

粒度调控对钽-钨阴极表面发射微区的影响

何学良¹, 周增林^{1,2,3}, 李艳¹, 陈文帅^{1,2,3}, 惠志林¹

(1. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

(2. 有研科技集团有限公司 智能传感功能材料国家重点实验室, 北京 100088)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 为了在微米尺度探究未分级钨粉、分级钨粉制备的钨基体在阴极热电子发射性能上的差异, 深入了解阴极表面微区电子发射过程和阴极发射机理, 采用新型深紫外激光发射电子显微镜/热发射电子显微镜系统 (DUV-PEEM/TEEM) 对 2 种钨粉制备的阴极表面进行了光电子、热电子成像分析。结果显示, 与未分级钨粉相比, 分级钨粉制备的钨基体的显微组织更加均匀, 且闭孔率由 1.44% 降至 0.47%; 光电子+热电子联合成像精确得出 2 种阴极的发射均主要集中于孔隙及孔隙中的活性物质上; 通过热电子图像对比及分析表明, 分级钨粉制备的阴极的热电子发射微区面积更大、分布更均匀; 且在 1050 °C 工作条件下, 分级钨粉制备的阴极的脉冲电流密度为 30.79 A/cm², 发射斜率为 1.38; 综合分析显示, 其具备更理想的本征热电子发射能力和发射均匀性。

关键词: 热阴极; 深紫外激光; 光发射电子显微镜; 热发射电子显微镜; 电子发射

中图分类号: O462.1; TN104.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0280-06

现代真空电子器件特别是高端太赫兹器件需要发射稳定、发射电流密度大、发射寿命长的高质量阴极^[1]。热阴极作为目前微波电真空器件的主力阴极^[2,3], 其核心部件多孔钨基体作为活性发射物质的载体及储存室, 其含有大量孔隙, 不仅提供了巨大的反应接触表面, 也为反应生成的活性钨原子提供了迁移通道^[4]。因此, 研究高功率、高效率、高频率、宽频带微波源的高性能阴极用多孔钨基体材料, 对推动卫星通信及高功率微波器件等的发展具有重要意义^[5-7]。

目前, 针对高质量钨基体的评价标准多集中于原料钨粉颗粒形状规则、粒度分布窄、杂质含量低, 钨基体材料应具有数量合适、形状和尺寸适当、均匀弥散且无封闭的孔隙^[8-11]。近年来, 通过对原料钨粉的粒度及形貌调控来改善阴极钨基体发射性能成为了研究重点并取得了一定进展^[12-14]。然而, 对于原料调控后阴极表面发射微区的变化及发射能力的提升尚缺乏直接、直观的证据。本研究尝试借助深紫外激光发射电子显微镜/热发射电子显微镜系统 (DUV-PEEM/TEEM) 对粒度调控前后钨粉制备的阴极表面进行了原位动态观察和分析。该设备具备在加热过程中观察阴极微区热电子发射状态变

化、并获取热扩散阴极表面发射微区的精确位置及结构特征的能力, 为进一步了解阴极表面微区电子发射过程和阴极发射机理提供了硬件基础^[15-19]。

本研究对粒度调控前后钨粉制备的钨基体进行了显微组织、压汞法孔度特性等测试, 借助深紫外电镜系统对 2 种钨粉制备的阴极表面进行了光电子、热电子成像分析, 以期从微观层面为高质量热阴极的研发和制造提供支撑。

1 实验

1.1 钽-钨阴极样品的制备

实验原料为市售钨粉 (费氏粒度约为 5.0 μm) 和经粒度调控后的分级钨粉, 使用德国新帕泰克 HELOS-OASIS 激光粒度仪测试钨粉粒度及其分布。将 2 种钨粉分别经冷等静压成形—氢气高温烧结—全致密渗铜—精密机加工得到直径 12 mm 的钨铜棒试样, 分别从 2 种棒材上用线切割切取金相试样, 然后进行树脂冷镶样—粗磨—细磨—抛光—腐蚀。其中, 采用 K₃[Fe(CN)₆]:NaOH 质量比为 1:3 的腐蚀剂。使用 Axiovert 200MAT/Zeiss 光学显微镜观察其显微组织。分别从未分级钨粉、分级钨粉制备的钨铜棒上切取直径 10 mm、厚度 1 mm 的钨铜饼, 对

收稿日期: 2021-01-18

基金项目: 国家重点研发计划专项 (2017YFB0306000)

作者简介: 何学良, 男, 1993 年生, 硕士, 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407, E-mail: hexueliang@grinn.com

样品一侧进行物理法抛光处理;用真空高温物理法 (5×10^{-3} Pa、1500~1600 °C) 彻底去除样品中的铜, 得到钨基体试样。使用美国麦克 AutoPore V9620 压汞仪测试其孔隙度, 平均孔径及其分布; 将得到的钨基体高温浸渍 $6\text{BaO}:\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3$ 铝酸盐; 之后去除阴极表面的盐渍, 并用金相砂纸进行多级研磨; 再将试样放入离子束刻蚀机中进行离子清洗, 以去除表面划痕, 得到表面洁净的待观察钨钨阴极样品。

1.2 阴极激活及表面微区电子成像

阴极激活在深紫外电镜系统的样品预处理室中进行, 阴极试样采用常规激活工艺 (1150 °C/2 h)。使用德国 KELLER 公司的 PV11AF1 光学测温仪监测样品温度, 激活过程中预处理室内的真空度优于 1×10^{-5} Pa。完成激活并待样品冷却后, 将样品转移至分析室, 分析室真空度优于 1×10^{-6} Pa。接下来依次完成不同的电子成像: 采用紫外光入射室温阴极样品, 获得阴极表面紫外光发射电子像 (UV-PEEM); 之后对阴极样品进行加热, 并采用 CIT-2M2 红外温度计监测阴极的实时温度, 获得阴极表面的热电子像 (TEEM); 再锁定样品位置, 引入深紫外激光入射样品表面, 获得阴极的光电子+热电子联合成像 (DUV-PEEM+TEEM), 此电子像主要用于精确定热电子发射微区在阴极表面的位置。

1.3 阴极发射性能测试

阴极发射性能测试在带有水冷二极管的真空测试台上进行。阴极发射性能测试过程中, 高压电源测试信号为脉冲型信号, 脉宽为 10 μs , 频率为 200 Hz, 其中阳极接地。调节热丝电压, 保持一段时间, 使阴极预热完毕; 调节阳极电压, 测量阴极发射电流, 采集两者数据, 获得阴极伏安特性曲线。

2 结果与讨论

2.1 钨基体的孔度特性

扩散阴极用的钨基体材料, 一般希望孔径均匀、开孔度高、孔隙度在所要求的范围内。图 1 为未分级钨粉与分级钨粉的激光粒度分布曲线。可以看出, 2 种钨粉的粒度分布均呈现标准正态分布; 未分级钨粉经粒度调控后, 去除了易产生“搭桥效应”的粗颗粒“团聚体”及易产生烧结闭孔的细颗粒, 分级钨粉的粒度分布明显变窄, 跨度 (SPAN=($D_{90}-D_{10}$)/ D_{50}) 由 2.04 降至 0.96, 见表 1。钨粉的中位径 D_{50} 由 7.30 μm 降为 5.69 μm , 说明去“粗”效果甚佳。同时, 还注意到, 分级钨粉的振实密度为 9.2 g/cm^3 , 明显高于未分级钨粉的 7.3 g/cm^3 ; 这缘于粒度调控后的钨粉颗

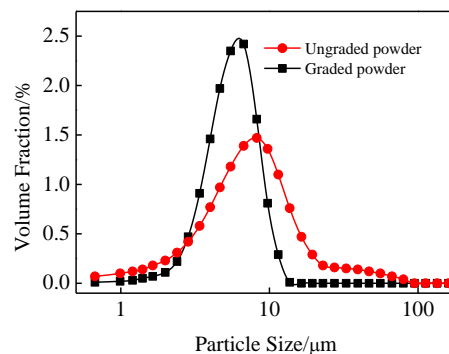


图 1 未分级与分级钨粉的激光粒度分布曲线

Fig.1 Laser particle size distribution curves of ungraded and graded tungsten powder

表 1 钨粉的物理性能

Table 1 Physical properties of tungsten powder

Sample	Laser particle size/ μm			SPAN	Tap density/ g cm^{-3}
	D_{10}	D_{50}	D_{90}		
Ungraded powder	2.59	7.30	17.49	2.04	7.3
Graded powder	3.29	5.69	8.74	0.96	9.2

粒大小更均匀、形状更规则; 这也表明分级钨粉将具有更好的颗粒堆垛和压制性能。

图 2a, 2b 和图 2c, 2d 分别为未分级钨粉与分级钨粉制备钨铜材料的金相显微组织。灰色的钨颗粒之间通过烧颈构成“网络状”的多孔钨骨架, 黄色的铜相填充于钨骨架连通的孔隙中。可明显看出, 分级钨粉制备的钨铜材料, 其多孔钨骨架网络更为均匀, 而未分级钨粉制备钨铜材料的显微组织中, 局部区域出现了明显的大尺寸钨颗粒聚集 (如图中矩形区域), 单颗粒尺寸甚至超过 20 μm 。分析认为, 未分级钨粉中存在着超细颗粒和超细颗粒聚集的超粗“团聚体”, 其中超细颗粒具有更高的表面能极易在高温烧结过程中聚集生长为大尺寸的钨晶粒。而钨粉经过粒度调控后, “夹细”及“夹粗”现象基本消失, 粒度分布更加均匀, 相应钨铜材料组织均匀性明显改善且晶粒聚集现象消除。因此若想获得高质量的钨基体, 最关键的是原料钨粉需具备颗粒大小适中、粒度分布窄的特点, 后续的成形、烧结工艺无法从根本上改善孔隙结构的均匀性和一致性。

采用压汞法对未分级钨粉与分级钨粉制得的多孔钨基体进行孔隙特征分析, 相关参数如表 2 所示。可以看出, 在总孔隙率基本相同的条件下, 分级钨

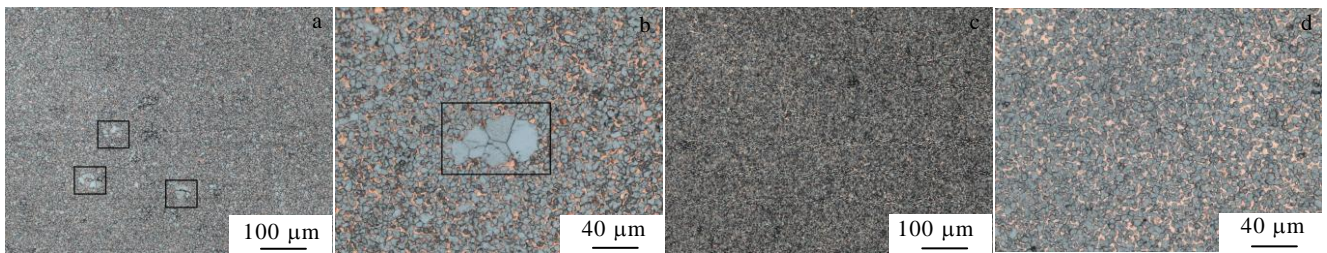


图 2 未分级与分级钨粉制备钨铜材料的金相显微组织

Fig.2 OM microstructures of tungsten-copper materials prepared by ungraded powder (a, b) and graded tungsten powder (c, d)

粉制备钨基体的开孔率为 21.57% (闭孔率 0.47%), 明显高于未分级钨粉制备钨基体的开孔率 20.62% (闭孔率 1.44%), 由于高的开孔率能够容纳更多的活性发射物质, 故而有利于阴极的发射性能。

通过对上述钨基体组织形貌及孔隙特性数据进行对比分析, 可以判断, 钨粉原料的粒度调控对于获得理想孔隙结构的多孔钨基体至关重要。究其原因, 未分级钨粉较宽的粒度分布及不甚规则的颗粒形貌会影响到钨基体孔结构的通畅性, 不仅会导致部分孔隙间的通道被阻隔而造成浸渍的 Ba 原子扩散断路, 而且不规则通道还会影响迁移到表面 Ba 原子的均匀性, 进而可能导致阴极表面电子发射的不稳定。

2.2 深紫外电镜系统分析

2.2.1 阴极表面光电子形貌

图 3a 和 3b 分别为未分级钨粉与分级钨粉制备浸渍钡钨阴极热激活后的表面紫外光发射电子形貌。视场范围直径为 100 μm。图中呈凸起状的区域为电子发射活性物质 (如图中 1,2,3 区域), 其填充于钨颗粒骨架的孔隙中。在相同的观察范围内, 分级钨粉制备阴极中的活性物质填充面积更大, 在阴极表面的分布也相对更加均匀。

紫外光电子图像常用于表征样品表面局域功函数差异。在该阴极样品表面光电子图像中, 分级钨粉制备阴极表面整体亮度相对较高且分布较未分级钨粉制备阴极均匀, 表明阴极经过热激活后, 分级钨粉制备阴极表面的功函数低于未分级钨粉制备阴极。

表 2 钨基体的压汞分析孔度参数

Table 2 Pore size parameters of tungsten matrix by mercury analysis

Sample	Average pore diameter/μm	Total porosity/%	Open porosity/%	Closed porosity/%
Ungraded powder	1.56	22.06	20.62	1.44
Graded powder	1.59	22.04	21.57	0.47

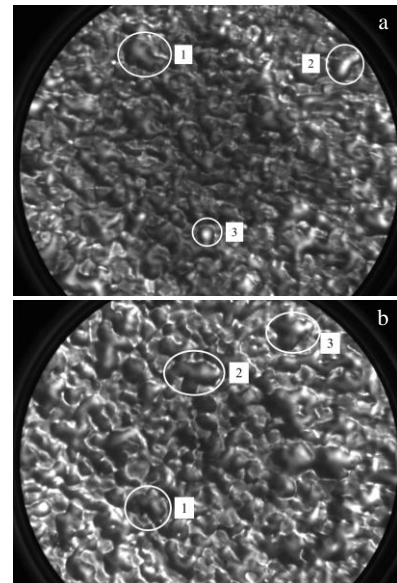


图 3 未分级与分级钨粉制备的阴极表面的 UV-PEEM 像(视场范围直径为 100 μm)

Fig.3 UV-PEEM images of surface of cathode prepared by ungraded tungsten powder (a) and graded tungsten powder (b) (visual field 100 μm)

2.2.2 热阴极微区电子发射特征对比

热阴极通常在温度不低于 1000 °C、真空度优于 10⁻⁶ Pa 的超高真空环境下工作, 但在如此高温、超高真空下对表面分析仪器是一项巨大的考验。实际上阴极加热至不到阴极正常工作的温度, 就会产生一定的热电子发射, 通过配置高灵敏度的电子探测器即可采集到不同阴极工作温度下的 TEEM 像。阴极热发射电子图像是一种发射亮区和发射暗区并存的图像。在热电子成像基础上, 若叠加紫外光或深紫外激光光电子的原位激发, 可同时明亮区和暗区成像, 因此可获得比单纯热电子发射图像更为丰富的表面信息。

图 4a 和 4b 分别为未分级钨粉与分级钨粉制备浸渍钡钨阴极在相同条件下表面微区的 DUV-PEEM+TEEM 图像。观察发现, 2 种阴极的亮斑位置与阴极表面的孔

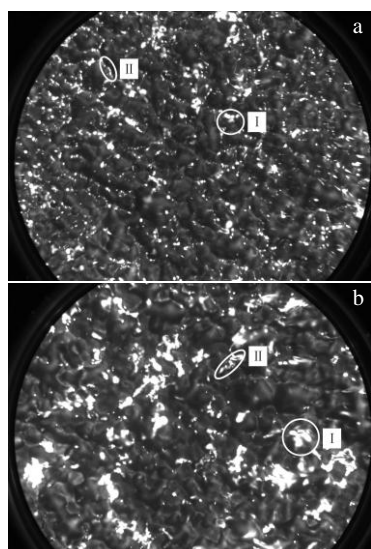


图 4 未分级与分级钨粉制备的阴极表面在 740 °C 时的 DUV-PEEM+TEEM 像 (视场范围直径为 100 μm)

Fig.4 DUV-PEEM+TEEM images of surface of the cathode prepared by ungraded tungsten powder (a) and graded tungsten powder (b) at 740 °C (visual field 100 μm)

隙位置 (如图 I、II 区域) 基本吻合, 可基本确定阴极发射区主要集中于表面孔隙及孔隙中的活性物质上。分析得出, 浸渍钨酸盐阴极置于高真空环境中并高温激活时, 基体孔隙内的浸渍物便会经历一系列的物理化学反应, 生成的活性钨原子由孔隙中向表面扩散, 在表面孔隙端积聚, 继而又向孔隙周围的钨晶粒表面徙动; 如此便构成了非均匀分布的大大小的发射中心。在一定的工作温度下, 到达阴极表面孔隙边缘的活性物质部分会留下, 但部分会被蒸散。假如要使活性物质从钨颗粒边缘扩散至附近钨颗粒中心, 则需要继续提高工作温度, 以确保更强的扩散能力, 但如此将会使得活性物质的蒸发加剧, 最终对于浸渍钨钨阴极而言, 活性物质只能最大限度地保留在阴极的孔隙中以及孔隙的边缘位置^[20]。

图 5a~5d 和 5e~5h 分别为不同温度下未分级钨粉和分级钨粉制备的阴极表面的 TEEM 像。由图 5a~5h 可以看出, 2 种阴极的热电子发射均起源于表面孔隙及孔隙中的活性物质。随着阴极温度的升高, 阴极表面热电子发射的各个微区亮度持续增加, 表明阴极的电子发射能力都在持续增强; 当温度升高同样幅度时, 分级钨粉制

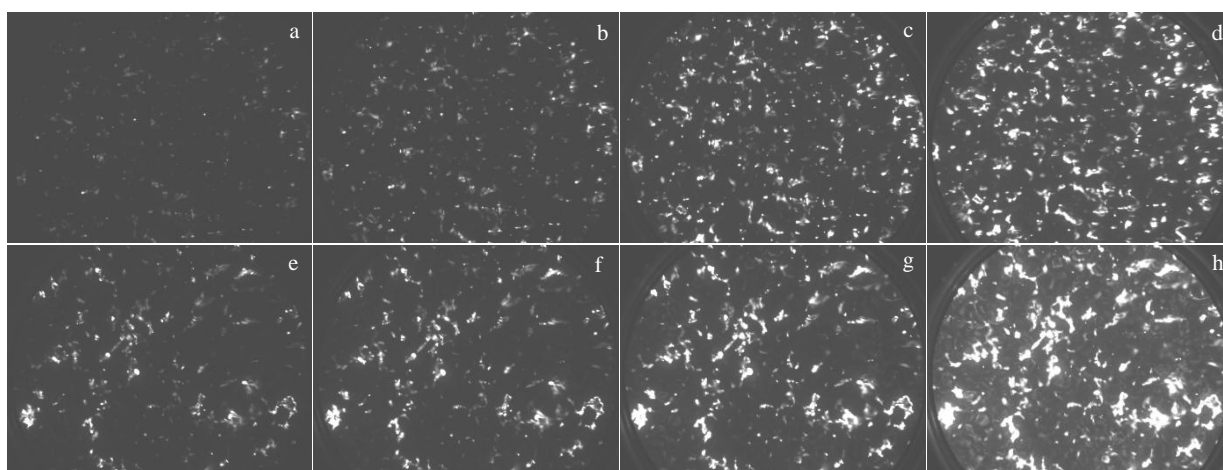


图 5 不同温度下未分级与分级钨粉制备的阴极表面的 TEEM 像 (视场范围直径为 100 μm)

Fig.5 TEEM images of surface of cathode prepared by ungraded tungsten powder (a~d) and graded tungsten powder (e~h) at different temperatures: (a, e) 680 °C, (b, f) 700 °C, (c, g) 720 °C, and (d, h) 740 °C (visual field 100 μm)

备的阴极表面各发射微区的面积和亮度较未分级钨粉制备的阴极均大幅增加。由于热扩散阴极是通过加热使固体内电子的动能增加, 其中一部分电子能够克服固体表面能垒而逸出。根据电子动能分配函数, 在一定温度下, 阴极表面逸出功越低, 可能逸出的电子数越多, 即热电子发射能力越强^[21]。因此可知, 分级钨粉制备的阴极的表面功函数相对更低, 阴极温度升高的同时, 相应其阴极内电子活动加剧, 获得更多的动能, 克服表面能垒而逸出, 因而电子发射能力持续增强。初步判断, 不规则

的未分级钨粉经压制、烧结、渗铜及去铜制成多孔钨基体, 不可避免地会导致部分孔隙通道被阻隔, 造成钨扩散断路, 降低钨的储存空间; 且不规则的通道还影响迁移到表面的钨原子的分布均匀性, 导致电子发射不稳定。而采用分级钨粉制备的多孔钨基体的开孔率提高, 孔隙更均匀连通, 致使钨盐储备增加, 钨原子的扩散通道增多, 进而提高钨原子由阴极内部向发射表面的扩散速率以及表面吸附钨的速率, 改善钨钨阴极的电子发射性能。

2.2.3 热阴极发射性能对比

图 6a 和 6b 分别为 2 种阴极加热到 740 °C 的 TEEM 像, 视场范围 320 μm。其中未分级钨粉制备的阴极亮斑

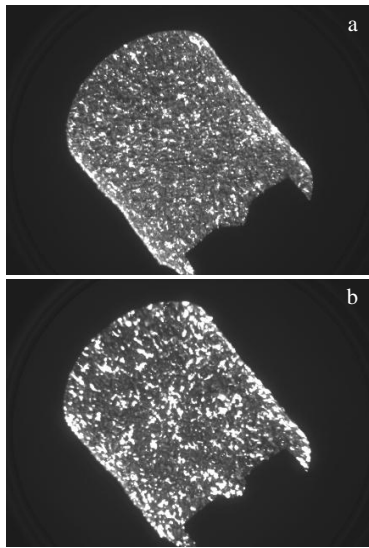


图 6 未分级与分级钨粉制备的阴极表面 740 °C 的 TEEM 像(视场范围 320 μm)

Fig.6 TEEM images of surface of the cathode prepared by ungraded tungsten powder (a) and graded tungsten powder (b) at 740 °C (visual field 320 μm)

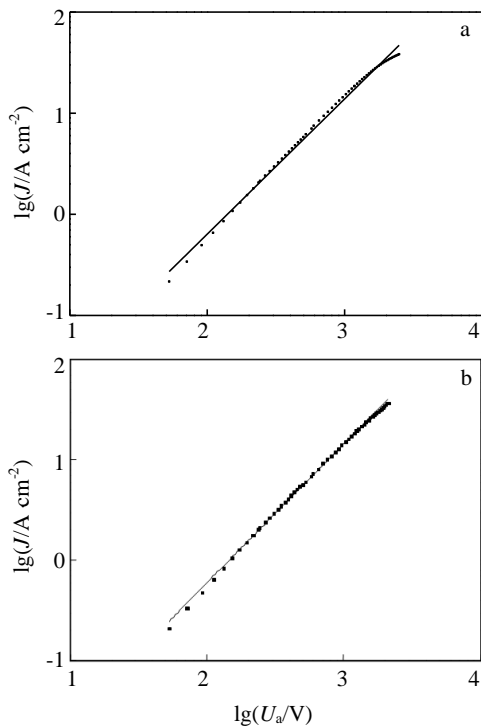


图 7 阴极伏安特性曲线偏离点示意图

Fig.7 Schematic diagrams of the deviation point of volt-ampere characteristic curves of cathode prepared by ungraded tungsten powder (a) and graded tungsten powder (b)

区小且较为分散, 而分级钨粉制备的阴极亮斑区较大且分布更加广泛, 亮斑区的分布状态恰好能直观地反映热阴极的发射性能。

图 7a 和 7b 分别给出了未分级钨粉及分级钨粉制备的阴极在 1050 °C 测得的脉冲发射伏安特性曲线。对应脉冲条件为占空比 2%、脉宽 10 μs, 发射电流密度采用偏离点方法得到。未分级钨粉制备的阴极的脉冲发射电流密度为 25.84 A/cm², 发射斜率为 1.34; 分级钨粉制备的阴极的脉冲发射电流密度为 30.79 A/cm², 相对提升 19%, 发射斜率为 1.38。表明后者具备相对更理想的本征热发射能力和发射均匀性。

3 结 论

1) 与未分级钨粉相比, 分级钨粉制备的钨基体的显微组织更加均匀, 闭孔率由 1.44% 降至 0.47%, 具有孔径适中、闭孔率低的特点, 这有利于阴极服役时获得低的活性物质蒸散速率及高的发射均匀性。

2) 未分级及分级钨粉所制备扩散阴极均显示出, 发射区集中于表面孔隙及孔隙中的活性物质上。当温度升高相同幅度时, 分级钨粉所制备阴极表面各发射微区的面积和亮度较未分级钨粉制备阴极明显增加。

3) 在 1050 °C 正常工作时, 分级钨粉所制备的阴极的脉冲电流密度较未分级钨粉制备的阴极提升 19% 至 30.79 A/cm², 且发射斜率由 1.34 增至 1.38。分级钨粉所制备阴极具备更理想的本征热发射能力和发射均匀性。

参考文献 References

[1] Wang Wenxiang(王文祥). *Microwave Engineering Technology*(微波工程技术)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 520

[2] Fang Rong(方 荣), Lu Yuxin(陆玉新). *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2015(1): 12

[3] Wang Li(王 力), Kuang Yonggeng(邝用庚), Zhang Baohong(张保红) *et al.* *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2014, 24(4): 55

[4] Wu Zhaohao(吴兆皓). *Journal of Electronics & Information Technology*(电子与信息学报)[J], 1986(6): 44

[5] Xia Yang(夏 扬), Xie Yuanfeng(谢元锋), Jiang Heng(姜 珩) *et al.* *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2017(3): 42

[6] Li Ji, Yu Zhiqiang, Shao Wensheng *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2005, 251(1-4): 151

[7] Barik R K, Bera A, Raju R S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 276(7): 817

[8] Zhou Zenglin(周增林), He Xueliang(何学良), Li Yan(李 艳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工

- 程[J], 2019, 48(7): 2386
- [9] Li Rui, Qin Mingli, Liu Chengcheng *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2017, 28(6): 1603
- [10] Li Baoqiang, Sun Zhiqiang, Jin Huacheng *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 59: 105
- [11] Li Rui, Qin Mingli, Huang Hua *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2017, 28(12): 3158
- [12] Li Rui, Qin Mingli, Chen Zheng *et al.* *Powder Technology*[J], 2018, 339: 192
- [13] Wang Luyan(王芦燕), Li Caobing(李曹兵), Zhang Yuqing(张宇晴). *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2019, 11(3): 70
- [14] Hu Ke(胡可), Qiu Zhentao(邱振涛), Yang Xinyu(杨新宇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 608
- [15] Ren Feng(任峰), Yin Shengyi(阴生毅), Lu Zhipeng(卢志鹏) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2017, 66(18): 255
- [16] Yin Shengyi(阴生毅), Ren Feng(任峰), Lu Zhipeng(卢志鹏) *et al.* *Journal of Electronics & Information Technology*(电子与信息学报)[J], 2018, 40(10): 2535
- [17] Ren Feng(任峰), Yin Shengyi(阴生毅), Lu Zhipeng(卢志鹏) *et al.* *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2019(3): 33
- [18] Cao Ning(曹凝), Fu Qiang(傅强), Bao Xinhe(包信和). *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*(中国科学院院刊)[J], 2012, 27(1): 103
- [19] Kirkwood D M, Gross S J, Balk T J *et al.* *IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 2018, 65(6): 2061
- [20] Fang Houmin(方厚民), Su Qiaoxiu(苏翘秀), Su Xuchun(苏煦春). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 1983(2): 91
- [21] Hu Hanquan(胡汉泉), Wang Qian(王迁). *Vacuum Physics and Technology and Its Application in Electronic Devices, Volume II*(真空物理与技术及其在电子器件中的应用, 下册)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1985: 64

Influence of Particle Size Control on Surface Emission Micro-Area of Barium-Tungsten Cathode

He Xueliang¹, Zhou Zenglin^{1,2,3}, Li Yan¹, Chen Wenshuai^{1,2,3}, Hui Zhilin¹

(1. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 101407, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Materials for Smart Sensing, GRINM Group Co., Ltd, Beijing 100088, China)

(3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: In order to research the cathodic thermionic emission performance difference of tungsten matrix prepared by ungraded tungsten powder and graded tungsten powder on the micron scale, and to gain a deeper understanding of the electron emission process of the cathode surface micro-area and the cathode emission mechanism, a newly developed instrument aiming at meeting the special operation requirements of thermal dispenser cathode was used. This instrument called DUV-PEEM/TEEM combines the functions of deep ultraviolet laser photo-emission electron microscope and thermal-emission electron microscope. Thanks to the powerful functions of DUV-PEEM/TEEM, the photoelectron and thermoelectron images of surface of the cathode prepared by two kinds of tungsten powders were analyzed. The results show that compared with the ungraded tungsten powder, the microstructure of the tungsten matrix prepared by the graded tungsten powder is more uniform, and the closed porosity reduces from 1.44% to 0.47%. The photoelectron and thermionic united imaging accurately shows that the emission of the two cathodes mainly locates at the pores and active substances of pores. Via the comparison and analysis of thermal electron (TEEM) images, the thermal electron emission micro-area area of the cathode prepared by graded tungsten powder is larger and the distribution is more uniform than those of the cathode prepared by ungraded tungsten powder. Under the working condition of 1050 °C, the pulse current density of the cathode prepared by graded tungsten powder is 30.79 A/cm², and the emission slope is 1.38. The comprehensive analysis shows that the cathode prepared by grade tungsten powder has more ideal intrinsic thermionic emission capability and emission uniformity.

Key words: thermal cathode; deep ultraviolet laser; light emission electron microscopy; thermal emission electron microscopy; electron emission

Corresponding author: Zhou Zenglin, Ph. D., Professor, GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 101407, P. R. China, Tel: 0086-10-60662616, E-mail: zhouzenglin@grinm.com