

硅酸钇材料的研究进展

邓 飞 黄剑锋 曹丽云 吴建鹏 贺海燕

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 咸阳 712081)

摘 要 针对硅酸钇材料结构特点和物理化学特性, 综述了该材料目前在高温抗氧化涂层、光学以及微电子器件等领域的应用现状, 并介绍了近年来国内外相关制备技术的发展情况, 对硅酸钇材料今后的研究趋势和发展方向进行了展望。

关键词 硅酸钇, 结构, 应用, 制备

New Progresses of Yttrium Silicates Materials

Deng Fei Huang Jianfeng Cao Liyun Wu Jianpeng He Haiyan

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081)

Abstract Yttrium silicates are used as high temperature oxidation protective coatings, luminescent host materials and dielectric constant materials for their special crystal structure and excellent physical and chemical properties. Application progresses and development of preparation technologies for yttrium silicates are reviewed. Also the future developments of yttrium silicates materials are prospected.

Key words Yttrium silicates, Structure, Application, Preparation

1 引言

硅酸钇材料的结构特点和系列优异的物理化学性能, 使其可以作为高性能陶瓷 (如石墨、C/C 复合材料及 SiC 结构陶瓷等) 高温抗氧化涂层材料、光学基质材料和介电材料等。对硅酸钇材料的深入研究使其在高温热障、光学以及微电子等诸多领域获得更加广泛的应用。

2 硅酸钇的结构特点及物化特性

硅酸钇有 Y_2SiO_5 、 $Y_2Si_2O_7$ 和 $Y_4Si_3O_{12}$ 三种晶相结构。 Y_2SiO_5 晶相属单斜二轴晶系, 其晶格常数 $a = 1.250$ nm, $b = 0.972$ nm, $c = 1.042$ nm, 晶面角度 $\beta = 102.68^\circ$ 。 Y_2SiO_5 结构中包含独立的 SiO_4 四面体和非硅氧键的氧, 它有低温相 ($X_1, P2_1/c$ 空间群) 和高温

相 ($X_2, I/a$ 空间群) 两种不同的单斜结构。在这两种构型中, Y^{3+} 占据两个不同的位置, 在 X_1 构型中, Y^{3+} 的配位数为 7 和 9, 在 X_2 型中为 6 和 7, 并且其晶体结构中含有二个畸变的八面体 Y 格位和一个畸变的四面体 Si 格位。 $Y_2Si_2O_7$ 晶相包括 $-Y_2Si_2O_7$ 、 $-Y_2Si_2O_7$ 、 $-Y_2Si_2O_7$ 和 $-Y_2Si_2O_7$ (1535 以上稳定存在) 等多种晶型 (按低温相到高温相排序)。高温相 $-Y_2Si_2O_7$ 属单斜晶系, 其晶格常数 $a = 0.46881$ nm, $b = 1.08416$ nm, $c = 0.55824$ nm, 晶面角度 $\beta = 96.035^\circ$ 。 $Y_4Si_3O_{12}$ 晶格常数尚未见报道。此外, 硅酸钇材料熔点较高 (Y_2SiO_5 、 $Y_2Si_2O_7$ 和 $Y_4Si_3O_{12}$ 的熔点分别为 1980、1775 和 1950), 低弹性模量、低热导率、低高温挥发率、低高温氧气渗透率、低线膨胀系

收稿日期: 2006-03-13; 修回日期: 2006-06-27

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2005E108) 及陕西科技大学研究生创新基金 (YC05-3) 资助课题

作者简介: 邓飞, 1980 年出生, 硕士研究生, 主要从事耐高温涂层材料的研究工作

数、耐化学腐蚀以及化学和热力学稳定等物理化学特性。上述结构和优异的物理化学特性赋予硅酸钇材料系列优异的性能和广阔的应用前景。

3 硅酸钇材料的应用领域

3.1 在高温领域的应用

当前石墨、C/C复合材料、SiC基结构陶瓷等由于优异的性能而得到不断地研究和应用,但其致命弱点是当温度超过一定限度时(如C/C复合材料在温度高于450℃时),氧化反应使得材料的性能明显降低,从而限制了该类材料的应用。当前解决该问题的有效途径之一是在材料表面制备高温涂层来提供对基体的保护。对于石墨和C/C复合材料, SiC以其良好的物理、化学相容性被认为是最理想的内涂层材料;而硅酸钇材料由于自身优异特性以及与SiC良好的匹配性,而成为该类材料高温抗氧化外涂层理想的候选材料之一^[1-3]。

1995年,日本学者Y. Ogura等^[4]首次报道在C/C-SiC表面制备了 Y_2SiO_5 抗氧化涂层,氧化测试表明该SiC/ Y_2SiO_5 复合涂层能够对C/C复合材料起到有效的保护。M. Aparicio等^[3]在C-SiC表面制备了硅酸钇涂层,并将得到的硅酸钇与SiC热膨胀相关的重要数据。通过对Y. Ogura的结果进行分析认为,当外涂层由30%(质量分数) X_2 - Y_2SiO_5 和70%(质量分数) $Y_2Si_2O_7$ 构成时,可以获得高致密并且结合性良好的SiC硅酸钇抗氧化涂层,K. Fukuda等^[5]的相关研究也证实了上述结论。进一步研究表明,尽管按照M. Aparicio和K. Fukuda的结果可以获得结合良好的涂层体系,但是由于涂层制备过程中不可避免导致涂层表面微裂纹和微孔的存在,使得在400~700℃内,氧气仍会通过这些缺陷渗透,在一定程度上导致C/C复合材料的氧化失重。针对上述问题,笔者等通过调整硅酸钇涂层的组成和优化工艺参数,先后采用等离子喷涂法^[6-7]和原位合成法^[8-9]在C/C-SiC表面成功制备了SiC/ $Y_4Si_3O_{12}$ / $Y_2Si_2O_7$ / Y_2SiO_5 玻璃抗氧化涂层,并取得了突破性进展,大大提升了涂层C/C复合材料的高温抗氧化性能。高质量硅酸钇涂层的深入研发,必将使得石墨材料、C/C复合材料以及SiC结构陶瓷等在高温领域获得更加广泛的应用。

3.2 在光学领域的应用

硅酸钇材料的晶体结构中含有两个畸变的八面体Y格位和一个畸变的四面体Si格位,这两个Y的

格位都可以被掺杂的稀土或过渡金属离子所取代。随着掺入稀土的不同, Y_2SiO_5 材料的功能也随之改变。此外硅酸钇良好的化学和热稳定性,使其广泛被用作发光材料和激光材料的基质。当前研究较多的主要是以 Y_2SiO_5 为基质的发光材料,如 $Er^{3+}Y_2SiO_5$ 、 $Cr^{4+}Y_2SiO_5$ 、 $Ce^{3+}Y_2SiO_5$ 、 $Eu^{3+}Y_2SiO_5$ 及 TbY_2SiO_5 等。其中, $Er^{3+}Y_2SiO_5$ 的光谱线宽度(387 Hz,相当于消光时间 $t_d = 822 \mu s$)是已知所有固体材料中最窄的材料,是频率选择光存储的最佳选用对象。目前,已用于频率域和时间域存储或两者杂化存储^[10]; $Cr^{4+}Y_2SiO_5$ 材料可作为固态可饱和吸收体,用于紫翠宝石($Cr^{3+}BeAl_2O_4$)和 $Cr^{3+}LiCAF$ 的激光可调谐被动Q开关元件^[11]; $Ce^{3+}Y_2SiO_5$ 是一种优良的闪烁晶体,有高的发光效率和快速的衰减速率,作为荧光物质,目前已用于正电子闪烁检测器上,时间分辨率性能优于 $Be_3Ge_3O_{12}$ 和 $CsF^{[12]}$; $Eu^{3+}Y_2SiO_5$ 是一种新型优良发光晶体,它在高密度时域和频域光存储方面有潜在的价值。国际上已用该晶体实现频域和时域的混合光存储,在晶体的一个点上存储了一张元素周期表,存储密度高达 $1.6 \times 10^3 \text{ bit}^{[13]}$; TbY_2SiO_5 材料由于优良的热化学稳定性及良好的光致发光性能而被认为是理想的FED器件绿色荧光粉材料^[14]。

多年来,该领域的研究主要集中于稀土或过渡金属离子掺杂 Y_2SiO_5 为光学基质的发光材料的性质与应用,而对以其他晶相硅酸钇为基质的材料研究报道甚少。日本学者N. Taghavinia等^[15]对制备的 $Eu^{3+}Y_2Si_2O_7$ 薄膜材料进行的性能分析表明,该材料在紫外光激发下具有较好的色饱和度和亮度值。最近南洋理工大学Q. Y. Zhang等^[16]对制备的 $Eu^{3+}Y_2Si_2O_7$ 纳米颗粒的研究分析同样获得了较好的发光效果。但是,以 $Y_2Si_2O_7$ 为基质的发光材料仍需进一步的探索和深入研究。

3.3 在微电子领域的应用

早在20世纪90年代,已有文献^[17-18]报道硅酸钇还是一种高介电常数材料。当前微电子工业面临的关键问题之一是能否研究出可以替代 SiO_2 的栅极介电层材料。因为随着微电子工业的迅猛发展,晶体管的尺寸必将进一步减小,栅极 SiO_2 介电层的厚度尺寸也将随之进一步减小, SiO_2 介电层在量子效应的影响下将失去介电特性。目前以 SiO_2 为介电层的平面电容已无法满足实际需求。因此,寻找新的并且能够满足更高使用性能的高介电常数

材料已成为微电子、半导体领域发展迫在眉睫的需要。为了满足所需的效能,所选择的材料要求在保持高电容的前提下,具有很高的介电常数和较低的隧穿电流。目前研究较多的高介电常数材料主要包括金属氧化物(M_xO_y ,如 Y_2O_3 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 和 Al_2O_3)及一些硅酸盐材料(M_xSiO_y)^[19],其中硅酸钇材料由于优异的性能而成为近年来研究的热点。采用物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)在Si基体上沉积 M_xO_y 时,发现由于反应气体与Si基体发生一系列不预期的反应,将导致在Si基体与预沉积材料中间形成具有低介电常数的过渡层,从而降低了所制备材料的性能。研究表明,在Si基体上沉积硅酸钇材料时,由于形成的过渡层与预沉积层的组成与结构相似,最终过渡层介电常数的降低并不明显,并且获得的 $Y_2SiO_5/Si(001)$ 具有较好的电容—电压测试曲线^[20~21]。这一结果也预示了硅酸钇材料有望在该领域获得实际应用。

4 硅酸钇材料的制备

4.1 硅酸钇高温抗氧化涂层的制备

目前已见报道的制备硅酸钇高温抗氧化涂层的技术主要有热等静压法、料浆涂覆烧结法、等离子喷涂法、原位形成法以及水热电沉积法等。如Y. Ogura等^[4]以 Y_2O_3 、 SiO_2 等为原料,首次采用热等静压法在C/C-SiC表面制备了 Y_2SiO_5 外涂层。该涂层可以在1700℃下对基体提供10h的有效保护。Webster等^[22]以羟化四甲铵为分散剂,将C/C-SiC基体浸渍于 Y_2O_3 和 SiO_2 配制的料浆中形成涂层,经烧结得到 Y_2SiO_5 和 $Y_2SiO_5/Y_2Si_2O_7$ 两种外涂层。分析表明,前者可以在1600℃恒温氧化测试中提供53h的有效保护。由于等离子可以产生极高的温度,等离子流可以将配制好的原料加热至熔融态,并使之加速喷向基体表面而形成涂层。笔者通过合理调整粉料的配比以及优化工艺参数,采用等离子喷涂法在C/C-SiC基体表面制备了 $Y_4Si_3O_{12}/Y_2Si_2O_7/Y_2SiO_5$ 玻璃涂层,该涂层可以在1500℃的氧化空气气氛下对基体有效氧化保护164h,涂层C/C复合材料的氧化失重仅为1.64%^[6~7]。原位形成法是笔者近期研发的一种原位制备硅酸盐涂层的新方法,其基本原理是通过混合单质硅及其润湿良好的金属氧化物,涂覆于预先制备有SiC内涂层的试样表面,在一定的温度和氧化气氛下预氧化一段时间,则可以原位生成抗氧化性能好的硅酸盐外涂宇航材料工艺 2006年第6期

层^[18]。目前采用此法制备的SiC硅酸钇玻璃涂层能在1600℃下对C/C复合材料有效氧化保护200h,涂层C/C的氧化失重仅小于0.65%^[19]。由于上述方法均需要在高温下才能制备出比较理想的涂层。而较高的制备温度可能会对基体造成一定损伤,因此低温制备工艺的开发一直是研究者努力的方向之一。基于此,笔者近期采用超声水热电沉积和微波水热电沉积新技术来制备硅酸钇涂层,已取得了一定进展^[23~24]。

4.2 硅酸钇光学材料的制备

硅酸钇光学材料的制备技术主要有提拉法、助熔剂法、燃烧合成法及溶胶-凝胶法等。提拉法生长速度较快,是最常用的硅酸钇晶体生长技术。1986年,贝尔实验室的C. D. Brandle^[25]等人用提拉法对 Ln_2SiO_5 型晶体进行了系列生长研究,发现生长 Y_2SiO_5 晶体时,在生长界面上形成的小面缺陷很难克服。1993年,C. L. Melcher等^[26]也用提拉法,选用一定取向的晶体,在一定炉内的气氛下,生长出质量较好的 Y_2SiO_5 晶体。1999年,S. Zhang等^[27]人采用中频感应加热提拉法制备了光学质量良好的 $Eu^{3+}Y_2SiO_5$ 单晶(晶体毛坯直径达35mm,长130mm,质量为460g)。

助熔剂法是指利用助熔剂使晶体形成温度较低的饱和熔体,通过缓慢冷却或在恒定温度下通过蒸发熔剂,使熔体过饱和而结晶的方法。早在1965年,L. A. Harris等人就用助熔剂法生长出 Y_2SiO_5 晶体。

燃烧合成法是指通过前驱物的燃烧而获得材料的一种方法。最近,J. A. Gonzalez-Ortega等^[28]以 $Y(NO_3)_3$ 、 $Ce(NO_3)_3$ 、 $Tb(NO_3)_3$ 、 SiO_2 和碳酰肼为原料在500℃点燃最终可获得高纯且结晶度高的 Y_2SiO_5-Ce, Tb 发光材料,其优异的白光辐射性能使其有望成为理想的固体光源材料。

此外,W. Zhang等^[29]采用溶胶-凝胶法制备了 $Eu^{3+}Y_2SiO_5$ 材料。由于制备过程中凝胶的多孔系式结构为反应物间提供了更高的接触面积,降低了硅酸钇合成活化能。通过制备符合化学计量比的凝胶,在低温下即可形成 $X_1-Y_2SiO_5$ 相。目前,低温下制备预期化学计量比的高纯硅酸钇材料已成为溶胶-凝胶法在该领域应用的最大特点。

4.3 硅酸钇介电材料的制备

为获得高性能的材料,除采用物理气相沉积PVD和化学气相沉积CVD^[30~31]等传统技术外,研

研究者积极探索新的制备技术制备硅酸钇薄膜介电材料。如 Chambers等^[32]采用溅射法首先将钇沉积到Si(100)基体上并获得2.5 nm厚的钇薄膜,之后于600 °C在N₂O气氛中进行氧化和热处理,X射线光电子能谱和中能离子散谱的分析表明反应中伴随着Y—Si—O键态的形成最终得到预期的厚度为1.2 nm左右的硅酸钇薄膜。电容—电压性能曲线表明该硅酸钇薄膜的介电常数高达12~14。

5 展望

硅酸钇材料由于自身结构和性能特点而应用于诸多领域。在高温抗氧化涂层领域,结构致密、结合良好的成分梯度硅酸钇涂层还有很大的发展空间,此外热等静压技术的应用将有望获得完全致密的涂层。在光学领域,可以预计硅酸钇材料将沿着降低成本、提高光学性能的单晶方向发展;在微电子领域,为获得更多的硅酸钇组成、结构和电学性能的数据,还有大量的基础研究需要进一步进行。此外,非晶态硅酸钇材料的研究和应用亦越来越受到国际社会的关注。

参考文献

- 1 Pieson H O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes properties Processing and Application, USA: Noyes Publication, 1993: 51~63
- 2 Huang J F, Zeng X R, Li H J et al Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites Carbon, 2004; 42(8~9): 1 517~1 521
- 3 Aparicio M, Duran A. Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites J. Am. Ceram. Soc., 2000; 83(6): 89~92
- 4 Ogura Y, Kondo M, Momoto T. Y₂SiO₅ as oxidation resistant coating for C/C composites In: Poursartip A eds Proceedings of the tenth international conference on composite materials, Whistler, British Columbia, Canada, Woodhead Publishing Limited, 1995; (4): 767~774
- 5 Fukuda K, Matsubara H. Thermal expansion of γ -Yttrium disilicate J. Am. Ceram. Soc., 2004; 87(1): 89~92
- 6 Huang J F, Zeng X R, Li H J et al SiC/yttrium silicate multi-layer coating for oxidation protection of carbon/carbon composites Journal of Materials Science, 2004; 39(24): 7 383~7 385
- 7 Huang J F, Li H J, Zeng X R et al A new SiC/yttrium silicate/glass multi-layer oxidation protective coating for carbon/carbon composites Carbon, 2004; 42(11): 2 356~2 359
- 8 李贺军,黄剑锋,曾燮榕.一种硅酸钇复合涂层的制备方法.国防发明专利,专利号:200410029115. X, 2004
- 9 Huang J F, Li H J, Zeng X R et al Yttrium silicate oxidation protection coating for SiC coated Carbon/carbon composites Ceramics International, 2006; 32(4): 417~421
- 10 Mitsunaga M, Yano R, Uesugi N. Time and frequency-domain hybrid optical memory: 1. 6-kbit data storage in Eu³⁺: Y₂SiO₅. Opt Lett, 1991; 16(23): 1 890
- 11 Yen K K, Birnbaum M. Passive Q switching of the alexandrite laser with a Cr⁴⁺: Y₂SiO₅ solid-state saturable absorber Appl Phys Lett, 1995; 67(2): 173
- 12 张守都,王四亭,陈杏达等.稀土正硅酸盐-γ-Y₂SiO₅单晶体的提拉法生长.人工晶体学报,1998; 27(1): 43~46
- 13 Mitsunaga M, Yano R, Uesugi N. Time and frequency domain hybrid optical memory: 1. 6 k bit data storage in Eu³⁺: Y₂SiO₅ Opt Lett, 1991; 16(23): 1 890
- 14 Lesketa M, Sulkanen J. Ce³⁺ and Tb³⁺-activated rare earth oxyorthosilicates J. Less-Comm. Metals, 1985; 112: 71
- 15 Taghavinia N, Lerondel G, Makino H et al Europium-doped yttrium silicate nanoparticles embedded in a porous SiO₂ matrix. Nanotechnology, 2004; 15(10): 1 549~1 553
- 16 Zhang Q Y, Pita K, Ye W et al Effects of composition and structure on spectral properties of Eu³⁺-doped yttrium silicate transparent nanocrystalline films by metal organic decomposition method Chem Phys Lett, 2002; 356(1~2): 161~167
- 17 Wilk G D, Wallace R M. Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon. Appl Phys Lett, 1999; 74(19): 2 854
- 18 Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics J. Appl Phys, 2000; 87(1): 484
- 19 Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. High-kappa gate dielectrics: current status and materials properties considerations J. Appl Phys, 2001; 89(12): 5 243
- 20 Hubbard K J, Schlem D G Thermal stability of binary oxides in contact with silicon J. Mater Res, 1996; 11(8): 2 757
- 21 Copel M, Cartier E, Narayanan V et al Characterization of silicate/Si(0 0 1) interfaces. Appl Phys Lett, 2002; 81(22): 4 227~4 229
- 22 Webster J D, Westwood M E, Haye M F H et al Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate Journal of the European Ceramic Society, 1998; 18: 2 345~2 350
- 23 黄剑锋,李贺军,邓飞等.一种超声水热电沉积制备涂层或薄膜的方法及其装置.国家发明专利,专利申请号:200510096087. 8

(下转第8页)

性、纸页湿法成形、热压成型等多项关键技术已经取得突破。

参考文献

- 1 Jianzhong, Tian Nomex paper t-411 impregnated with adhesive varnish and its application Insulating Materials, 1998; (9): 27
- 2 Jain, Vijayan A, Kalyani Thermally induced structural changes in Nomex fibres Bulletin of Materials Science, 2002; (25): 341 ~ 346
- 3 Villar-Rodil S Studies on pyrolysis of Nomex polyaramid fibers Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001; 58 ~ 59, 105 ~ 115
- 4 陆赵情,张美云.聚芳酰胺纤维纸的研制开发. 中华纸业, 2004; (12): 34 ~ 37
- 5 Sullivan, William J. Thin resin-saturable aromatic polyamide paper and process for making same USP 4 992 141, 1991
- 6 Forsten, Herman Hans, Khan et al Flame barrier compositions and their use US P 6 312 561, 2001
- 7 Hesler, Lee James Molded aramid sheets US P 5 998 309, 1999
- 8 Oki, Yasuyuki, Koike et al Heat resistant catalyst sheet and process for producing same USP 6 465 389, 2002
- 9 Hartzler, Jon David Electrically-conductive para-aramid pulp. USP 6 436 236, 2002
- 10 Yamabayashi, Toshiharu, Asagi et al Aromatic polyamide pulp and its production process US P 5 759 348, 1998
- 11 Haines, Dina M, Schuler et al Dispersible aramid pulp. USP 5 171 402, 2002
- 12 Gerber, Milton Method and apparatus for fiberizing and cellulosic product thereof USP 4 919 340, 1990
- 13 Sweeny, Wilfred Process for producing paper from a poly(paraphenylene terephthalamide) fibrous gel USP 5 021 123, 1991
- 14 Hollberg, Peter J, Hulette et al Aromatic polyamide paper with thickened edge areas and process for making same USP 5 028 300, 1991
- 15 Nelson, Paul K Optimization of materials and processes on co-cured composite honey comb panels International Sample Technical Conference, 1997: 97
- 16 Hentschel, Robert A A. Nomex aramid papers endash properties and use TAPPI, 1975; (10): 189

(编辑 任涛)

(上接第 4 页)

- 24 黄剑锋,李贺军,邓飞等.一种微波水热电沉积制备涂层或薄膜的方法及其装置. 国家发明专利, 专利申请号: 200510096086.3
- 25 Brandle C D, Valentino A J, Berkstresser G W et al Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln_2SiO_5). J. Crystal Growth, 1986; 79(1~3): 308
- 26 Melcher C L, Peterson C A, Schweitzer J S Czochralski growth of rare earth oxyorthosilicate single crystals J. Crystal Growth, 1993; 128(1-4): 1 001
- 27 Zhang S, Wang S, Shen X et al Czochralski growth of rare-earth orthosilicates- Y_2SiO_5 single crystals. J. Crystal Growth, 1999; 197(4): 901 ~ 904
- 28 Gonzalez-Ortega J A, Tejada E M, Perea N et al White light emission from rare earth activated yttrium silicate nanocrystalline powders and thin films. Optical Materials, 2005; 27(7): 1 221 ~ 1 227
- 29 Zhang W, Xie P, Duan C et al Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$. Chem. Phys Lett, 1998; 292(1): 133
- 30 Ouyang X, Kitai A H, Siegle R. Rare-earth-doped transparent yttrium silicate thin film phosphors for color displays. Thin Solid Films, 1995; 254(1~2): 268
- 31 Lin J, Su Q, Zhang H et al Crystal structure dependence of the luminescence of rare earth ions (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) in Y_2SiO_5 . Mater Res Bull, 1996; 31(2): 189
- 32 Chambers J J, Parsons G N. Yttrium silicate formation on silicon: Effect of silicon preoxidation and nitridation on interface reaction kinetics. Appl Phys Lett, 2000; 77(15): 2 385 ~ 2 389

(编辑 任涛)