

文章编号: 0253-2239(2006)05-0777-6

LPCVD 法制备碳纳米管薄膜及其场发射性能的研究*

陈 婷 孙 卓** 郭平生 王莉莉 黄素梅

(华东师范大学纳米功能材料和器件应用研究中心, 上海 200062)

摘要: 采用低压化学气相沉积法(LPCVD)在镍片上直接制备碳纳米管(CNTs)薄膜,系统地研究了生长温度(500~800 °C)对碳纳米管薄膜形貌、结构及场发射性能的影响,并对此方法的生长机理进行了分析。当温度从 500 °C 升高到 650 °C 时,碳纳米管的生长速率随着温度升高而增大,而温度继续上升,速率则明显减小。利用扫描电镜(SEM)和拉曼光谱仪表征和检测了碳纳米管薄膜的形貌和结构。碳纳米管的管径、长度、一致性和晶化程度随温度都有明显的变化。同时还对碳纳米管薄膜的场发射特性进行了测试,对其场发射机理进行了深入地探讨,表明温度对碳纳米管的性能有很大影响,并存在最优化的温度条件。实验结果表明碳纳米管薄膜的形貌、结构及其场发射性能可通过生长温度进行一定范围的控制。

关键词: 薄膜光学; 碳纳米管; 低压化学气相沉积; 扫描电镜; 拉曼光谱; 温度

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Deposition of Carbon Nanotubes Film by LPCVD and Related Field Emission Property

Chen Ting Sun Zhuo Guo Pingsheng Wang Lili Huang Sumei

(Research Center of Nano-Functional Material and Device Application, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were directly grown on nickel substrates by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) using acetylene-hydrogen as precursor. The reaction temperature was in the range of 500~800 °C. Temperature effects on the growth and morphology of CNTs and their field emission properties were investigated. The growth rate of CNTs increased first with temperature increase from 500 °C, and reached a maximal value at 650 °C, then decreased when the temperature increased further. The morphologies and structures of deposited CNTs were characterized by scanning electron microscope and Raman spectroscopy. The diameter, length, uniformity and crystallinity of the deposited CNT also showed a temperature dependence. The field emission properties of the CNTs were tested, the field emission principle was studied deeply, and the results proved the temperature dependence of CNTs properties and the existance of optimization of temperature. The experimental result indicated that the morphology, structure and field emission properties of CNTs could be controlled by the reaction temperature in a certain range.

Key words: thin film optics; carbon nanotubes CVTs; low-pressure chemical vapor deposition; scanning electron microscopy; Raman spectrum, temperature

1 引 言

碳纳米管(CNTs)具有独特的一维管状结构,大的机械强度,良好的热稳定性和化学稳定性,是理

想的场发射阴极材料,在真空微电子器件领域具有广阔的应用前景^[1~7]。目前场发射阴极的制备方法主要有两种:间接法和直接法。间接法是将电弧法,

* 上海市纳米专项(0452NM048)、跨世纪优秀人才培养计划(03~04)和上海市科委科技攻关项目(035211036)资助课题。

作者简介: 陈 婷(1980~),女,福建人,华东师范大学物理博士研究生,主要从事纳米材料和器件的研究。

E-mail: dendenct@hotmail.com

** 通信联系人。E-mail: zsun@phy.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2005-05-08; 收到修改稿日期: 2005-09-07

激光烧蚀法^[8]或化学气相沉积(CVD)法^[9,10]制备得到的碳纳米管经过纯化,与有机浆料混合,采用丝网印刷、涂布法或压印等方法转移到衬底上,并通过等离子体轰击、加热等后处理工序以达到一定的场发射性能。直接法是采用化学气相沉积法制备碳纳米管薄膜,直接用作场发射阴极。该方法过程可控、重复性好、成本低,非常适合于工业化应用。但是,一般在用化学气相沉积法制备碳纳米管薄膜之前,要先在玻璃或硅衬底上用溅射等方法镀上导电层、缓冲层和催化剂层,这个过程较为繁杂。若直接在催化剂金属(Ni片、不锈钢片等)上制备薄膜,则可使制备过程大为简化。有关这方面的报道^[11~14]还比较少,如在800℃下分解聚乙烯在Ni片上制得碳纳米管薄膜^[11],利用热丝增强化学气相沉积在Ni片上制得取向碳纳米管薄膜^[12],在不锈钢片上采用微波等离子体增强化学气相沉积制得碳纳米管薄膜^[13],采用等离子体增强化学气相沉积在Ni片、SU304等衬底上制备出取向碳纳米管薄膜^[14]。但人们对这一方法生长过程的各项工艺参量,如温度、压强、流量和反应时间等对薄膜生长的影响还缺乏系统的研究。本文在500~800℃的温度范围内,通过利用低压化学气相沉积法催化热解乙炔在Ni片上生长碳纳米管薄膜,深入系统地研究了反应温度对碳纳米管的形貌、结构和场发射性能的影响。

2 实 验

采用竖直放置的石英管作为反应腔,加热方式为管外电阻丝通电,低真空由机械泵抽气来获得,气体流量则通过质量流量计来控制。水平样品台放置在石英管中央,热电偶贴近样品台测量温度。先将Ni片(15 mm×15 mm×0.4 mm)表面抛光清洁,置于样品台。将反应腔抽真空至2.67 Pa后通入H₂,待压强达到1.33×10⁴ Pa,保持该压强并开始升温。达到预定温度后通入C₂H₂开始反应。反应过程中H₂和C₂H₂的流量比为50:2,压强保持在1.33×10⁴ Pa。反应温度为500~800℃,反应时间为3 min。反应完成后,在H₂气氛下降温至室温。

利用扫描电子显微镜(SEM, LV JSM-5610, 20 kV)和透射电镜(TEM, JEOL JEM-1200EX)观察、分析碳纳米管薄膜的形貌,并用拉曼光谱仪(Renishaw 1000, Ar⁺激光,波长为514.5 nm)对薄膜的结构进行了检测、分析。

3 结果与讨论

3.1 生长速率

图1为Ni基片上生长的碳纳米管薄膜的典型电子显微镜照片,为典型的多壁碳纳米管,管径约50 nm。在500~800℃的温度范围内,薄膜和Ni基片的附着性良好。

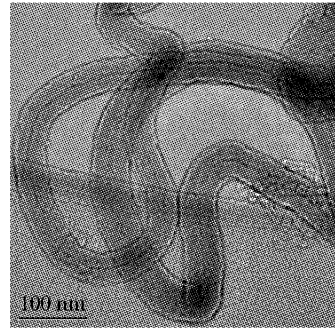


图1 碳纳米管的典型电子显微镜照片

Fig. 1 Typical TEM image of CNTs

图2为薄膜的生长速率随温度的变化,生长速率为厚度随生长时间的变化率,薄膜厚度的测量是由扫描电镜观察膜的截面而得出的平均值。由图可知,当温度为500℃时,薄膜的生长速率为0.3 μm/min。随着温度的升高,生长速率随之上升,在650℃时达到最高,为1.1 μm/min。温度大于650℃,生长速率迅速减小,在800℃时为0.15 μm/min。这种生长速率随温度升高先加快然后减小的现象也被其他研究者所观察到^[15]。一般认为这是碳源的表面反应速度和衬底吸附共同作用的结果。当温度在500~600℃之间时,衬底的吸附能力较强,但由于C₂H₂的分解速率慢,因此反应速率较低。当温度升高到600~700℃以后,基片吸附的能力减弱,但C₂H₂的分解速率迅速加快,因而总体表现为反应速率提高。当温度达到700~800℃,C₂H₂在Ni表面的吸附很弱,同时由于采用H₂作为载气,高温时C₂H₂分解

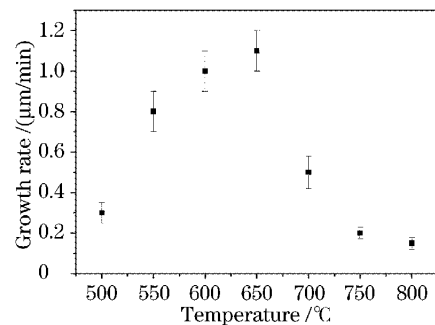


图2 碳纳米管薄膜的生长速率随温度的变化曲线

Fig. 2 Growth rate of CNTs dependence on temperature

所生成的 H 原子对碳膜表面的刻蚀作用增强,因此使生长速率迅速下降。

3.2 形貌

生长温度对管径、长度和均匀性等都有很大的影响。图 3 显示了生长温度在 500~800 °C 之间的碳纳米管薄膜扫描电镜形貌照片。可看出,在 500 °C 和 550 °C 时[图 3(a)],生长的碳纳米管主要由两种管子组成,一种是管径在 100 nm 左右的粗管子,另一种是管径在 17 nm 左右的细管子,细管子卷绕在一起,长成一堆一堆的,堆在粗管子生长密集的中心。当反应温度为 550 °C 时[图 3(b)],生长的管子比 500 °C 的长一些,粗管子直径也有所增大,而细管子的变化很小。反应温度升高到 600 °C [图 3(c)],只生长细管子,管径在 15 nm 左右,均匀性非常好,长度也较长,交织在

一起。当温度进一步上升到 650 °C 以后[图 3(d)],生长的管子又变得很不均匀,粗细混杂,直径分布范围很广,从 15~120 nm 的范围内都有分布。700 °C 时生长的碳纳米管的数量和密度明显减少,更多地形成直径为一二百纳米的碳颗粒[图 3(e)]。温度达到 750 °C 以上[图 3(f)],碳颗粒的数量也明显减少,有层状石墨生成,在其边缘有少量碳纳米管生长。而温度为 800 °C 时[图 3(g)],主要生成大片石墨,在整个 Ni 片表面只能在某些区域可以看到碳纳米管长在片状石墨上。图 4(a)和图 4(b)分别显示了碳纳米管的管径、长度随温度的变化曲线。长度从大量的扫描电镜照片上测量统计而得。从变化曲线可以看出,随温度的升高,管径的一致性变好,长度逐渐增加并趋于一致。

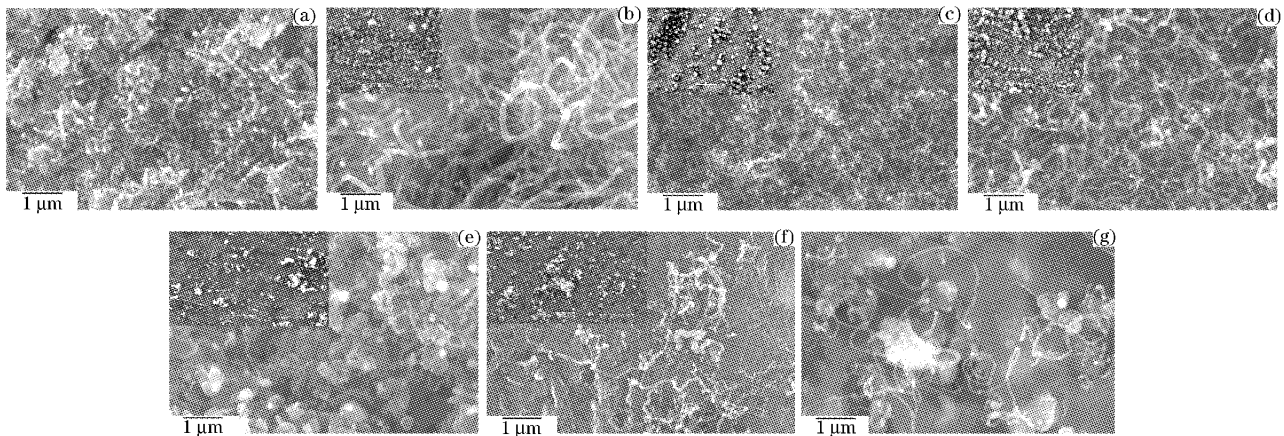


图 3 500~800 °C 时生长的 CNTs - Ni 的扫描电镜形貌。内插图为 500 倍下的形貌

Fig. 3 SEM images of CNTs-Ni grown from 500~800 °C, the inserted image is the same film captured at the magnification of 500

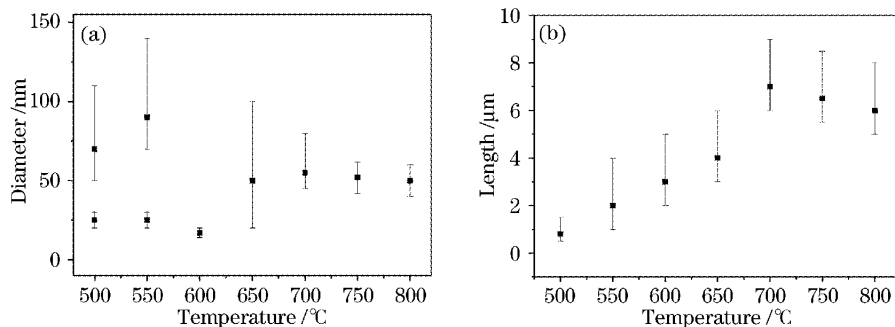


图 4 碳纳米管的管径(a)和长度(b)随温度的变化曲线

Fig. 4 Diameter (a) and length (b) dependence on temperature

Ni 具有催化生长石墨结构的作用,很多实验已证实^[16]Ni 颗粒大小和生成碳纳米管的直径是很相近的,而且在碳纳米管的端头部分中通常包含 Ni 颗粒,在扫描电镜测试中经电子能谱(EDX)测试也证实了 Ni 颗粒的存在。在本实验的低压化学气相沉积系统里,由于温度对 Ni 蒸气颗粒的大小和密度有

很大影响,最终影响了生成的碳纳米管的形貌。当温度为 500 °C 和 550 °C 时,Ni 蒸气的颗粒小,密度低,因此碳纳米管的成核密度低,管子少。此时管径粗细不均可能和多余吸附的碳沉积在碳纳米管上有关。当温度升高到 600 °C 时,镍蒸气密度增大,但颗粒还未长大,此时均匀性好,生长速率高。温度进一

步升高到650℃,由于镍颗粒密度已增大至饱和,并且部分镍颗粒已经长大,因此管径粗细不均。700℃时,镍颗粒进一步长大,大部分大于形成管子的粒度,因此生长出的大多为碳颗粒,只有少部分形成了碳纳米管。而温度为750℃和800℃时,由于大部分Ni蒸气连成一片,因此形成了片状结构。750℃时制备的样品其片状结构具有较多的边缘缺陷,而800℃时制备的样品形成光滑的片状结构,只有少量的碳纳米管。

3.3 结构

拉曼光谱是研究碳纳米管结构特征的重要手段,通过谱图中的特征峰的位置、宽度和强度可以判断碳纳米管的晶形结构。通常碳纳米管的光谱图有两个特征峰,分别是1580 cm⁻¹附近的G峰和1355 cm⁻¹附近的D峰。G峰是单晶石墨或高取向性石墨的特征峰,G峰越窄,说明石墨化程度越高。而G峰变宽与缺陷密度的增大或晶粒尺寸的减小有关。D峰则是石墨晶体颗粒减小而出现的无序态或缺陷态的特征峰。D峰的宽度与碳纳米管的缺陷密度有关,D峰越宽,说明缺陷密度越大。D峰的强度和G峰的强度之比(I_D/I_G)与碳纳米管的非晶化程度成正比。图5分别是500℃、600℃、700℃和800℃时在Ni片上生长的碳纳米管薄膜的拉曼光谱。从图谱可知,500℃时D峰和G峰都较宽,表明在此温度区间制备的碳纳米管中含有大量的非晶碳的成分。随温度的升高,G峰逐渐变窄,D峰逐渐变窄,同时G峰的强度逐渐增大, I_D/I_G 的总趋势变小,说明非晶成分变小,缺陷态密度减小,石墨化程度增强。700℃和800℃时有比较尖锐的G峰, I_D/I_G 明显减小,说明此时碳纳米管的石墨化程度高。

碳纳米管的形貌和结构与Ni在不同温度下的

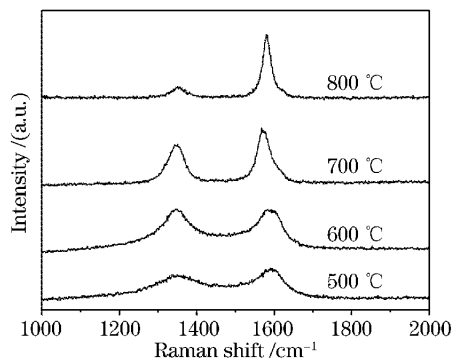


图5 不同温度下制备的碳纳米管薄膜的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of CNTs films prepared at various temperature

催化活性和表面碳原子的形成速率有关。根据气液固的生长原理,碳原子在Ni表面扩散并析出石墨结构,重新排列成碳纳米管。当温度为500℃和550℃时,镍表面的吸附作用较强,C₂H₂在镍片表面裂解形成大量的碳原子,但由于此时Ni的催化活性较弱,并且纳米Ni颗粒的数量较少,许多碳原子来不及扩散,就直接沉积在碳纳米管表面,结果导致两种管径粗细不同的碳管,并且含有大量非晶成分,在拉曼光谱中表现为G峰和D峰的变宽。而在550℃生长的碳纳米管长度比500℃时生长的略长,则可能是由于镍的催化活性随温度升高而有一定的增强。当温度升高到600~650℃时,由于Ni催化颗粒的增多,纳米管成核密度增大,碳纳米管的数目显著增多。同时Ni表面氢原子的刻蚀作用加剧,使沉积在碳纳米管表面的非晶碳大大减少,在拉曼谱中表现为石墨峰的峰宽变窄。当温度进一步升高,到达700~800℃,镍表面吸附碳原子(团)的作用减弱,而氢原子的刻蚀作用进一步增强,所以形成的碳颗粒的石墨化程度很高,拉曼谱显示尖锐的G峰和小的 I_D/I_G 比值。

3.4 场发射性能

对不同温度下生长的Ni基碳纳米管的场发射特性进行了系统研究。测试时,以表面生长碳纳米管薄膜的Ni片为阴极,ITO(氧化铟锡)薄膜玻璃为阳极,以厚度200 μm的聚四氟乙烯薄膜为垫片隔开阴阳极,并用打孔机将聚四氟乙烯薄膜中间剪开一个面积为0.23 cm²的孔洞作为碳纳米管的场发射区域。图6为不同温度下在Ni片上制备的碳纳米管薄膜的场发射曲线,与其相关的特性如发射开启电场和电流密度的分析如图7所示。在图7(a)显示了生长温度对场发射开启电场的影响,开启电

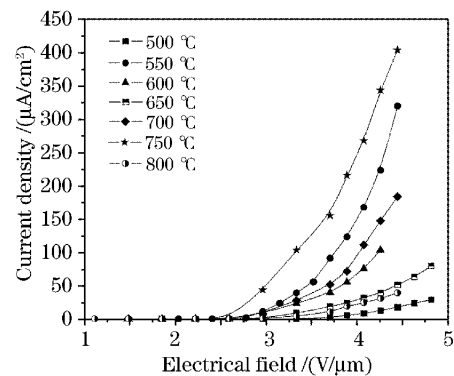


图6 不同温度下制备的碳纳米管薄膜的场发射曲线
Fig. 6 Field emission properties (J-E) of CNTs films prepared at various temperature

场定义为场发射电流密度为 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场。从图中可以看出 500°C 时制备的碳纳米管薄膜场发射的开启电场最高, 约为 $3.42 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。温度为 650°C 时制备的碳纳米管薄膜场发射的开启电场也较高, 约为 $2.90 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。其它各种温度下制备的薄膜场发射的开启电场均在 $2.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 左右。

图 7(b) 显示了生长温度对场发射电流密度的影响, 可以看到在相同电场下 500°C 时制备的碳纳米管薄膜场发射电流密度最小, 场强为 $4.26 \text{ V}/\mu\text{m}$

时的场发射电流密度只有 $13.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。随着温度的升高, 场发射的电流密度显著上升, 在 550°C 时达到一个峰值后开始回落, 在 650°C 时达到最低, 之后又随温度的上升再度上升。在 750°C 时制备的薄膜场发射性能最好, 开启电场最低为 $2.55 \text{ V}/\mu\text{m}$, 在场强为 $4.26 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下, 即可达到较高的发射电流密度 ($344 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 是极有希望的平板显示器件的阴极材料。当温度上升到 800°C , 场发射的性能又明显下降。

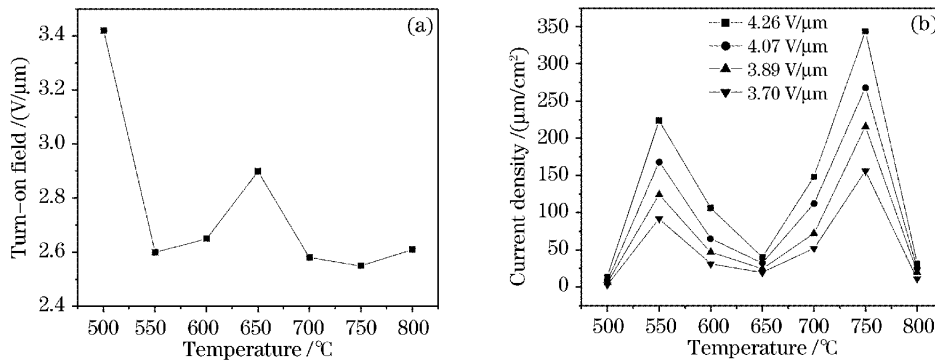


图 7 生长温度与场发射开启电场(a)和场发射电流密度(b)的关系

Fig. 7 Turn-on field (a) and current density (b) dependence on growth temperature

碳纳米管的表面场发射电流遵守福勒-诺德海姆(Fowler-Nordheim)公式, $T=0 \text{ K}$ 时的电流密度约为

$$J(0) = \frac{1.54 \times 10^{-6} F^2}{\phi} \exp\left(\frac{-6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{F}\right),$$

式中 F 是发射表面电场强度, ϕ 是功函数(约 4.9 eV)。通常定义 $F = \beta V/d$, V 是外加电压, d 是阴、阳两极表面之间的距离, β 是场增强因子, 是衡量场发射体特性的重要参量。在单尖端发射的情况下, $\beta \sim h/r$, h 、 r 分别是碳纳米管的长度与管径, 所以碳管的长度和管径会影响场发射电流值的大小。碳纳米管的管径越小, 其长径比越大, 碳管形成的尖锥曲率半径越小, 场增强因子 β 越大, 由福勒-诺德海姆(F-N)公式可知, 其发射的电流越大。多尖端发射时, 如果发射尖端之间的距离较远, 也可采用 $\beta \sim h/r$ 估算场增强因子 β 的大小, 但如果发射尖端之间的距离很近, 就可能形成屏蔽作用, 不能充分发挥发射体的场增强作用。一般认为, 发射尖端之间的距离至少应该与其高度大体相等, 才能完全保证其场增强效应的发挥。

碳纳米管的结构对场发射性能也有影响, 非晶碳发射电子能力较差, 薄膜中的碳纳米管如果所含的非晶碳成分太多, 就会影响其发射电子的性能。

500°C 时制备的碳纳米管较短, 场放大因子 β 较小, 并且含大量的非晶成分, 因此场发射性能最差。随着温度升高到 550°C , 碳纳米管显著变长, 场放大因子 β 增大, 同时非晶成分的含量减少也使场发射性能显著提高。温度升高到 600°C , 碳纳米管变细变长, 但此时较快的生长速率使碳纳米管非常密集, 因屏蔽效应的影响场发射性能反而下降, 而在 650°C 时屏蔽效应的影响更为明显, 场发射性能进一步下降。 700°C 制备的样品含有较多的碳颗粒和少量的碳纳米管, 它们在电场作用下都能够发射电子, 碳颗粒的电子发射可以看作是长径比较低的碳纳米管的发射。由于样品此时的结晶程度较高而分布较为稀疏, 因此具有较好的场发射性能。 750°C 时制备的样品多为层状结构, 其场发射来自其层状结构的边缘和少量的碳纳米管, 由于此时碳纳米管的结晶程度很高, 在表面上的分布更为分散, 因此场发射性能良好。而 800°C 生成的层状结构非常光滑, 其场发射来自于表面分布极为稀疏的碳纳米管, 对场发射电流有贡献的发射尖端很少, 因此场发射性能较差。总之, 场发射性能除与碳基薄膜的结构有密切关系外, 还直接与纳米微粒的密度相关, 合适的碳微粒密度分布可得到最佳的场发射性能。

4 结 论

本文采用低压化学气相沉积法,通过控制反应温度,在镍片上直接制备碳纳米管薄膜。系统地研究了温度对薄膜的生长和场发射性能的影响。碳纳米管薄膜的生长速率随温度的升高先上升,在650℃时达到最高,并在温度大于650℃后迅速减小。其中600~650℃是碳纳米管生长最快的区间,碳纳米管之间非常密集。500℃和550℃生长的碳纳米管有两种管径。600℃时制备的碳纳米管管径细,均匀性最好。而650℃时生长的管径分布范围很宽。温度超过700℃后,碳纳米管的数量显著减少,700℃时多为石墨颗粒,750℃和800℃时则多为片状石墨。随着温度的升高,碳纳米管的晶化程度增强。而温度对生长速率、形貌和结构的影响决定了场发射随温度而变化。合适的生长温度和较高的晶化程度以及较稀疏的碳微粒密度能提高碳纳米管薄膜的场发射性能。在750℃时制备的薄膜场发射性能最好,具有低开场强(2.55 V/ μm)和高发射电流密度。利用低压化学气相沉积方法在镍片上直接制备碳纳米管,形貌、结构及场发射性能可以为温度控制,对研究和开发平板显示器件的阴极材料有着十分重要的意义。

参 考 文 献

- Xueping Xu, G. R. Brandes. Method for fabricating large-area, patterned, carbon nanotube field emitters[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(17): 2549~2551
- Hirohiko Murakami, Masaaki Hirakawa, Chiaki Tanaka *et al.*. Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(13): 1776~1778
- J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stöckli *et al.*. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism [J]. *Appl. Phys. A*, 1999, **69**: 245~254
- Y. J. Li, Z. Sun, S. P. Lau *et al.*. Carbon nanotube films prepared by thermal chemical vapor deposition at low temperature for field emission applications[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(11): 1670~1672
- Z. Sun, Y. J. Li, G. Y. Chen *et al.*. Fabrication of carbon nanotube film arrays for field emission flat panel display application[J]. *Sur. Rev. Lett.*, 2001, **8**(5): 505~508
- Xie Bin, Chen Bo, Song Hang *et al.*. Research of X-ray source using carbon nanotubes based field-emission cathode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(10): 1434~1436 (in Chinese)
解 滨,陈 波,宋 航 等. 以碳纳米管阵列为场致发射阴极的X射线源研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(10): 1434~1436
- Liang Jintao, Liu Junhua. Optimization of a IR detector of microcantilever with carbon nanometer tube[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(11): 1547~1551 (in Chinese)
梁晋涛,刘君华. 碳纳米管微悬臂梁红外探测器的优化设计[J]. *光学学报*, 2004, **24**(11): 1547~1551
- Zhang Haiyan, Wu Chunyan, Zhang Jian *et al.*. Influence of laser power on the preparation of single walled carbon nanotubes using CO₂ continuous laser[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(2): 241~244 (in Chinese)
张海燕,伍春燕,张 坚 等. 激光功率对连续CO₂激光制备单壁碳纳米管的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(2): 241~244
- Qingwen Li, Hao Yan, Jin Zhang *et al.*. Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2004, **42**(4): 829~835
- W. Y. Lee, T. X. Liao, Z. Y. Juang *et al.*. Patterned aligned growth of carbon nanotubes on porous structure templates using chemical vapor deposition methods[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**(4~8): 1232~1236
- E. F. Kukovitsky, S. G. L'vov, N. A. Sainov *et al.*. CVD growth of carbon nanotube films on nickel substrates[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **215**(1~4): 201~208
- Yuan-Ron Ma, Kai-Wen Cheng, Cheng-Hung Shee *et al.*. Effect of field power on growth of multiwall carbon nanotubes[J]. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, **282**: 61~64
- Chien-Liang Lin, Chia-Fu Chen, Shih-Chen Shi. Field emission properties of aligned carbon nanotubes grown on stainless steel using CH₄/CO₂ reactant gas [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, **13**(4~8): 1026~1031
- Masaaki Hirakawa, Saki Sonoda, Chiaki Tanaka, *et al.*. Electron emission properties of carbon nanotubes [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **169~170**: 662~665
- O. A. Nerushev, R.-E. Morjan, D. I. Ostrovskii *et al.*. The temperature dependence of Fe-catalysed growth of carbon nanotubes on silicon substrates[J]. *Phys. B*, 2002, **323**(1~4): 51~59
- E. F. Kukovitsky, S. G. L'vov, N. A. Sainov *et al.*. Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **355**(5~6): 497~503