

## 添加剂浓度对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 微观结构的影响\*

金帅 程钊 潘庆松 卢磊

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

**摘要** 采用直流电解沉积技术制备出具有高密度择优取向的纳米孪晶结构块体纯 Cu 样品. 利用 XRD, SEM 和 TEM 等手段研究了添加剂浓度对其微观结构的影响. 结果表明, 样品由沿沉积方向生长的微米尺寸柱状晶粒构成, 晶粒内含有高密度孪晶界, 且大部分孪晶界平行于生长表面. 添加剂(明胶)浓度对纳米孪晶 Cu 的孪晶片层厚度有明显影响, 但对晶粒尺寸影响不大. 无添加剂时, 纯 Cu 样品中存在微米量级宽大孪晶片层, 当添加剂浓度从 0.5 mg/L 增加到 5 mg/L, 孪晶片层厚度从 150 nm 减小至 30 nm, 且孪晶界生长更完整. 其原因是随着添加剂浓度增加, 阴极过电位增大, 孪晶界形核率增加, 从而使孪晶片层厚度减小.

**关键词** 纳米孪晶 Cu, 直流电解沉积, 孪晶片层尺寸, 添加剂

中图分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2016)08-0973-07

## EFFECT OF ELECTROLYTE ADDITIVE CONCENTRATION ON MICROSTRUCTURE OF DIRECT-CURRENT ELECTRODEPOSITED NANOTWINNED Cu

JIN Shuai, CHENG Zhao, PAN Qingsong, LU Lei

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: LU Lei, professor, Tel: (024)23971939, E-mail:llu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51420105001, 51371171 and 51471172) and National Basic Research Program of China (No.2012CB932202)

Manuscript received in 2015-10-15, in revised form 2015-12-30

**ABSTRACT** Nanotwinned metals have attracted widespread attentions recently, due to their unique overall properties, such as high strength, considerable ductility, enhanced work hardening and high electrical conductivity. The method of synthesized nanotwinned metals is an essential factor for influencing its application. To date, the direct-current electrodeposition technique is successfully used to fabricate bulk nanotwinned Cu samples. However, many parameters, such as the density of current, additive, the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$ , pH and temperature, influence the formation of nanoscale twins during electrodeposited process. To understand the effect of electrolyte additive on the formation of twins, in this work, gelatin with different concentrations was added into the electrolyte while other parameters are kept invariant. Bulk Cu with preferentially oriented nanoscale twins was synthesized in  $\text{CuSO}_4$  electrolyte with different concentrations of gelatin. The nanotwinned Cu sample is composed of columnar grains with high density nanoscale coherent twin boundaries, most of them are parallel to the growth surface. It is found

\*国家自然科学基金项目 51420105001, 51371171 和 51471172 及国家重点基础研究发展计划项目 2012CB932202 资助

收到初稿日期: 2015-10-15, 收到修改稿日期: 2015-12-30

作者简介: 金帅, 男, 1980年生, 工程师

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00536

that the concentration of the electrolyte addition plays an important role in the twin lamellar spacing of the nanotwinned Cu samples, but has little effect on grain size. No twins or twins with micro-sized spacing are detected in electrodeposited Cu without the electrolyte addition. With the concentration of gelatin increasing from 0.5 mg/L to 5 mg/L, the average twin lamellar thickness of the bulk nanotwinned Cu samples decreased from 150 nm to 30 nm. Twin boundaries also grow longer in grains with the increase of gelatin. This is because that with the increase of the concentration of gelatin, the overpotential of cathode increases and nucleation of twins becomes easier, resulting in the reduction of twin spacing.

**KEY WORDS** nanotwinned Cu, direct-current electrodeposition, twin spacing, electrolyte additive

近年来, 纳米孪晶金属因其独特的力学行为受到材料学界的普遍关注<sup>[1-5]</sup>. 纳米孪晶为典型的二维结构, 即孪晶片层厚度在纳米尺度, 而孪晶长度(晶粒尺寸)在亚微米及微米量级. 孪晶片层的厚度和相关晶粒尺寸均对其性能产生明显影响<sup>[6-10]</sup>. 研究<sup>[2,3]</sup>发现, 随着纳米孪晶片层间距减小, 等轴纳米孪晶Cu的强度和塑性均得到显著提高. 当平均孪晶片层厚度为15 nm时, 纳米孪晶Cu的屈服强度接近1 GPa(为普通粗晶Cu的10倍以上), 而断裂延伸率为13%<sup>[3]</sup>. 当孪晶片层厚度不变时, 增加晶粒尺寸亦可明显增加其塑性和加工硬化能力, 但对强度无明显影响<sup>[11]</sup>.

目前, 如何制备孪晶片层厚度在纳米量级的块体样品以及如何实现纳米孪晶微观结构的可控生长是纳米孪晶金属发展和应用的核心问题<sup>[1,4]</sup>. 纳米孪晶样品的制备技术主要分为两类, 一类是利用电解沉积或磁控溅射技术制备的生长纳米孪晶, 孪晶的体积分数高, 孪晶内较干净, 缺陷密度较低<sup>[12-14]</sup>. 利用磁控溅射方法制备的具有高密度纳米孪晶的Cu样品厚度较薄, 约在20~100  $\mu\text{m}$ , 沉积速率慢且制备过程较复杂. 同样, 脉冲电解沉积技术制备的纳米孪晶样品厚度也在几十微米范围内<sup>[2]</sup>. 另一类是利用变形技术如动态塑性变形技术(DPD)制备变形态纳米孪晶, 样品内部具有高密度位错, 且纳米孪晶结构所占体积分数较低(13%), 通常为纳米晶与纳米孪晶的混合结构<sup>[15,16]</sup>.

近期研究<sup>[17]</sup>发现, 采用直流电解沉积技术亦可制备具有高密度择优取向的纳米孪晶结构块体纯Cu样品, 其厚度可达百微米至几个毫米. 样品由沿沉积方向生长的微米级柱状晶粒构成, 晶粒内含有高密度孪晶界, 并且大部分孪晶界平行于阴极表面. 其中, 直流电解沉积工艺参数如电流密度、添加剂浓度、溶液pH值和温度等对于微观结构均有较大影响. 例如, 电流密度对于纳米孪晶Cu的晶粒尺寸有明显的影 响, 但对其织构和孪晶片层厚度影响不大. 当电流密度从10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 增加到30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 纳米孪晶Cu的平均晶粒尺寸从10.1  $\mu\text{m}$ 减小到

4.2  $\mu\text{m}$ , 孪晶片层厚度均保持在30~50 nm之间. 其原因是随电流密度的增加, 浓差极化增大, 从而使晶粒细化.

通过添加剂调整微观结构也是电解沉积中广泛使用的一种方法, 适量添加剂的加入可显著影响电解沉积的组织结构. Wu等<sup>[18]</sup>在电解沉积Ni-80Co时加入少量糖精, 使样品表面明显平整、光亮, 同时显著地细化了晶粒. 需要指出的是, 这里所说的晶粒尺寸为有效晶粒尺寸, 既包括传统的大角晶界, 又包括纳米尺度的孪晶界.

为了更好地理解电解沉积纳米孪晶Cu制备的原理, 本工作在保证溶液 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度、pH值和温度等电解参数不变的情况下, 通过调节添加剂的浓度制备不同微观结构的纳米孪晶Cu样品. 并借助X射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)技术研究添加剂浓度的变化对直流电解沉积微观结构影响, 为纳米孪晶样品的可控制备提供实验数据及理论指导.

## 1 实验方法

直流电解沉积电解液组成为酸性 $\text{CuSO}_4$ 溶液, 其中 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度约80 g/L, 用硫酸调节溶液pH值为1, 电解液体积为20 L, 电解液的温度控制在(20 $\pm$ 1)  $^{\circ}\text{C}$ . 阳极为纯度99.995%的高纯Cu板, 选用高纯Ti板作为阴极, 阳极与阴极的面积比为10:1, 其间距为10 cm. 电解沉积过程在恒电流模式下进行, 电流密度0.03  $\text{A}/\text{cm}^2$ . 本实验选择明胶为唯一添加剂, 电解沉积时间24 h. 由于电解液体积足够大(20 L), 电沉积过程中添加剂浓度变化较小, 其对沉积样品微观结构的影响暂不予考虑. 最终电解沉积纳米孪晶Cu样品的宏观尺寸为2 cm $\times$ 4 cm, 厚度约为500  $\mu\text{m}$ .

使用D/MAX 2400 XRD研究样品的物相结构,  $\text{CuK}\alpha$ , 扫描步长0.02 $^{\circ}$ , 扫描范围40 $^{\circ}$ ~140 $^{\circ}$ .

采用NanoSEM 430场发射SEM的背散射电子(BSE)像观察电解沉积样品表面和截面的微观结构. 由于单个晶粒形貌为纺锤状, 定义纵截面形貌中柱状晶短轴方向尺寸为晶粒尺寸, 每个样品测量

超过 500 个晶粒, 根据统计分布获得平均晶粒尺寸. 由于样品的孪晶面基本平行于沉积面, 采用 JEOL 2010 TEM 观察样品截面的纳米孪晶结构并进行选区电子衍射(SAED), 加速电压为 200 kV. 利用截线法测量相邻孪晶界间距作为孪晶片层厚度. 每个样品随机选择视场内测量超过 1000 个片层, 根据统计分布获得平均孪晶片层厚度, 详细 TEM 样品制备与观察方法见文献[17].

为研究添加剂浓度对电解沉积过程的影响, 采用 CHI760e 型电化学工作站对具有不同添加剂浓度的电解沉积过程进行电化学测试. 为更接近实际电沉积过程, 本实验中研究电极和辅助电极均选择纯度为 99.995% 的高纯 Cu, 面积分别为  $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$  和  $10\text{ cm}\times 20\text{ cm}$ , 参比电极为饱和甘汞电极, 并用盐桥以消除  $IR$  ( $I$  为测量回路的电流,  $R$  为测量回路的总阻抗) 降. 阴极极化曲线的扫描范围为  $-0.005\sim 1.5\text{ V}$ , 扫描速率  $50\text{ mV/s}$ . 为了降低误差, 研究电极使用前用稀盐酸、乙醇与蒸馏水分别清洗.

## 2 实验结果及讨论

图 1 所示为不同明胶浓度时电解沉积的纳米孪

晶 Cu 的 XRD 谱. 由图可见, 直流电解沉积态样品为单一的 fcc 结构 Cu, 无其它相存在. 不同明胶浓度下制备的孪晶 Cu 均存在明显的  $\{111\}$  织构, 这不同于脉冲电解沉积法制备的纳米孪晶 Cu  $\{110\}$  织构取向<sup>[2,3]</sup>. 随添加明胶浓度由 0 增加至  $5\text{ mg/L}$ ,  $\{111\}$  衍射峰仅略有增强, 说明明胶浓度的改变未明显改变

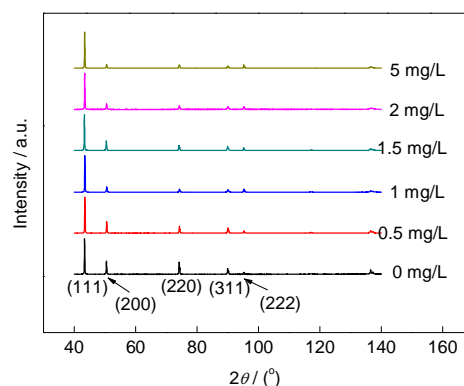


图 1 不同明胶浓度下直流电解沉积柱状纳米孪晶 Cu 的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of columnar bulk Cu synthesized by direct current deposition with different gelatin concentrations

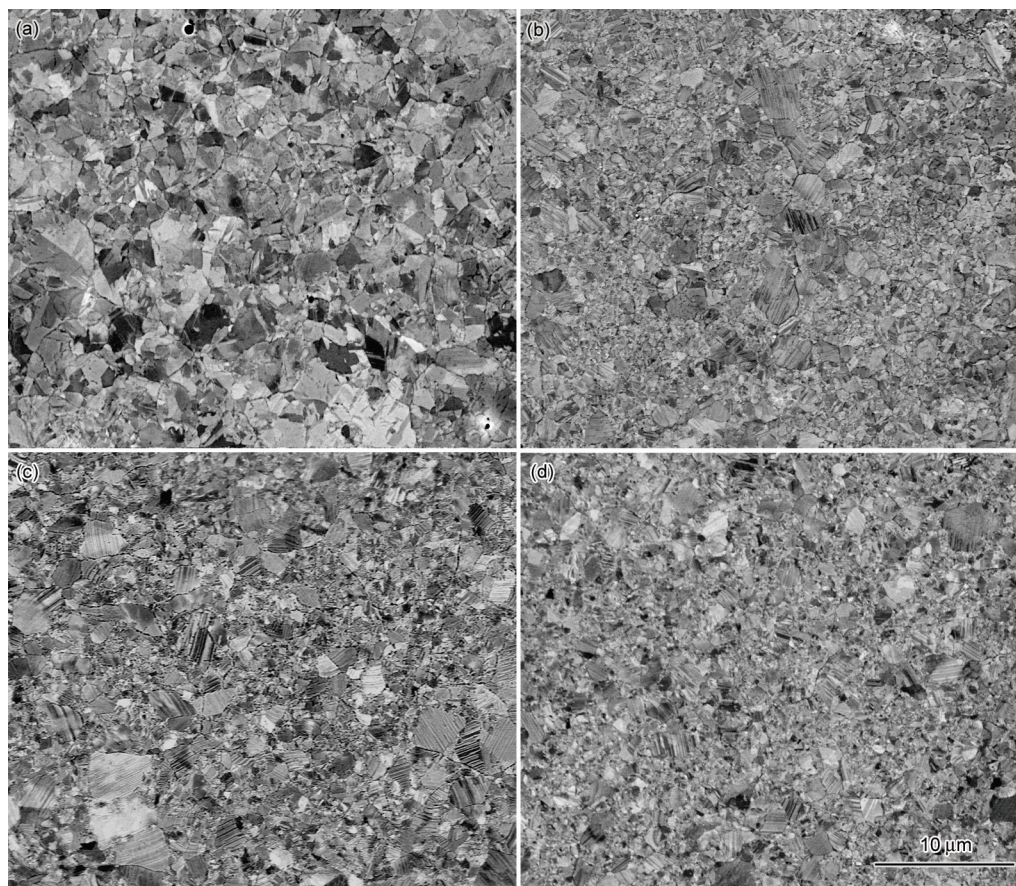


图 2 不同明胶浓度下直流电解沉积的柱状纳米孪晶 Cu 表面的 SEM 像

Fig.2 SEM images of surface of the as-deposited columnar Cu under gelatin concentrations of  $0.5\text{ mg/L}$  (a),  $1\text{ mg/L}$  (b),  $2\text{ mg/L}$  (c) and  $5\text{ mg/L}$  (d)

纳米孪晶Cu的组织强度及其分布。

不同明胶浓度下电解沉积纳米孪晶Cu样品的表面SEM像如图2所示。由图可见,所有样品的晶粒均呈近似等轴状,尺寸在微米量级。部分晶粒内存在相互平行的孪晶界面,这是由于孪晶界在形成过程中倾斜于沉积面生长所致,而晶粒尺寸没有随明胶浓度的增加发生明显变化。

图3所示为不同明胶浓度下电解沉积制备的纳米孪晶Cu样品的截面SEM像。可以看出,样品由沿沉积方向生长的柱状晶组成,柱状晶内形成了高密度的平行孪晶界,大部分孪晶界的方向接近于与生长方向垂直(平行于阴极表面)。这些孪晶界把柱状晶粒分割成基本平行于沉积面的基体/孪晶片层。值得指出的是,图3所示的晶粒尺寸明显大于图2所示的表面晶粒尺寸,主要是由于表面SEM像来自靠近Ti基板的一侧,受基体外延生长的影响,其实际晶粒要略小。为尽可能减小基体外延生长的影响,截面形貌主要取自样品距表面约200  $\mu\text{m}$ 处。

当明胶浓度为0.5~1 mg/L时,晶粒尺寸约为3  $\mu\text{m}$ 。当明胶浓度增加至2和5 mg/L时,晶粒尺寸

略有增大,约为4  $\mu\text{m}$ 。明胶浓度对纳米孪晶Cu样品晶粒大小影响并不明显。

图4所示为明胶浓度分别是0.5和2 mg/L时电解沉积态柱状纳米孪晶Cu截面的TEM像和孪晶片层厚度统计分布图。TEM像(图4a和b)表明,大多数孪晶界法线都指向生长方向,样品具有很强的{111}面取向结构,这与XRD谱结果一致。对比图4a和b可以发现,明胶浓度为0.5 mg/L时电解沉积态柱状纳米孪晶Cu中大量孪晶界生长不完整,孪晶界起止于晶粒内,并未贯穿整个晶粒,且孪晶片层较宽。而明胶浓度为2 mg/L时纳米孪晶Cu中的孪晶片层为共格孪晶界,晶界生长很完整,未发现有孪晶界起止于晶粒内的现象,并且孪晶片层厚度较小。

明胶浓度为0.5和2 mg/L时,电解沉积柱状纳米孪晶Cu的平均孪晶片层厚度分别接近150和30 nm。当明胶浓度继续增加至5 mg/L时,样品结构没有明显变化,与明胶浓度为2 mg/L时类似。由此可见,明胶浓度在0~2 mg/L范围内,孪晶片层厚度随明胶浓度的增加显著减小,超过2 mg/L时,结构保持基本稳定。

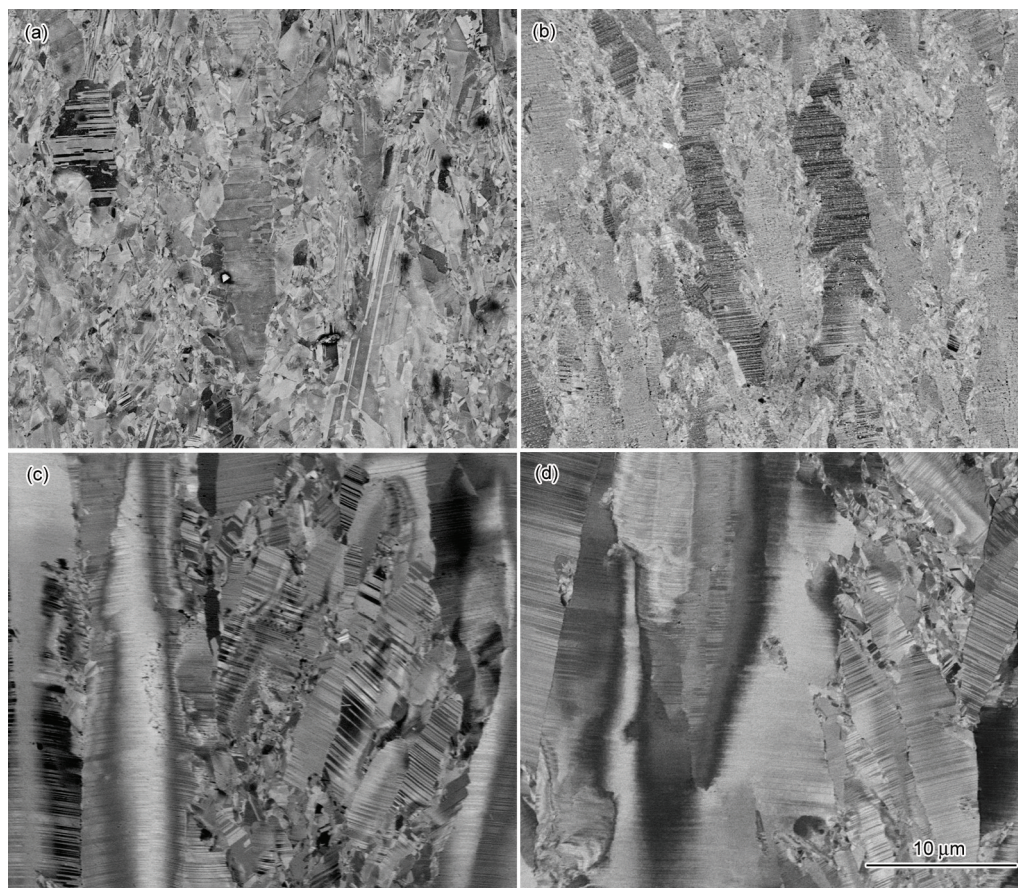


图3 不同明胶浓度下直流电解沉积的柱状纳米孪晶Cu的截面SEM像

Fig.3 Cross-sectional SEM images of the as-deposited columnar Cu under gelatin concentrations of 0.5 mg/L (a), 1 mg/L (b), 2 mg/L (c) and 5 mg/L (d)

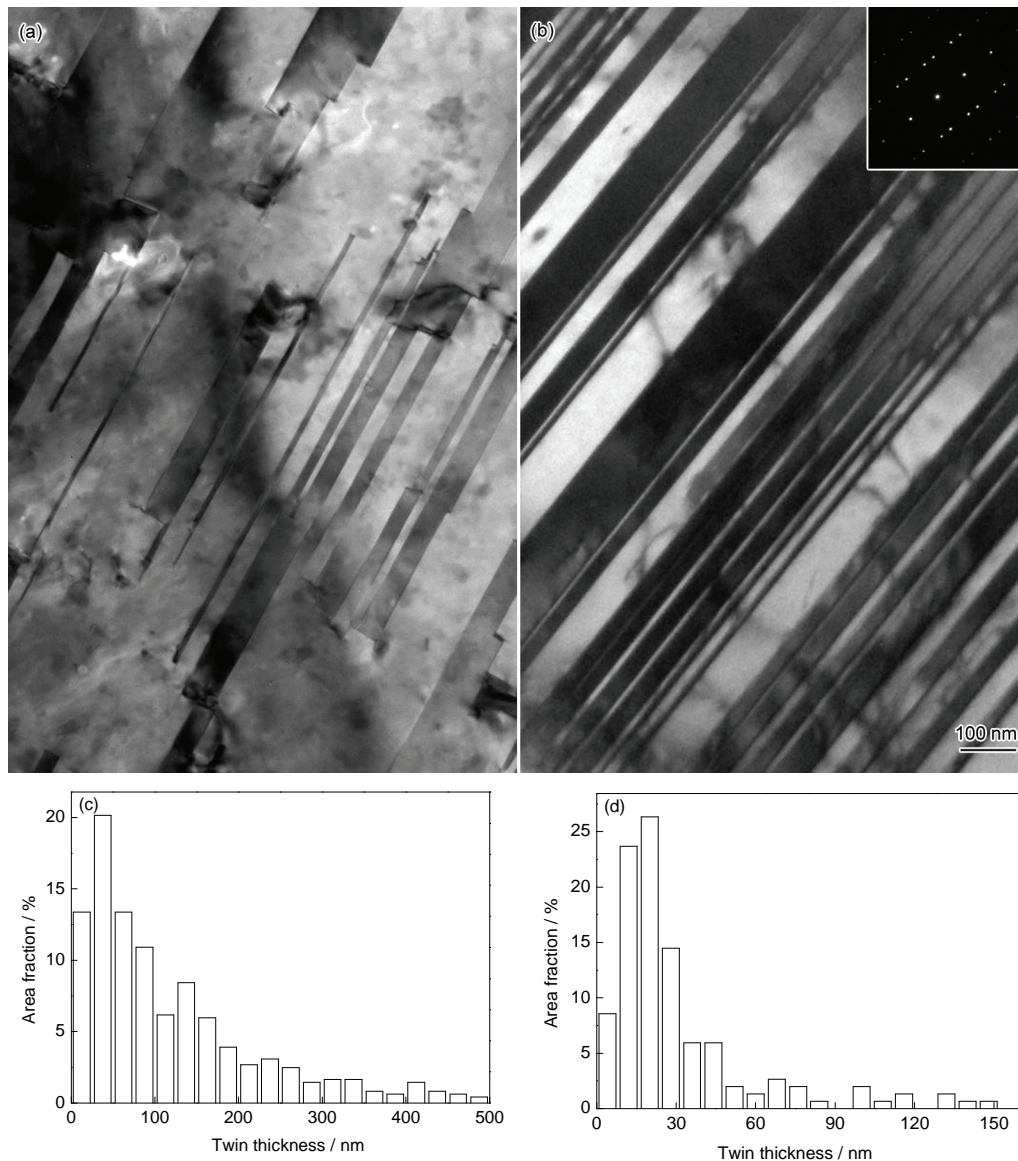


图 4 明胶浓度分别为 0.5 和 2 g/L 时直流电解沉积柱状纳米孪晶 Cu 的 TEM 像及孪晶片层厚度统计

Fig.4 Cross-sectional TEM images (a, b) and twin thickness distributions (c, d) of the as-deposited columnar nanotwinned Cu under the gelatin concentrations of 0.5 mg/L (a, c) and 2 mg/L (b, d) (Inset in Fig.4b shows the corresponding SAED pattern)

综上所述, 直流电解沉积纳米孪晶 Cu 是由含有择优取向分布纳米孪晶的大小相近的柱状晶构成。样品具有明显的 {111} 丝织构。随着明胶浓度改变, 纳米孪晶 Cu 的晶粒尺寸和织构取向没有明显变化, 但平均孪晶片层厚度会因明胶浓度的增加(从 0 至 2 mg/L)而显著减小。

目前, 有关金属在电解沉积过程中孪晶的形成机制尚不清楚。金属电解沉积过程普遍认为是由液相传质、前置转化、电荷传递和电结晶 4 个步骤组成<sup>[20,21]</sup>。其中, 晶核形成和晶粒长大过程决定电解沉积金属的微观结构。研究<sup>[21]</sup>认为, 阴极过电位为形核驱动力。阴极过电位越高, 形核几率越高, 则金属晶粒尺寸

越小。较高电流密度下电解沉积态样品具有较小的晶粒尺寸<sup>[17]</sup>, 这是由于增加电流密度会加快电结晶过程, 使阴极表面的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度明显低于溶液本体的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度, 即增加了浓差极化。在本实验中, 通过改变添加剂的浓度能明显影响孪晶的密度, 但有关明胶对孪晶形成的影响尚不清楚。

为了探究电解沉积过程中明胶的作用, 利用电化学工作站测量不同明胶浓度条件下的电化学参数。图 5a 所示为阴极开路电位随明胶浓度变化规律。可以看出, 随明胶浓度的升高, 电极的阴极开路电位降低。这主要是由于明胶的加入改变了阴极表面  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度, 从而改变电极电位。图 5b 所示为在

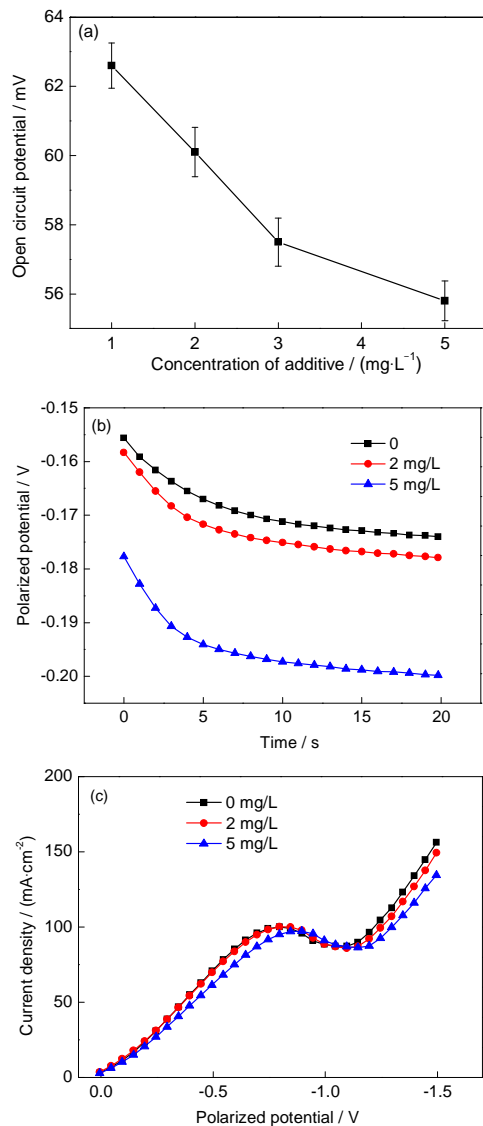


图5 不同明胶浓度时直流电解沉积柱状纳米孪晶Cu的开路电位、恒电流极化及阴极极化曲线

Fig.5 Open circuit potential (a), constant current polarization (b) and cathodic polarization (c) curves of direct current electrodeposited columnar nanotwinned Cu under different gelatin concentrations

恒电流条件下(电流密度为 $0.03 \text{ A/cm}^2$ ), 明胶浓度分别为0, 2和5 mg/L时电解沉积过程中电位随时间变化规律. 结果表明, 随着沉积时间的增加, 不同明胶浓度条件下阴极电位均迅速减小, 并且在10 s附近达到恒定, 即当溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的扩散速率与沉积速率达到动态平衡时, 电位达到平衡. 当明胶浓度从0增加至5 mg/L时, 阴极电位从 $-0.17 \text{ V}$ 下降至 $-0.20 \text{ V}$ , 与图5a的趋势一致, 表明增加明胶浓度能够降低阴极电位. 图5c所示为明胶浓度分别为0, 2和5 mg/L时直流电解沉积纳米孪晶Cu阴极极化曲线. 由图可见, 随添加剂浓度的增加, 还原电流峰值有负移的

趋势. 添加剂浓度为5 mg/L时, 还原电流峰值的电位相对于没有添加剂的负移了大约 $0.02 \text{ V}$ , 表明明胶的加入可以改变电沉积过程阴极的电位, 增加电化学反应体系的阴极极化.

Zhang等<sup>[14,19]</sup>利用磁控溅射技术在沉积的330奥氏体不锈钢中引入了纳米尺度孪晶片层, 并通过热力学从形核的角度计算了孪晶界和普通(111)密排面出现的概率, 发现每沉积36层(111)密排面即可出现1次孪晶面. 此时理论上相应的孪晶间距为7 nm, 与实验观察值(4 nm)相当<sup>[14]</sup>. 以上研究表明, 磁控溅射过程中孪晶形核概率决定了孪晶片层间距.

直流电解沉积制备柱状纳米孪晶结构与高速率磁控溅射沉积制备的纳米孪晶金属相比, 具有相似的微观结构, 但晶粒尺寸明显大于磁控溅射沉积样品的亚微米晶粒尺寸<sup>[13,19]</sup>. 类似于真空溅射过程<sup>[14,19]</sup>, 电解沉积过程中孪晶界的形成也是形核和长大的过程. 对于fcc结构金属, 共格孪晶界本身为密排面, 其界面能仅为普通大角晶界的1/10, 所以电解沉积过程中孪晶界形核功相对普通晶界的形核功也较小. 而电解沉积过程中的能量变化与过电位正相关<sup>[20-25]</sup>. 阴极过电位越大, 能量也越大. 对于纯Cu等层错能较低的材料, 孪晶界的表面能小于普通晶界, 所以形核驱动力较小, 适当的增加添加剂浓度会引起阴极过电位小幅度升高, 此时电解沉积时提供的能量能够满足孪晶界的形核要求, 孪晶大量形核, 孪晶片层厚度降低. 当明胶为0.5 mg/L时, 孪晶界没有生长完全, 与此条件下过电位较小, 所提供的能量无法满足大量孪晶的形核与长大有关. 当明胶浓度为2 mg/L时, 由于过电位进一步增大, 增加了孪晶的形核和长大的驱动力, 孪晶密度升高并且孪晶界完整. 而由于晶界的形核能较大, 明胶浓度的变化对其影响较小, 因此对晶粒尺寸的影响不大.

目前为止, 添加剂浓度及阴极极化的增加对孪晶形核及生长机制的影响依然不甚清楚. 有关电解沉积参数对于纳米孪晶Cu微观结构的影响需进一步研究, 以达到更好地可控调节晶粒尺寸和孪晶片层厚度的目的.

### 3 结论

(1) 利用直流电解沉积技术在 $\text{CuSO}_4$ 溶液中制备出纳米孪晶Cu块体样品. 样品由沿沉积方向生长的微米级柱状晶粒构成, 晶粒内含有高密度孪晶界, 并且大部分孪晶界平行于沉积面, 具有{111}面外织构.

(2) 明胶的加入对孪晶 Cu 样品的织构和晶粒尺寸影响并不明显, 晶粒尺寸约在 3~4  $\mu\text{m}$  范围内, 但对孪晶完整性和密度有显著影响. 当明胶浓度从 0.5 mg/L 增加到 5 mg/L 时, 孪晶片层的平均宽度从 150 nm 减小至 30 nm, 并且随明胶浓度的增加, 中止于晶粒内部的非共格孪晶界数目减少, 孪晶界生长完整.

### 参考文献

- [1] Lu K. *Science*, 2010; 328: 319
- [2] Lu L, Shen Y F, Chen X H, Qian L H, Lu K. *Science*, 2004; 304: 422
- [3] Lu L, Chen X H, Huang X X, Lu K. *Science*, 2009; 323: 607
- [4] Lu K, Lu L, Suresh S. *Science*, 2009; 324: 349
- [5] Lu L, You Z S, Lu K. *Scr Mater*, 2012; 66: 837
- [6] You Z S, Lu L, Lu K. *Acta Mater*, 2011; 59: 6927
- [7] You Z S, Li X Y, Gui L J, Lu Q H, Zhu T, Gao H J, Lu L. *Acta Mater*, 2013; 61: 217
- [8] Pan Q S, Lu L. *Acta Mater*, 2014; 81: 248
- [9] Pan Q S, Lu Q H, Lu L. *Acta Mater*, 2013; 61: 1383
- [10] Li X Y, Wei Y J, Lu L, Lu K, Gao H J. *Nature*, 2010; 464: 877
- [11] Chen X H, Lu L, Lu K. *Scr Mater*, 2011; 64: 311
- [12] Dahlgren S D. *J Vacuum Sci Technol*, 1974; 11: 832
- [13] Hodge A M, Wang Y M, Barbee T W. *Mater Sci Eng*, 2006; A429: 272
- [14] Zhang X, Misra A, Wang H, Shen T D, Nastasi M. *Acta Mater*, 2004; 52: 995
- [15] Li Y S, Tao N R, Lu K. *Acta Mater*, 2008; 56: 230
- [16] Tao N R, Zhao W S, Guo J Y, Lu Q H, Lu K. *Scr Mater*, 2005; 53: 745
- [17] Jin S, Pan Q S, Lu L. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 635  
(金帅, 潘庆松, 卢磊. 金属学报, 2013; 49: 635)
- [18] Wu B Y C, Ferreira P J, Schuh C A. *Metall Mater Trans*, 2005; 36A: 1927
- [19] Zhang X, Misra A, Wang H, Lima A L, Hundley. *J Appl Phys*, 2005; 97: 094302
- [20] Kanani N. *Electroplating—Basic Principles, Processes and Practice*. Berlin: Elsevier, 2005: 142
- [21] Bockris J O M, Reddy A K N, Gamboa-Aldeco M. *Modern Electrochemistry*. 2nd Ed., New York: Kluwer/Plenum, 2002: 1
- [22] Liu T C, Liu C M, Hsiao H Y, Lu J L, Huang Y S, Chen C. *Crystal Growth Des*, 2012; 12: 5012
- [23] Cui B Z, Han K, Xin Y, Waryoba D R, Mbaruku A L. *Acta Mater*, 2007; 55: 4429
- [24] Liao C N, Lu Y C, Xu D. *J Electrochem Soc*, 2013; 160: D207
- [25] Gamburg Y D, Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer, 2011: 97

(责任编辑:李海兰)