

柠檬酸浓度对化学浴沉积硫化铟薄膜形成机理的影响研究

高志华^{1,2} 刘晶冰¹ 汪 浩^{*,1}

(¹北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

(²衡水学院应用化学系, 衡水 053000)

摘要: 以柠檬酸为配位剂, 在酸性条件下采用化学浴沉积方法在 FTO 玻璃衬底上制得硫化铟薄膜, 分别采用 XRD、SEM、UV 等手段对薄膜相结构、形貌和薄膜的透光率进行了表征。结果表明薄膜为立方结构的 β - In_2S_3 , 薄膜均一连续, 呈网状表面形貌, 透光率随厚度增加而递减, 带隙宽度介于 2.5~2.6 eV 之间。主要研究了配位剂的浓度对薄膜形成机理的影响, 结果表明: 柠檬酸浓度较低时, 柠檬酸根与铟离子的配位平衡是整个反应的速控步骤; 当柠檬酸浓度较高时, 硫代乙酰胺与酸作用生成硫离子的反应是整个反应的速控步骤。

关键词: 化学浴; 薄膜; 硫化铟; 柠檬酸; 形成机理

中图分类号: O614.37 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)09-1685-06

Effect of Concentration of Citric Acid on the Formation Mechanism of In_2S_3 Thin Film by Chemical Bath Deposition

GAO Zhi-Hua^{1,2} LIU Jing-Bing¹ WANG Hao^{*,1}

(¹College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(²Department of Apply Chemistry, Hengshui University, Hengshui, Hebei 053000, China)

Abstract: A series of In_2S_3 thin films were obtained via chemical bath deposition method on the FTO glass in the acidic solution, with citric acid as the complexing agent. XRD, SEM, UV were adopted to characterize phase structure, morphology and optical transmission of the thin films. The results indicated that all the thin films were cube structured β - In_2S_3 , with uniform, network-like morphology. Transmission of films was step-down with the thickness of films increasing. Band gaps were calculated between 2.5 and 2.6 eV. The effect of concentration of the complexing agent on the thin films formation mechanism was investigated. The results showed that when the concentration of citric acid was lower, control step of the whole reaction system was the complexation balance of citric acid ions and metal indium ions, and when higher, the key reaction was that thioacetamide decomposed to form sulfide ion under acidic condition.

Key words: chemical bath deposition; thin film; indium sulfide; citric acid; formation mechanism

0 引言

近年来, n 型半导体硫化铟引起了越来越多科研工作者的关注^[1-6]。在 In-S 系统中, InS 、 In_6S_7 和 In_2S_3 室温下稳定存在, In_2S_3 是铟的主要硫化物。

In_2S_3 有 3 种不同的缺陷结构: α - In_2S_3 (缺陷立方), β - In_2S_3 (缺陷尖晶石, 以立方或四方的结构形式存在) 和 γ - In_2S_3 (层状六方)。 β - In_2S_3 是一种 n 型半导体, 禁带宽度为 2.00~2.30 eV^[7], 是典型的 III~VI 族硫化物。它是一种很有应用潜力的光电材料, 由于其光电特

收稿日期: 2011-03-06。收修稿日期: 2011-06-20。

北京市自然科学基金(No.4082008), 衡水市科学技术研究与发展计划(No.2010063-8)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: haowang@bjut.edu.cn

性及荧光性能,已经作为绿色和红色无机发光材料应用于彩电显像管、光伏发电机中^[8]。硫化铟同样应用于 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 太阳能电池中,作为缓冲层,有效的替代了有毒的 CdS ^[9-13]。据报道,用 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 作为缓冲层材料太阳能电池的光电转换率达 16.4%,这个结果非常接近标准的 CdS 缓冲层的光电转换率^[14]。

In_2S_3 薄膜材料在很多技术领域有着很好的应用前景,成为材料科学中非常重要的一部分。各种薄膜制备技术也应运而生,如有机金属化学气相沉积法、分子束外延技术、喷雾热分解、蒸发法、溅射法、溶胶-凝胶法、连续离子层吸附反应法等^[15-22]。这些技术中气相法得到的薄膜质量较高,但制膜设备复杂,薄膜制备成本昂贵;液相法制膜设备简单,薄膜制备成本也较低,但成膜质量相对较差,而且存在开裂、剥落现象。如何以一种设备简单、反应速度快、成本较低的方法得到高质量的薄膜仍然是科研工作者们不断探索的课题。

本文采用化学浴沉积法制备得到非常连续均一的硫化铟薄膜,主要就配位剂浓度对薄膜生长机理的影响进行了探讨。

1 实验部分

1.1 衬底的预处理

将 FTO 玻璃衬底依次用甲苯、丙酮、乙醇在超声清洗器中充分清洗后,再用去离子水冲洗,高纯氮气吹干,备用。

1.2 薄膜的制备过程

实验中所用化学试剂均为分析纯。将适量柠檬酸配位剂溶解于去离子水中,充分搅拌均匀后加入 0.001 mol 氯化铟, $n_{\text{氯化铟}}:n_{\text{柠檬酸}}=1:x(x=2,4,6,8,10)$,连续搅拌得到完全澄清透明的溶液,此时溶液 pH 值大约为 2。然后向上述溶液中缓慢加入硫代乙酰胺溶液,氯化铟与硫代乙酰胺的物质的量比为 1:4,保证硫离子过量,搅拌均匀得到透明前驱物溶液,此时氯化铟的表观浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,将前驱物溶液转移至反应容器中,再把经过预处理的玻璃衬底放置于溶液中,将反应容器盖好,在 80°C 水浴条件下反应 8 h,到达沉积时间后,取出样品,清洗,晾干,得到橙红色硫化铟薄膜。

1.3 薄膜的表征

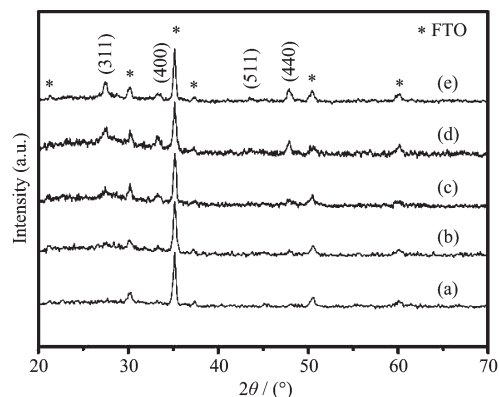
用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker Advance D-8X, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\gamma=0.15406 \text{ nm}$,石墨单色器,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 $20^\circ\sim 70^\circ$)

分析薄膜的组成及相结构。场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi S4800)用来观察薄膜的形貌。薄膜的透射光谱采用 Shimadzu UV-3101PC 紫外可见光谱仪进行测定。薄膜厚度采用 Surfcom 480 A(Tokyo Seimitsu)表面粗糙度计测量。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的组成分析

图 1 为不同柠檬酸浓度条件下制备得到的硫化铟薄膜的 XRD 图。由图可见,起初,配位剂浓度较小时,只有 FTO 衬底的特征峰,薄膜为非晶。随着配位剂浓度的提高,图谱上也逐渐显示出 In_2S_3 薄膜的特征衍射峰,衍射峰位置分别与标准卡片(PDF No.32-0456)的(311)、(400)、(511)和(440)晶面对应,产物为立方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 。图 2 为所得薄膜样品的厚



(a) $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (e) $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 1 在不同柠檬酸浓度条件下制得 In_2S_3 薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of as-prepared In_2S_3 films at different concentration of citric acid

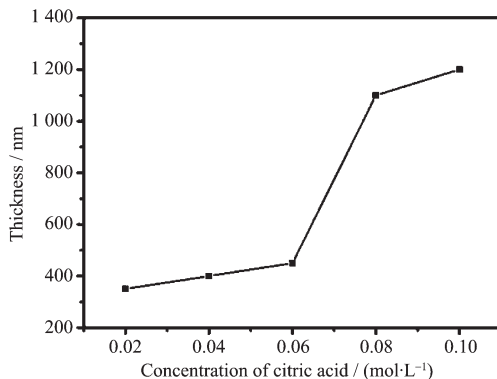


图 2 在不同柠檬酸浓度条件下制得 In_2S_3 薄膜的厚度

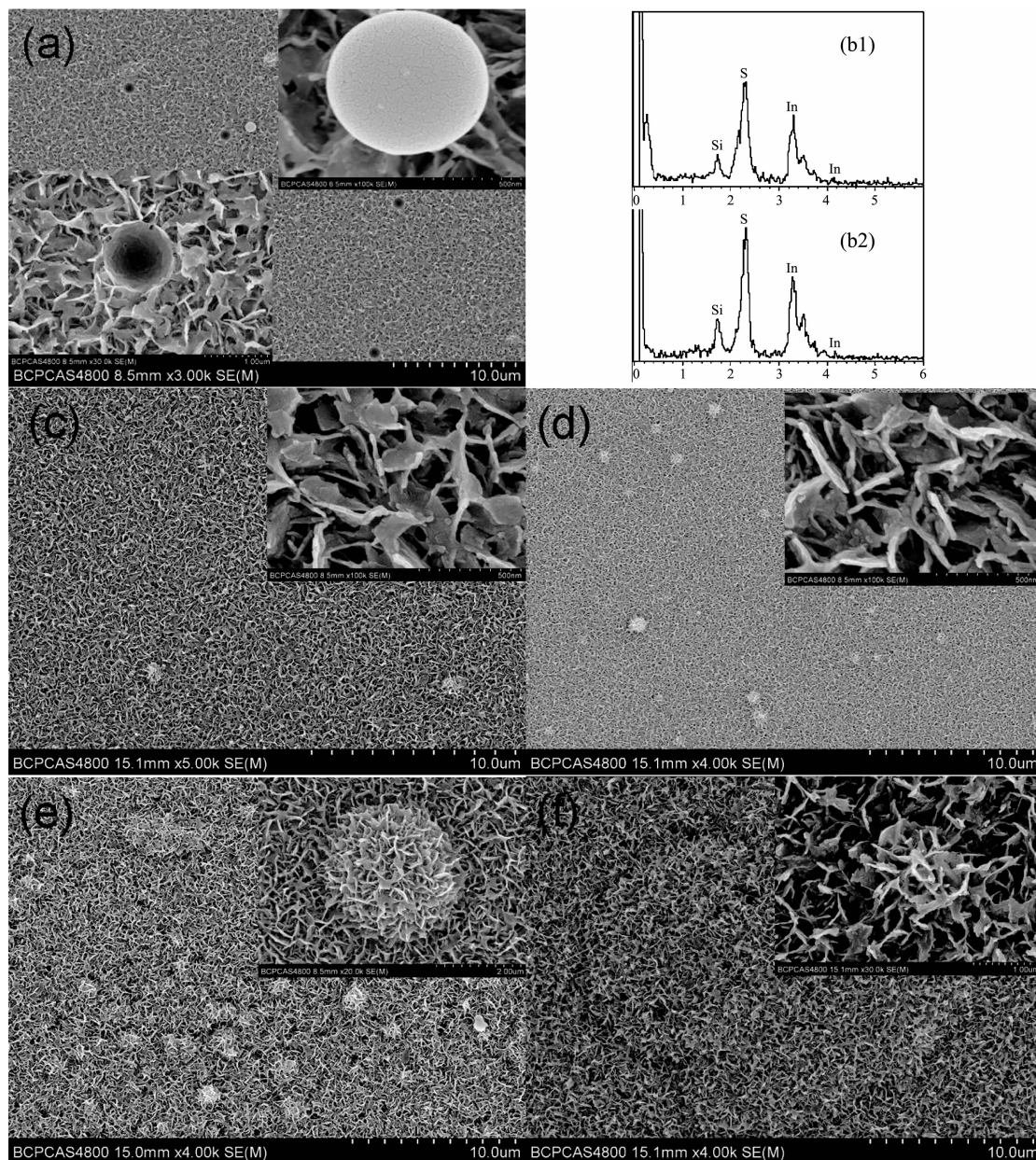
Fig.2 Thickness of as-prepared In_2S_3 films at different concentration of citric acid

度。由图2可知,当配位剂浓度小于等于 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,薄膜生长缓慢,厚度约为 400 nm ,当配位剂浓度大于等于 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,薄膜厚度迅速增加,达到 $1.2 \text{ }\mu\text{m}$ 左右,说明此条件下薄膜生长速度大大提高。总体来说,随着柠檬酸浓度的增加,薄膜逐渐结晶,并且厚度逐渐增大。

2.2 薄膜的形貌分析

图3为不同柠檬酸浓度条件下制得的硫化铜

薄膜的扫描电镜照片及相应的放大图片。由图可见,所有薄膜整体上呈网状表面形貌,连续均一。当柠檬酸浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出现了非常有意思的现象,在薄膜上出现了光滑的小球和空洞,同样的重复实验所得结果相同,此浓度条件下均有小球和空洞出现。小球和薄膜的能谱(图3b)分析结果显示,薄膜中 $n_{\text{In}}:n_{\text{S}}$ 约为 $2:3$,小球中 $n_{\text{In}}:n_{\text{S}}$ 约为 $1:1$,这小球的组成可能是 InS 。至于生成 InS 的原因,有待



(a) $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b1) and (b2) EDS of the ball and film of (a); (c) $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (e) $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (f) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (all the insets are corresponding magnification images)

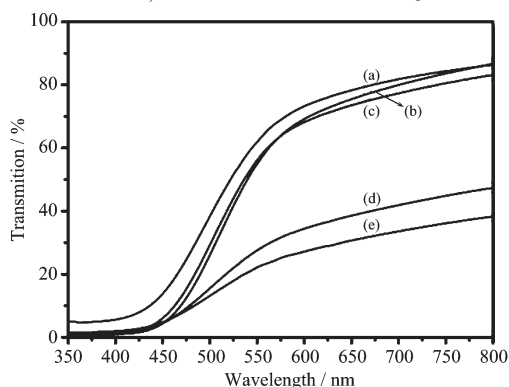
图3 不同柠檬酸浓度条件下制得的硫化铜薄膜的电镜照片及 EDS 图谱分析

Fig.3 FESEM images and magnification photos of as-prepared In_2S_3 films at different concentration of citric acid and EDS analysis

进一步研究。随着柠檬酸浓度的增加,当浓度为 0.04 和 0.06 mol·L⁻¹ 时,溶液中铟离子与柠檬酸的物质的量比分别为 1:4 和 1:6,大于 1:3(In³⁺与柠檬酸根离子的配位比为 1:3,见图 7),这时柠檬酸过量,薄膜的厚度也随着柠檬酸浓度增大缓慢增加,从相应的放大图片也可以看出组成薄膜的弯曲的纳米片的厚度也有所增加。当柠檬酸浓度为 0.08 mol·L⁻¹ 时,从图 3e 可以看出,薄膜上花状中心逐渐增多,而且花状中心不是物理吸附在薄膜上的,而是蔓延生长开来的。当柠檬酸浓度为 0.10 mol·L⁻¹ 时,这些花状中心连成一片,好像是在长成的第一层薄膜上又长了一层,如图 3f,这时薄膜厚薄不均匀,有单层,双层,甚至多层(f 插图),这正是薄膜厚度大幅增加的原因所在。相比 c 和 d 来说,薄膜 e 和 f 存在一定缺陷。

2.3 薄膜的光学性能

图 4 为在不同柠檬酸浓度条件下制得 In₂S₃ 薄膜的透射光谱图,薄膜带隙宽度通过 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系外推得到,如图 5 所示。由图 4 可见,浓度小于等于 0.06 mol·L⁻¹ 时在可见光区域透光率达 70% 以上,这符合薄膜太阳能电池缓冲层所需的透光率。从图 5 可以看出,在不同柠檬酸浓度条件下制得 In₂S₃ 薄膜的带隙宽度相当,介于 2.5~2.6 eV 之间。

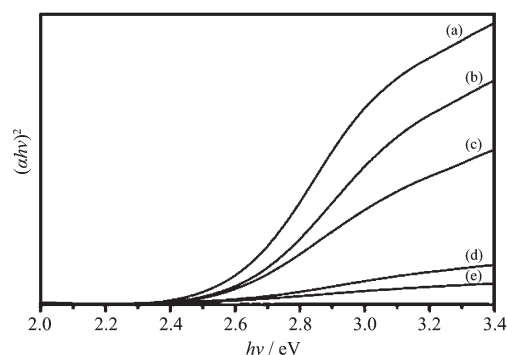


(a) 0.02 mol·L⁻¹; (b) 0.04 mol·L⁻¹; (c) 0.06 mol·L⁻¹; (d) 0.08 mol·L⁻¹; (e) 0.10 mol·L⁻¹

图 4 在不同柠檬酸浓度条件下制得 In₂S₃ 薄膜的透射光谱图

Fig.4 Transmission spectra of as-prepared In₂S₃ films at different concentration of citric acid

至于柠檬酸多大浓度时得到的薄膜质量较好,符合实际应用需要,我们考察了所得薄膜的微观形貌与薄膜的透光率。从图 3 中的扫描照片可以看出,所有薄膜宏观均一连续,呈网状结构。图中薄膜 a 上有很多小洞,薄膜存在缺陷,结晶性很差,不宜采用;c 和 d 比 a 致密性均有所增加,透光率相差



(a) 0.02 mol·L⁻¹; (b) 0.04 mol·L⁻¹; (c) 0.06 mol·L⁻¹; (d) 0.08 mol·L⁻¹; (e) 0.10 mol·L⁻¹

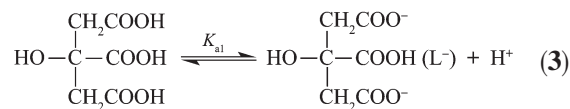
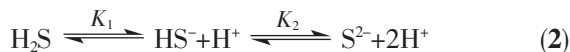
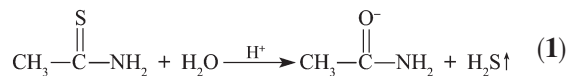
图 5 在不同柠檬酸浓度条件下制得 In₂S₃ 薄膜的带隙宽度估算

Fig.5 Calculated band gaps of as-prepared In₂S₃ films at different concentration of citric acid

大,但薄膜 d 结晶性好一些;e 和 f 薄膜变得更加致密,厚度迅速增大,结晶性也有提高,可是薄膜透光率很低,仅为 30%~40% 左右。因为作为太阳能电池缓冲层材料,既要求其表面形貌均一,有良好的结晶性,又要求其有良好的透光性,结合两方面因素,我们认为柠檬酸浓度在 0.06 mol·L⁻¹ 时,得到的薄膜结晶性和透光性能均符合 CIS 基薄膜太阳能电池缓冲层的实际需要。

2.4 薄膜的形成机理分析

化学浴溶液体系中存在的主要化学反应方程式如下:



首先配位剂柠檬酸的加入,给溶液提供了酸性反应环境,硫代乙酰胺在酸性条件下分解为硫化氢,进而电离出硫离子 S²⁻,柠檬酸在 pH 值 1~3 范围内,一级电离生成柠檬酸根离子,它与溶液中的金属离子配位形成配离子,溶液中游离的金属离子与硫离子相遇即生成硫化铟薄膜或沉淀。

上述反应中生成 In₂S₃ 的关键反应为式(5),80℃ 时标准摩尔反应吉布斯自由能可由下式表示:

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_{sp(\text{In}_2\text{S}_3)} = -RT \ln \frac{1}{(c_{\text{In}^{3+}})^2 (c_{\text{S}^{2-}})^3} \quad (6)$$

由于反应体系中硫代乙酰胺过量,硫化氢在溶液中过饱和,浓度近似为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应溶液体系 pH 值约为 2,此时

$$c_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} c_{\text{H}_2\text{S}}}{(c_{\text{H}^+})^2} \quad (7)$$

计算得到 $c_{\text{S}^{2-}}$ 约为 $9.4 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于 $c_{\text{In}^{3+}}$ 的极限浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以 $\Delta_r G_m < 0$,反应向右进行,表明 In^{3+} 和 S^{2-} 相遇可生成硫化铜 In_2S_3 。

2.5 配位剂柠檬酸对反应的影响

配位剂柠檬酸的浓度对薄膜的生长过程有很大影响,增加柠檬酸的浓度既能影响溶液的酸度,又能影响柠檬酸根与铜离子的配位平衡,所以研究柠檬酸的浓度对薄膜生长机理的影响至关重要。结合薄膜形貌我们从薄膜生长动力学角度考察了不同柠檬酸浓度条件下硫化铜薄膜的生长过程,以推断其形成机理。

柠檬酸是一种较强的有机酸,有 3 个 H^+ 可以电离,离解常数(25 °C): $K_{a1}=7.4 \times 10^{-4}$, $K_{a2}=1.7 \times 10^{-5}$, $K_{a3}=4.0 \times 10^{-7}$ [23]。图 6 是不同酸度条件下柠檬酸的各种型体存在形式[24]。由图可见,在 pH 值 1~3 范围内,柠檬酸存在两种型体,游离态分子和一级电离离子。本文主要就 pH 值 1~3 范围内不同浓度的柠檬酸对薄膜生长机理的影响进行讨论。此 pH 值范围内,柠檬酸只有一个氢离子电离,柠檬酸根与铜离子的配位结构式如图 7 所示,铜离子与柠檬酸根的配位比为 1:3。

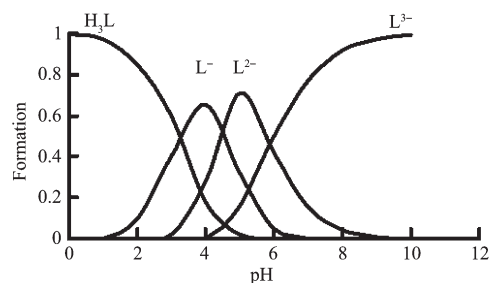


图 6 不同 pH 值条件下柠檬酸的电离情况

Fig.6 Ionization of citric acid at different pH values

根据配合物稳定性原理[25],向一定浓度的 In^{3+} 的溶液中加入适量的配位剂柠檬酸,可形成配合物 InL_3 (L 代表柠檬酸根离子),由式(4)可得配合物的稳定常数为:

$$K_{\text{InL}_3} = \frac{c_{\text{InL}_3}}{c_{\text{In}^{3+}} (c_{\text{L}^-})^3} \quad (8)$$

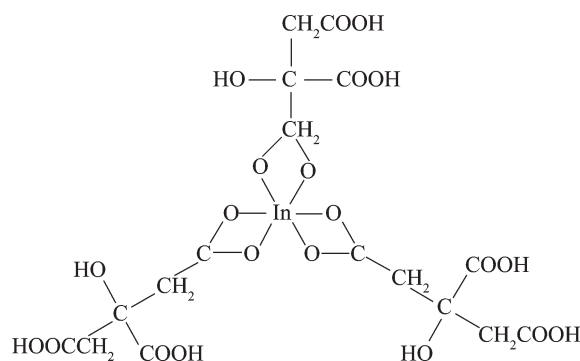


图 7 铜离子与柠檬酸根离子配位结构式

Fig.7 Complex structure of indium and citric acid ions

则 In^{3+} 离子的浓度为:

$$c_{\text{In}^{3+}} = \frac{c_{\text{InL}_3}}{K_{\text{InL}_3} (c_{\text{L}^-})^3} \quad (9)$$

由上式可以看出, In^{3+} 的浓度与配位剂 L 的浓度,配合物 InL_3 的浓度和配合物的稳定常数 K_{InL_3} 有关。当加入过量的配位剂时, In^{3+} 以配合物 InL_3 的形式储存起来,此时溶液对 In^{3+} 有缓冲能力。当 In^{3+} 与 S^{2-} 反应生成 In_2S_3 , 溶液中 In^{3+} 浓度减小,则配位平衡向右进行, InL_3 分解生成 In^{3+} 和 L 予以缓冲。这样,柠檬酸的加入可以形成 In^{3+} 的缓冲溶液,在一定范围内可以保持溶液中的 In^{3+} 浓度是恒定的,有助于化学反应持续和平稳进行。

根据酸碱质子理论[25],所有的配位体都可以看作是一种碱。因此,在增加溶液中的 H^+ 浓度时,由于配位体同 H^+ 结合成弱酸而使配位平衡向右移动,配位平衡遭到破坏,这种现象称为酸效应。配位体的碱性越强,溶液的 pH 值越小,配离子越易被破坏。

对于本文中所涉及的反应体系,在 pH 值 1~3 范围内,柠檬酸的浓度越大,溶液的 pH 值越小,柠檬酸铜配离子越易被破坏,离解出更多的金属离子 In^{3+} ,这样就利于硫化铜的生成。

另外,硫代乙酰胺在酸性溶液中生成硫化氢,硫化氢溶于水即为硫氢酸,是一种二元弱酸。溶液酸性越强,越抑制硫氢酸电离,硫离子 S^{2-} 浓度越低,不利于硫化铜的生成。

显然这两种影响因素是一对矛盾,究竟是哪种因素起主要作用,从实验结果来看,在本实验所实施的条件下:当柠檬酸浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, pH 值相对大,接近于 3,柠檬酸以游离态分子和一级电离离子形式存在,存在配位平衡,铜与柠檬酸根的物质量为 1:2,而如图 7 所示的金属铜离子与

配体柠檬酸根的配位比为 1:3,也就是说,即使柠檬酸全部电离也不足以满足配位,此时溶液中铟离子 In^{3+} 过量,过量的铟离子优先与电离出的硫离子反应;另一方面,由于硫代乙酰胺的浓度绝对过量,反应一段时间后,硫化氢在溶液中基本处于饱和状态,硫离子的浓度也相对稳定,在薄膜生长过程中影响较小。此浓度条件下,开始阶段,过量的铟离子首先与硫离子生成硫化铟,当过量的铟离子耗尽时,配合物会离解出铟离子 In^{3+} ,以满足生成硫化铟薄膜的需要,此时配合物 InL_3 产生铟离子 In^{3+} 的速度是整个反应的速度控制步骤。

由图 6 可知,随着柠檬酸浓度的增加,当浓度为 $0.04\sim 0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液酸度逐渐增加,pH 值逐渐减小。配位平衡更易遭到破坏,配位平衡的酸效应越明显,硫化铟薄膜越容易生成,相同条件下生成的薄膜厚度越厚,但是由于 pH 值变化并不是很大,所以薄膜厚度变化也很小。当浓度增大至 $0.08\sim 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液 pH 值接近于 1,柠檬酸几乎以游离分子存在,不参与配位,溶液中的金属离子 In^{3+} 单独存在,此时柠檬酸只起到增大酸度的作用。只要有硫离子 S^{2-} 生成即可生成硫化铟 In_2S_3 。这时硫氢酸电离生成硫离子的速度是整个反应的速度控制步骤。

由以上分析,配位剂柠檬酸的浓度不能过低,过低会生成小球和孔洞,至少要满足相应浓度下配位剂与金属离子的配位数;浓度也不能很高,浓度太高酸度增大,配位剂不参与配位,薄膜生长很快,相同时间内得到的薄膜厚度较大,影响薄膜的透光率,生成的薄膜也不致密。总之,配位剂在化学浴中起到缓慢释放金属离子的作用,以控制薄膜生长速度及形貌。

参考文献:

- [1] Yahmadi B, Kamoun N, Guasch C, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**,**127**:239-247
- [2] ZHANG Xiao(张啸), WANG Hua(王华), XU Ji-Wen(许积文), et al. *J. Synth. Cryst.(Rengong Jingti Xuebao)*, **2011**,**40**(2):415-418
- [3] Shao S F, Zhang G J, Zhou H J, et al. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2009**,**25**(3):411-416
- [4] Metin B, Mustafa O. *Sci. China Ser. E-Tech. Sci.*, **2008**,**51**(5):487-493
- [5] CHEN Xiong-Fei(陈雄飞), WANG Lei(汪雷), YANG De-Ren(杨德仁). *J. Synth. Cryst.(Rengong Jingti Xuebao)*, **2008**,**37**(5):1069-1072
- [6] Vallejo W, Clavijo J, Gordillo G. *Braz. J. Phys.*, **2010**,**40**:30-37
- [7] Liu Y, Xu H Y, Qian Y T. *Cryst. Growth & Des.*, **2006**,**6**:1304-1307
- [8] Avivi S, Palchik O, Palchik V, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:2195-2200
- [9] Dalas E, Sakkopoulos S, Vitoratos E, et al. *J. Mater. Sci.*, **1993**,**28**(20):5456-5460
- [10] Spiering S, Hariskos D, Powalla M, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**431-432**:359-363
- [11] Sterner J, Malmstrom J, Stolt L. *Prog. Photov.*, **2005**,**13**(3):179-193
- [12] Trigo J F, Asenjo B, Herrero J, et al. *Solar Eener. Mater. & Solar Cells*, **2008**,**92**:1145-1148
- [13] Verma R, Datta D, Chirila A, et al. *J. Appl. Phys.*, **2010**,**108**(7):074904:1-10
- [14] Naghavi N, Spiering S, Powalla M, et al. *Prog. Photov.*, **2003**,**11**(7):437-443
- [15] Horley G A, O'Brien P, Park J H, et al. *J. Mater. Chem.*, **1999**,**9**(6):1289-1292
- [16] Bessergenev V G, Bessergenev A V, Ivanova E N, et al. *J. Solid State Chem.*, **1998**,**137**(1):6-11
- [17] Datta A, Panda S K, Gorai S, et al. *Mater. Resea. Bull.*, **2008**,**43**(4):983-989
- [18] Bodnar I V, Polubok V A, Gremenok V F, et al. *Semicond.*, **2007**,**41**(1):47-51
- [19] Kosaraju S, Marino J A, Harvey J A, et al. *Solar Eener. Mater. & Solar Cells*, **2006**,**90**(7/8):1121-1135
- [20] Asenjo B, Chaparro A M, Gutierrez M T, et al. *Thin Solid Films*, **2005**,**480**:151-156
- [21] Sandoval-Paz M G, Sotelo-Lerma M, Valenzuela-Jauregui J J, et al. *Thin Solid Films*, **2005**,**472**(1/2):5-10
- [22] Timoumi A, Bouzouita H, Kanzari M, et al. *Thin Solid Films*, **2005**,**480**:124-128
- [23] *Practical Handbook of Chemistry(实用化学手册)*. Beijing: Science Press, **2001**.
- [24] Remy M. *Online Information Review.*, **2002**,**26**:434-435
- [25] SONG Tian-You(宋天佑), CHENG Peng(程鹏), WANG Xing-Qiao(王杏乔). *Inorganic Chemistry: Vol.1(无机化学:上册)*. Beijing: Higher Education Press, **2004**.