掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$浓度对柔性磁性薄膜的影响

李辉[1]，梅大江[1]，王松[1]，李国宝[2]，王继虎[1]，
马梦洁[1]，张瑞[1]，吴远东[1]，温绍国[1]

（1.上海工程技术大学 化学化工学院，上海 201620；
2.北京大学 化学与分子工程学院，北京 100871）

摘要：目的 探究填充不同浓度的无机填料掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$对柔性磁性薄膜的影响。**方法** 以$Tb_4O_7$、CuO、$MnCO_3$为原料，通过高温固相法最终得到掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$样品。按照不同的质量分数，将掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体充分分散于聚乙烯醇溶液中，然后用线棒在已处理的铁板上把含有掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的聚乙烯醇溶液制备成磁性薄膜。通过铅笔硬度测试、画圈附着力测试、粗糙度测试、低温物理性能测试、柔性测试，分别评价磁性薄膜的硬度、附着力、粗糙度、磁性、柔性，并通过XRD衍射仪、X射线能谱仪对物相进行分析。**结果** 添加掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体使涂层刚性变大，柔性减弱，但涂层的附着力保持不变。对比零添加的树脂薄膜，添加掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的薄膜拉伸强度降低。不同质量分数的磁性薄膜顺磁到反铁磁的转变温度相差不大，均在0.1 K左右。**结论** 掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的加入可以保持薄膜的磁性，同时不降低涂层的附着力。当加入较低添加量的粉体时，薄膜具有较好的柔性。

关键词：掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$；聚乙烯醇；薄膜；粗糙度；磁性；柔性

中图分类号：TG178；TB34　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2022)08-0094-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.007

Effect of Cu Doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ Concentration on the Flexibility of Antiferromagnetic Thin Films

LI Hui[1], *MEI Da-jiang*[1], *WANG Song*[1], *LI Guo-bao*[2], *WANG Ji-hu*[1], *MA Meng-jie*[1], *ZHANG Rui*[1], *WU Yuan-dong*[1], *WEN Shao-guo*[1]

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Univerisity of Engineering Science,

收稿日期：2022–06–01；**修订日期：**2022–07–07

Received：2022-06-01；**Revised：**2022-07-07

基金项目：国家自然科学基金（21771007）

Fund：National Natural Science Foundation of China (21771007)

作者简介：李辉（1996—），男，硕士研究生，主要研究方向为薄膜材料。

Biography：LI Hui (1996-), Male, Master, Research focus: thin film materials.

通讯作者：梅大江（1982—），男，博士，副教授，主要研究方向为光电功能材料。

Corresponding author：MEI Da-jiang (1982-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: photoelectric functional material.

通讯作者：李国宝（1968—），男，博士，副教授，主要研究方向为钙钛矿型氧化物的结构与功能。

Corresponding author：LI Guo-bao (1968-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: structure and function of perovskite oxides.

引文格式：李辉, 梅大江, 王松, 等. 掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$浓度对柔性磁性薄膜的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 94-99.

LI Hui, MEI Da-jiang, WANG Song, et al. Effect of Cu Doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ Concentration on the Flexibility of Antiferromagnetic Thin Films[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 94-99.

Shanghai 201620, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering,
Peking University, Beijing 100871, China)

ABSTRACT: The effect of inorganic fillers copper doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ on flexible magnetic thin films was investigated. Using Tb_4O_7, CuO and $MnCO_3$ as raw materials, copper doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ was obtained by high temperature solid-state method. The copper doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ powder was fully dispersed in the polyvinyl alcohol solution according to different mass fractions. Then, the polyvinyl alcohol solution containing copper-doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ powder was prepared into magnetic films by wire rod on the treated iron plates. The hardness, adhesion, roughness, magnetism and flexibility of magnetic films were evaluated by pencil hardness test, drawing circle adhesion test, roughness test, low temperature physical properties test and flexibility test, and the phases were analyzed by XRD diffractometer and X-ray energy dispersive spectrometer. The addition of copper-doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ powder increases the rigidity and weakens the flexibility of the film, and the adhesion of the film remains unchanged. Compared with the resin film with zero addition, the tensile strength of the film with copper-doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ powder decreased. The transition temperatures from paramagnetic to antiferromagnetic of magnetic films with different mass fractions are almost the same, about 0.1 K.The addition of copper-doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ powder can maintain the magnetic properties of the film without reducing the adhesion of the coating. When less powder is added, the film has better flexibility.

KEY WORDS: copper doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$; polyvinyl alcohol; thin film; roughness; magnetism; flexible

物联网技术、可穿戴与可植入科技的迅速发展，给电子元件材料提供了越来越柔性化的需求。同时，由于柔性电子元件材料具有高灵敏度、容易应用以及潜在的低生产成本等优点，在人体健康、安全、环保能源、军事科技等方面均具有重要的应用前景[1-7]，因此，越来越受到人们的普遍重视。目前柔性电子材料与工艺已成为全球高新技术行业角逐的主要战场[8]。众所周知，磁性材料作为一种重要的功能材料，在控制、能量变换、数据传感、数据处理、信息储存等方面有着广泛用途，其中磁性薄膜材料和器件是实现信息存储和传感的重要载体[9-11]。实现磁性薄膜的柔性化，掌握生产柔性磁性薄膜的工艺技术是关键。将纳米或微米量级的磁性无机填料掺入到弹性聚合物中，通过分散复合方法处理后得到具有磁性功能的多相复合体系，具有操作简单、成本低、绿色环保等优点。但薄膜中的无机填料易团聚、相容性差，同时也存在气泡多、应力集中等问题，导致薄膜的性能降低。实际应用过程中，当磁性膜材料和其他物体接触、碰撞，就会使膜层产生破坏。这样不仅损害了膜层的保护功能，而且影响了磁性薄膜的使用功能。

$TbMnO_3$是具有钙钛矿结构的锰氧化物中少数的单相磁电材料之一。虽然 T_c、T_N 很低，但因其不寻常的磁电耦合作用[12]而受到很大的关注。当温度高于奈尔温度 T_N=41 K[13]时，$TbMnO_3$表现出顺磁性；温度降到 41 K 以下时，$TbMnO_3$呈现反铁磁相，Mn 自旋排列呈正弦曲线结构[14]。目前，对 $TbMnO_3$的研究主要集中在各种衬底上外延生长的纳米薄膜方面[15-17]，而对 $TbMnO_3$掺杂入树脂中的报道却鲜有耳闻。而本文将$TbMnO_3$的改性粉末掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$加入树脂，掺铜是为了增强$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$的反铁磁性[18]，以此研究不同浓度填料对柔性磁性薄膜的影响。

无机填料的颗粒粒径越小，比表面积越大，对填料与树脂之间的亲和性也越好，那么在分散均匀的条件下薄膜的力学性能越好。本试验制备的掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$纳米或微米量级粉体，通过研磨能够有效提高掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$在树脂中的均匀分散性，进而改善材料的力学性能[19]，而掺杂无机填充物则对有机无机复合薄膜的柔性方面的研究尚不多见。本文在铁板基体上制备了不同质量分数的磁性薄膜，并对其柔性及各项性能进行研究。

1　试验

1.1　粉体制备

选用 Tb_4O_7（99.95%）、CuO（A. R.）、$MnCO_3$（A.R.）为原料，按化学计量比合成，用玛瑙研钵和研杵研磨约 30 min，将其混合并均匀烘干，将混合物在 800 ℃下煅烧 6 h。然后将其压成柱体并进行 4 次热处理，每次在 1 200 ℃进行 12 h，并需要炉内冷却和中间研磨，所有的操作都在空气中进行，最终得到掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体。

1.2　薄膜制备

所用基体为普通铁板，铁板的预处理流程为：去离子水中浸泡 40 min→擦拭干净→砂纸沿同一方向打磨至光滑→无水乙醇洗净→晾干备用。

纳米及微米掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体合成于北京大学化学与分子工程学院。聚乙烯醇 1788 型，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。用水浴锅在

80 ℃条件下将聚乙烯醇溶解，水与聚乙烯醇的质量比为 1∶9，溶解后在 60 ℃烘箱中静置，滤去气泡，备用。

样品制备步骤如下：（1）按照不同的质量分数称取无机填料掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体和聚乙烯醇溶液；（2）在搅拌器皿中将两者充分搅拌，使其充分分散；（3）将所得磁性高分子复合物倒入铁板表面，用线棒压制成膜（试验中制备了 6 种质量分数的薄膜，见表 1）；（4）将薄膜置于室温下风干 24 h。

表 1　不同质量分数薄膜中各成分的质量
Tab.1 The mass of each component in the films with different mass fractions

Samples	$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$/g	PVA(aq)/g
0% films	0	2.00
5% films	0.1	1.90
10% films	0.2	1.80
20% films	0.2	0.80
30% films	0.2	0.47
40% films	0.3	0.45

1.3　性能测试及组织观察

1）采用 XRD 衍射仪、X 射线能谱仪对物相进行分析。

2）采用 QTY-32 型漆膜圆柱弯曲测试仪测试 5 种薄膜的柔性性能。取完整样品，将弯曲测试仪水平放置，调节仪器支板的高度，将铁板插入仪器，支板与铁板平行，选取不同直径的漆膜弯曲试验器轴，用力搬动旋转柄，可观察到不同质量分数薄膜的柔性变化。具体参数如下：漆膜弯曲试验器轴的直径分别为 2、3、4、5、6、8、10、12、16、20、25、32 mm；旋转柄调整量应大于 17 mm，与试棒贴紧时允许缝隙为 0.05 mm；支板部件升降量应大于 17 mm，与试棒贴紧时允许缝隙为 0.1 mm。本仪器适用于 1.0 mm 以下厚度的样板。

3）采用 BGD 数显粗糙度仪测试薄膜的粗糙度。将样品剪成长度为 5 cm 的条状样品，放置于仪器固定位置，开动仪器，连续测试 3 次，取读数平均值。做 1 组空白对照试验。

4）采用低温物理性能测试系统（PPMS），在 2~300 K 内对薄膜的磁性性能进行研究。

5）参照 GB/T 6739—2006《色漆和清漆　铅笔法测定漆膜硬度》测试薄膜的铅笔硬度。参照 GB/T 1720—1979《漆膜附着力测定法》，采用 QFZ 型漆膜附着力试验仪（中国天津材料试验机厂）测试薄膜的附着力。参照 GB/T 1764—1989《漆膜厚度的测定》，使用 QNIX 4500 V3 膜层测厚仪测试薄膜的厚度。

2　结果及分析

2.1　掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的 XRD 分析

图 1 为掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的 XRD 图谱。比对 ASTM 标准卡片，较为突出的晶相峰的 2θ 值为 25.168°、33.952°和 34.300°，分别对应（111）、（210）和（211）晶面。此外，33.952°处的峰位相对标准峰位向右轻微偏移，原因可能是结晶相的内部存在应力，进而造成 XRD 峰位偏移，偏移原因可能是 Cu^{2+}进入晶格引起晶格畸变所致。

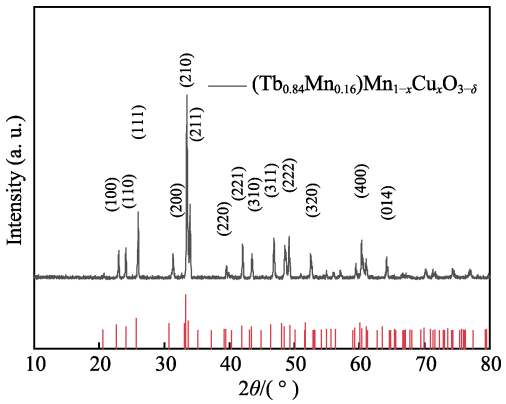
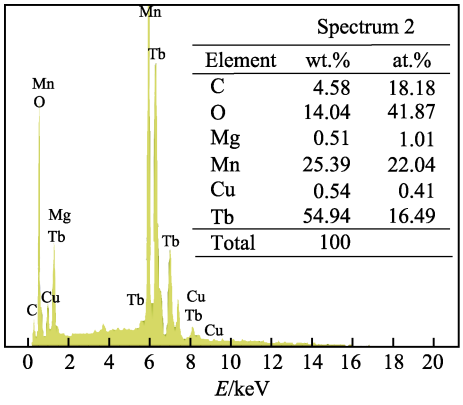


图 1　掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of copper-doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ powder

2.2　EDS 分析

图 2 为掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的 EDS 成分。粉体主要由 Tb、Mn、O、C、Cu、Mg 元素组成，其中 Tb、Mn、O、Cu 来自原料，其他元素是杂质。大晶粒$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$占主要成分，即$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$富集区，而附近富含 Cu 元素，同时含有少量杂质元素，说明在晶界区域掺杂的 Cu



Spectrum 2

Element	wt.%	at.%
C	4.58	18.18
O	14.04	41.87
Mg	0.51	1.01
Mn	25.39	22.04
Cu	0.54	0.41
Tb	54.94	16.49
Total	100	

图 2　掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的 EDS 成分
Fig.2 EDS composition of copper-doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ powder

元素占主要成分，而其他元素很少，粉体晶相质量较好。$TbMnO_3$具有畸变的正交晶系结构，表现出磁电耦合效应，通过掺杂 Cu^{2+}改变了 Tb 位点的平均尺寸，从而增大了八面体畸变，增强了铁电性。膜层由多种元素组成，通过与无机填料掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体共混，使薄膜具有了磁性。随填料浓度的增加，膜层中各元素的含量增加，这意味着膜层中的填料受粒子间的静电力和范德华力作用，易发生团聚，导致粉体颗粒异常增大，从而影响了薄膜的效率和性能[20]。

图 3 为掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的 SEM 形貌。大晶粒$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$的平均粒径为 10 μm，呈八面体结构，颗粒形貌规整，Cu 元素粒子呈球形，掺杂在$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$晶粒表面，整体形貌不规则。

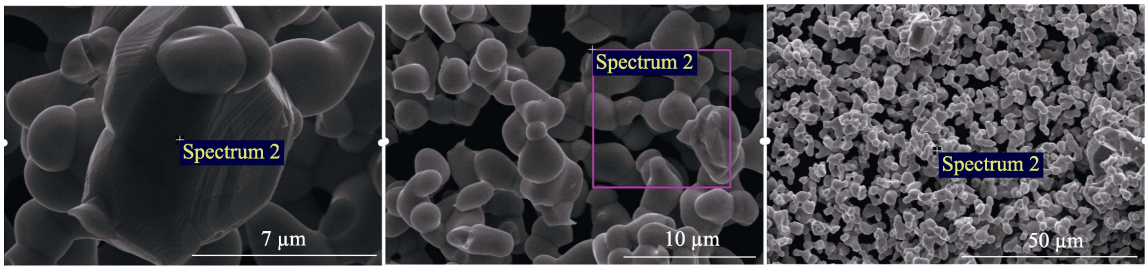


图 3　掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的 SEM 形貌
Fig.3 SEM morphology of copper-doped $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ powder

2.3　填充掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$对涂层基本性能参数的影响

6 种不同质量分数的磁性薄膜的性能测试结果见表 2。表 2 数据显示，与未添加无机填料的涂膜相比，加入粉体的涂层厚度有所增加，但硬度明显提升[21]，薄膜的附着力皆为一级。这说明填充掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$制备磁性高分子复合薄膜并没有降低涂层与基体的结合力。

表 2　不同质量分数的薄膜性能参数
Tab.2 Performance parameters of films with different mass fractions

Samples	Thickness/μm	Pencil hardness	Adhensive force (level)	Roughness/μm
0% films	15	3H	1	0.003
5% films	15.7	4H	1	1.830
10% films	16.5	4H	1	2.180
20% films	16.8	4H	1	5.961
30% films	17.2	4H	1	7.240
40% films	18.4	5H	1	11.76

从以上分析可知，粉体的掺入导致涂层厚度有所提高，硬度增加，但不会减少涂层的结合力。这很可能是因为 Cu 掺杂物能够有效促进无机填料和有机基质之间的界面配合，从而促进基质和粉体材料间产生良好的界面融合[22]。拉伸强度降低是因为大量的无机粉体的加入，容易形成团聚，造成裂纹的发生或应力-应变发展不完全。

随着无机填料的不断加入，填充了树脂之间的空隙，薄膜的硬度增加，但掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的粒径较大，充分研磨搅拌可以增加分散性，但相容性有限。而且部分颗粒浮现在表面，导致薄膜表面不平整，而且引起薄膜内部密度分布不均匀[23]，这增加了薄膜的粗糙度，摩擦因数增大[24]，破坏了薄膜的耐磨性和抗腐蚀性。表面越粗糙，配合表面间的有效接触面积越小，压强越大，磨损越快。同时粗糙表面易使腐蚀性气体或液体通过表面的微观凹谷而渗入到薄膜内层，造成表面腐蚀。

2.4　填充掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体对磁性的影响

采用低温物理测试系统对 5 种不同质量分数的薄膜进行测试，均测出了磁性，顺磁到反铁磁的相变温度为 42 K 左右，相差不超过 0.1 K。由图 4 可知，磁化率随填料质量分数的增大而增大，在 25 K 附近达到了峰值。本试验在聚乙烯醇中加入掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体在保持磁性的同时没有降低薄膜的力学性能。其原因是，掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体与高分子具有良好的界面结合，起到了良好的屏障作用，见图 5。

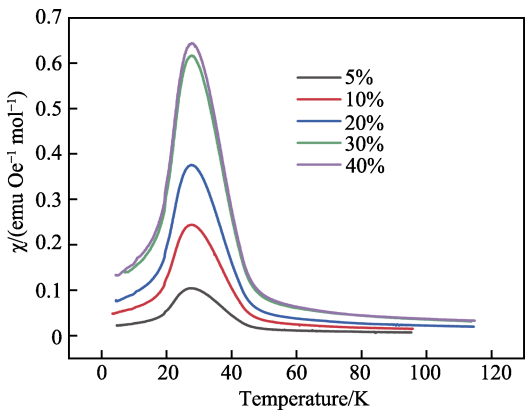
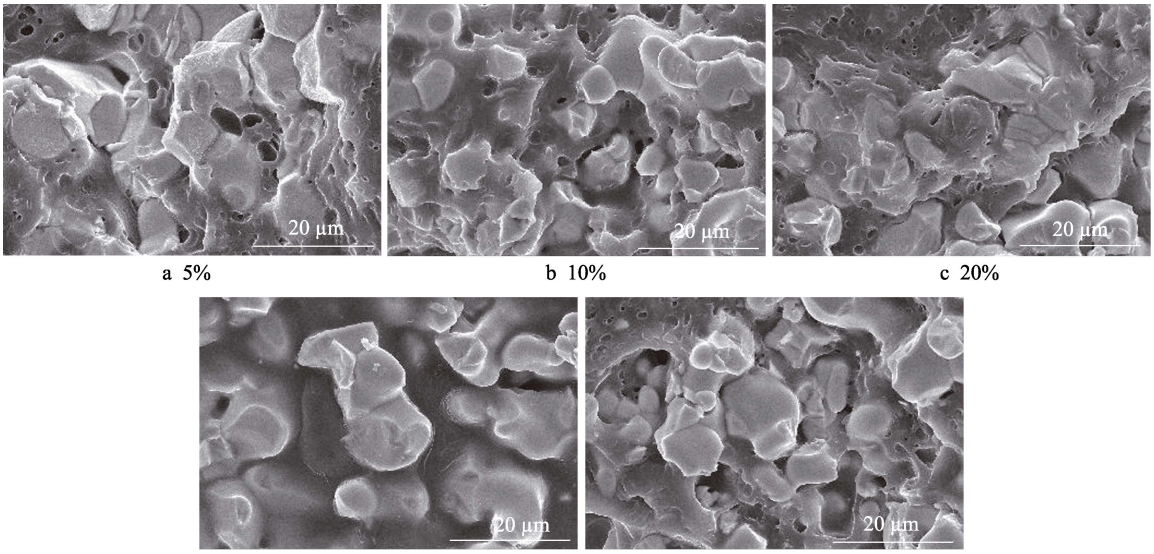


图 4　各质量分数薄膜磁化率曲线
Fig.4 Magnetic susceptibility curves of films with different mass fractions



a 5%　　b 10%　　c 20%

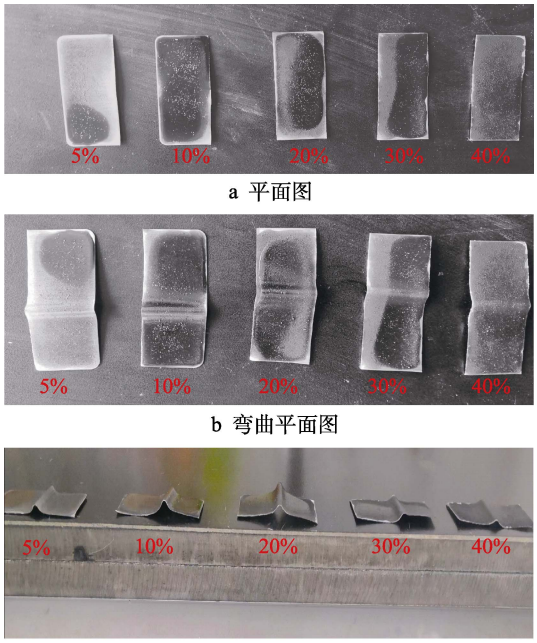
d 30%　　e 40%

图 5　各质量分数薄膜的 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of each mass fraction films

2.5　填充掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体对柔性性能的影响

不同质量分数的薄膜的弯曲试验结果见图 6。选用 QTY-32 型漆膜试验仪的直径为 2 mm 的轴分别测试 5 种质量分数的薄膜，得出掺杂粉末对薄膜的柔性改变不大，5 种质量分数的薄膜的柔性良好，主要是因为聚乙烯醇多羟基的氢键作用，使其具备了优异的机械相容性[25]。同时由于聚乙烯醇的主链是单碳链，大分子链数量较多，距离稍远的连接链间的牵制作用减弱，位能较低的内旋转构象数目较多，因此大分子链也较柔顺。另外，聚乙烯醇的相对分子质量较大，氢键较多，分子之间的作用力较大，致使聚乙烯醇的柔性好。无机填料的加入增加了体系的致密性，柔性增大，随着无机填料的继续加入，体系的柔性降低。



a 平面图

b 弯曲平面图

c 弯曲剖面图

图 6　各质量分数薄膜的平面图、弯曲平面图、弯曲剖面图

Fig.6 Plan (a), bending plan (b) and bending section (c) of each mass fraction film

3　结论

1）在聚乙烯醇中加入掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体，能够在保持磁性的基础上，不会降低薄膜与基体的附着力，附着力皆为一级。

2）加入掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体可增加薄膜的致密性，但随着填料加入量的增多，薄膜的铅笔硬度降低，铅笔硬度从 3H 提升到 5H。

3）不同质量分数的反铁磁性薄膜的柔性不尽相同，随着质量分数的增大，柔性减弱。

4）掺铜$(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$粉体的粒径较大，随着质量分数的增大，粗糙度增大。

参考文献：

[1] BAUER S, BAUER-GOGONEA S, GRAZ I, et al. 25th Anniversary Article: A Soft Future: From Robots and Sensor Skin to Energy Harvesters[J]. Advanced Materials, 2014, 26(1): 149-161.

[2] ZANG Ya-ping, ZHANG Feng-jiao, HUANG Da-zhen, et al. Flexible Suspended Gate Organic Thin-Film Transistors for Ultra-Sensitive Pressure Detection[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6269.

[3] KIM D H, LU Nan-shu, MA Rui, et al. Epidermal Electronics[J]. Science, 2011, 333(6044): 838-843.

[4] SOMEYA T, BAUER S, KALTENBRUNNER M. Impe-

rceptible Organic Electronics[J]. MRS Bulletin, 2017, 42(2): 124-130.

[5] BARTOLOZZI C, NATALE L, NORI F, et al. Robots with a Sense of Touch[J]. Nature Materials, 2016, 15(9): 921-925.

[6] SUNDARAM S, KELLNHOFER P, LI Yun-zhu, et al. Learning the Signatures of the Human Grasp Using a Scalable Tactile Glove[J]. Nature, 2019, 569(7758): 698-702.

[7] HUA Qi-lin, SUN Jun-lu, LIU Hai-tao, et al. Skin-Inspired Highly Stretchable and Conformable Matrix Networks for Multifunctional Sensing[J]. Nature Communications, 2018, 9: 244.

[8] 杨华礼, 谢亚丽, 芦增星, 等. 柔性磁性薄膜材料与器件研究进展[J]. 物理学报, 2022, 71(9): 097503.
YANG Hua-li, XIE Ya-li, LU Zeng-xing, et al. Research Progress of Flexible Magnetic Films and Devices[J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(9): 097503.

[9] PARKIN S, JIANG Xin, KAISER C, et al. Magnetically Engineered Spintronic Sensors and Memory[J]. Proceedings of the IEEE, 2003, 91(5): 661-680.

[10] THIELE J U, MAAT S, FULLERTON E E. FeRh/FePt Exchange Spring Films for Thermally Assisted Magnetic Recording Media[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(17): 2859-2861.

[11] FAN Xin, KIM S, KOU Xiao-ming, et al. Microwave Phase Detection with a Magnetic Tunnel Junction[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(21): 212501.

[12] KIMURA T, GOTO T, SHINTANI H, et al. Magnetic Control of Ferroelectric Polarization[J]. Nature, 2003, 426(6962): 55-58.

[13] KAJIMOTO R, YOSHIZAWA H, SHINTANI H, et al. Magnetic Structure of $TbMnO_3$ by Neutron Diffraction[J]. Physical Review B, 2004, 70: 012401.

[14] 李文丽. 多铁材料 $TbMnO_3$ 和 $TbFeO_3$ 薄膜异质结构的制备与表征[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
LI Wen-li. Fabrication and Characterization of Heterostructure of Multiferroic $TbMnO_3$ and $TbFeO_3$ Films[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2013.

[15] KIRBY B J, KAN D, LUYKX A, et al. Anomalous Ferromagnetism in $TbMnO_3$ Thin Films[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(7): 07D917.

[16] CUI Yi-min, WANG Chun-chang, CAO Bi-song. $TbMnO_3$ Epitaxial Thin Films by Pulsed-Laser Deposition[J]. Solid State Communications, 2005, 133(10): 641-645.

[17] WU K H, GOU I C, LUO C W, et al. Anisotropic Electronic Structure in Single Crystalline Orthorhombic $TbMnO_3$ Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(8): 2275-2279.

[18] DENG Jian-ming, FARID M A, ZHANG Meng, et al. Enhancement of Ferroelectricity for Orthorhombic $(Tb_{0.861}Mn_{0.121})MnO_{3-\delta}$ by Copper Doping[J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(6): 3475-3482.

[19] 肖军, 樊会涛, 周惠娣. 颜/填料分散工艺对环氧防热涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 150-155.
XIAO Jun, FAN Hui-tao, ZHOU Hui-di. Effect of Dispersing Technique of Fillers and Paints on the Properties of Epoxy Thermo-Protective Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 150-155.

[20] 张浩, 刘秀玉. 环境净化涂料的研究现状与应用及性能检测方法[J]. 化工新型材料, 2011, 39(7): 23-24, 68.
ZHANG Hao, LIU Xiu-yu. The Present Situation, application and Detection Methods for Environmental Purification Coatings[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(7): 23-24, 68.

[21] 丛巍巍, 周张健, 宋书香, 等. 纳米填料对环氧涂料防腐耐磨性能影响的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 71-74.
CONG Wei-wei, ZHOU Zhang-jian, SONG Shu-xiang, et al. Review of Research on the Effect of Nano-Fillers on the Corrosion Resistance and Wear Resistance of Epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2008, 37(1): 71-74.

[22] 朱阮利, 张津, 高帅, 等. SiO_2 对镁合金阴极电泳涂层耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 27-33.
ZHU Ruan-li, ZHANG Jin, GAO Shuai, et al. Effect of SiO_2 on the Abrasion Resistance of E-Coatings on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(7): 27-33.

[23] 赵强, 汤兆胜, 冯仕猛, 等. 组分和应力不均匀分布对薄膜铁电性的影响[J]. 压电与声光, 2000, 22(4): 249-252.
ZHAO Qiang, TANG Zhao-sheng, FENG Shi-meng, et al. The Effects of Non-Uniform Distributions of Stress and Composition on Ferroelectric Thin Films[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2000, 22(4): 249-252.

[24] 罗玲, 姚冠新, 陶飞. 填料粒度对汽车制动摩擦材料性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(2): 97-102.
LUO Ling, YAO Guan-xin, TAO Fei. Effect of Filler Size on Performance of Automotive Brake Friction Materials[J]. Surface Technology, 2016, 45(2): 97-102.

[25] 李慧敏. 抗紫外线 PVA/纳米 TiO_2 复合膜的制备与性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2012.
LI Hui-min. Research on the Preparation and Properties of Anti-Ultraviolet PVA/Nano-TiO_2 Composite Film[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.

责任编辑：万长清