

层状钨基氧化物复合材料的合成与电子特性

王炳山 董晓雯 潘庆谊* 程知萱

(上海大学理学院化学系, 上海 200444)

摘要: $W_2O_6 \cdot H_2O$ /一元烷基胺复合物 $[(C_nH_{2n+1}NH_2, n=4, 8, 12, 16)]$ 嵌入层状氧化钨 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 的 XRD、IR、TG-DSC 分析表明: 烷基胺 $C_nH_{2n+1}NH_2$ 能基于质子加合的机制嵌入 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 层间, 且插层复合物之间烷基胺的插入与抽出是个可逆过程; 烷基胺嵌入层间后以全反式构象双层排布, 层间距 d 随烷基胺碳原子数的增加而线性增长, 烷基链与层板的夹角为 71.6° 。插层复合物 UV-Vis 分析发现, 各种复合物的禁带宽度相对半导体氧化钨的禁带宽度变宽了很多, 这表明可以通过嵌入不同的物质来调节氧化钨层与层之间的电子传递能力。

关键词: 层状复合材料; $W_2O_6 \cdot H_2O(H_2W_2O_7)$; 一元烷基胺; 禁带宽度

中图分类号: 0612.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0200-05

Synthesis and Electronic Characterization of Organic-tungsten Oxide Hybrid Systems

WANG Bing-Shan DONG Xiao-Wen PAN Qing-Yi* CHENG Zhi-Xuan

(Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: Intercalation behavior of n -alkylamines into layered $W_2O_6 \cdot H_2O$ has been investigated. $W_2O_6 \cdot H_2O$ can accommodate n -alkylamines ($C_nH_{2n+1}NH_2, n=4, 8, 12, 16$) to form intercalation compounds via an acid-base mechanism, and reversible intercalation and deintercalation behavior was observed among DA_n (where DA_n represents intercalation compounds of $W_2O_6 \cdot H_2O/C_nH_{2n+1}NH_2$, and $DA_4, DA_8, DA_{12}, DA_{16}$ denote $W_2O_6 \cdot H_2O/C_4H_9NH_2, W_2O_6 \cdot H_2O/C_8H_{17}NH_2, W_2O_6 \cdot H_2O/C_{12}H_{25}NH_2$, and $W_2O_6 \cdot H_2O/C_{16}H_{33}NH_2$, respectively). The intercalation compounds were characterized by XRD, IR, SEM as well as TG-DSC. The results show that the interlayer distance of intercalation compounds increases with the increase in the number of carbon atoms in the n -alkyl chain, and n -alkylamines exhibit a bilayer arrangement in the interlayer space with a tilt angle of 71.6° . The intercalation of n -alkylamines ($C_nH_{2n+1}NH_2, n=4, 8, 12, 16$) into $W_2O_6 \cdot H_2O$ also appears to increase the band-gap energy (E_g) as compared with $W_2O_6 \cdot H_2O$ or WO_3 , but no difference in E_g was observed among DA_n , indicating that the oxide layers are electronically decoupled.

Key words: layered hybrid materials; $W_2O_6 \cdot H_2O(H_2W_2O_7)$; n -Alkylamines; energy band-gap

氧化钨由于其特有的物理和电子特性, 在过去的几十年被广泛研究并已合成了各种形貌及各种结构的(包括含氧的、聚氧的、亚稳态钨的)氧化物及其化合物^[1-3], 它们的结构都是通过 WO_6 正八面体共角或共边形成。这些物质中, 人们对 WO_3 和夹层三氧

化钨(M_xWO_3 , 这里 M 指被插入物质)研究较多; 例如非晶相 WO_3 具有很好的光致变色和电致变色性能^[4]; 适量氧空位的 WO_3 具有很高的光催化活性^[5]; 有氢注入的钨青铜测试电极比一般的电致变色材料具有更高的光子效率^[6]; 碱金属钨青铜(除了光学特

收稿日期: 2006-09-27。收修改稿日期: 2006-11-17。

上海市纳米专项基金资助项目 (No.0452nm073)。

*通讯联系人。E-mail: qypan@staff.shu.edu.cn

第一作者: 王炳山, 男, 33岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

性外)在某种程度上能从半导体向导体转换(通常在 $x \geq 0.25$)^[2]。氧化钨存在几种含水氧化钨形式,被叫做黄钨酸的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (或 H_2WO_4)是有一个水分子直接与钨相接的共角 WO_6 八面体的二维层状结构(图1a),层与层之间通过氢键相互作用^[7],在此氧化钨层间嵌入有机物能得到氧化钨有机无机层状复合材料^[8-14];如水热法合成的层状吡嗪/ WO_3 、联吡啶/ WO_3 复合材料^[8,9]及酸性环境的插入反应和脱水方法合成的层状吡啶/ WO_3 ^[10]、季铵阳离子盐/ WO_3 ^[11]、一元烷基胺类/ WO_3 ^[12]、二元烷基胺类/ WO_3 ^[13,14]复合材料等。

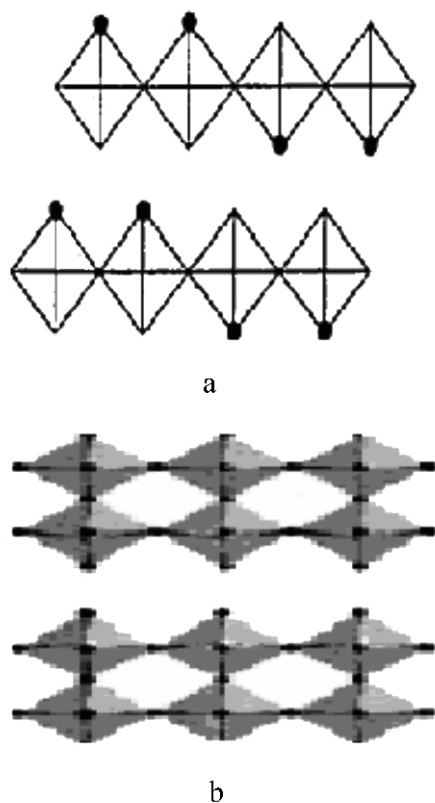


图1 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b)的结构示意图
Fig.1 Schematic structure illustration of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b)

$\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$)是一种A缺位层状钙钛矿钨基氧化物^[17,16],它是由Aurivillius型氧化物 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (或 $\text{Bi}_2\text{O}_2[\text{W}_2\text{O}_7]$)^[15]通过酸处理得到的产物,其结构是由2个 WO_6 正八体形成类 ReO_3 结构 W_2O_7 层交替而成的二维层状结构,每个 WO_6 八面体在层面方向上与羟基(-OH)相连(图1b)。本文报导一元烷基胺/ $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 复合体系的合成与表征,目的在于通过不同烷基胺的嵌入而开发出电子特性可调的低维材料。

1 实验部分

1.1 样品的制备

$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 、 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备参照文献^[16,17]的方法合成,产物经XRD、TG分析确定。一元烷基胺插层 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的反应是将0.5 g $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别置于30 mL正丁胺、正辛胺、正十二胺、正十六胺与正庚烷的混合液($V_{\text{烷基胺}}:V_{\text{庚烷}}=1:1$)中,然后室温静止条件下反应7 d,7 d后产品经正庚烷、去离子水洗涤后50℃真空干燥。 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /一元烷基胺复合物简写为 DA_n , $n=4, 8, 12, 16$ 分别代表 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ 、 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ 、 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ 和 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ 复合物。

1.2 表征

XRD测定在Rigaku D/MAX-2550X射线衍射仪上进行,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$,40 kV×20 mA,扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $1.5^\circ \sim 40^\circ$ 。IR分析在AVATRA370型红外光谱仪上进行,KBr压片。TG-DSC分析在Zetzsche STA409PC热分析仪上进行,样品量10 mg,在氮气的保护下,升温速度 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。SEM照片来自日本电子JEOLJSM-6700F型场发射扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 插层反应

一元烷基胺中烷基链的长短会影响烷基胺嵌入 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 层中。正辛胺和正十二胺能完全嵌入层间得到纯相插层复合物 DA_8 和 DA_{12} (如图3c,3d)。然而正丁胺与 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应却很难得到纯净的 DA_4 ;图2a中包括 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰也包括 DA_4 的衍射峰,即 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与丁胺在7 d内并没有完全发生反应。增加反应时间,参加反应的 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 也增加,只是增加的速率特别小,该反应是一个非常慢的过程。正十六胺则完全不能嵌入 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 层间,图2b是此反应后的XRD衍射图,它与反应前 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的衍射图一样,说明此反应在该条件下不能进行,这是因为十六胺的烷基链太长所致。但更换主体材料,选用 DA_{12} 复合物作主体材料,分别与正丁胺和十六胺在同样的条件下制得了纯净的 DA_4 和 DA_{16} 复合物(如图2c,2d),因为图2c,2d中没有出现 DA_{12} 或 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等的衍射峰。我们还发现, DA_{12} 也可通过 DA_4 或 DA_8 或 DA_{16} 与十二胺在同样的条件下制得,可见烷基胺插层 DA_n 的反应具有可逆性。

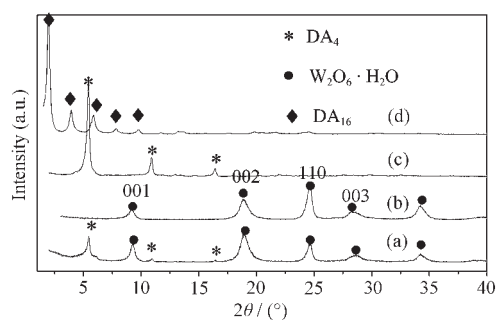


图 2 正丁胺, 正十六胺与 $W_2O_6 \cdot H_2O$ (a, b), DA_{12} (c, d) 反应后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of reaction products of n -alkylamine ($C_nH_{2n+1}NH_2$, $n=4, 16$) with $W_2O_6 \cdot H_2O$ (a and b) and DA_{12} (c and d)

2.2 插层复合物 DA_n 的特征

图 3 是复合物 DA_n 的 XRD 图。 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 与烷基胺发生嵌入反应且随着烷基胺碳链的增长(001)层面衍射峰向低角度方向移动, 层间距不断增大: (b) 1.62 (2) nm (DA_4); (c) 2.61 (1) nm (DA_8); (d) 3.58 (1) nm (DA_{12}); (e) 4.51 (2) nm (DA_{16})。通过比较可以发现 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 与烷基胺发生反应后层面(001)面衍射峰都相应地往前移动, 而非层面(110)面衍射峰仍处在原来的位置, 这说明烷基胺嵌入层间后并没有破坏 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 的层板结构。图 4 是 DA_{16} 的 SEM 照片, 表明烷基胺嵌入 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 层间后层板结构没有被破坏, 这与 XRD 表征结果是一致的。

图 5 是烷基胺插入层间后, 层间距 d 与烷基胺中碳原子个数 n 的关系, 从图中可观察到 d 与 n 具有线形关系: $d=0.241n+0.67$, 即烷基胺每增加一个碳原子, d 增加 0.241 nm。烷基链在以全反式构象分布时, 每增加一个碳原子碳链增长 0.127 nm^[18], 因此

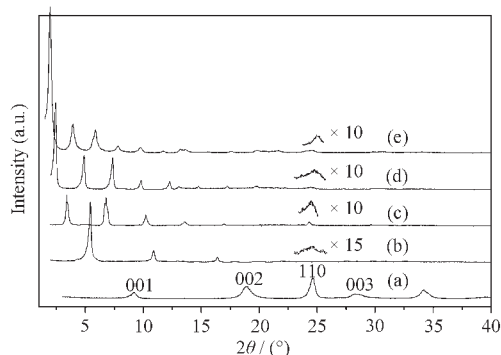


图 3 $W_2O_6 \cdot H_2O$ (a), DA_4 (b), DA_8 (c), DA_{12} (d) 和 DA_{16} (e) 的 XRD 衍射图

Fig.3 XRD patterns of (a) $W_2O_6 \cdot H_2O$, (b) DA_4 , (c) DA_8 , (d) DA_{12} , and (e) DA_{16}

烷基胺在 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 层间是双层排布, 且烷基胺与层板间的夹角为 $\arcsin(0.121/0.127)=71.6^\circ$ 。图 6 是根据烷基胺在层间的存在状态而模拟出的理论模型。

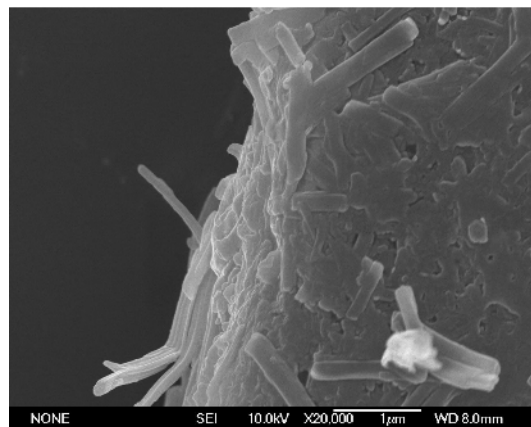


图 4 DA_{16} 的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of DA_{16}

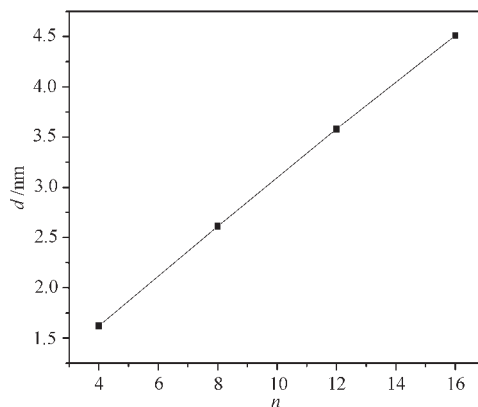


图 5 复合物 DA_n 层间距 d 与烷基胺中碳原子数 n 的关系

Fig.5 Plot of interlayer distance, d versus the number of carbon atoms in the alkyl chain, n for the DA_n

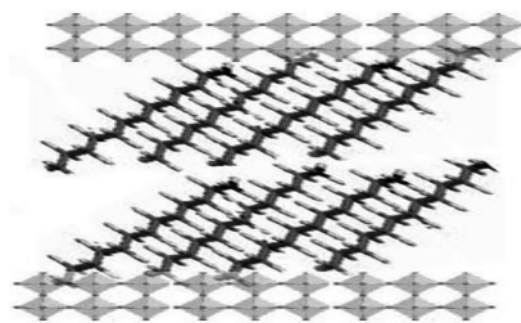


图 6 烷基胺在复合物 DA_n 层间沿[001]面分布的理论模型

Fig.6 Ideal structural model of DA_n along [001] showing the arrangement of the n -Alkylamines molecules

2.3 插层烷基胺与氧化钨构架的结构特征

图 7a 是 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 红外图谱: 997 cm^{-1} 、 715 cm^{-1} 分别对应于 W-OH 和 O-W-O 的伸缩振动位置; 1624 cm^{-1} 、 3423 cm^{-1} 分别是 -OH 的弯曲振动和伸缩振动峰。图 7b、7c、7d、7e 分别是复合物 DA_4 、 DA_8 、 DA_{12} 、 DA_{16} 的红外图谱:对照一元烷基胺($C_nH_{2n+1}NH_2$, $n=4,8,12,16$)的标准红外图谱和图 7a,发现复合材料 DA_n 中 O-W-O 的振动峰由原来的 715 cm^{-1} 红移到 560 cm^{-1} ; W-OH 则由原来的 997 cm^{-1} 红移到 901 cm^{-1} ,可见一元烷基胺与氧化钨骨架发生了相互作用。复合物中氧化钨层板结构对烷基胺也产生了一定的影响:亚甲基的对称伸缩振动 $\nu_s(CH_2)$ 和反对称伸缩振动 $\nu_{as}(CH_2)$ 分别由原来 2850 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 下降到 2849 cm^{-1} 和 2918 cm^{-1} ;而弯曲振动 $\delta(CH_2)$ 则由原来的 1466 cm^{-1} 上升到 1469 cm^{-1} 。众所周知,亚甲基的对称伸缩振动 $\nu_s(CH_2)$ 、反对称伸缩振动 $\nu_{as}(CH_2)$ 及弯曲振动 $\delta(CH_2)$ 对烷基链的构象很敏感^[19]。烷基链的存在一般有两种构象:全反式构象和扭曲构象。烷基链越有序,则以全反式构象存在的比例就越多,反之就越少^[21,20]。复合物中亚甲基各种振动峰的变化说明了烷基胺在氧化钨层间以全反式构象存在^[22]。特别有趣的是每种复合物 DA_n 都出现了一个比较弱的峰,这是各种一元烷基胺或 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 红外图谱所没有的,此峰是 $-NH_3^+$ 与氧化钨骨架顶端氧相互作用时的不对称弯曲振动及扭曲振动所致^[23]。据此可以推知一元烷基胺嵌入层间是通过 $-NH_2$ 与层状 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 的层面羟基相互作用而形成 $R-NH_3^+ \cdots O-W$ 的相互作用中心,烷基胺嵌入 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 层间是基于质子加合的机制,复合物层与层之间的相互作用主要是静电引力。烷基胺嵌入层状 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 的反应速率受烷基胺自身属性的影响,在一元正烷基胺中,烷基胺的供电子能力(即接受质子的能力)是随着碳原子数的增加而增加,当碳原子达到 8 时趋于稳定^[24,14]。在这几种烷基胺中,正丁胺接受质子能力相对较弱,这可能就是上述提到的正丁胺嵌入 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 中非常慢的原因。同样,复合物的稳定性也受这一机理的影响,供电子能力(即接受质子的能力)越强反应越容易进行,层间的相互作用也越大,复合物也就越稳定,该结论也被复合物的 TG-DSC 曲线所证明(图 8): DA_4 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 附近开始发生烷基胺的脱附,而 DA_8 、 DA_{12} 、 DA_{16} 则在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 附近开始有烷基胺的脱附。

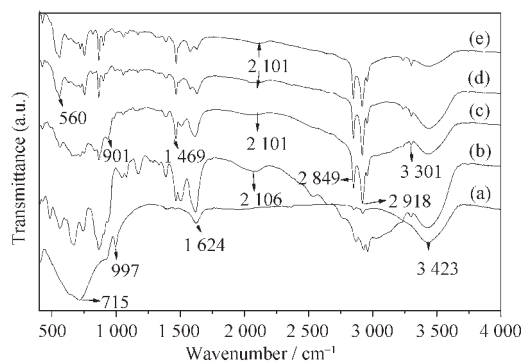


图 7 $W_2O_6 \cdot H_2O$ (a), DA_4 (b), DA_8 (c), DA_{12} (d) 和 DA_{16} (e) 的 IR 谱图

Fig.7 Infrared spectra of (a) $W_2O_6 \cdot H_2O$, (b) DA_4 , (c) DA_8 , (d) DA_{12} , and (e) DA_{16}

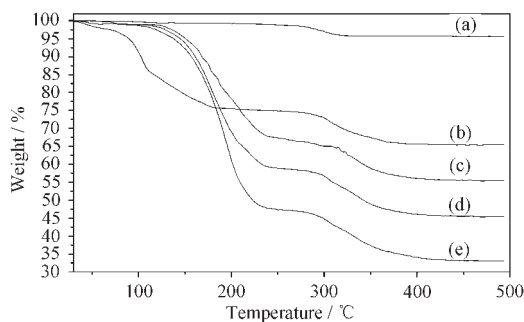


图 8 $W_2O_6 \cdot H_2O$ (a), DA_4 (b), DA_8 (c), DA_{12} (d) 和 DA_{16} (e) 在氮气下热分析曲线

Fig.8 TGA curves analysis of (a) $W_2O_6 \cdot H_2O$, (b) DA_4 , (c) DA_8 , (d) DA_{12} , and (e) DA_{16} under N_2 atmosphere

2.4 电子特性

图 9 是 WO_3 、 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 及各种复合材料 DA_n ($n=4,8,12,16$) 的 UV-Vis 漫反射光谱图。参照文献 13 计算氧化钨及其复合物的禁带宽度,结果显示,虽然各种复合物间禁带宽度的变化没有明显规律($3.60 \sim 3.74\text{ eV}$,这比二元胺类/ WO_3 复合材料的禁带宽度 $4.05 \sim 4.20\text{ eV}$ 要小,但它们所表现出的实验规律是一致的^[13]),但相对三斜晶系 WO_3 (禁带宽度为 2.66 eV ,这也与 Likalter^[25]曾报导的三斜晶系 WO_3 禁带宽度 2.6 eV 基本一致)、层状 $W_2O_6 \cdot H_2O$ (禁带宽度为 2.53 eV) 的禁带宽度都要高。研究结果揭示了氧化钨层具有调节氧化钨半导体中电子传递的能力。在层间嵌入绝缘物质(如烷基胺),半导体氧化钨的禁带宽度增大,电子的传递能力减弱。如在 $W_2O_6 \cdot H_2O$ 层间引入各种共轭的或不饱和的或各种导电能力不同的聚合物,则有可能不同程度地降低氧化钨半导体的禁带宽度,从而开发出电子特性可调的半导体氧化钨复合材料,这在电子工业上具有潜在的应用价值。

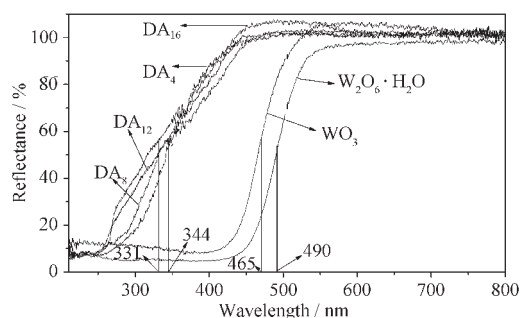


图 9 WO_3 、 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和各种复合物 DA_n ($n=4, 8, 12, 16$) 的紫外-可见漫反射光谱图

Fig.9 UV-Vis diffuse reflectance spectra of WO_3 , $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and DA_n ($n=4, 8, 12, 16$)

3 结 论

本工作通过 XRD、IR、TG-DSC、SEM 研究了儿种一元烷基胺($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, $n=4, 8, 12, 16$)嵌入层状氧化钨 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的行为:烷基胺 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ($n=4, 8, 12, 16$) 能基于质子加合的机制插入 $\text{W}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 层间,在复合物中层与层之间是通过静电引力相互作用的;烷基胺嵌入层间后以全反式构象双层排布,层间距 d 随烷基胺碳原子数的增加而线性增长,烷基链与层板的夹角为 71.6° 。对各种复合物 DA_n ($n=4, 8, 12, 16$) 进行了 UV-Vis 分析,发现虽然复合物之间并没有因为烷基胺中烷基链长短不同而出现有规律的禁带宽度变化,但复合物 DA_n ($n=4, 8, 12, 16$) 的禁带宽度相对半导体氧化钨的禁带宽度变大了很多。

参考文献:

- [1] Freedman M L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, **81**(15):3834~3839
- [2] (a) Rollinson C L. *Chromium, Molybdenum and Tungsten in Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol.3: Bailar J C, Nyholm R, Trotman-Dickenson A F Ed., Pergamon: Oxford, **1973**.623
(b) Hagenmuller P, *Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds in Comprehensive Inorganic Chemistry*. Vol.4: Bailar J C, Nyholm R, Trotman-Dickenson A F Ed., Pergamon: Oxford, **1973**.541
- [3] XU Ying-Ming (徐英明), HUO Li-Hua (霍丽华), ZHAO Hui (赵 辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(4):538~542
- [4] Nanba T, Nishiyama Y, Yasui I. *J. Mater. Res.*, **1919**, **6**(22): 1324~1329
- [5] GAO You-Liang (高友良), CHEN Qi-Yuan (陈启元), YIN Zhou-Lan (尹周澜) et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(10):1510~1514
- [6] Mourey B, Eareng M, Dumont B, et al. *Eurodisp*, **1984**, **26**: 223~228
- [7] Szymanski J T, Roberts A C. *Can. Mineral.*, **1984**, **22**:681~686
- [8] Yan B, Xu Y, Goh N K, et al. *Chem. Commun.*, **2000**, **20**: 2169~2171
- [9] Yan B, Xu Y, Goh N K, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, **3**: 379~381
- [10] Johnson J W, Jacobson A J, Rich S M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**(17):5246~5247
- [11] Kikkawa S, Teng Y. *Solid State Ionics*, **1998**, **403**:113~115
- [12] Ayyappan S, Subbanna G N, Rao C N R. *Chem. Eur. J.*, **1995**, **1**:165~170
- [13] Chong S V, Ingham B, Tallon J L. *Curr. Appl. Phys.*, **2004**, **4**:197~201
- [14] Ingham B, Chong S V, Tallon J L. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:4936~4940
- [15] Champarnaud-Mesjard J C, Frit B, Watanabe A. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**:1319~1322
- [16] Schaak R E, Mallouk T E. *Chem. Commun.*, **2002**:706~707
- [17] Manabu K, Hajime O, Wataru S, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**: 4479~4484
- [18] Lagaly G. *Solid State Ionics*, **1986**, **22**:43~45
- [19] Scheuing D R, In *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science*. Seheuing D R. Ed., ACS Symposium Ser. 441; American Chemical Society: Washington, DC, **1990**.1~21
- [20] Wang W, Li L, Xi S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, **155**(4): 369~373
- [21] Cameron D G, Umemura J, Wong P T T. *Colloids Surf.*, **1982**, **4**(2):131~138
- [22] Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. *Chem. Mater.*, **1994**, **6**(7):1017~1022
- [23] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th Ed. New York: Wiley, **1991**.
- [24] Linde D R, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, **2000**.
- [25] Likalter A A. *Physica B*, **2002**, **315**(4):252~260