



用水热法合成掺杂 Pr^{3+} 的 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 纳米颗粒及其表征

拜山·沙德克¹, Bahat Duamet²

(1. 新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;
2. Kazakh National Technical University
Named after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan)

摘要:采用水热法制备了掺杂 Pr^{3+} 的 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$) 纳米颗粒. 实验结果表明制备的样品是立方体结构的纳米颗粒, 当掺杂量为 $0 < x \leq 0.1$ 时 Pr^{3+} 能成功掺杂到 NiFe_2O_4 尖晶石晶格内, 但掺杂量 $x > 0.1$ ($x=0.15$) 时会出现杂峰. 随着掺杂量从 0 增加到 0.1, 样品的平均晶粒尺寸从 47 nm 减小到 18 nm, 饱和磁化强度从 $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 单调减小至 $37 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 矫顽力从 $4.7 \times 10^3 \text{ A/m}$ 减小到 $3.4 \times 10^3 \text{ A/m}$. 饱和磁化强度减少的原因主要是由于室温下无磁性的 Pr^{3+} 代替 NiFe_2O_4 中的 Fe^{3+} 造成的.

关键词: 镍铁氧化物; 稀土掺杂; 水热法; 饱和磁化强度; 矫顽力

中图分类号: O484 文献标识码: A 文章编号: 1005-4642(2014)02-0010-06

1 引言

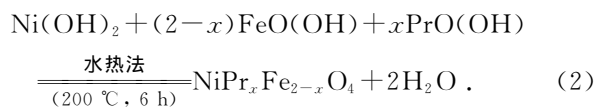
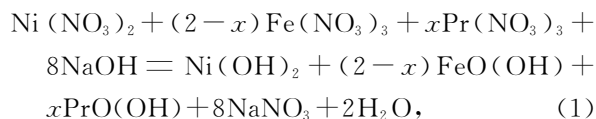
铁酸镍是完全反尖晶石结构的铁氧化物, 它的分子式可写为 $(\text{Ni}_x^{2+} \text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Ni}_x^{2+} \text{Fe}_{1-x}^{3+}]\text{O}_4$, 其中 $()$ 和 $[]$ 分别表示 A 位和 B 位的金属阳离子, x 依赖于加热时间和制备条件^[1]. NiFe_2O_4 是性能优良的软磁材料, 可用作磁头材料、巨磁材料和微波吸收材料^[2], 而且还是制备性能优良的磁电转换复合材料所选用的磁致伸缩材料^[3-4], 在电子工业上具有广阔的应用前景. 因此, 研究铁酸镍的制备及其基本磁性能, 不仅具有理论意义, 而且还具有实用意义. 最近在 NiFe_2O_4 中 Fe^{3+} 离子的位置用如 Gd, Dy, Al, Zn 和 Ce 等的阳离子替换的研究显示, 制备出来的样品拥有与原 NiFe_2O_4 不同的性能^[5-7]. 掺入少量稀土元素会产生铁氧化物系统中 4f-3d 电子之间的耦合, 从而改变铁氧化物材料的磁性和导电特性. 通过稀土元素掺杂各种磁性材料合成优异性能的磁性材料吸引了国内外研究者的关注^[8-10]. 目前稀土元素离子掺杂铁酸镍的报告非常多, 但是未见关于镨离子掺杂到铁酸镍的研究报道. 本文采用稀土元素化合物 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为掺杂剂, 通过水热法制备

$\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$) 纳米颗粒, 并表征其磁学性能.

2 实验方法

2.1 实验药品

试剂: 硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($>99\%$)、硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($>99.5\%$)、硝酸镨 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($>99.9\%$)、氢氧化钠 NaOH ($>98\%$), 均为分析纯, 未作进一步纯化处理; 实验用的溶剂为去离子水 ($15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). 此过程中发生的化学反应方程可以写成为^[11]:



2.2 样品的制备

称取物质的量之比为 2:1 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于 45 mL 的去离子水中, 溶解以后再放入 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 这些试剂溶解在 50 mL 的聚四氟乙烯内衬中, 最

收稿日期: 2013-11-08; 修改日期: 2013-11-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 11164027); 新疆维吾尔自治区高校科研项目 (No. XJEDU2010I05)

作者简介: 拜山·沙德克 (1963-), 男, 新疆乌鲁木齐人, 新疆大学物理科学与技术学院教授, 博士, 主要研究方向为磁性材料.

后将 8 g NaOH 倒入已准备好的上述溶液里,剧烈搅拌 15 min. 盖紧后置于钢套中,放在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱里反应 6 h 后取出,自然冷却至室温. 所得样品用去离子水和无水乙醇清洗 5~6 次至清洗液 pH 值为中性,将所得粉末置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 6 h,获得粉状样品.

2.3 测试条件

粉体样品的物相测试采用日本 MAC SCIENCE18kW 转靶 X 射线衍射仪(XRD),Cu ($\text{K}\alpha$) 靶($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管流 200 mA,连续扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$. 样品的平均尺寸用 Scherrer 公式 $D = k\lambda/(\beta\cos\theta)$ 估算,式中的 D 为纳米颗粒的粒径, $k=0.89$ 为 Scherrer 常量, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 为 X 射线的波长, θ 为半衍射角, β 为衍射峰的半峰全宽所对应的弧度. 样品的成分分析采用 JEM-2100 的 X 射线能谱仪(EDS)(牛津 INCA Energy)进行测试,利用德国 BRUKER 公司 VERTEXT 70 型傅里叶红外光谱仪对样品进行红外光谱分析,样品的形貌和尺寸采用透射电子显微镜(TEM)(日本,Hitachi H-600)进行观测,磁学性能采用振动样品磁强计(美国,Lake Shore VSM 7404)测试.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 是反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 6 h 的条件下制备出的 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$) 粉体的 XRD 谱图. 从图中可以看出($0 < x \leq 0.1$)时所得到的样品的衍射峰的位置在 $18.364^\circ, 30.241^\circ, 35.624^\circ, 37.28^\circ, 43.304^\circ, 53.775^\circ, 57.26^\circ, 62.392^\circ$ 和 74.904° 处,它们对应的晶面分别为 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) 和 (533) 晶面,与立方相 NiFe_2O_4 的 PDF 标准卡片(JCPDS 10-0325)相符,没有其他杂峰. 因此可以初步确认当掺杂量 $0 < x \leq 0.1$ 时, Pr^{3+} 离子成功地掺杂到 NiFe_2O_4 尖晶石晶格内. 当掺杂量 $x > 0.1$ ($x=0.15$) 时出现杂峰,即掺杂量超过 0.1 时形成杂相 $\text{Pr}(\text{OH})_3$. 这可能是由于 Pr^{3+} 的离子半径($0.101\ 3\ \text{nm}$)比 Fe^{3+} 离子半径($0.067\ \text{nm}$)大得多,导致稀土阳离子 Pr^{3+} 在 NiFe_2O_4 尖晶石晶格内的溶解度受到限制^[12],也就是说 Pr^{3+} 的掺杂量增多($x > 0.1$)时,无法掺入到 NiFe_2O_4 晶格

内. 从图 1 中还可以看出,随着掺杂量的增加,衍射峰宽度逐渐变宽,衍射强度逐步降低,这表明平均晶粒尺寸逐渐变小,结晶度变低.

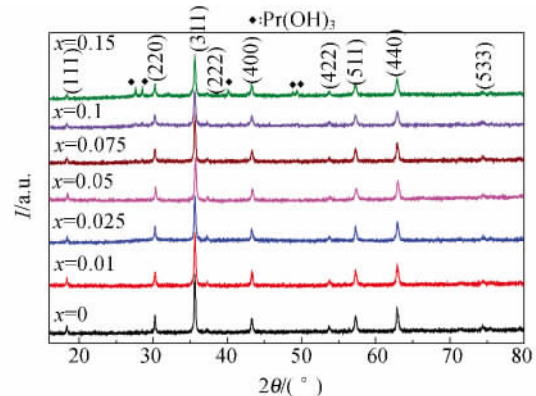


图 1 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 粉体的 XRD 谱图

为了进一步确定稀土离子 Pr^{3+} 的掺杂量是否与用 XRD 测得和估算的量相符,利用 X 射线能谱仪(EDS)进行测试,结果如表 1 所示. EDS 图谱显示合成的样品有很好的化学均匀性,而且 EDS 测出来的掺杂量分别为 0 ($x=0.0$), $0.011\ 5$ ($x=0.01$), $0.026\ 55$ ($x=0.025$), $0.044\ 8$ ($x=0.05$), $0.073\ 0$ ($x=0.075$), $0.093\ 5$ ($x=0.1$). 图 2 是掺杂量为 $x=0.05$ 时样品的 EDS 图,从图 2 可以看,样品只含有氧、铁、镍和镨元素.

表 1 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 粉体的 EDS 数据

	$w/\%$				x
	Ni	Fe	Pr	O	
	22.42	44.41	0	33.17	0
	22.07	42.66	1.25	34.02	0.011 5
	22.22	41.78	2.87	33.13	0.026 5
	22.39	39.51	4.67	33.43	0.044 8
	21.98	37.75	7.49	32.78	0.073 1
	22.13	35.37	9.19	33.31	0.093 5

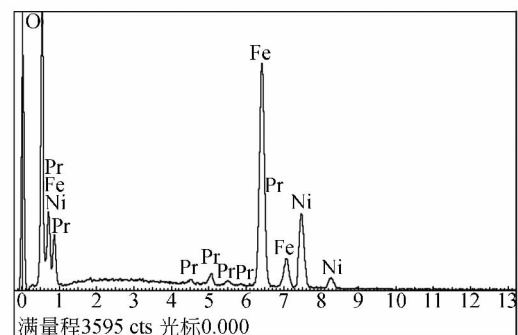


图 2 样品 $\text{NiPr}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 的 EDS 图谱

3.2 红外光谱分析

红外光谱是研究分子动力学、分子的结构和分布非常有效的手段. 物质的红外光谱是其分子结构的直接反映, 图谱中的吸收峰与分子中各基团的振动形式相对应. 反应温度为 200 °C、反应时间为 6 h 的条件下制备出的 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.05$ 和 0.1) 粉体的红外光谱图如图 3 所示.

从图 3 可以看出在 $1\ 340\sim 1\ 690\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内有吸收峰出现, 这是尖晶石铁氧体的共同特点^[13]. 较高频率的吸收峰($\tilde{\nu}_1$)出现在 $1\ 340\sim 1\ 390\ \text{cm}^{-1}$ 的频率范围内, 它是四面体金属复合体, 这里所谓的四面体金属复合体是氧离子和四面体位置的金属离子之间的键($\text{M}_{\text{Tet}}-\text{O}$)构成的化合物. 而较低频率的吸收峰($\tilde{\nu}_2$)出现在 $590\sim 610\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 它是八面体金属复合体振动的表现, 这里所谓的八面体金属复合体是氧离子和八面体位置的金属离子之间的键($\text{M}_{\text{Oct}}-\text{O}$)构成

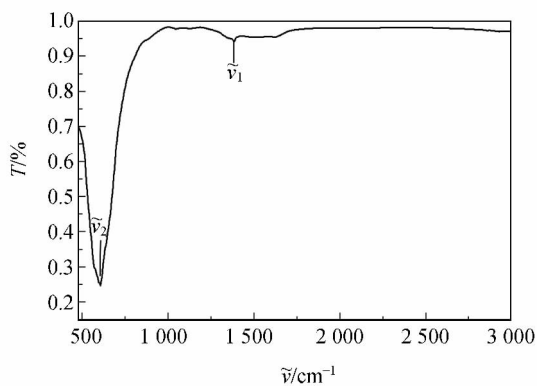
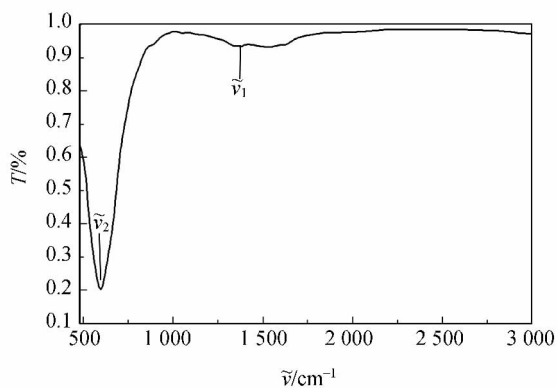
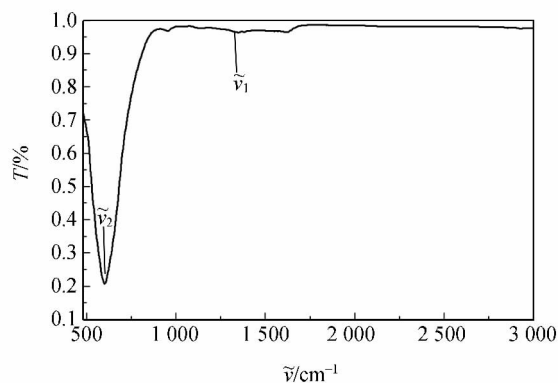
(a) $x=0.0$ (b) $x=0.05$ (c) $x=0.1$

图 3 200 °C 的条件下制备出的 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 粉体的红外光谱图

的化合物^[14]. 这些峰的位置与铁酸镍纳米晶体的标准红外吸收光谱峰的位置一致^[15]. 吸收光谱峰的位置随着 Pr^{3+} 离子替代 Fe^{3+} 离子的位置而变化, 也就是说峰位的变化是由 $\text{M}_{\text{Tet}}-\text{O}$ 和 $\text{M}_{\text{Oct}}-\text{O}$ 键长度的变化引起的^[16].

3.3 形貌表征

图 4 为 200 °C, 6 h 的条件下制备出来的 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) 颗粒的 TEM 图. 从图 4 可以看出实验所得到的样品是纳米级的小颗粒. 还可以发现掺杂 Pr^{3+} 对样品的形貌没有显著的影响, 但是对平均晶粒尺寸有较大的影响, 即随着掺杂量的增加颗粒的平均尺寸逐渐变小, 即 47 nm ($x=0.0$), 41 nm ($x=0.01$), 36 nm ($x=0.025$), 28 nm ($x=0.05$), 23 nm ($x=0.075$), 18 nm ($x=0.1$). 另外用 Scherrer 公式估算的晶格尺寸与 TEM 图中所得到的数值一致.

这是因为 Pr^{3+} 的离子半径 (0.101 3 nm) 比 Fe^{3+} 离子半径 (0.067 nm) 大得多, 当 Pr^{3+} 离子替代 Fe^{3+} 离子的位置时, 由于 Pr^{3+} 离子和 Fe^{3+} 离子的未配对导致晶体的各向异性, 这种各向异性在晶体内部将产生张力, 因此系统的状态在晶体各向异性和晶体内张力的相互作用下保持稳定的平衡状态. 此张力随着 Pr^{3+} 离子浓度的增加而增大, 所以为了降低晶粒张力, 晶体的尺寸随 Pr^{3+} 离子浓度的增加而减小. 颗粒的大小基本上是均匀的.

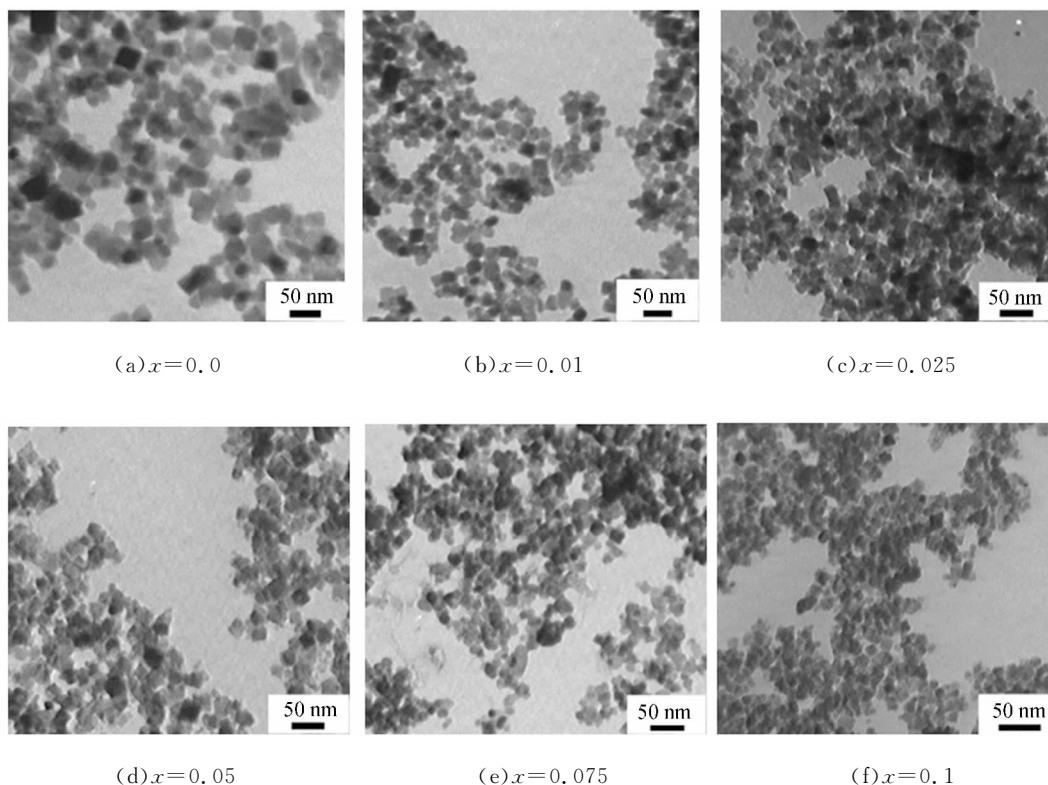


图 4 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 颗粒的 TEM 谱图

3.4 磁性分析

样品的磁学性能利用振动样品磁强计 (VSM) 进行测试. 在室温下, 外加磁场的最大值调制为 $7.96 \times 10^5 \text{ A/m}$. 样品 ($\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$) 的磁滞回线如图 5 所示, 饱和磁化强度和矫顽力与掺杂量 (x) 的变化关系如图 6 所示.

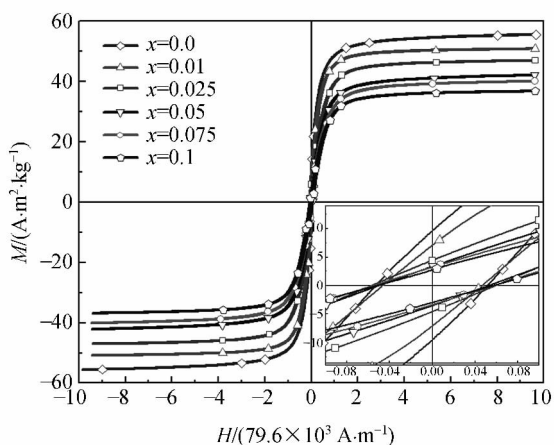


图 5 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 粉体的磁滞回线

从图 6 中可以看出当掺杂量 x 从 0 增加到 0.1 时, 饱和磁化强度从 $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 单调减小至 $37 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 矫顽力从 $4.7 \times 10^3 \text{ A/m}$ 减小到

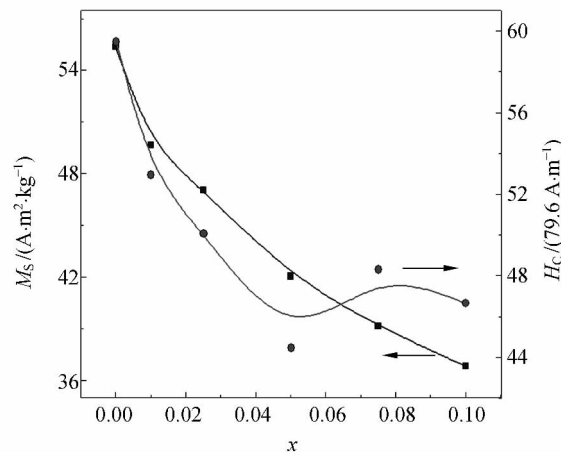


图 6 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 粉体的饱和磁化强度和矫顽力与掺杂量的变化关系

$3.4 \times 10^3 \text{ A/m}$. 由于稀土元素在低温 (40 K) 下才能显示出磁性^[17], 因此饱和磁化强度减小的主要原因是稀土离子 Pr^{3+} 掺杂到 NiFe_2O_4 晶格内的过程实际上是在室温下无磁性的 Pr^{3+} 离子代替磁性 Fe^{3+} 离子位置的过程^[18]. 文献^[19]提出, 掺杂过程中纳米粒子表面的磁性离子间的非平衡交换产生表面上自旋的倾斜. 因此铁酸镍纳米颗粒的表面就变成无磁性层或自旋的玻璃类型层,

总非磁性层的比例随离子尺寸的增大而变大. 所以饱和磁化强度随着掺杂量的增加而降低.

4 结 论

利用水热法在 200 °C、恒温 6 h 的实验条件下合成出了掺杂 Pr^{3+} 的 $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$) 纳米颗粒. XRD, EDS 和 IR 图谱显示, 当掺杂量 $0 < x \leq 0.1$ 时, Pr^{3+} 离子成功地掺杂到 NiFe_2O_4 晶格内, 但掺杂量 $x > 0.1$ ($x=0.15$) 时出现杂峰, 即随着 Pr^{3+} 掺杂量的增多, 样品中出现杂相. 从 TEM 图中可得知, 制备出来的样品的形貌为纳米级的立方体. 还可以看出 Pr^{3+} 掺杂对样品的形貌没有显著影响, 但是对平均晶粒尺寸有较大影响, 即随着掺杂量从 0 增加到 0.1 时, 样品的平均晶粒尺寸从 47 nm 减小到 18 nm. 通过磁性分析可以得知, 当掺杂量 x 从 0 增加到 0.1 时, 饱和磁化强度从 $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 单调减小至 $37 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 矫顽力从 $4.7 \times 10^3 \text{ A/m}$ 减小到 $3.4 \times 10^3 \text{ A/m}$. 饱和磁化强度减小的主要原因是由于室温下无磁性的 Pr^{3+} 代替 NiFe_2O_4 中的 Fe^{3+} 造成的.

参考文献:

- [1] Haneda K, Morrish A H. Noncollinear magnetic structure of CoFe_2O_4 small particles [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, 63(8):58-4263.
- [2] Chen Lingyun, Dai Hong, Shen Yongming, et al. Size-controlled synthesis and magnetic properties of NiFe_2O_4 hollownanospheres via gel-assistant hydrothermal route [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 491(1/2):L33-L38.
- [3] Zhang Dongen, Tong Zhiwei, Xu Gaoyang, et al. Templated fabrication of NiFe_2O_4 nanorods: Characterization, magnetic and electrochemical properties [J]. *J. Solid State Sciences*, 2009, 11(1):113-117.
- [4] Xu Shihong, Shanguan Wenfeng, Yuan Jian, et al. Synthesis and performance of novel magnetically separable nanospheres of titanium dioxide photocatalyst with egg-like structure [J]. *J. Nanotechnology*, 2008, 19(9):606.
- [5] Dixit G, Singh J P, Srivastava R C, et al. Magnetic resonance study of Ce and Gd doped NiFe_2O_4 nanoparticles [J]. *J. Magn. and Magn. Mater.*, 2012, 324(4):479-483.
- [6] Bharathi K K, Vemuri R S, Noor-A-Alam M, et al. Effect of annealing on the microstructure of $\text{NiFe}_{1.925}\text{Dy}_{0.075}\text{O}_4$ thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(6):1794-1798.
- [7] Hemeda D M, Tawfik A, Hemeda O M, et al. Effects of NiO addition on the structure and electric properties of $\text{Dy}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet ferrite [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(8):1350-1357.
- [8] Mahmoud M H, Sattar A A. Mössbauer study of Cu-Zn ferrite substituted with rare earth ions [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, 277(1/2):101-105.
- [9] Chand J, Kumar G, Kumar P, et al. Effect of Gd^{3+} doping on magnetic, electric and dielectric properties of $\text{MgGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites processed by solid state reaction technique [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(40):9638-9644.
- [10] Hemeda D M, Tawfik A, Hemeda O M, et al. Effects of NiO addition on the structure and electric properties of $\text{Dy}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet ferrite [J]. *J. Solid State Sciences*, 2009, 11(8):1350-1357.
- [11] Yang Yanmin, Jiang Jing, Li Liangchao, et al. Synthesis and magnetic properties of nano-sized $\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1.5-x}\text{O}_4$ via soft chemistry route [J]. *J. Rare Earths*, 2007, 25(2):228-231.
- [12] Peng Jianhong, Hojamberdiev M. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of gadolinium-doped CoFe_2O_4 nanoparticles [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, 323:133-138.
- [13] Zhao Lijun, Cui Yuming, Yang Hua, et al. The magnetic properties of $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite [J]. *Mater. Lett.*, 2006, 60(1):104-108.
- [14] Waldron R D. Infrared spectra of ferrites [J]. *Phys. Rev.*, 1955, 99(6):1727-1735.
- [15] Ramankutty C G, Sugunam S. Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper prepared by soft chemical method [J]. *Appl. Catal. A*, 2001, 218(1/2):39-51.
- [16] Rana S, Philip J, Raj B. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier transform infrared transmission spectrometry and thermogravimetry [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 124(1):264-269.
- [17] Kambale R C, Song K M, Koo Y S, et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline Dy^{3+} doped cobalt ferrite: structural and magnetic

- properties [J]. Appl. Phys., 2011, 110 (5): 053910.
- [18] Hutlova A, Niznansky D, Rehspringer J L, et al. High coercive field for nanoparticles of CoFe_2O_4 in amorphous silica sol-gel [J]. Adv. Mater., 2003, 15(19):1622-1625.
- [19] Pillai V, Shah D O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions [J]. J. Magn. Magn. Mater., 1996, 163(1/2):243-248.

Hydrothermal synthesis of praseodymium-doped $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles and its characterization

Sadeh Beysen¹, Bahat Duamet²

- (1. School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;
2. Kazakh National Technical University Named after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan)

Abstract: Rare earth element praseodymium-doped $\text{NiPr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$) magnetic nanoparticles were successfully synthesized using hydrothermal method. Experimental results showed that the prepared samples were cubic structural nanoparticles. When $0 < x \leq 0.1$, Pr^{3+} ions could be successfully doped into the nickel ferrite spinel lattice; when $x > 0.1$ ($x=0.15$), impurity peak occurred. With the increasing of doping level from 0 to 0.1, the average crystallite size decreased from 47 nm to 18 nm, saturation magnetization monotone reduced from $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ to $37 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ and coercivity decreased from $4.7 \times 10^3 \text{ A/m}$ to $3.4 \times 10^3 \text{ A/m}$.

Key words: nickel ferrite; rare earth doped; hydrothermal synthesis; saturation magnetization; coercivity

[责任编辑:任德香]

(上接第 9 页)

Digital holography experiment using a conventional liquid crystal projector

LI Xian-fang¹, TIAN Xu², LI Zhi-yang²

- (1. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430079, China;
2. College of Physical Science and Technology, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

Abstract: A simple digital holography display system using a conventional liquid crystal projector was constructed. The phase modulation formula was derived according to Huygens theorem and path reversibility. An analytic expression for the point spread function of the system was also obtained. The measured size of the light spot when a single point was displayed coincided well with theoretical predication. The experimental results showed that the system could conveniently generate small digital holographic images.

Key words: digital holography display; liquid crystal projector; superposition theorem; path reversibility; point spread function

[责任编辑:任德香]