

磁控溅射沉积气致变色 WO_3 薄膜研究进展

温佳星, 王美涵, 彭 洋, 王新宇, 侯朝霞, 王少洪, 胡小丹

(沈阳大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110044)

摘 要: 氧化钨薄膜因其特殊的物理化学性质, 在智能窗、传感器等诸多新领域具有广泛的应用前景。为使 WO_3 薄膜气致变色特性得到良好的应用, 需要制备新型纳米结构氧化钨薄膜。磁控溅射是工业制备 WO_3 薄膜的有效方法之一。掠射角磁控溅射是在传统磁控溅射基础上发展的新型薄膜制备技术, 通过将衬底倾斜一定角度, 可制备出具有高结晶度、大比表面积、排列规则的纳米结构 WO_3 薄膜。综述了氧分压、溅射功率及热处理等磁控溅射参数对 WO_3 薄膜组成、形貌、晶体结构等的影响, 重点介绍了具有独特优势的掠射角磁控溅射技术, 及利用其制备得到的纳米结构 WO_3 薄膜在智能窗和气体传感器等方面的应用, 提出了掠射角磁控溅射制备纳米结构 WO_3 薄膜存在的问题及未来发展趋势。

关键词: WO_3 薄膜; 磁控溅射; 掠射角; 纳米结构; 气致变色

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)01-0057-06

Progress in Gasochromic WO_3 Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering

WEN Jiaxing, WANG Meihan, PENG Yang, WANG Xinyu, HOU Zhaoxia,
WANG Shaohong, HU Xiaodan

(School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: Tungsten oxide thin films have wide applications in the fields of smart windows and sensors due to their special physical and chemical properties. To make tungsten oxide thin films with gasochromic property in practical applications, novel nanostructured WO_3 thin films are needed to be produced. Magnetron sputtering is an effective method to produce WO_3 thin films in industry. Glancing angle magnetron sputtering deposition is a new technology which is developed based on traditional magnetron sputtering, and it is used to deposit high crystalline, large surface area and well-ordered nanostructured WO_3 thin films by inclining the substrate to a certain angle. In this paper, the effects of magnetron sputtering parameters, including oxygen partial pressure, annealing temperature and deposition power on the composition, morphology and crystal structure of WO_3 thin films are summarized. The unique advantages of glancing angle magnetron sputtering are emphasized. The applications of nanostructured tungsten oxide thin films on smart windows and gas sensors are introduced. Finally, the problems inhered in glancing angle magnetron sputtering deposition of tungsten oxide thin films and its future developments are proposed.

Key words: tungsten oxide thin films; magnetron sputtering; glancing angle; nanostructure; gasochromic properties

1 前 言

WO_3 作为典型的过渡金属氧化物, 其禁带宽度为

3.3 eV, 已成为功能材料领域的研究热点。 WO_3 是金属钨的最高价氧化物。通常情况下, 氧化钨并不满足严格的化学计量比, 而是以 WO_x 或 WO_{3-x} 存在。 WO_3 的晶体结构为 ReO_3 型, 与钙钛矿结构 ABO_3 相似, 其理想晶体结构可看作由一个处在中心位置的 W 原子和围绕在 W 原子周围的 6 个 O 原子所组成的钨氧八面体通过共顶连接而成, 八面体中间的空隙形成很多通道^[1]。 WO_3 在一定温度范围内具有不同的结构相变, 这些结构相变不是 W 原子和 O 原子的重新组合, 而是在原有理想晶体结构上, 由于 W 原子发生扭曲和倾斜所导致。氧化钨的相结

收稿日期: 2015-09-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51302175); 辽宁省优秀
人才支持计划(LJQ2014132); 2015 年国家人社部留
学人员科技活动项目择优资助

第一作者: 温佳星, 女, 1991 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王美涵, 女, 1977 年生, 副教授, 硕士研究生导师,
Email: wangmhdi@aliyun.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.01.08

构包括单斜、三斜、正交、六方、四方等。随着温度的升高, WO_3 发生相变的顺序依次为: 低温单斜($\beta\text{-WO}_3$)、三斜($\sigma\text{-WO}_3$)、室温单斜($\gamma\text{-WO}_3$)、正交相($\beta\text{-WO}_3$)和四方相($\alpha\text{-WO}_3$), 同时也存在六方相^[2]。发生相变的根本原因是位于八面体中心的 W 原子向棱边发生位移和 $[\text{WO}_6]$ 八面体的倾斜。 WO_3 薄膜具有气致变色特性, 在着色态(由透明变为深蓝色)时, 发生还原反应, W 由 +6 价变为 +5 价; 在褪色态(由深蓝色变为透明)时, 发生氧化反应, W 由 +5 价变为 +6 价^[3]。与其他致色材料相比, WO_3 的着色效率高、可逆性好、响应时间短、寿命长及成本低^[4], 因此在气致变色领域具有广阔的应用前景。

2 磁控溅射制备 WO_3 薄膜的影响因素

WO_3 薄膜的制备方法包括蒸发法、溅射法、电沉积法、溶胶凝胶法、阳极氧化法、电子束蒸发法、化学气相沉积法、离子镀膜法、原子层外延生长法、喷雾热解法、分子束外延法、脉冲准分子激光沉积法, 等等^[5]。不同制备方法的工艺参数以及制备环境等均会对氧化钨薄膜的结构、晶型等产生影响。因此, 采用不同方法制备的

WO_3 薄膜的性质也不同。

磁控溅射作为一种有效的 WO_3 薄膜物理沉积方法, 具有如下优点: ① 可根据所溅射薄膜的成分选择靶材(钨靶或氧化钨靶); ② 靶材的安装不受限制, 可用于大容积镀膜室多靶溅射; ③ 可通过准确控制溅射镀膜过程, 获得均匀的高精度膜厚; ④ 成膜速度快, 构成薄膜的微粒粒径均匀, 膜层致密性好, 工作气体压力低, 膜与基体之间附着性好, 易实现对纳米微粒薄膜的制备^[6]。

2.1 基片对 WO_3 薄膜附着力和形貌的影响

基片是薄膜生长的载体, 它影响氧化钨薄膜在其上的附着力及形貌。在制备薄膜前, 需用乙醇、去离子水等对基片进行清洗。对于氧化钨薄膜的制备, 选择 Al_2O_3 、单晶硅和石英作为基片的较多。在 Al_2O_3 基片上沉积的氧化钨薄膜疏松多孔、颗粒形状趋于球体、颗粒间存在较大的空隙、粗糙度较大; 在单晶硅和石英基片上沉积的薄膜平整且致密、粗糙度相对较小^[7]。Yaacob M H 等人在石英、玻璃、ITO 和 FTO 基片上沉积 WO_3 薄膜, 其颗粒尺寸分别为 30~80, 15~50, 30~130 和 80~250 nm, 如图 1 所示。不同衬底沉积 WO_3 薄膜的形态不同, 因此比表面积也不同^[8]。

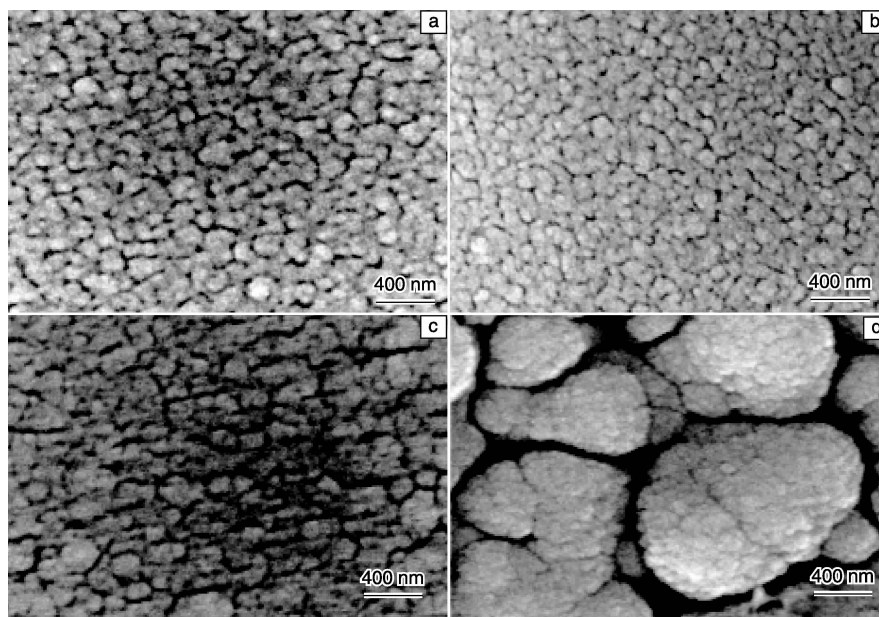


图 1 不同透明衬底溅射 WO_3 薄膜 SEM 照片: (a) 石英, (b) 玻璃, (c) ITO 玻璃和 (d) FTO 玻璃^[8]

Fig. 1 SEM micrographs of WO_3 thin films sputtered on different transparent substrates: (a) quartz, (b) glass, (c) ITO glass and (d) FTO glass^[8]

2.2 基片温度对 WO_3 薄膜晶体结构和形貌的影响

基片温度会直接影响沉积氧化钨薄膜的晶向和结构。若基片温度比氧化钨的结晶温度低, 则沉积所得氧化钨薄膜为非晶态; 若基片温度比氧化钨的结晶温度高, 则沉积所得氧化钨薄膜为多晶态。基片温度的高低也会影

响氧化钨薄膜晶粒的大小, 进而影响氧化钨薄膜的表面形貌。薄膜溅射过程中, 随着基片温度的升高, 会得到更加致密的氧化钨薄膜, 薄膜粒子尺寸增大, 粒子数目相对较少^[7]。通常情况下, 在以满足晶体生长为前提条件, 较低的基片温度会使氧化钨薄膜表面更加光滑。

2.3 溅射气压对 WO_3 薄膜沉积速率的影响

当气体压力较低时,入射到衬底表面的原子没有经过很多次碰撞,所以其能量较高,有利于提高沉积时原子的扩散能力,进而提高氧化钨薄膜的致密度。但在此种情况下,电子的自由程较长,电子在阳极上消失的几率较大,通过碰撞引起气体分子电离的几率较低,不利于辉光放电^[9]。溅射气压太低还会使薄膜的压应力增大。另一方面,当溅射气压增大时,气体分子和电子之间的碰撞增多,使气体离化率增加, O^{2+} 、 Ar^+ 、 O^+ 等离子的密度增加,导致离子轰击靶材的频率增大,靶材的溅射速率增大,这样有利于提高薄膜的沉积速率;但溅射气压过大时,会增加气体离子之间的碰撞几率,使沉积过程中的粒子直线到达衬底表面的概率减小,散射增多,到达衬底的粒子数目减少,且粒子动能也变小,到达衬底所需时间变长,造成薄膜的沉积速率降低^[10]。

2.4 氧分压对 WO_3 薄膜组成和形貌的影响

采用磁控溅射法制备氧化钨薄膜时,当氧分压较低(10%以下)时,沉积所得的氧化钨薄膜偏离标准化学计量比很多,形成W薄膜和 W_3O 薄膜,薄膜呈现深蓝色;随着氧分压增加至20%左右时,形成 WO_x 薄膜,薄膜表面呈现纳米颗粒,且其粗糙度也在增加,薄膜颜色会随着溅射室内氧含量的增加而逐渐变浅。氧分压越高(>30%), WO_3 薄膜越透明^[11]。但氧分压太高时,会因为钨靶中毒使溅射产率和镀膜速率降低。另外,薄膜的表面形貌受氧分压的影响较大,当 $P(\text{O}_2):P(\text{Ar})=0.67$ 时,薄膜表面较光滑,只出现少量褶皱。随着氧分压的增加,薄膜的形貌变化很大,形成了粒径范围在50 nm左右、分布均匀的球形颗粒。随着氧分压的进一步增加,球形颗粒尺寸逐渐变小,发生严重团聚现象,使得氧化钨薄膜表面的粗糙度也增加^[12]。

2.5 热处理对 WO_3 薄膜晶体结构的影响

对薄膜进行热处理,可使薄膜的表面性质、物理性质及结构发生较大的改变。热处理主要提高粒子在衬底表面的横向扩散力,使晶粒高度趋于平缓。同时,热处理也可消除晶粒间界处的疏松孔洞结构,使纳米颗粒长大,厚度减小,薄膜更加致密^[13]。由磁控溅射法在室温下制备的 WO_3 薄膜为非晶态结构,在400℃下对其热处理3 h,薄膜由非晶态转变为单斜晶体结构^[14]。热处理后的 WO_3 薄膜一般为黄色,其折射率增大,过氧键消失, WO_3 的微结构发生变化,共角W-O-W键的吸收变强,且向高波数方向移动^[7]。图2中分别是直流溅射制备的 WO_3 薄膜未退火、450℃退火的表面形貌。可以看出退火之前薄膜有大量小颗粒排列在一起,粒子之间几乎没有空隙,退火之后颗粒明显增大,晶粒之间的

空隙很多,薄膜表面平整,结晶程度大大提高^[15]。

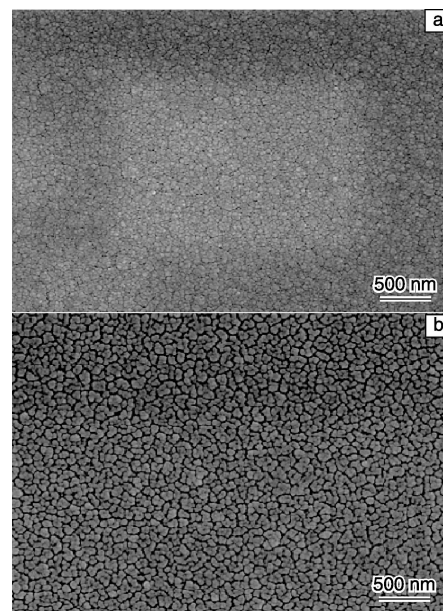


图2 WO_3 薄膜退火前和450℃退火后SEM照片^[15]

Fig. 2 SEM images of WO_3 thin films unannealed and annealed at 450℃^[15]

2.6 溅射功率对 WO_3 薄膜附着力和致密度的影响

若溅射功率过小,入射粒子的能量将达不到靶材的溅射阈值, Ar^+ 无法溅射出W原子,从而不能形成氧化钨薄膜。增大溅射功率可增加溅射出的W原子的动能,也有利于增大衬底表面吸附原子的迁移率,同时,较高的溅射功率会增大气体的离化率,从而使等离子体密度增加,W原子与O原子反应更充分。一般来说,随着溅射功率的增加,薄膜沉积速率呈线性增大。沉积速率适当时,会使薄膜中氧的渗入减少,这样有利于改善薄膜质量;但是,若溅射功率太高,沉积速率太快,反而会使反应不充分,从而不能形成 WO_3 薄膜^[16]。另外,随着溅射功率的增大,等离子体的面积增大,进而使膜层的均匀性提高。当高能量的W原子沉积到衬底上,可提高W原子与衬底的附着力,使薄膜的致密度增加;但过高的溅射功率会使原子带有过高的能量轰击衬底,二次电子也会相应增多,造成基片温度过高,反而使薄膜的溅射速率与成膜质量降低。

3 掠射角磁控溅射制备新颖纳米结构 WO_3 薄膜

与大尺寸材料相比,纳米结构的 WO_3 薄膜微粒小,微粒数量多,比表面积大,有显著的体积效应、量子尺寸效应和表面效应,表面结合能增大,孔隙结构好^[17],因而具有很好的特性。传统制备纳米结构 WO_3 薄膜的

方法包括溶胶凝胶法^[18]、分子束外延法、脉冲激光沉积法^[19]等,但是上述方法制备的 WO_3 薄膜尺寸随机、分布混乱、方向任意,导致其重复性不好,且设备价格昂贵,制备过程复杂,不适于工业化生产。

掠射角磁控溅射法(见图 3)是在传统磁控溅射基础上,将基体倾斜一定的角度,通过改变入射粒子流入射方向与基体法线方向的夹角,制备规则排列且具有纳米结构的 WO_3 薄膜。掠射角磁控溅射薄膜生长过程主要受 3 个机制影响^[20]: ① 阴影效应,控制入射粒子流到达基体的区域; ② 表面扩散作用,决定入射粒子在薄膜表面、晶界及衬底的移动情况; ③ 体扩散作用,决定所制备纳米结构 WO_3 薄膜的晶化程度。3 种机制中阴影效应对纳米结构薄膜的形成起主导作用。在薄膜的生长过程中,基体上已形成的薄膜结构会对后落到基体上的粒子产生自阴影效应,导致薄膜在垂直于基体方向的择优生长。由碰撞粒子的动能引起的表面扩散和体扩散,使薄膜表面平滑。通过控制不同的生长条件,可制备出具有不同纳米结构的薄膜。这 3 种机制的相互竞争使衬底表面形成具有不同纳米结构的 WO_3 薄膜。

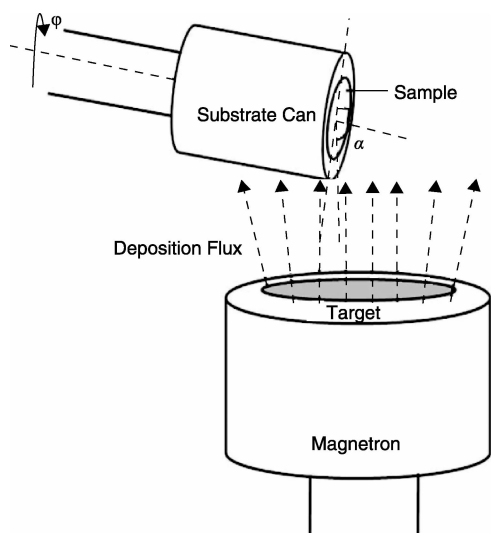


图 3 掠射角磁控溅射制备纳米结构氧化钨薄膜示意图^[21]

Fig. 3 Schematic diagram of the nanostructured WO_3 thin films fabricated by the glancing-angle magnetron sputtering deposition^[21]

与传统薄膜制备方法相比,掠射角磁控溅射法制备工艺简单。该方法通过改变入射粒子流的入射角来控制薄膜的孔隙度,具有能够三维控制材料结构等的独特优势。由于阴影效应使薄膜在生长过程中具有自我调整的优点,通过控制旋转方式,可以改变纳米柱的形状、取向、排列、尺寸和密度等。Horprathum M 等^[22]采用该方法在 Si 基片上成功制备出纳米结构氧化钨薄膜; Wisitsoorat A

等^[23]采用该方法在石英衬底上沉积 WO_3 薄膜,倾斜角度为 85° ,所得纳米棒的平均高度、直径和棒间距分别为 400, 50 和 20 nm; Yaacob M H 等^[23]采用传统磁控溅射技术沉积制得 WO_3 致密薄膜,采用掠射角磁控溅射沉积制得 WO_3 纳米结构薄膜,并比较了两种薄膜,从图 4 可以看出, WO_3 纳米结构薄膜比表面积大、多孔、纳米结构排列规则。

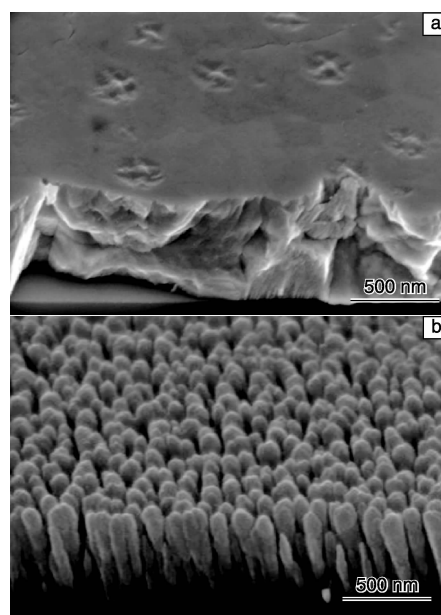


图 4 WO_3 致密薄膜(a)和 WO_3 纳米棒 FE-SEM 照片(b)^[23]

Fig. 4 FE-SEM micrographs of (a) WO_3 dense film and (b) WO_3 nanorods^[23]

4 纳米结构 WO_3 薄膜气致变色特性的应用

与其它金属氧化物气致变色器件相比,氧化钨薄膜气致变色器件结构简单、影响因素少、为全固态材料、其光学调节范围广、系统稳定性好、器件运行无能耗、便于大面积生产,因而具有更广泛的应用前景^[24]。其中, WO_3 薄膜气致变色特性主要应用于智能变色窗和气体传感器两个方面:

4.1 智能变色窗

WO_3 薄膜是一种理想的光控变色材料,由其组成的气致变色智能窗具有结构简单、调光可控范围宽、系统稳定性好等优点,因而应用前景十分广阔。德国 Fraufhofer 研究所的 Georg 等^[25]采用厚度为几纳米的 Pt 层和非晶 WO_3 薄膜制备出了达到商业化标准的气致变色窗口,并将其应用于建筑物中。在着色态时, WO_3 薄膜对太阳光谱的红外和可见波段光的吸收能力很强,在炎热的夏季能够抵挡耀眼的阳光、降低室内温度、减少空调能耗。冯伟等^[26]将 SiO_2 复合 WO_3 气致变色薄膜

制作成实际大小的窗体,实现了大范围内(5%~75%)对可见光和近红外辐射透过率的连续控制和调节。测试结果表明,样品具有较快的响应灵敏度,能在数分钟内完成透明和深蓝色转换。通过3年不间断的测试,无明显性能衰减,仍具有较理想的变色效果。

氧化钨薄膜气致变色特性应用于智能变色窗,可使普通建筑窗玻璃节能30%以上,有望替代现有建筑窗玻璃,成为新一代幕墙玻璃,全面提升现代窗户玻璃的功能。

4.2 气体传感器

氧化钨薄膜可以吸附各种气体,从而导致薄膜的电阻或光学参数的变化,常常应用于气体传感器等领域。气体传感器可以将被检测气体的种类、浓度等信息转变为可测信号,并可将计算机与被检测到的信号接口相连接,构成自动的监控、检测和报警系统。纳米结构 WO_3 薄膜对易挥发性气体(甲烷、甲醇、乙醇、丙酮、甲醛等)、硫化氢、碳化物、氮化物、氢气、氨气和臭氧等有很高的灵敏度,且具有体积小、能耗低、灵敏度高、测量精度高、响应时间短、稳定性和可重复性好等优点,使其在气敏检测方面得到了广泛关注,被认为是具有广阔发展前景的新型过渡金属氧化物半导体气敏材料^[27-29]。

图5为分别采用直流磁控溅射和掠射角磁控溅射沉积所得 WO_3 薄膜和 WO_3 纳米棒对不同浓度 NO_2 的响应,可以看出,与传统 WO_3 薄膜相比, WO_3 纳米棒的响应快速且灵敏。随着退火温度的升高,响应增加,当退火温度为500℃时,响应最好^[23]。Smith D J 和 Vetelino J F 等^[30]采用射频磁控溅射制备了 WO_3 薄膜,并研究了 Au- WO_3 薄膜在200℃条件下对 H_2S 的传感特性,对其进行热处理, Au- WO_3 薄膜的灵敏度提高,并缩短了响应-恢复时间,可测量 ppm 级 H_2S 。对于10 ppm 的 H_2S , 响应-恢复时间约为2~3 min,并且所得薄膜具有灵敏度高、选择性和稳定性好等优点。Sekimoto S 等^[31]使用掺杂了 Pt 或 Pd 的三氧化钨薄膜作氢敏元件制成的氢气传感器,测试结果表明,加入 Pt 或 Pd 可使薄膜对氢气的响应更快速,尤其是掺杂 Pt 的响应时间更短,加入 Pt 或 Pd 还可提高薄膜对氢气的灵敏度。Xu 等^[32]为了提高 WO_3 薄膜对 NH_3 的选择性,在薄膜中掺杂了 MoO_3 和 Au, 结果表明, Au(0.8%)- MoO_3 (5%)- WO_3 薄膜在400~500℃条件下对1~50 ppm 的 NH_3 有很好的选择性和很高的灵敏度,且不受较高浓度 NO 的干扰。Shimizu Y 等^[33]在 WO_3 薄膜中掺杂了1.0%的 Ag, 测试结果表明,在450℃条件下薄膜对 SO_2 的选择性和灵敏度得到有效的提高。Wisitsoorat A 等^[23]比较了

传统磁控溅射技术制备的致密 WO_3 薄膜和掠射角磁控溅射技术制备的 WO_3 纳米棒的气敏传感特性。在100℃和1% H_2 浓度条件下, WO_3 致密薄膜基传感器的响应-恢复时间分别为400和80 s,而 WO_3 纳米棒基传感器的响应-恢复时间分别为60和90 s。当光的波长为650~1000 nm 时,在100℃和1% H_2 浓度条件下, WO_3 纳米棒基传感器的累积吸收量比致密 WO_3 薄膜基传感器高出多个数量级。因此,对于气体传感器而言,掠射角磁控溅射是一种具有实际应用价值的新技术。

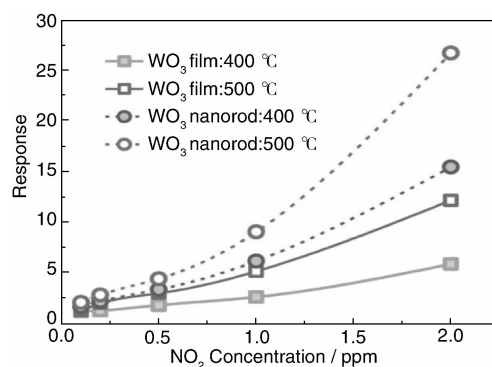


图5 400℃和500℃退火后 WO_3 薄膜和 WO_3 纳米棒对不同浓度 NO_2 的响应^[23]

Fig. 5 Response as a function of NO_2 concentration of WO_3 thin films and WO_3 nanorods annealed at 400 °C and 500 °C^[23]

5 结 语

在众多的薄膜材料中,基于 WO_3 薄膜具有的气敏特性、大比表面积、特殊纳米结构和新颖表面形貌,使得 WO_3 薄膜成为一种重要的功能材料,在生活、国防和商业等领域具有非常广阔的应用前景。掠射角磁控溅射法是一种可控沉积纳米结构氧化钨薄膜的新方法。但是,在利用该方法制备纳米氧化钨薄膜过程中,仍存在以下几点局限性:① 未能实现对倾斜角度的自动精确控制;② 未能实现对镀膜过程的磁场、温度场以及气流分布等的精确控制;③ 未能实现对 WO_3 纳米结构的精确控制。以上这些局限性使得该方法不能充分地发挥其独特优势。在未来的研究中,若新技术向工业领域推广,需要将掠射角磁控溅射技术与计算机很好地结合,从而使溅射镀膜过程具有可靠的数据支持。

参考文献 References

- [1] Wu Yinwei(吴银伟). *Dissertation for Master*[D]. Hubei: Wuhan University of Technology, 2011.
- [2] Ramana C V, Utsunomiya S, Ewing R C, et al. *Phys Chem*

- [J], 2006, 110 (21): 10 430 – 10 435.
- [3] Yaacob M, Ou J, Oh C, *et al.* *Procedia Engineering* [J], 2011, 25: 1 065 – 1 068.
- [4] Yao Yan(姚妍), Wang Linying(王琳瑛), Ding Yi(丁毅), *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (有色金属)[J], 2010, 3(62): 43 – 46.
- [5] Tang Yike(唐一科), Xu Yan(徐艳), Xu Jing(许静), *et al.* *Journal of Chongqing Institute of Technology*(重庆科技学院学报)[J], 2015, 7(1): 1 – 4.
- [6] Yu Donghai(余东海), Wang Chengyong(王成勇), Cheng Xiaoling(成晓玲), *et al.* *Vacuum*(真空)[J], 2009, 2(46): 19 – 25.
- [7] Feng Youcai(冯有才). *Dissertation for Master* [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [8] Yaacob M H, Ahmad M Z, Sadek A Z, *et al.* *Sensors and Actuators*[J], 2013, 177: 981 – 988.
- [9] Xu Jing(许静). *Dissertation for Master* [D]. Chongqing: Chongqing University, 2005.
- [10] Liu Danying(刘丹瑛). *Dissertation for Master* [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [11] Yamamoto A, Abe Y, Kawamura M, *et al.* *Vacuum* [J], 2002, 66(3): 269 – 273.
- [12] Wang Meihan(王美涵), Wen Jiaxing(温佳星), Long Haibo(龙海波), *et al.* *Journal of Shenyang University*(沈阳大学学报)[J], 2015, 27(2): 93 – 97.
- [13] Horprathum M, Limwichean K, Wisitsoraat A, *et al.* *Sensors and Actuators*[J], 2013, 176: 685 – 691.
- [14] Castro-Hurtado I, Tavera T, Yurrita P, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 276: 229 – 235.
- [15] Zhang Zhaotao(张召涛), Ma Yong(马勇). *Dissertation for Master* [D]. Chongqing: Chongqing Normal University, 2008.
- [16] Wu Guangming(吴广明), Du Kaifang(杜开放), Chen Ning(陈宁), *et al.* *Functional Materials*(功能材料)[J], 2003, 6(34): 707 – 710.
- [17] Li Dezeng(李德增), Wu Guangming(吴广明), Shi Jichao(史继超), *et al.* *Mater Rev*(材料导报)[J], 2007, 21(IX): 2 – 5.
- [18] Feng Wei(冯伟), Wu Guangming(吴广明), Gao Guohua(高国华). *Mater Chem* (材料化学)[J], 2014, 2: 585.
- [19] Castro-Hurtado I, Tavera T, Yurrita P, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 276: 229 – 235.
- [20] Lu Lifang(卢丽芳). *Thesis for Doctor* [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011.
- [21] Deniz D, Frankel D J, Robert J L. *Thin Solid Films* [J], 2010, 518: 4 095 – 4 099.
- [22] Horprathum M, Srichaiyaperk T, Samransuksamei B, *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2014, 6: 22 051 – 22 060.
- [23] Wisitsoorat A, Ahmad M Z, Yaacob M H, *et al.* *Sensors and Actuators*[J], 2013, 182: 795 – 801.
- [24] Shi Jichao(史继超), Wu Guangming(吴广明), Chen Shiwen(陈世文). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2007, 28(7): 1 356 – 1 360.
- [25] Tanner R E, Szekeres A, Goqova D, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2003, 218: 162 – 168.
- [26] Feng Wei(冯伟), Wu Guangming(吴广明), Gao Guohua(高国华), *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2012, 8(32): 668.
- [27] Kim Y S. *Sens Actuators B*[J], 2009, 137: 397 – 304.
- [28] Meng D, Yamazaki T, Shen Y, *et al.* *Appl Surf Sci* [J], 2009, 256: 1 050 – 1 053.
- [29] Siciliano T, Tepore A, Micocci G, *et al.* *Sens Actuators* [J], 2008, 133: 321 – 326.
- [30] Smith D J, Velelino J F, Falconer F S, *et al.* *Solid-State Sensor and Actuator Workshop*[J], 1992, 22(25): 78 – 81.
- [31] Sekimoto S, Nakagawa H, Okazaki S, *et al.* *Sensors and Actuators* [J], 2002, 66: 142 – 145.
- [32] Xu C N, Miura N, Ishida Y, *et al.* *Sensors and Actuators*[J], 2000, B65: 163 – 165.
- [33] Shimizu Y, Matsunaga N, Hyodo T, *et al.* *Sensors and Actuators*[J], 2001, B77: 35 – 40.

(编辑 王方)