

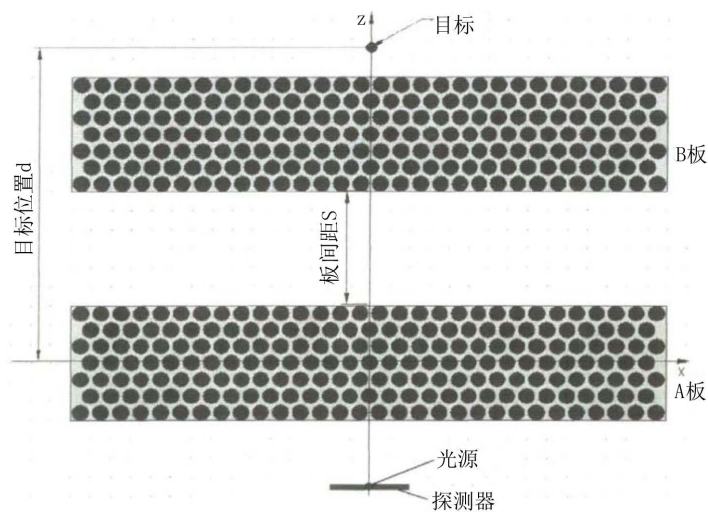


Figure 7. Scanning detection system composed of two NR-PC plates
图 7. 两个 NR-PC 平板组成的扫描检测系统[21]

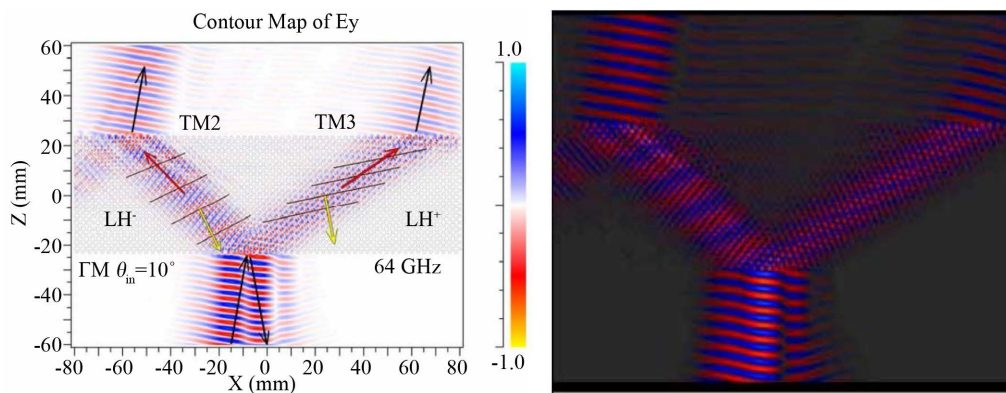


Figure 8. Schematic diagram of negative refraction photonic crystal beam splitter
图 8. 负折射光子晶体分束器的示意图[12]

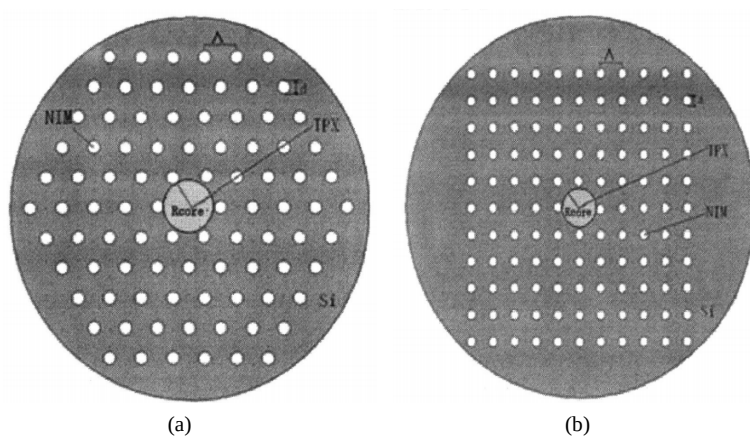


Figure 9. (a) Negative refractive index dielectric photonic crystal terahertz waveguide with triangular structure; (b) Affirmative structure of negative refractive index photonic crystal terahertz waveguide

图 9. (a) 三角形结构的负折射率介质光子晶体太赫兹波导; (b) 正方结构负折射率介质光子晶体太赫兹波导[23]

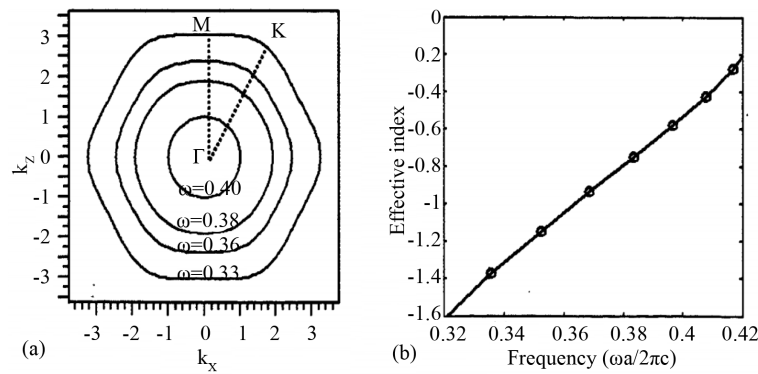


Figure 10. (a) The contour map of negative refraction photonic crystal; (b) Effective refractive index of the second conduction band

图 10. 具有负折射性质光子晶体的(a) 等频线图; (b) 第二导带的等效折射率[24]

4. 总结

二维负折射光子晶体在光学器件上的广泛应用得益于其多种特性，主要的是其与左手材料相关的自聚焦特性、反常多普勒效应及反常切伦科夫辐射等，以及光子晶体本身所具有的共振激发和相干热辐射等性质。在光学器件的优化方面也离不开这些特性。

例如，韩丽萍等人[27]提出了一种小型化差分微带天线。在天线覆层添加一种哑铃型开口环金属线复合周期结构的左手材料，改善了天线的带宽、辐射性能。但是其缺点也很突出：左手材料结构太复杂，仿真慢。而采用二维光子晶体作覆层，通过改变其晶格常数和形状以及介质的介电常数来实现类似于左手材料的功能。同样的，将滤波器各组成部分放置在二维负折射光子晶体中，这样能够有效的减小滤波器的尺寸；或者在线缺陷主波导后放置正负折射率相间的介质柱，对于其禁带频率内的光反射极强，增加了此频率带内的耦合效率，进一步优化了滤波效果。例如刘杰等人[28]在二维三角晶格光子晶体中设计了一款由线缺陷主波导、环形谐振腔、60°弯下载波导组成的多信道下载滤波器，优化后各目标频率光信号的透射率均达 90% 以上。

就现今技术而言，二维负折射光子晶体在缩小光子电路尺寸方面有巨大潜力；而通过引入各种功能缺陷，实现不同的功能、并增强其特性，会使结构功能得到显著的提高和优化。

基金项目

国家自然科学基金(11144007)和山东省自然科学基金(ZR2016AM27)。

参考文献 (References)

- [1] Veselago, V.G. (1968) The Electrodynamics Substances with Simultaneously Negative Vales of ϵ and μ . *Soviet Physics Uspekhi*, **10**, 509-514. <https://doi.org/10.1070/PU1968v010n04ABEH003699>
- [2] Pendry, J.B., Holden, A.J., Stewart, W.J., et al. (1996) Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures. *Physical Review Letters*, **76**, 4773-4776. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4773>
- [3] Smith, D.R., Padilla, W.J., Vier, D.C., et al. (2000) Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity. *Physical Review Letters*, **84**, 4184-4187. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4184>
- [4] Kosaka, H., Kawashima, T., Tomita, A., et al. (1999) Superprism Phenomena in Photonic Crystals: Toward Microscale Lightwave Circuits. *Physical Review B*, **58**, R10096-R10099. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R10096>
- [5] Notomi, M. (2000) Theory of Light Propagation in Strongly Modulated Photonic Crystals: Refractionlike Behavior in the Vicinity of the Photonic Band Gap. *Physical Review B*, **62**, 10696-10705. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.10696>

- [6] Cubukcu, E., Aydin, K., Ozbay, E., *et al.* (2003) Sub-Wavelength Resolution in a Two-Dimensional Photonic-Crystal-Based Superlens. *Physical Review Letters*, **91**, Article ID: 207401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.207401>
- [7] Zhang, X. (2004) Image Resolution Depending on Slab Thickness and Object Distance in a Two-Dimensional Photonic-Crystal-Based Superlens. *Physical Review B: Condensed Matter*, **70**, 110.
- [8] Zhang, X. (2004) Absolute Negative Refraction and Imaging of Unpolarized Electromagnetic Waves by Two-Dimensional Photonic Crystals. *Physical Review B*, **70**, Article ID: 205102. <https://doi.org/10.1103/physrevb.70.205102>
- [9] Hu, X. and Chan, C.T. (2004) Photonic Crystals with Silver Nanowires as a Near-Infrared Superlens. *Applied Physical Letters*, **85**, 1520-1522. <https://doi.org/10.1063/1.1784883>
- [10] Luo, C., Johnson, S.G. and Joannopoulos, J.D. (2003) Negative Refraction without Negative Index in Metallic Photonic Crystals. *Optics Express*, **11**, 746-754. <https://doi.org/10.1364/OE.11.000746>
- [11] Luo, C., Johnson, S.G. and Joannopoulos, J.D. (2002) All-Angle Negative Refraction without Negative Effective Index. *Physical Review B*, **65**, Article ID: 201104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.201104>
- [12] Gajic, R., Meisels, R. and Kuchar, F. (2005) Refraction and Rightness in Photonic Crystals. *Optics Express*, **13**, 8596-8605. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.008596>
- [13] Foteinopoulou, S. and Soukoulis, C.M. (2002) Negative Refraction and Left-Handed Behavior in Two-Dimensional Photonic Crystals. *Physical Review B: Condensed Matter*, **67**, 289-289.
- [14] 唐志祥. 二维光子晶体的反常折射现象及其应用研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2007: 18-30.
- [15] 许发明, 范滇元, 陈绍和, 邓锡铭. LiNbO₃ 电光偏转器的研究[J]. 光学学报, 1996, 16(3): 369-372.
- [16] 高伦, 梁斌明, 王婷, 等. 光子晶体负折射效应的电光偏转器[J]. 光电工程, 2016, 43(5): 77-81.
- [17] Scalora, M., DoMing, J.P., Bowden, C.M., *et al.* (1994) Optical Limiting and Switching of Ultrashort Pulses in Nonlinear Photonic Band Gap Materials. *Physical Review Letters*, **73**, 1368-1371. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1368>
- [18] 袁保国, 孙静, 沈廷根. 光子晶体的等效负折射与椭圆孔的光开关效应[J]. 激光与红外, 2010, 40(5): 527-531.
- [19] Sun, G., Bakhtazad, A., Jugessur, A., *et al.* (2006) Open Cavities Using Photonic Crystals with Negative Refraction. *Photonics North*, **6343**, 63433M-63433M-8. <https://doi.org/10.1117/12.708026>
- [20] 张芬. 光子晶体负折射特性及其应用的研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2010: 31-49.
- [21] Yang, X., Lian, Y., Shen, T., *et al.* (2011) Two-Square Target Detection and Imaging Using NR-PC Flat Lens. *Optical and Quantum Electronics*, **42**, 347-357. <https://doi.org/10.1007/s11082-011-9466-7>
- [22] 陈沛, 孔凡敏, 李康, 等. 二维光子晶体负折射现象条件及特性研究[J]. 光子学报, 2008, 37(4): 721-724.
- [23] 张乐. 负折射率介质光子晶体 THz 波导传输特性研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京邮电大学, 2010: 27-41.
- [24] 曹始明, 唐志祥, 罗朝明, 等. 基于光子晶体的低通空间滤波器的研究[R]. 第十九届全国激光学术会议: 09N3.49.
- [25] Berrier, A., Mulot, M., Swillo, M., *et al.* (2004) Negative Refraction at Infrared Wavelengths in a Two-Dimensional Photonic Crystal. *Physical Review Letters*, **93**, Article ID: 073902. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.073902>
- [26] Xiao, D. and Johnson, H.T. (2008) Approximate Optical Cloaking in an Axisymmetric Silicon Photonic Crystal Structure. *Optics Letters*, **33**, 860-862. <https://doi.org/10.1364/OL.33.000860>
- [27] 韩丽萍, 赵亚娟, 曲美君. 基于左手材料的小型化差分微带天线[J]. 测试技术学报, 2014, 28(2): 163-167.
- [28] 刘杰, 铁生年, 卢辉东. 多信道二维光子晶体滤波器[J]. 光学精密工程, 2016, 24(5): 1021-1027.

Effects of Annealing on the Surface Morphology, Electrical and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ Thin Films

Jie Wei, Anchen Wang, Huimin Hu, Guozhen Liu*, Jie Qiu

Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou Jiangsu
Email: *guozhen.liu@hotmail.com

Received: Apr. 15th, 2017; accepted: Apr. 27th, 2017; published: Apr. 30th, 2017

Abstract

We studies the effects of annealing on the surface morphology, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ films on SrTiO_3 (001) substrates grown by pulsed laser deposition. The root-mean-square roughness of the surfaces decrease significantly from 1.24 nm for as-grown films to 0.24 nm for annealed films when the films are annealed in 500 mbar oxygen for 2 h. The insulator-metal phase transition temperature increases by around 100 K after 2 h annealing. When the annealing time rises up to 3 h, however, an additional insulating phase appears below 220 K as a result of excess oxygen incorporated in the crystal lattices. Our results indicate that appropriate post-annealing conditions are necessary to optimize the surface microstructure and physical properties of manganites, especially for films prepared by pulsed laser deposition.

Keywords

Annealing Time, Manganite, Magnetic Properties, Electric Properties

退火处理对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜的表面形貌、电学及磁学性能的影响

魏 杰, 王安成, 胡慧敏, 刘国珍*, 仇 杰

江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 苏州科技大学, 数理学院, 江苏 苏州
Email: *guozhen.liu@hotmail.com

收稿日期: 2017年4月15日; 录用日期: 2017年4月27日; 发布日期: 2017年4月30日

*通讯作者。

文章引用: 魏杰, 王安成, 胡慧敏, 刘国珍, 仇杰. 退火处理对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜的表面形貌、电学及磁学性能的影响[J]. 应用物理, 2017, 7(4): 111-117. <https://doi.org/10.12677/app.2017.74016>

摘 要

利用脉冲激光沉积法在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 上生长了 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜,我们研究了退火对其表面形貌、电学和磁学性能的影响。生长完成后,在500 mbar氧气氛围中原位退火2小时可以使薄膜表面的均方根粗糙度从1.24 nm减小到0.24 nm。退火2小时后,薄膜的绝缘-金属相变温度增加了约100 K。然而,当退火时间达到3小时,由于在晶格中掺入过量的氧,薄膜在220 K以下出现其它的绝缘相。结果表明,适当的退火条件对优化脉冲激光沉积法制备的锰氧化物薄膜的表面微结构和物理性质尤为重要。

关键词

退火时间, 锰氧化物, 磁学性质, 电学性质

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从 Jin 等人发现钙钛矿型的 La-Ca-Mn-O 体系中的庞磁电阻效应(CMR)以来[1], 对于锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr, Ba, Ca, Ce, Hf}$)的研究引起了研究者们广泛的关注。锰氧化物除了具有惊人的 CMR 效应, 其自旋、电荷、轨道以及晶格等自由度之间的强烈耦合使得它们表现出有趣的磁学和电学性质, 因而在未来的磁存储器和磁传感器中具有潜在的应用前景。

虽然 LaMnO_3 化合物是反铁磁绝缘体, 但当一部分 La^{3+} 被二价碱土离子 A^{2+} (例如 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) 置换时, 其在低温条件下会呈现铁磁金属性。先前的研究表明, 混合价态的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的双交换作用在 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 的金属和铁磁性中起着关键作用[2]。因此, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 值是混合价态锰氧化物物理性能的关键参数。通常, 改变 LaMnO_3 中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 值的途径主要是在生长或者后期退火处理过程中改变材料的化学计量比, 如用其它二价阳离子取代 La^{3+} [3]或在 La 、 Mn 或 O 晶格位置引入空位[4] [5] [6]。Boschker 等人发现混合价态锰氧化物的物理性质对薄膜的制备条件非常敏感[7]。对于利用脉冲激光沉积法(PLD)法生长的锰氧化物薄膜, 由于氧含量的变化会导致薄膜中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 值的变化, 因此生长氧压和后期退火处理工艺能明显影响其晶体结构、表面形貌和物理性质[8] [9] [10]。为了研究氧含量或氧空位对薄膜的结构、电、磁和光学性质的影响, 研究者们通常利用 PLD 法在不同的氧压下制备锰氧化物薄膜。尽管 PLD 法有保持薄膜的化学计量比的优势, 最近越来越多的有关生长复合氧化物薄膜的实验表明, 利用 PLD 法获得化学计量比的氧化物薄膜通常仅在窄的生长窗口才能实现[11] [12]。我们前期的研究表明, 薄膜的成分高度依赖于生长时的氧压和激光的能量密度[13]。除了氧含量的变化外, 锰氧化物薄膜生长过程中的氧压的改变也可能导致不同的 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x/\text{Mn}$ 值。最近, Marozau 等人发现当氧压从 0.11 mbar 增加到 0.3 mba 后, LaMnO_3 中 La/Mn 值从 0.92 增加到 1.09 [14]。由于 PLD 法在沉积过程中可能导致非化学计量比, 因此与改变生长氧压相比, 通过不同的后期氧气氛围退火处理更有利于研究氧含量对复杂氧化物物理性质的影响。迄今为止, 关于锰氧化物薄膜后期氧气氛围退火处理对其物理性质影响的报道很少。在本研究中, 我们通过改变后期氧气氛围退火时间, 研究了不同氧含量对 PLD 法生长的 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LBMO)薄膜的表面形貌、电学和磁学性质的影响。我们的研究表明氧含量对锰氧化物的物理性质有明显影响, 适当

的后期退火处理可以明显提高锰氧化物薄膜的物理特性。

2. 实验

2.1. 样品制备

在相同的生长条件下,用PLD法在 $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO)衬底上沉积了几片厚度约为22 nm的外延LBMO薄膜。实验过程中采用波长为248 nm的KrF激光聚焦作用于多晶LBMO陶瓷靶材的表面附近。在沉积过程中,衬底与靶材之间的距离保持在6 cm。激光的能量密度和频率分别为 2.5 J/cm^2 和2 Hz。在生长过程中,氧压保持在0.5 mbar,衬底温度控制在 825°C 。沉积完成后,样品在500 mbar的氧压下原位退火,时间分别为0 h、1 h、2 h和3 h,然后保持氧压不变,将样品缓慢冷却至室温。这里我们将刚生长的薄膜称为退火0小时的样品。

2.2. 结构及性能测试

本研究中利用X射线衍射(XRD)分析LBMO薄膜的晶体结构,借助X射线反射(XRR)测量薄膜的厚度,通过原子力显微镜(AFM)研究薄膜的表面微观结构。利用四探针法测定薄膜的电导率随温度的变化关系。在综合物性测试系统(PPMS)中施加一个平行于样品表面的磁场以研究其磁输运特性。

3. 结果与讨论

图1显示了STO衬底上生长的LBMO薄膜在不同退火时间后(002)衍射峰附近的XRD衍射图。除了STO衬底的 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 峰,每个薄膜在STO峰位的左边都有一个肩峰,且位置几乎相同。结果表明,尽管退火时间不同,薄膜的 2θ 峰位几乎相同,表明所有的薄膜都有相同的面外晶格常数。在以前的研究中,Goyal等人观察到当含有氧空位的锰氧化物薄膜在高氧压下长时间退火之后薄膜的面外晶格常数有减小的趋势,并将其归因于 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 比值的增加[15][16]。然而,在当前的研究中我们没有观察到明显的面外晶格常数的变化,很可能是由于高压条件下生长的LBMO薄膜中氧空位较少的原因。

图2显示了(a)刚生长和(b)退火1小时后LBMO薄膜的AFM图像。刚生长的薄膜表面呈现一些分散的岛状结构,其平均粒径约为60 nm,具有较大的均方根粗糙度(1.24 nm)。退火1 h后,群岛变得平坦,平均晶粒尺寸减小到20 nm,表现出更致密光滑的表面,其均方根粗糙度仅为0.24 nm。进一步增加退火时间至2 h和3 h,表面形貌无明显变化。结果表明,刚生长的LBMO薄膜的表面由三维岛状结构组成,原位退火1 h可以大大提高LBMO薄膜的表面质量。

图3(a)~(d)给出了不同退火时间下LBMO的电阻率-温度关系曲线。随着退火时间的延长,室温下薄膜的电阻率不断减小,且金属-绝缘体相变温度(T_p)升高,即薄膜退火0 h、1 h、2 h和3 h对应的 T_p 分别为204 K、292 K、303 K和315 K。值得注意的是,退火1小时后,薄膜的电阻率急剧下降且 T_p 升高了88 K。进一步延长退火时间,电阻率的下降变得缓慢,相变温度的增加也缓慢下来。刚生长的LBMO薄膜具有出低的相变温度,并且在大多数测量温度范围下呈现绝缘行为,这种低温绝缘特性与低掺杂浓度($x < 0.2$)的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 陶瓷相似[17]。考虑到刚生长的LBMO薄膜的铁磁-顺磁转变温度约为200 K[18]且掺杂锰氧化物的电、磁特性主要取决于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的大小,结合 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 的相图可以推断未经退火的LBMO薄膜中 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的比值与 $\text{La}_{0.87}\text{Ba}_{0.13}\text{MnO}_3$ 中对应的值接近,约为13/87。因此可以推测,刚生长的LBMO薄膜的化学式近似为 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_{2.965}$ 。退火1~2 h后,刚生长薄膜在 T_p 以下的绝缘相转变为金属相,并且 T_p 达到了305 K,这与报道的20 nm的LBMO/STO薄膜的结果一致[19]。这种一致性表明退火2 h后的样品几乎是满足化学计量比的,即不含氧空位。当退火时间增加到3 h,除了室温附近的相变(315 K)外,样品在220 K和114 K处均表现出异常的金属-绝缘体转变。与退火1~2 h的薄膜样

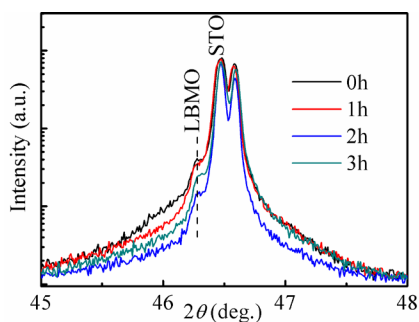


Figure 1. XRD diffraction pattern of the LBMO thin films with different annealing time

图 1. 不同退火时间后 LBMO 薄膜的 XRD 衍射图

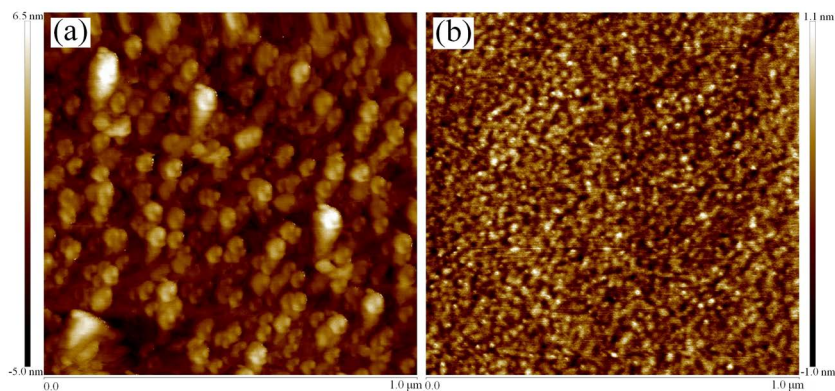


Figure 2. AFM images for LBMO films (a) as grown and (b) annealed for 1 h

图 2. (a)刚生长和(b)退火 1 小时后 LBMO 薄膜的 AFM 图像

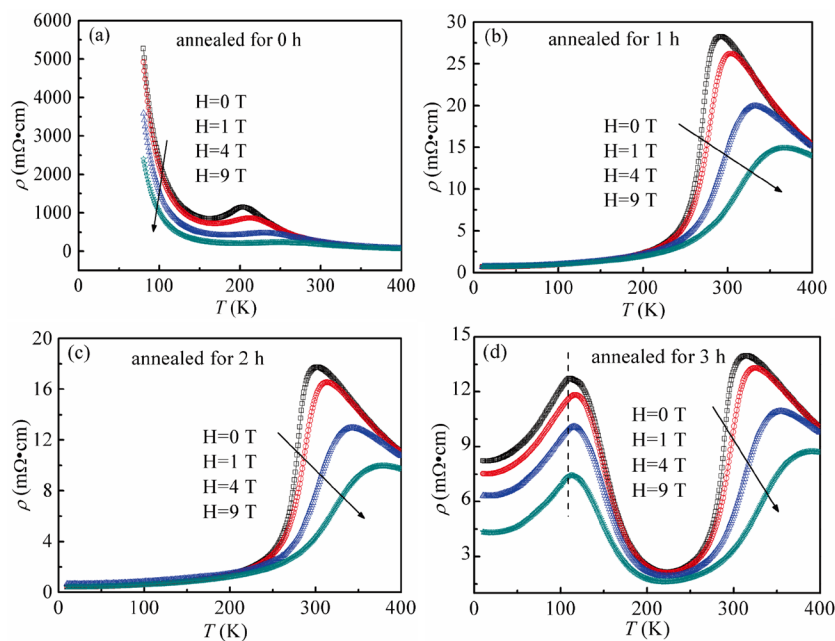


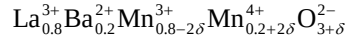
Figure 3. Temperature dependence of resistivity for LBMO films annealed for (a) 0 h and (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 3 h measured at magnetic fields of 0 T, 1 T, 4 T and 9 T

图 3. 在 0 T, 1 T, 4 T 和 9 T 磁场下 LBMO 薄膜退火(a) 0 h、(b) 1 h、(c) 2 h 和 (d) 3 h 的电阻率随温度的变化关系

品不同,退火 3 h 的样品在 T_p 以下的电阻率并非随着温度的下降而降低,而在 220 K 附近出现了最小值。因此可以推断,退火 3 h 的样品自 220 K 开始绝缘相占主导作用,其在 114 K 处相转变的作用机理尚不清楚,可能与铁磁金属相和绝缘相的竞争作用相关。

为了研究不同退火时间下磁场对 LBMO 薄膜电阻率的影响,图 3 给出了磁场强度分别在 1 T、4 T 和 9 T 下薄膜的电阻率-温度曲线。可以看出,随着磁场强度的增加,薄膜的电阻率减小,且相变温度 T_p 向高温区移动。定义磁电阻率 MR 为 $(R_0 - R_H)/R_H \times 100\%$, 这里 R_H 表示施加磁场后薄膜的电阻率, R_0 表示未加磁场时的电阻率。图 4(a)显示了在 9 T 磁场下不同退火时间后 LBMO 薄膜的 MR 与温度的变化关系。对于刚生长的 LBMO 薄膜,其最大 MR 值为 448% (203 K), 退火 1 h, 2 h 和 3 h 后薄膜的最大 MR 值分别为 374% (280 K), 362% (288 K) 和 285% (299 K)。除了刚生长的薄膜在 203 K 处出现最大的 MR 值外,所有经过后期退火处理的样品在室温附近都具有最大的 MR 值。我们也研究了 300 K 时 LBMO 薄膜的 MR 与磁场的依赖关系,其结果体现在图 4(b)中。在磁场强度为 9 T (-9 T) 条件下,退火 0 h、1 h、2 h 和 3 h 后薄膜的最大 MR 值分别为 43%, 278%, 320%, 296%。由于经过退火处理的薄膜具有较少的氧空位因而更高的相变温度 T_p , 所以与刚生长的薄膜相比它们在 300 K 具更高的 MR 值。

为了明确氧含量对材料物理性质的影响, LBMO 薄膜的化学式可以表示为如下:



这里 δ 表示氧含量偏离化学计量比 3 的值。根据这个化学式, Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的比值可表示为 $(0.2 + 2\delta)/(0.8 - 2\delta)$ 。显然,当薄膜中的氧含量 $(3 + \delta)$ 改变时, LBMO 的物理性质仍可能发生改变。根据 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 的温度-成分相图,当温度低于铁磁-顺磁相变温度 (T_c) 时 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 在 $x < 0.2$ 时表现出铁磁绝缘态,在 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 时为铁磁金属态,而在 $x > 0.5$ 时为铁磁多相态[17]。考虑到掺钡 LaMnO_3 的电学和磁学性质与其 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的值相关,因此 LBMO 薄膜的物理特性非常依赖于 δ 值的大小。由于刚生长的薄膜样品处于欠氧状态,即 $\delta < 0$, 因此 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的值小于 0.25, 薄膜在 T_c 以下表现出铁磁绝缘态,如图 3(a)所示。当退火时间达到 2 h 时 δ 接近于 0, 因此 LBMO 薄膜表现出 LBMO 本征的物理性质,如图 3(c)所示。继续延长退火时间至 3 h 时 δ 大于 0, Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的比值继续增大。如图 3(d)所示,除了室温附近的顺磁绝缘-铁磁金属相变,样品在 220 K 和 140 K 附近均出现了附加的金属-绝缘体转变。考虑到当 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 大于 1 时 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 表现出铁磁金属和绝缘体的混合相[17], 我们认为退火 3 h 的样品由于在后期处理过程中吸收了过量氧, 导致部分区域 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 大于 1, 因此薄膜呈现铁磁金属/绝缘体的

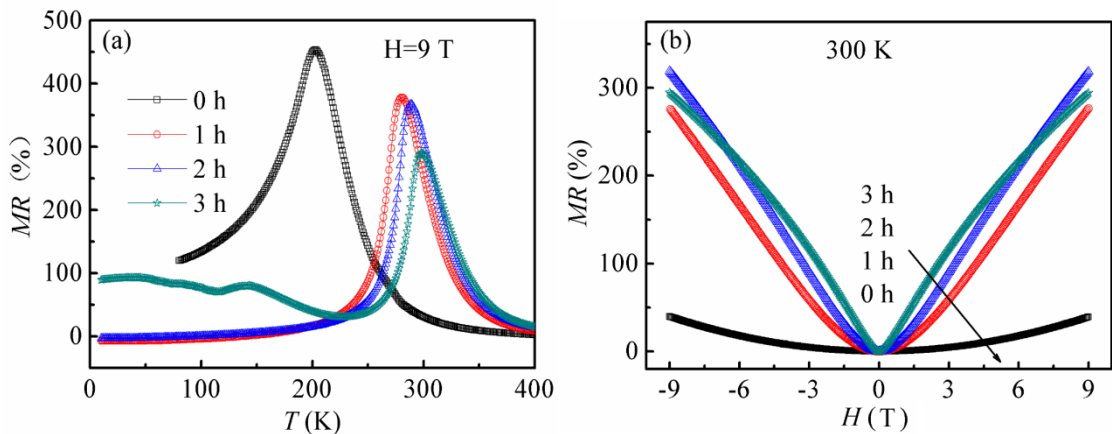


Figure 4. (a) Temperature dependent MR of LBMO films with applied magnetic field of 9 T, (b) Magnetic dependent MR of LBMO films at 300 K

图 4. (a) 磁场强度为 9 T 时 LBMO 薄膜的 MR 与温度的变化关系; (b) 300 K 时 MR 和磁场强度的关系

混合相。在 220 K 以上, 铁磁金属相占主导, 薄膜在 315 K 出现铁磁金属-顺磁绝缘相变; 在 220 K 以下, 绝缘相占主导, 两相的竞争作用导致薄膜在 220 K 和 140 K 附近出现两个附加相转变。

4. 总结

采用脉冲激光沉积法在 STO 单晶衬底上制备了 LBMO 薄膜, 并进行了后期氧气退火处理, 研究了不同退火时间对 LBMO 薄膜的表面形貌和电学、磁学输运性质的影响。研究结果表明退火 2 h 后, 薄膜呈现出类似于体材的性质, 其金属-绝缘体转变温度为 303 K; 退火时间超过 2 小时, 薄膜在低温区出现铁磁金属与绝缘体的混合相。在我们的研究中, 退火导致的影响大多数可归结于薄膜中氧含量的变化, 意味着氧含量对锰氧化物的电学、磁学性质起着至关重要的作用。我们的研究结果对于深入理解氧含量对锰氧化物其它物理性质如光电导、电致电阻等的影响, 进而研发基于锰氧化物薄膜的多功能传感器具有重要的借鉴意义。

参考文献 (References)

- [1] Jin, S., Tiefel, T.H., McCormack, M., *et al.* (1994) Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, **264**, 413-415. <https://doi.org/10.1126/science.264.5157.413>
- [2] Zener, C. (1951) Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, **82**, 403. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>
- [3] Turcaud, J., Pereira, A. and Cohen, L. (2015) Quantifying the Deleterious Role of Strong Correlations in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ at the Magnetocaloric Transition. *Physical Review B*, **91**, Article ID: 134410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.134410>
- [4] Zhao, R., Jin, K., Xu, Z., *et al.* (2013) The Oxygen Vacancy Effect on the Magnetic Property of the $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 122402. <https://doi.org/10.1063/1.4798550>
- [5] Markovich, V., Rozenberg, E., Gorodetsky, G., *et al.* (2004) Vacancies at Mn-Sites in $\text{LaMn}_{1-x}\text{O}_3$ Manganites: Interplay between Ferromagnetic Interactions and Hydrostatic Pressure. *Journal of Applied Physics*, **95**, 7112-7114. <https://doi.org/10.1063/1.1667855>
- [6] Joy, P., Sankar, C.R. and Date, S. (2002) The Limiting Value of *x* in the Ferromagnetic Compositions $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, L663. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/39/104>
- [7] Boschker, H., Huijben, M., Vailionis, A., *et al.* (2011) Optimized Fabrication of High-Quality $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Thin Films Considering All Essential Characteristics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44**, Article ID: 205001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/20/205001>
- [8] Abdelmoula, N., Guidara, K., Cheikh-Rouhou, A., Dhahri, E. and Joubert, J.C. (2000) Effects of the Oxygen Nonstoichiometry on the Physical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ manganites ($0 \leq \delta \leq 0.15$). *Journal of Solid State Chemistry*, **151**, 139-144. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8636>
- [9] Ouyang, S., Wang, C., Liu, G., *et al.* (2008) Oxygen Pressure Dependent Electroresistance in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ Thin Films Grown by Laser Molecular Beam Epitaxy. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, **51**, 232-236. <https://doi.org/10.1007/s11433-008-0035-4>
- [10] Wang, C., Jin, K.-J., Gu, L., *et al.* (2013) Crucial Role Played by Interface and Oxygen Content in Magnetic Properties of Ultrathin Manganite Films. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 252401. <https://doi.org/10.1063/1.4812302>
- [11] Ohnishi, T., Shibuya, K., Yamamoto, T., *et al.* (2008) Defects and Transport in Complex Oxide Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **103**, Article ID: 103703. <https://doi.org/10.1063/1.2921972>
- [12] Droubay, T.C., Qiao, L., Kaspar, T.C., *et al.* (2010) Nonstoichiometric Material Transfer in the Pulsed Laser Deposition of LaAlO_3 . *Applied Physics Letters*, **97**, Article ID: 124105. <https://doi.org/10.1063/1.3487778>
- [13] Liu, G., Lei, Q. and Xi, X. (2012) Stoichiometry of SrTiO_3 Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 202902. <https://doi.org/10.1063/1.4717984>
- [14] Marozau, I., Das, P.T., Döbeli, M., *et al.* (2014) Influence of La and Mn Vacancies on the Electronic and Magnetic Properties of LaMnO_3 Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Physical Review B*, **89**, Article ID: 174422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174422>
- [15] Goyal, A., Rajeswari, M., Shreekala, R., *et al.* (1997) Material Characteristics of Perovskite Manganese Oxide Thin Films for Bolometric Applications. *Applied Physics Letters*, **71**, 2535. <https://doi.org/10.1063/1.120427>

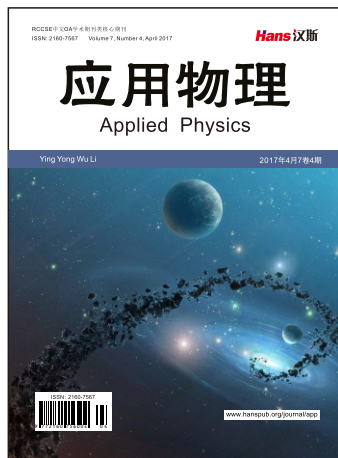
- [16] Prellier, W., Rajeswari, M., Venkatesan, T., *et al.* (1999) Effects of Annealing and Strain on $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Thin Films: A Phase Diagram in the Ferromagnetic Region. *Applied Physics Letters*, **75**, 1446-1448. <https://doi.org/10.1063/1.124720>
- [17] Ju, H., Nam, Y., Lee, J., *et al.* (2000) Anomalous Magnetic Properties and Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **219**, 1-8. [http://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00429-7](http://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00429-7)
- [18] Chen, X.X., Liu, G.Z., Zhu, X., *et al.* (2016) Improved Electrical and Magnetic Transport Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ Thin Films by Oxygen Annealing. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, **59**, Article ID: 677521. <https://doi.org/10.1007/s11433-016-0020-x>
- [19] Zhang, J., Tanaka, H., Kanki, T., *et al.* (2001) Strain Effect and the Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ Thin Films. *Physical Review B*, **64**, Article ID: 184404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.184404>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org



Applied Physics

应用物理

国际中文期刊征文启事

<http://www.hanspub.org/journal/app>
ISSN: 2160-7567 (Print) ISSN: 2160-7575 (Online)

《应用物理》是一本关注应用物理领域最新进展的国际中文期刊，主要刊登有关国内外应用物理学、工程物理学等领域研究和应用的最新成果介绍、学者讨论和专业评论等多方面的论文。本刊支持思想创新、学术创新，倡导科学，繁荣学术，集学术性、思想性为一体，旨在为了给世界范围内的科学家、学者、科研人员提供一个传播、分享和讨论应用物理领域内不同方向问题与发展的交流平台。本期刊由汉斯出版社出版并全球发行，由中国教育图书进出口有限公司负责引进及在中国内地的销售。现诚邀相关领域的学者投稿。

主编

屠基元，千人计划入选者、墨尔本皇家理工大学教授
张启仁，北京大学教授
张淑仪，南京大学教授、中国科学院院士

副主编

陈阳益，国立中山大学教授
任福尧，复旦大学教授
宋鹤山，大连理工大学教授

投稿领域

生物力学
统计力学
量子力学
电动力学
热力学
应用力学
应用光学
声学
生物物理学
医学物理学
应用物理学
凝聚态物理学
原子物理学
结构物理
材料物理
固体物理学
机械制图
工程物理

Biomechanics
Statistical Mechanics
Quantum Mechanics
Electrodynamics
Thermodynamics
Applied Mechanics
Applied Optics
Acoustics
Biophysics
Medical Physics
Applied Physics
Condensed Matter Physics
Atomic Physics
Structure Physics
Materials Physics
Solid-State Physics
Mechanical Drafting
Engineering Physics

论文检索

本刊论文已被知网(CNKI)、读秀学术、中国科学院国家科学图书馆、全国期刊联合目录数据库(UNICAT)、开元知海 • e 读、Academic Keys、Base Search、CALIS、CAS、citedfactor、CNPIEC、Cornell University Library、The Open Access Digital Library、Gold Rush、Journalseek、JournalTOCs、NYULibraries、Open Access Library、Open Science Directory (EBSCO)、Scilit、SJSU、Research Bible、SHERPA/ROMEO、Technische Informationsbibliothek (TIB)、trueserials.com、The Elektronische Zeitschriftenbibliothek (EZB)、TOC Premier、NewJour、Washington.edu、WorldCat、Zeitschriftendatenbank (ZDB)、Polish Scholarly Bibliography (PBN)、Open J-Gate、Yale University Library、WZB (Berlin Social Science Center)等数据库检索。

征文要求及注意事项

- 稿件务求主题新颖、论点明确、论据可靠、数字准确、文字精炼、逻辑严谨、文字通顺，具有科学性、先进性和实用性；
- 稿件必须为中文，且须有英文标题、作者信息、摘要、关键词和规范的参考文献列表；
- 稿件请采用WORD排版，包括所有的文字、表格、图表、附注及参考文献；
- 从稿件成功投递之日起，在2个月内请勿重复投递至其他刊物。本刊不发表已公开发表过的论文。文章严禁抄袭，否则后果自负；
- 本刊采用同行评审的方式，审稿周期一般为5~7日。

欲了解更多信息请登录 <http://www.hanspub.org/journal/app>

联系邮箱: app@hanspub.org



应用物理

主编：屠基元 千人计划入选者，墨尔本皇家理工大学教授

张启仁 北京大学教授

张淑仪 南京大学教授，中国科学院院士

主办：汉斯出版社

编辑：《应用物理》编委会

网址：<http://www.hanspub.org/journal/app>

电子邮箱：app@hanspub.org