

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

氯醇盐溶胶-凝胶法纳米结构氧化钨薄膜的光谱学特性

袁嘉国 章俞之* 乐 军 宋力昕 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

摘要: 由非离子型 Gemini 表面活性剂 TMDD($\text{HO}(\text{EO})_x\text{C}_{14}(\text{EO})_y\text{OH}$)为结构导向模板, 改进 EISA(挥发诱导自组装)镀膜工艺经 300 °C 焙烧制得具有连续、均一和光学透明特点的蠕虫介孔纳米晶孔壁氧化钨薄膜. 采用 SEM、TEM 和 Raman 光谱对此种薄膜的介孔纳米结构进行了表征, 通过光谱电化学、XPS 和椭圆偏谱等方法, 研究了该薄膜在电解质溶液中的电致变色行为. 结果表明, 所制备的纳米结构氧化钨薄膜在 633 nm 波长处的循环可逆透过率调制幅度可达 75%以上, 并且其电致变色机理具有显著的双注入吸收调制特性.

关键词: 纳米结构; 氧化钨; 薄膜; 电致变色

中图分类号: O644; O484

Spectrum Investigations of Chloro-Alkoxide Sol-Gel Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films

YUAN Jia-Guo ZHANG Yu-Zhi* LE Jun SONG Li-Xin HU Xing-Fang

(Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China)

Abstract: Vermicular mesoporous nanostructured WO_3 thin films were prepared from a chloro-alkoxide sol-gel method *via* controlled EISA (evaporate induced self-assembly) process using TMDD ($\text{HO}(\text{EO})_x\text{C}_{14}(\text{EO})_y\text{OH}$) surfactant as the structure-directing template. This template was eliminated by calcination of 300 °C. The as-prepared films could be continuous, uniform, and transparent. SEM, TEM, and Raman spectra were used for the nanostructural examinations. Spectrophotometric, XPS, and ellipsometry methods were also introduced to determine the electrochromic behaviors of the nanostructured films. The results showed that the cyclic reversible transmittance modulation range more than 75% has been realized above wavelength of 633 nm, and the electrochromic mechanism of the nanostructured WO_3 films exhibited double-inserted absorbing characteristics.

Key Words: Nanostructured; WO_3 ; Thin film; Electrochromic

目前, 人们已发现的具有电致变色效应的材料有多种类型, 这些材料得到了不断的长足发展, 从而使其成为一个蓬勃发展的学科. 其中, 氧化钨薄膜自 1969 年被 Deb^[1]发现具有电致变色性以来, 一直备受瞩目, 是新一代建筑及车用节能窗 SMART WINDOWS 器件的变色层的重要候选材料之一, 因而具

有广阔的发展和前景. 在大面积沉积氧化物薄膜方面, 溅射法^[2]、CVD 法^[3]和溶胶-凝胶^[4]等逐渐成为比较有前途的制备技术. 氯醇盐溶胶-凝胶法制备氧化钨电致变色薄膜, 在近年来获得了快速发展, 作为一种潜在的实用制备技术, 具有一定研究和探索价值.

Received: August 4, 2008; Revised: September 24, 2008; Published on Web: November 18, 2008.

*Corresponding author. Email: yzhang@mail.sic.ac.cn, lejun@mail.sic.ac.cn; Tel: +8621-52412359.

国家自然科学基金(59932040-2)及国家重点基础研究发展规划(973)项目(2009CB939900)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

根据过去的研究结果^[5],开放的孔道纳米结构有助于提高电致变色薄膜的着色/漂白响应与变色效率.通过修饰的氯醇盐溶胶-凝胶法,设计制备具有介孔纳米结构的氧化物薄膜,可探索改善此法获得产物的电致变色性能.自1998年以来,介孔纳米结构氧化物薄膜的制备取得了一定突破^[6],而非离子表面活性剂不以离子状态存在,且一般不受酸碱和电解质的影响,在过去几年中一直被广泛应用于制备过渡金属氧化物介孔薄膜的结构导向模板剂^[7].其中, TMDD($(\text{HO}(\text{EO})_x\text{C}_{14}(\text{EO})_y\text{OH})$)作为一种非离子型 Gemini 表面活性剂,拥有表面活性较高和临界胶束浓度(cmc)较小等优点^[8],同时也具备了用于介孔材料合成模板的潜能.使用这种结构导向剂作为模板制备纳米结构氧化钨介孔薄膜,其研究亦有利于丰富介孔薄膜的制备工艺技术.

本文首先以这种非离子型 Gemini 表面活性剂 TMDD 为结构导向模板,基于改进的 EISA (挥发诱导自组装)镀膜工艺^[9,10],制备了连续、均一和光学透明的介孔纳米结构氧化钨薄膜.然后通过 SEM, TEM 和 Raman 光谱等方法对薄膜的纳米结构进行表征,并采用光谱电化学、XPS 和椭偏谱光学方法等分析其电致变色行为,探讨其电致变色机理.

1 实验部分

1.1 材料制备

一般地,溶胶-凝胶法制备薄膜的关键工艺在于

溶胶配制,但是薄膜制备的外界温度和湿度条件其实亦是不可忽略的.本文采用一种改进的 EISA 的镀膜工艺制备介孔纳米结构氧化钨薄膜,其工艺流程及形成设计机理如图 1 所示.

在标准状况下,先将一定量的表面活性剂 TMDD($M_w \approx 1250$,分析纯, Aldrich, 美国)溶于 10 mL 无水乙醇(分析纯, 99.5%, 国药上海化学试剂公司)中,在室温下搅拌 2 h,形成一种透明的、均一的模板剂溶液.然后,小心缓慢地加入 1 g 无水 WCl_6 (分析纯, 99.9%, Aldrich, 美国)至上述模板剂溶液中,在室温下继续强烈搅拌 2 h.为了使胶化过程充分反应形成有机/无机复合溶胶,将该前驱体溶液完全密闭,置于烘箱中 40°C 下静置陈放 24 h 即获得制备薄膜的溶胶前驱体(initial sol).通常由氯化钨醇盐溶胶制得的新鲜湿膜在较高湿度的气氛中,其水解缩合过程往往十分迅速,而只能得到光学透明性较差的薄膜,所以人们也认为,使用这种溶胶制膜需要严格的惰性气氛.为了解决这一问题,本文采用改进的 EISA 的镀膜工艺来制备光学透明的介孔纳米结构氧化钨薄膜.首先在室温及控制相对湿度(RH)30%–50%条件下,采用浸镀的方式(dip-coating)在衬底上镀膜,接着立即将湿膜置于烘箱中干燥,温度控制在 120°C 左右.随着湿膜中溶剂的不断蒸发,薄膜成分由湿凝胶不断向硬化的透明干凝胶转化,结构获得加强.待溶剂挥发毕,将样品从烘箱中取出,用水气(RH 80%–100%)处理 1 min,完成钨氧(氯)化物的水解缩

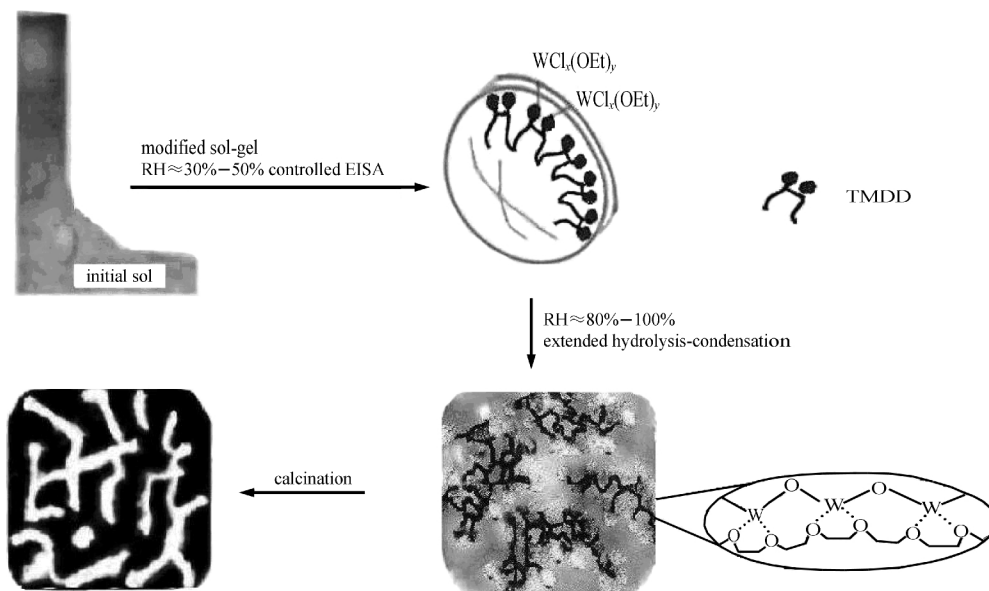


图 1 介孔纳米结构氧化钨薄膜的形成机理示意简图

Fig.1 Simplified schematic representation of the mechanism proposed for formation of mesoporous tungsten oxides

RH: relative humidity, TMDD: $\text{HO}(\text{EO})_x\text{C}_{14}(\text{EO})_y\text{OH}$

合及其与表面活性剂胶束的协同自组装. 在本文中上述工艺又称为两步法EISA工艺.

为了达到去除有机模板剂而开孔的目的, 对合成的表面活性剂/无机源的自组装体进行一定处理是必须的. 一般常用焙烧、真空紫外光解、溶剂萃取和超临界萃取等方法. 对于本文氧(氯)化钨无机组分, 真空紫外显然不是好办法, 有可能会生成某种钨青铜结构而严重影响氧化钨的变色性能. 尽管 ITO 耐酸耐碱, 但在实验中发现, 若直接进行酸性溶剂萃取, 对 ITO/玻璃基底的结合会产生较大的破坏作用, 甚至导致膜组从这一层上脱落. 超临界萃取和焙烧则是较好的选择, 而前者仍需专用设备无法实现, 故本文选用焙烧法来去除表面活性剂模板, 以达到合成纳米结构氧化钨无机介孔墙壁薄膜的目的. 将合成的样品置于马弗炉中以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至不同温度进行焙烧, 对于不同要求的样品, 分别在 300 或 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 去除模板剂, 得到纳米结构氧化钨薄膜. 对于薄膜的厚度采用台阶仪方法(Taylor nano-step, Taylor Habson Ltd., 英国)等进行测定, 并通过椭偏仪(Woollam M-2000, 美国)等进行校测, 其典型样品厚度为 200 nm .

1.2 测试方法

用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察薄膜表面形貌, 在 JEOL JSM-6700F 扫描电子显微镜上进行测试. 采用透射电子显微镜(TEM)分析薄膜的微观结构特征, 测试设备为 JEOL JEM2100 F 透射电子显微镜, 操作电压为 200 kV . Raman 光谱测试是在法国 Didor 公司 LabRam-1B 型显微 Raman 光谱仪上进行的, 激发光为 He-Ne(632.8 nm).

材料的电致变色行为及其循环伏安光谱电化学测试采用标准的三电极法, 以 WO_3 薄膜/ITO 玻璃为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极, 铂片作对电极, 电解质溶液为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiClO_4/PC 溶液和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸水溶液. 薄膜的透射光谱测试是在 Virian Cary Vis-NIR 光学分光光度计上进行的, 以 ITO 透明导电玻璃衬底为参比, 分别测定薄膜的初始态、着色态和漂白态的透射光谱, 以研究其电致变色光谱电化学特性.

薄膜元素的化学价态采用 VG Microlab MKII 310F 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, Mg K_{α} 线)做原位测定, 所有结合能均以 C $1s(284.6\text{ eV})$ 进行定标分析. 使用椭偏仪测定薄膜的折射率和消光系数等变色光学性质, 其原理是由光源发出的光经极化和偏

振处理后得到的两束相互垂直的偏振光波: p-波和 s-波, 叠加得到椭圆偏振光, 经样品表面反射后其振幅和相位发生变化, 将 p-波和 s-波的相位差的变化用 Δ 表示, 两者振幅大小的比值用偏正角的 $\tan\Psi$ 表示, 通过测量 Δ 和 Ψ 的值, 经基本椭圆方程 $\rho = \tan\Psi e^{i\Delta}$, 由专业软件求算材料光学常数.

2 结果与讨论

2.1 SEM 表面形貌、TEM 微结构和 Raman 光谱

图 2(a)示出了沉积于 ITO 透明导电玻璃衬底上的经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的纳米结构 WO_3 薄膜的表面 FESEM 形貌图像. 从图中可观察到, 该表面形貌光滑、连续和均一, 完全有别于无模板参比样品形貌较粗糙的特点. 同时, 这种特征与我们在前期采用 AFM 进行表面观察的结果^[11]及此前关于介孔氧化钨的研究结果^[12,13]是一致的. 可认为经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的介孔 WO_3 薄膜其纳米晶粒尺寸在 20 nm 以下, 且这种介孔纳米结构是源于分子筛水平而不是更大尺度的形貌相. 此外, 经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的纳米结构氧化钨薄膜的表面 FESEM 图像观察表明, 这种连续形貌像已不复存在, 而生成一种类似于就近分裂簇集的尺寸不均的晶粒形貌.

对 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的纳米结构 WO_3 进行 TEM 微结构观察分析的结果如图 2(b)所示. 由图中可观察到典型的 3D 连通蠕虫状介孔纳米结构, 这种蠕虫孔与先前 Soler-Illia 等^[14]对于某些介孔过渡金属氧化物的研究结果的报道是相类似的. 可认为这种蠕虫孔是来自于 TMDD 表面活性剂胶束/钨源的有机/无机复合(hybrids)随着乙醇溶剂的不断挥发诱导而生成的一种三维(3D)协同自组装结构, 这与图1中的介孔纳米结构形成机理的设想是相符的. 由图2(b)亦可知, 经过了 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的介孔 WO_3 孔壁厚为 $6\text{--}7\text{ nm}$.

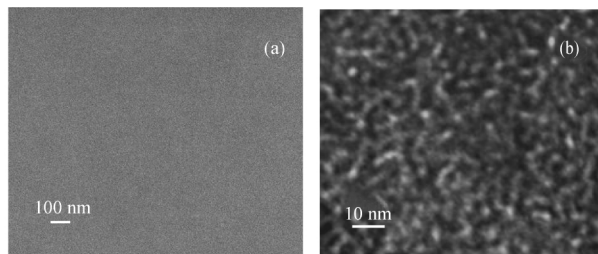


图 2 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的纳米结构 WO_3 表面 FESEM(a)和 TEM(b)图像

Fig.2 Representative FESEM (a) and TEM (b) images of nanostructured WO_3 calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$

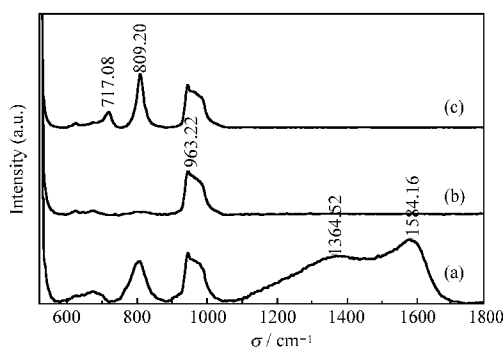


图3 纳米结构氧化钨的 Raman 光谱
Fig.3 Raman spectra of the nanostructured tungsten oxide thin films

(a) as-synthesized, (b) calcined at 300 °C, (c) calcined at 400 °C

图3示出了沉积在硅片上的纳米结构氧化钨薄膜的未焙烧样品以及分别经过300和400 °C焙烧后的样品的 Raman 光谱. 其中图3(a)中未焙烧样品谱图在1364.52 cm^{-1} 处的宽幅峰和1584.16 cm^{-1} 处的较窄峰可认为是来自于 TMDD 表面活性剂胶束模板/钨源的有机/无机自组合物中的有机组元. 经过焙烧后, 在图3(b, c)中的谱图中, 这两个峰均已消失, 表明焙烧后合成了无机的纳米结构介孔氧化物孔壁. 图3(b)经过300 °C焙烧后的样品在963.22 cm^{-1} 的显著峰位即主要来自于介孔孔壁中的纳米晶的 W=O 振动模式^[5], 而图3(c)中的两个峰位717.08和809.20 cm^{-1} 的增强则表明, 经400 °C焙烧产生 W—O—W 桥氧振动模式增强, 其原因可能在于高温导致较完整的单斜相结晶型^[6]的出现, 这一点与 XRD 的分析结果也是一致的(JCPDS 43-1035). 结合 SEM 和 TEM 的分析亦进一步表明, 400 °C焙烧会对有组织的介孔纳米结构产生破坏作用.

2.2 电致变色光谱电化学

研究介孔纳米结构氧化物薄膜在质子电解质中的电致变色性质, 有助于对这类材料进行更进一步的了解. 以0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸水溶液为电解质溶液, 采用三角波形式发生电位, 其扫描电位区间为-1.0 V 到+1.0 V, 扫描速率为 $v_0=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 在此条件下进行循环伏安电化学和电致变色测试. 主要测定经过300 °C焙烧后的纳米结构 WO_3 薄膜在质子电解质溶液中的电致变色行为, 其结果如图4所示. 该薄膜在质子电解质溶液中的循环伏安曲线表现出较高的可逆性, 直至第200循环亦未发现明显衰减. 图4(a)为循环伏安过程中633 nm 处的原位变色透过率(T)调制对电流密度的关系曲线. 由图可知,

在循环过程中还具有漂白要比着色快的特点.

通过光学密度对电荷密度的变化关系曲线, 可以计算氧化物薄膜在电致变色过程中的着色效率, 定义着色效率为

$$\text{CE}(\lambda) = \left[\frac{\Delta \text{OD}}{Q} \right]_{\lambda}$$

其中, ΔOD 为光学密度的变化($\text{OD}=\lg(1/T)$), Q 为引起光学密度变化的电荷密度的变化. 由图4(b)插图选取的代表性的第5次循环, 计算得其电致变色的着色效率为 $63.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, 这一值比在锂电解质中要稍高一些^[11]. 图4(b)为这种经过300 °C焙烧后的纳米结构 WO_3 薄膜在质子电解质溶液中的电致变色 Vis-NIR 波段的透过率曲线. 其中, 在-1.0 V 下作用20 s 得到质子注入态即着色态, 其颜色为深蓝色, +1.0 V 下作用20 s 得质子抽出态即漂白态. 由图中可以看出, 在长波长方向上这种薄膜的电致变色可调制幅度(ΔT)约达到75%以上, 其着色能力较在锂电解质中也有所增强^[11].

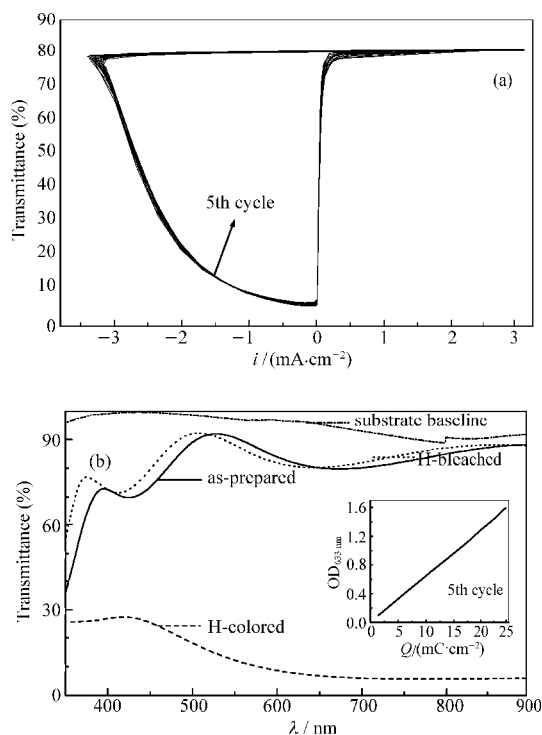


图4 (a) 633 nm 处的动态调制对电流密度的循环伏安关系曲线和(b)质子着色的电致变色 Vis-NIR 透过率曲线
Fig.4 Transmittance changes at 633 nm as a function of current density in cyclic voltammetry (a) and the transmittance spectra of the as-prepared/H-colored/H-bleached states in Vis-NIR (b)

Insert in Fig.b is optical density (OD) at 633 nm as a function of charge density in the 5th cycle.

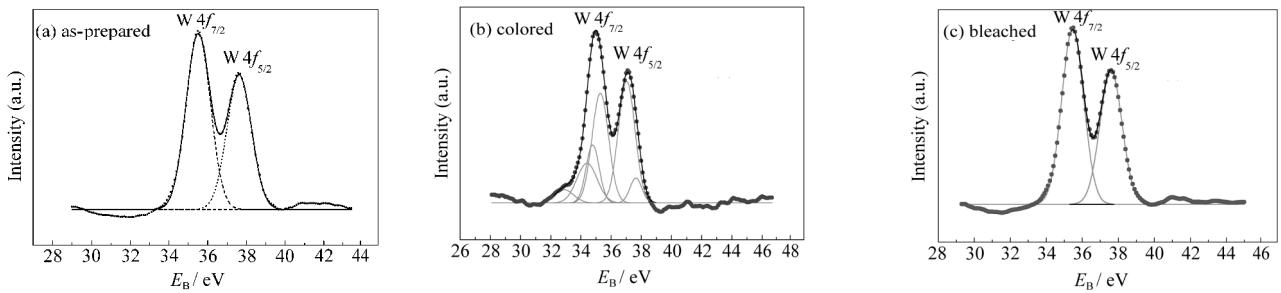


图 5 经 300 °C 焙烧后的纳米结构 WO₃ 薄膜 W 4f 的 XPS 高分辨谱
 Fig.5 High resolution XPS spectra of W 4f for the nanostructured WO₃ film calcined at 300 °C

2.3 电致变色机理探讨

图 5 为经过 300 °C 焙烧后的纳米结构 WO₃ 薄膜采用锂电解质着色的 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 的电致变色 XPS 谱图, 其中(a)为初态, 其 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 的结合能分别为 35.5 和 37.6 eV, 与标准 WO₃ 中的 W⁶⁺ 相符^[17,18]; 将图中着色态(b)的 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 结合能与图 5(a)相比较, 发现结合能发生了显著的位移, 其结合能分别为 35.0 和 37.1 eV, 能谱谱肩展宽, 可认为该能谱为 W(VI)、W(V)及 W(IV)的多种钨离子的 XPS 能谱的叠加. 而漂白态(c)W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 的结合能分别为 35.4 和 37.7 eV, 与初态很相近. 以上 XPS 能谱分析的结果表明, 由于离子与电子 M⁺/e⁻ 的双注入, 产生注入态(着色态)和抽出态(漂白态), 使得纳米结构 WO₃ 薄膜的 W 元素发生了一系列可逆氧化还原, 即 W(VI)⇌W(V)及 W(IV)的可逆反应.

图6给出了镀在ITO衬底上的经过300 °C焙烧后的纳米结构WO₃薄膜的电致变色前后的计算光学常数曲线. 计算值由实验值通过无偏估计值均方差 (MSE)^[19]来评价拟合:

$$MSE = \frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi_i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta_i}^{exp}} \right)^2 \right]$$

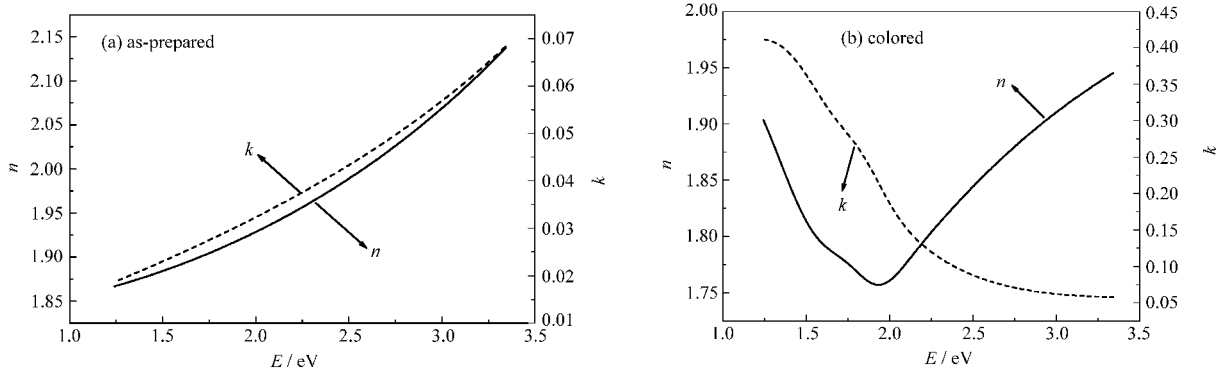
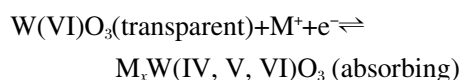


图 6 介孔 WO₃ 薄膜的光学常数
 Fig.6 Optical indices of the nanostructured WO₃ film
 n: refractive index, k: extinction coefficient

式中, N 为总的的数据点数, M 为参数的个数, Ψ_i^{mod} 为第 i 点的偏振角 Ψ 的拟合值, Ψ_i^{exp} 为第 i 点的偏振角 Ψ 的实验值, Δ_i^{mod} 为第 i 点的相位差 Δ 的拟合值, Δ_i^{exp} 为第 i 点的相位差 Δ 的实验值, σ 的含义是取其标准偏差. 选取玻璃作为基底, 首先使用 General Oscillator 模型中的 rho-tau 模型分析玻璃基底上的 ITO 层, 同时考虑了背面反射的影响. 分析注入离子的 WO₃ 薄膜时沿用了上述对于 ITO 层的分析, 而上加 WO₃ 层的模型还是选用 General Oscillator, 但其中用的振子比较复杂, 对于长波长的吸收使用 rho-tau (Drude oscillator), 对于其他区域使用了 Gaussian oscillator 和 Lorentz oscillator 的叠加, 最终拟合结果如图 6 所示. 从图中可看出, 由于离子的注入使着色态的 WO₃ 在近红外波段折射率 n 变小, 发生偏转现象, 而消光系数 k 变大. 根据前人报道^[20,21]并进一步进行探讨后我们认为, 这种电致变色效应是一种典型的吸收调制.

结合电致变色 XPS 的研究表明, 经 300 °C 焙烧的纳米结构 WO₃ 薄膜由于离子与电子 M⁺/e⁻ 的双注入, 发生了氧化-还原变化而导致吸收调制的电致变

色现象, 这种电致变色机理可以表示为



3 结 论

通过非离子型 Gemini 表面活性剂 TMDD 的结构导向模板作用, 及由此修饰的 WCl_6 醇盐溶胶-凝胶法, 利用调湿的办法由两步法 EISA 工艺镀膜, 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧使模板剂得以去除, 制得了介孔纳米晶墙壁氧化钨薄膜. 在宏观上保持连续性和均一性, 同时具有较高的光学透明性(在ITO上约为80%). 对这种纳米结构 WO_3 薄膜采用质子电解质的电致变色进行了表征, 表明具有优异的光学调制性能. 结合 XPS 和椭偏谱的分析结果表明, 由于离子与电子 M^+/e^- 的双注入, 纳米结构 WO_3 薄膜发生了与 $\text{M}_x\text{W(IV, V, VI)O}_3$ 钨青铜可逆转换的氧化-还原反应, 其电致变色机理具有吸收调制的特征.

References

- 1 Deb, S. K. *Appl. Opt. Suppl.*, **1969**, **3**: 192
- 2 Huang, Y. S.; Zhang, Y. Z.; Zeng, X. T.; Hu, X. F. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, **202**: 104
- 3 Tong, M.; Dai, G.; Wu, Y.; He, X.; Gao, D. *J. Mater. Sci.*, **2001**, **36**: 2535
- 4 Bell, J. M.; Skryabin, I. L.; Koplick, A. J. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2001**, **68**: 239
- 5 Cheng, W.; Baudrin, E.; Dunn, B.; Zink, J. I. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**: 92
- 6 Yang, P. D.; Zhao, D. Y.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 2813
- 7 Zhao, L. L.; Yu, Y.; Song, L. X.; Hu, X. F.; Larbot, A. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **239**: 285
- 8 Musselman, S. W.; Chander, S. *Colloid Surf. A*, **2002**, **206**: 497
- 9 Cagnol, F.; Grosso, D.; Crepaldi, E. L.; Babonneau, F.; Amenitsch, H.; Sanchez, C. J. *Mater. Chem.*, **2003**, **13**: 61
- 10 Yuan, J. G.; Zhang, Y. Z.; Le, J.; Song, L. X.; Hu, X. F. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**: 1114
- 11 Yuan, J. G.; Zhang, Y. Z.; Le, J.; Song, L. X.; Hu, X. F. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, **63**: 1884 [袁嘉国, 章俞之, 乐 军, 宋力昕, 胡行方. 化学学报, **2005**, **63**: 1884]
- 12 Zhao, L. L.; Yu, Y.; Song, L. X.; Ruan, M. L.; Hu, X. F.; Larbot, A. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, **263**: 171
- 13 Yu, J. C.; Wang, X.; Fu, X. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 1523
- 14 Soler-Illia, G. J. D. A.; Sanchez, C. *New J. Chem.*, **2000**, **24**: 493
- 15 Pauporte, T.; Soldo-Olivier, Y.; Faure, R. *J. Electroanalytical Chemistry*, **2004**, **562**: 111
- 16 Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 10639
- 17 Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Inc., 1995
- 18 Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. Ed. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979
- 19 Jiang, W. H.; Hou, X. K.; Cui, Z. C.; Zhang, D. M. *J. Jilin Univ. (Natural Science Edition)*, **2005**, **43**: 185 [姜文海, 侯小柯, 崔占臣, 张大明. 吉林大学学报(自然科学版), **2005**, **43**: 185]
- 20 Rottkay, K. V.; Rubin, M.; Wen, S. J. *Thin Solid Films*, **1997**, **306**: 10
- 21 Hale, J. S.; Devries, M.; Dworak, B.; Woollam, J. A. *Thin Solid Films*, **1998**, **313**: 205