

doi: 10.11720/wtyht.2022.1255

肖月桐,王猛,王兴卓,等. 镍酸钐研究进展及其用于海洋电场传感器的可行性分析[J]. 物探与化探, 2022, 46(2): 418-423. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1255>

Xiao Y T, Wang M, Wang X Z, et al. Research progress of SmNiO₃ and feasibility analysis of applying SmNiO₃ in ocean electric field sensors[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2022, 46(2): 418-423. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2022.1255>

镍酸钐研究进展及其用于海洋电场传感器的可行性分析

肖月桐¹, 王猛¹, 王兴卓¹, 陈凯¹, 时宗洋², 赵一字², 付悦思¹

(1. 中国地质大学(北京)地球物理与信息技术学院, 北京 100083; 2. 北京机械设备研究所, 北京 100854)

摘要: 海洋电场信号被广泛用于海底以下地质构造、水体目标探测、物理海洋和海洋物理特性分析等研究领域, 收集海洋电场信号有重要的科学价值, 其中海洋电场传感器是其测量媒介。近年来, 钙钛矿型复合氧化物作为新型材料成为研究热点, 镍酸钐是钙钛矿复合氧化物中性能比较特殊的一个, 具有金属—绝缘体相变特性, 在海水中稳定性强, 对低频电场信号敏感度高, 有望成为新型海洋电场传感器的电极材料。国内外学者对镍酸钐进行了一些研究, 主要集中于镍酸钐的电学特性尤其是金属—绝缘体相变特性、光学特性及其制备流程。本文对上述研究内容进行了系统综述, 并对镍酸钐用于海洋电场传感器的可行性进行了初步探讨。

关键词: 镍酸钐海洋电场传感器; 镍酸钐; 海洋电场; 电极; 传感器; 金属—绝缘体相变

中图分类号: P631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2022)02-0418-06

0 引言

海洋电场是海洋物理场的一个重要特征。收集海洋电场信号对于研究海底以下地质构造、水体目标探测、物理海洋和海洋物理特性等有重要意义^[1]。为了收集研究海洋电场信号, 对海洋电场传感器(简称电极)的研究变得尤为重要。电极探测信号的原理是测量两极间电势差, 进而获取微弱的电场信号, 再通过信号的降噪、滤波、放大等处理得到目标信号。电极的质量直接决定采集到的电场信号的质量。

国外目前用的电极材料有 Pb/PbCl、Zn、碳纤维、Ag/AgCl、Cu/CuSO₄、碳气凝胶、甘汞等, 国内主要为银氯化银、石墨烯、碳纤维, 其他材料的电极还处在研究阶段^[2]。海水有腐蚀性, 可能与电极发生电化学反应, 因此如果电极材料抗腐蚀性差, 采集到的信号也会不准确。电场信号又大多为中低频, 需

长期将电极放在海洋中以探测中低频信号, 一般需要放在海水中一星期以上, 这要求电极性能在海水中长期稳定。同时海洋中的电场信号幅度与距离有关, 距离增加信号幅度和噪声也会增加, 但由于海洋作业条件受限, 海洋中较大的传感器间距是不容易达成的, 传感器间距一般要控制在 100 m 以内^[3-4], 所以能测到的电场信号很微弱, 幅度小到微伏级别, 信号在电极表面、在海水中传播过程中还可能衰减, 不灵敏的电极难以准确探测出来。随着深度的增加, 水压会增加, 若传感器抗压能力差就难以正常工作^[4]。此外, 电极与海水界面接触会有接触电阻, 产生热噪声, 若接触电阻过大就会影响测出的电场信号波形导致失真。这要求探测电极具备以下性能: ①稳定性强: 可长时间放在海水中, 不被腐蚀, 能正常工作。②测量敏感度高: 需要对低频信号有高敏感度, 信号在电极表面的衰减小。③抗压能力强: 能够承受住水压。④信噪比高: 要求获取的目标信号噪声低^[1,4-7]。

收稿日期: 2021-05-07; 修回日期: 2021-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41874142、41504138); 中国地质大学(北京)“大学生创新创业训练计划”项目

第一作者: 肖月桐(2001-), 女, 从事测控技术与仪器的相关学习与科研工作。Email: 2477418907@qq.com

通讯作者: 王猛(1984-), 男, 副教授, 博导, 从事测控技术与仪器的相关学习与科研工作。Email: wangmeng@cugb.edu.cn

1 海洋电场探测原理

海洋电场的探测原理是将电极放到海水中,采用自然电位法^[3]测量两电极间的电势差,从而得到电场信号,这与测量电阻两端电压的原理相似。先测量一个方向上的一对电极之间的电压 U ,再测电极间距 L ,计算得出研究区域内的场强 $E=U/L$ 。在获取海洋电场信息的过程中电极是海水和外部电路联系的桥梁,如图 1 所示, R 为信号的采集系统的输入阻抗^[1,4]。

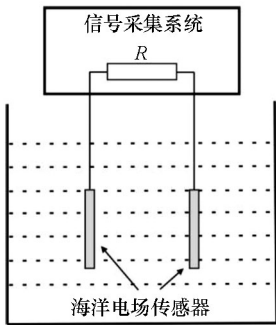


图 1 海洋电极连接系统示意^[2]

Fig. 1 Schematic diagram of marine electrode connection system^[2]

2 镍酸钆(SmNiO_3) 电场传感器

钙钛矿型复合氧化物是近年来一种新型材料,具有特殊的电磁性能和化学性能。这类物质具有奇特的结构,可被用在传感器、固体燃料电池等领域,成为近年的研究热点。

洛伦兹壶腹是鲨鱼用来探测海底微弱电流以寻找猎物的体孔,如图 2 所示。美国普渡大学的科研人员模仿这种洛伦兹壶腹,研发出了一种新型镍酸钆电场传感器,它可以检测到海洋中的弱电场,检测到之后会发生颜色变化,在海水中能稳定工作^[8-9]。

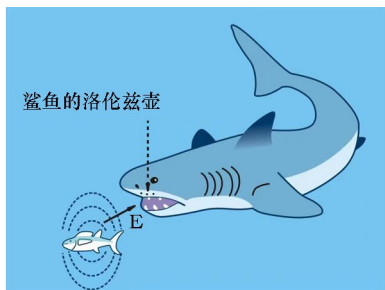


图 2 鲨鱼的洛伦兹壶腹

Fig. 2 The ampullae Lorenzini of shark

镍酸钆是一种利用了量子力学相互作用的量子材料,在海洋电场作用下,氢离子进到镍酸钆的晶格中与镍酸钆作用形成氢化镍酸钆,使镍原子的 3D 轨道发生转变,电阻特性因此发生很大反转,镍酸钆从金属态成为绝缘态,这便是金属—绝缘体相变的过程。本质上,这种相变是电场的作用导致镍酸钆化学掺杂浓度,即 H^+ 浓度改变进而引发的^[8]。研究表明这个过程是可逆的^[9]。镍酸钆在冰凉的海水中并不像一些金属,如铝,会立即形成致密氧化膜阻碍电化学反应。这种材料不仅在海水中不会轻易被腐蚀,可长期保持功能的稳定性,可循环利用,而且对弱电信号敏感度很高,可实现对海洋电场的高精度测量,可见镍酸钆海洋电场传感器在探测海洋微弱电场方面占有一定优势,满足前述探测需求。该项研究为海洋电场测量提供了一种全新的手段。

3 稀土镍酸盐 RNiO_3 的金属—绝缘体相变

镍酸盐具有的金属—绝缘体相变特性^[10-15],是镍酸盐和钙钛矿最大的区别。金属—绝缘体(MI)相变是指当改变外界条件如场强、光强、化学掺杂浓度、温度、压力大小时,由于重叠能带被分开,镍酸盐由金属态转变为绝缘态,或者由于价带和导带之间的间隙减小,镍酸盐由绝缘态转变为金属态。由于金属—绝缘体相变,镍酸盐的电磁学和光学特性会发生很大转变^[9,11]。如前文中所提,镍酸钆作为典型的镍酸盐有金属—绝缘体相变的特性,在电场的作用下,氢离子进到镍酸钆的晶格中与镍酸钆相互作用形成氢化镍酸钆,使镍原子的 3D 轨道发生转变,镍酸钆从低电阻的金属态成为高电阻的绝缘态,同时颜色发生显著变化^[9,15],如图 3 所示。镍酸钆金属—绝缘体相变的实质是在低温条件下,载流子间的库伦作用。这种量子效应使得镍酸钆可以被应用于海洋电场探测领域。

4 镍酸钆制备方法

目前,制备镍酸钆薄膜的方法有金属脉冲激光沉积、有机化学气相沉积法、物理气相沉积技术中的磁控溅射技术和溶胶凝胶法^[10]。其中近年在国内实验室中运用最广泛的是脉冲激光沉积技术^[16-19]。脉冲激光沉积是一种利用激光对物质进行轰击进而得到所需薄膜的一种制备方法^[10,13]。利用激光轰击靶材,在衬底上得到的等离子体形成稳定亚态的 Ni^{3+} 。制备镍酸钆的靶材用全固相烧结法得到^[10]。

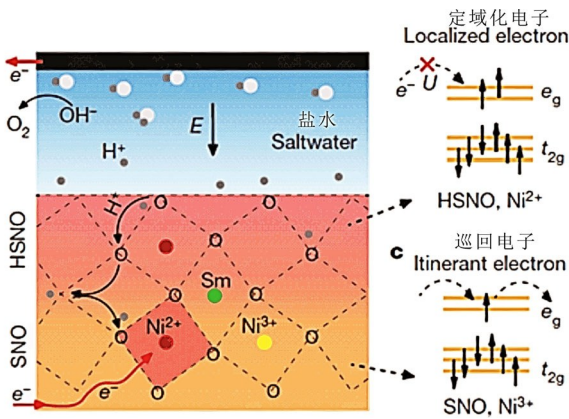


图 3 氢离子进入镍酸钐与之相互作用过程示意^[9]

Fig. 3 Schematic diagram of the interaction process between hydrogen ions and SmNiO_3 ^[9]

在制备镍酸钐的问题上,与金属有机化学气相沉积法比较脉冲激光沉积具有的主要优势是设备使用方便,但在成膜的均匀性、面积和清洁度方面不足。同时脉冲激光沉积制备的薄膜容易产生含氧缺陷,可能会导致金属—绝缘体转变的摧毁^[10,20]。

5 国内外镍酸钐研究现状

5.1 电学特性的研究

2016年,为了抑制燃料电池漏电现象,哈佛大学 Ramanathan 团队将镍酸钐第一次引入到固体氧化物燃料电池的领域。他们发现质子在室温下可以自发掺入镍酸钐中,使之发生金属—绝缘体相变,同时质子可在镍酸钐中快速传导。这表明镍酸钐不仅有好的电绝缘特性,还有较好的质子导电性。因此他们利用镍酸钐这个特点,把它作为固体燃料电池的电解质,制出了新型燃料电池^[21]。

2018年,普渡大学的团队模仿上述“洛仑兹壶腹”,开发出了镍酸钐电极传感器。这种传感器可探测的电压的量级和海洋生物产生的微弱电压接近。团队计算了该传感器的检测距离,约为鲨鱼的弱电感受器的检测距离^[9]。

普渡大学的研究人员还做了在镍酸钐中掺杂锂离子和锂的实验^[8]。他们将锂离子加到镍酸钐中,发现这会导致镍酸钐离子传导能力的提升和其晶体结构的膨胀。如图 4 所示,他们又将金属锂加到镍酸钐中,发现镍酸钐变为绝缘态。材料中加入了电子反而使之变得更绝缘。

Ramanathan 研究团队研究了电场对于镍酸钐薄膜相变温度的调控。实验表明随外加正向偏压的变化,镍酸钐的电阻改变并不显著。而当施加负电

压时,其电阻本该降低,实验却出现了相反的结果,当加了 1.2 V 电压时,电阻发生异常的变化。他们推测此现象并非单纯由静电场引起的,而可能是由于镍酸钐与离子液体发生了电化学反应。

2017 年华东师范大学孙岩等在 Ramanathan 团队上述研究基础上利用双电层结构实现了对镍酸钐薄膜的金属—绝缘体相变的静电场调控^[11]。

2018 年,北京科技大学胡海洋等在制备镍酸钐基础上利用镍酸钐与衬底间的晶格失配,实现了对镍酸钐相变温度的控制与其电子轨道结构的调节^[19]。

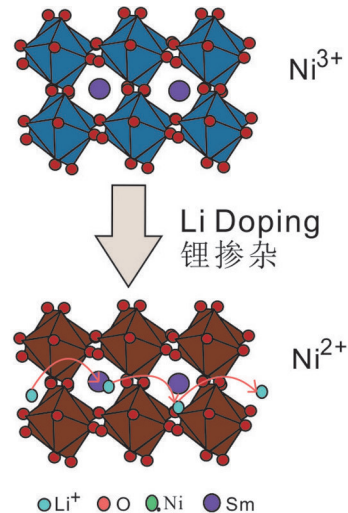


图 4 镍酸钐中掺杂锂的示意

Fig. 4 Schematic diagram of lithium doping in SmNiO_3

5.2 制备相关的研究

近年来,国内多个研究团队通过脉冲激光沉积法,在衬底上(一般为铝酸镧 LaAlO_3 等)外延生长镍酸钐薄膜材料,并通过实验得到最合适的制备条件^[10,16-18]。

法国内罗尔研究所研究了应变松弛对外延生长于 SrTiO_3 衬底上生长的镍酸钐薄膜结构的稳定性的影响^[22]。研究人员通过较高分辨率的 X 射线衍射验证了镍酸钐可以在 STO 上较稳定地存在。他们通过模拟 XRD 的轮廓和 X 射线的反射率来讨论薄膜的好坏,还实现了镍酸钐薄膜的稳定化,通过实验发现外延应变的松弛会导致镍酸钐相解离为 NiO 和 Sm_2O_3 。

5.3 光学特性的研究

2016 年,虞南方研究团队发现镍酸钐能够通过电调谐实现在可见光谱至中红外光谱上的不透明和透明之间的连续控制。镍酸钐在掺杂电子以后在电学性能上变得更绝缘,光学性能上变得更加透明。通过调控电场使镍酸钐的光学带隙变化,使得电子

无法通过而光可以通过,此过程同样可逆。该研究是对镍酸钆的光学性质的第一次探索^[23]。

还有团队通过镍酸钆光学性质的第一性原理和本征点缺陷的研究,得知氧空位使得可见光的透过率增加,而镍空位使得红外光和可见光的透过率降低^[24]。

6 模拟海水测试实验

研究人员将镍酸钆浸没在 0.6 mol/L 的氯化钠溶液中(模拟海水)24 h,如图 5,发现随温度升高镍酸钆阻值变化较小,表明在不外加电压情况下模拟海水中的镍酸钆有较强稳定性。对浸没于相同的氯化钠溶液中的镍酸钆加-2 V 负电压后,镍酸钆颜色发生明显变化,并且电阻增加了约 10 万倍,随温度升高电阻下降的比较明显。通过施加反向偏置电压,在盐水中的镍酸钆材料可以恢复到原先的状态,阻值恢复,这说明镍酸钆能够通过阻值的变化反映水中局部电压的波动。他们又测试了电压在 5 mV ~ 0.5 V 间改变时镍酸钆的阻值的变化规律,得到的曲线基本呈线性。多个周期中,施加 $\pm 0.5 \text{ V} \sim \pm 5 \text{ mV}$ 的电压后,镍酸钆的阻值可以持续变化,这表明通过观察镍酸钆电阻的变化和大小可得到微弱的电信号的变化和大小。通过此实验发现镍酸钆对电压感知的精度可小到 4.5 mV;当施加了电场信号的时候,模拟海水中镍酸钆的阻值和光学特性产生巨大变化,在反向电场作用下,这两个变化过程可逆。未来,研究实验将在真正的海洋中而不是模拟海水中进行^[9]。

7 应用前景

镍酸钆电极传感器可以通过检测盐水中的亚伏电位^[9]监视无人潜航器、舰艇等的活动,在海洋领域有广泛应用。镍酸钆还可用作 pH 传感器、热敏电阻^[9],也可能可以用于推动模仿人脑的新算法研究,是含有人工突触的脑启发式计算机材料基础。

除了电学上的应用前景,镍酸钆有进行控制热辐射制造智能红外伪装和体温调节设备的潜在新功能。同时由于该材料可以高速在透明和不透明的状态之间切换,可用于自由空间光通信中。此外,这种材料还可用于制造“智能窗”。

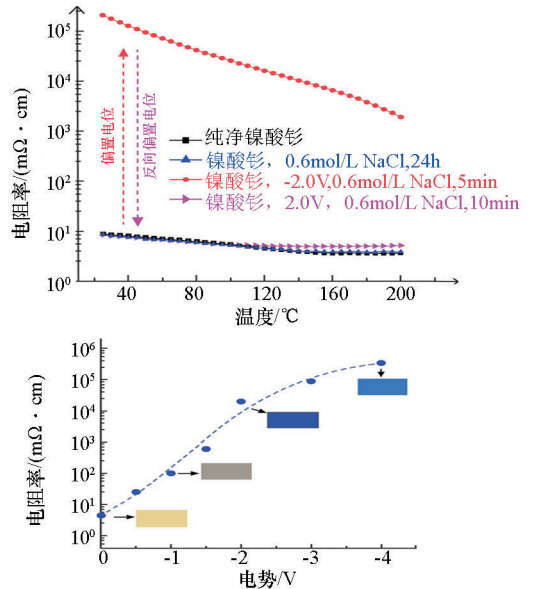


图 5 0.6 mol/L NaCl 溶液中镍酸钆在电场作用下电导率 (a) 及光学性质 (b) 的变化^[9]

Fig. 5 Changes of conductivity (a) and optical properties (b) of SmNiO_3 in 0.6 mol/L NaCl solution under electric field^[9]

8 讨论

镍酸钆近年来多次被不同研究团队制备出来,制备条件已经较为成熟,因此得到镍酸钆材料不再是天方夜谭。近年来在检测海洋电场方面被研究和较多的是银氯化银电极,而银氯化银电极的缺点是怕光、需要在盐水中养护,耐用性差,成本较高。镍酸钆具有独特的金属—绝缘体相变特性,变为绝缘态后其抗腐蚀性较高,可以在海水里稳定存在,可循环利用,耐用性强,综合成本低。当电场改变时,镍酸钆发生金属—绝缘体相变,因此其电阻发生明显改变,能改变优于 10 万倍,颜色也会发生很明显的变化,这相当于将弱电信号的变化明显放大,弱电信号改变一点镍酸钆阻值和颜色就会改变较多,实现多模式的反映,这种灵敏度非常适合用来做海洋电场传感器。

参考文献 (References):

- [1] 陈闻博,宋玉苏,王焯焯. 海洋电场传感器研究概况[J]. 传感器与微系统, 2019, 38(12): 1-4.
Chen W B, Song Y S, Wang Y X. Research situation of marine electric field sensors [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2019, 38(12): 1-4.
- [2] 申振,宋玉苏,王焯焯,等. Ag/AgCl 和碳纤维海洋电场电极的探测特性研究[J]. 仪器仪表学报, 2018, 39(2): 211-217.
Shen Z, Song Y S, Wang Y X, et al. Study on the detection char-

- acteristics of Ag/AgCl and carbon fiber marine electric field electrodes [J]. Chinese Journal of scientific instruments, 2018, 39(2): 211–217.
- [3] 王杰红. 超低噪声海洋电场传感器的研究[D]. 西安:西安电子科技大学, 2014.
Wang J H. Research on low noise marine electric field sensor [D]. Xi'an: Xidian University, 2014.
- [4] 王泽臣. 海洋电场探测电极研究[D]. 杭州:杭州电子科技大学, 2020.
Wang Z C. Research on marine electric field detection electrode [D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2020.
- [5] 张翼. 全固态海洋传感器稳定性研究[D]. 西安:西安电子科技大学, 2009.
Zhang Y. Research on the stability of all solid-state marine sensor [D]. Xi'an: Xidian University, 2009.
- [6] 张坤, 宋玉苏, 李瑜. 海洋电场探测电极的研究概况[J]. 材料导报, 2014, 28(21): 20–23.
Zhang K, Song Y S, Li Yu. Research status of underwater electric field sensing electrode [J]. Materials Reports, 2014, 28(21): 20–23.
- [7] Petiau G, Dupis A. Noise, temperature coefficient, and long time stability of electrodes for telluric observations [J]. Geophysical Prospecting, 2010, 28(5): 792–804.
- [8] Yoo P, Liao P. Metal-to-insulator transition in SmNiO_3 induced by chemical doping: A first principles study [J]. Molecular Systems Design & Engineering, 2018, 3(1): 264–274.
- [9] Zhang Z, Schwanz D, Narayanan B, et al. Perovskite nickelates as electric-field sensors in salt water [J]. Nature, 2018, 553: 68–72.
- [10] 贾理男, 富一博, 赵哲, 等. 钙钛矿稀土镍酸盐 SmNiO_3 薄膜的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 151–160, 187.
Jia L N, Fu Y B, Zhao Z, et al. Research on progress in perovskite Nickelate SmNiO_3 Film [J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 151–160, 187.
- [11] 孙岩. 钙钛矿 SmNiO_3 外延薄膜的制备及其金属—绝缘体相变的电场调控研究[D]. 上海:华东师范大学, 2017.
Sun Y. Study on preparation of perovskite SmNiO_3 epitaxial thin films and tuning of the metal-insulator transition by electric field [D]. Shanghai: East China Normal University, 2017.
- [12] 黄浩亮, 罗震林, 杨远俊. Effect of compressive strain on MI transition in SmNiO_3 epitaxial thin films grown on LSAO substrate [C]//中国材料研究学会, 2011.
Huang H L, Luo Z L, Yang Y J. Effect of compressive strain on MI transition in SmNiO_3 epitaxial thin films grown on LSAO substrate [C]//Chinese Society for Materials Research, 2011.
- [13] Torriss B, J Margot, M Chaker. Metal-insulator transition of strained SmNiO_3 Thin films: Structural, electrical and infrared optical properties [J]. Scientific Reports, 2017, 7(40915): 1–9.
- [14] Iqbal A, Khan S A, Rahman N U, et al. Epitaxial growth controlled tailoring of Metal-Insulator (MI) Transition properties of rare earth correlated oxides [C]// The 9th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), Waikiki Beach, HI, USA, 2014.
- [15] Chen J K, A Bird, Yan F B, et al. Mechanical and correlated electronic transport properties of preferentially orientated SmNiO_3 films [J]. Ceramics International, 2020, 46(5): 6693–6697.
- [16] 白玉杭. 钙钛矿镍酸盐异质结构的制备与性能研究[D]. 南京:南京大学, 2017.
Bai Y H. Preparation and characterization of perovskite nickelate heterostructures [D]. Nanjing: Nanjing University, 2017.
- [17] 胡昌. 钙钛矿型稀土镍酸盐 RNiO_3 薄膜光电性质的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.
Hu C. Study on Photoelectric properties of perovskite-type rare earth nickel RNiO_3 films [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [18] 贾梅秀. 钛酸钡/镍酸钆异质结的阻变机理研究[D]. 上海:华东师范大学, 2019.
Jia M X. Study on the resistive switching mechanism of $\text{BaTiO}_3/\text{SmNiO}_3$ heterojunction [D]. Shanghai: East China Normal University, 2019.
- [19] 胡海洋, 陈吉堃, 邵飞, 等. 应力下 SmNiO_3 钙钛矿氧化物薄膜材料的电导与红外光电导[J]. 物理学报, 2019, 68(2): 198–207.
Hu H Y, Chen J K, Shao F, et al. Conductivity and infrared photoconductivity of SmNiO_3 perovskite oxide thin films under stress [J]. Acta physica Sinica, 2019, 68(2): 198–207.
- [20] Chen B J, Sun Y, Yang N. Electronic phase diagram of oxygen-deficient $\text{SmNiO}_{3-\delta}$ epitaxial thin films [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(23): 1.
- [21] Lan C, Li H, Zhao S. A first-principles study of the proton and oxygen migration behavior in the rare-earth perovskite SmNiO_3 [J]. Journal of Computational Electronics, 2020, 19(3): 905–909.
- [22] Conchon F, Boule A, Girardot C, et al. Influence of strain relaxation on the structural stabilization of SmNiO_3 films epitaxially grown on (001) SrTiO_3 substrates [J]. Materials Science and Engineering. B: Solid State Materials for Advanced Technology, 2007, 144(1–3): 32–37.
- [23] Li Z Y, Zhou Y, Qi H, et al. Correlated perovskites as a new platform for super-broadband-tunable photonics [J]. Advanced Materials, 2016, 28(41): 9117–9125.
- [24] Cui Y Y, Ren J S, Yang G, et al. First-principles study of intrinsic point defects and optical properties of SmNiO_3 [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2021, 125(1): 356–365.

Research progress of SmNiO_3 and feasibility analysis of applying SmNiO_3 in ocean electric field sensors

XIAO Yue-Tong¹, WANG Meng¹, WANG Xing-Zhuo¹, CHEN Kai¹, SHI Zong-Yang²,
ZHAO Yi-Yu², FU Yue-Si¹

(1. School of Geophysics and Information Technology, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 2. Beijing Institute of Mechanical Equipment, Beijing 100854, China)

Abstract: Ocean electric field signals are widely used in the fields of geological tectonics, water target detection, physical ocean, and the analysis of ocean physical characteristics. It is of great scientific value to collect the ocean electric field signals, while the ocean electric field is measured using ocean electric field sensors. In recent years, perovskite-type composite oxides have become a research hot spot as new materials. Among these composite oxides, SmNiO_3 is the one that possesses some unique properties including metal-insulator phase transition, strong stability in seawater, and high sensitivity to low-frequency electric field signals. Therefore, it is expected to become a new type of electrode materials in ocean electric field sensors. Domestic and foreign researchers have carried out some studies on SmNiO_3 , which mainly focus on the electrical properties (especially the metal-insulator phase transition and optical properties) and preparation process of SmNiO_3 . This paper systematically reviews the above research contents and preliminarily explores the feasibility of applying SmNiO_3 in marine electric field sensors.

Key words: SmNiO_3 ocean electric field sensor; SmNiO_3 ; ocean electric field; electrode; sensor; metal insulator phase transition

(本文编辑:王萌)