

真空退火对周期性界面掺杂 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 薄膜磁性的影响 *

童六牛 何贤美

(华东冶金学院冶金工程系, 马鞍山 243002)

鹿 牧

(南京大学物理系 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2000 年 4 月 2 日收到 2000 年 6 月 13 日收到修改稿)

用磁控溅射方法制备了两个具有不同 Fe 层厚度的 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L\text{YFe}(t_{\text{Fe}}))]_N$ 多层膜系列样品, 其中 $t_{\text{Fe}} = 0.1$ 和 2nm。研究了两个系列样品的磁及输运性质随 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 层厚度 L 的变化关系。在退火态 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L\text{YFe}(0.1\text{nm})}]_N$ 系列样品中, 发现各向异性磁电阻(AMR)和横向磁电阻(TMR)在 L 为 10nm 附近存在一较宽的增强峰, 其峰位与制备态 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L\text{YFe}(2\text{nm})]_5$ 多层膜 TMR 的增强峰位一致。当 L 小于 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 合金的电子平均自由程时, 制备态 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L\text{YFe}(0.1\text{nm})}]_N$ 样品的各向异性磁电阻($\Delta\rho$)和零场电阻率 ρ 都随 L 的减小而增加, 且 ρ 的增量超过 $\Delta\rho$ 的增量。 ρ 随 L 的依赖关系可采用 Fuchs-Sondheimer 理论描述。在 L 小于 10nm 时, 制备态界面掺杂 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L\text{YFe}(0.1\text{nm})}]_N$ 系列样品的矫顽力 H_c 随 L 近似直线上升, 在 L 大于 10nm 后趋于饱和。退火后 H_c 显著下降。实验结果表明, 在多层膜结构中, 界面散射可导致 ρ 和 $\Delta\rho$ 的增强, 磁性合金界面层还可导致畴结构的改变及 TMR 和 AMR 的增强。

关键词: 多层膜, 各向异性磁电阻, 界面效应, 退火

PACC: 7570, 7200, 7210

1 引 言

自从 1988 年 Baibich 等人在 Fe/Cr/Fe 夹层膜中发现巨磁电阻(GMR)效应以来^[1], 人们对磁性材料的输运性质进行了广泛的研究。尽管在多层膜和颗粒膜系统中发现的 GMR 效应, 以及在钙钛矿氧化物中发现的庞磁电阻(CMR)效应要比传统 3D 铁磁金属及合金的各向异性磁电阻(AMR)大几个数量级, 但由于受过高的饱和场及强的温度敏感性等因素的限制, 传统铁磁材料的 AMR 效应仍被广泛应用于实际的传感器件中^[2]。近年来, 一种新型的铁磁/铁磁型金属多层膜材料因有可能成为新一代磁电阻传感材料而受到人们的重视^[3]。1995 年, Prados 等人发现, 一种十字交叉的四端接触测量方法, 可以使这种材料的 AMR 输出信号提高几个数量级^[4]。同年, Gallego 等人在 Ni/Co 多层膜系统中

发现了 AMR 随 Ni 或 Co 层厚度而振荡变化的新现象, 并认为这是一种超晶格效应^[5]。同样在 Ni/Co 多层膜系统中, 发现了 AMR 比 Ni 和 Co 单层膜有较大的增强现象, 并认为这与界面磁散射有关^[2, 6]。在多层膜系统中, 界面散射对磁电阻的作用是一个被广泛关注而尚未定论的问题^[2, 7, 8]。3D 铁磁金属及合金所产生的 AMR 的物理机理, 与 GMR 效应的自旋相关散射机理不同, 它是一种以自旋-轨道耦合为机制且与畴结构相关的磁电阻效应^[9]。到目前为止, 除了在 Ni/Co 多层膜系统中发现 AMR 的增强报道以外, 尚未见到在含合金的铁磁金属多层膜系统中 AMR 增强的报道。为了进一步研究多层膜结构中 AMR 增强的物理机理, 有必要提供更多的实验证据。为此, 本文选择了实用化的 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 合金及 AMR 值相对可忽略的 Fe 这两种铁磁金属构成多层膜结构, 通过比较不同层厚、制备态与退火态样品的界面结构和磁性, 研究多层膜系统中界面散射对

* 安徽省教育厅自然科学基金(批准号 99J10174)资助的课题。

其磁性及输运性质的影响. 并试图通过界面效应改进 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 合金膜的磁电阻效应.

2 实验

样品采用磁控溅射方法沉积在用流水冷却的玻璃基片上, 基板架由计算机自动控制. 溅射时氩气压为 0.8 Pa , 背景真空度优于 $8 \times 10^{-5}\text{ Pa}$. 为研究界面的作用, 制备了不同 Fe 层厚度两个系列的 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L)\text{Fe}(t_{\text{Fe}})]_N$ 多层膜样品. 第一个系列是 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L)\text{Fe}(2\text{ nm})]_5$ 多层膜, 固定 $N=25$, Fe 层厚度 $t_{\text{Fe}}=2\text{ nm}$, L 从 1 nm 变化到 20 nm . 第二个系列样品 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L)\text{Fe}(0.1\text{ nm})]_N$ 的 Fe 层厚度为 0.1 nm , 调整 N 值以保持薄膜总厚度不变(约为 150 nm), 即 $N=150\text{ nm}/L\text{ nm}$. 各子层厚度由沉积速率和溅射时间控制, Fe 和 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 复合靶的沉积速率分别为 0.08 和 0.1 nm/s . Ni-Co 复合靶是由高纯度的 Ni 靶上均匀粘贴高纯度的 Co 片组成, 其成分由扫描电子显微镜测定为 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$. 样品在气压为 $4 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 的真空背景下退火 2 h , 退火温度为 400°C .

样品的微观结构采用高低角 X 射线衍射(XRD)表征. 磁滞回线的测量采用自制的高灵敏度振动样品磁强计, 外磁场从 $(0\text{--}20)\times 10^5\text{ A/m}$ 间变化. 电阻率及磁电阻回线的测定采用标准的四端引线法. 各向异性磁电阻定义为 $\Delta\rho/\rho=(\rho_{\parallel}-\rho_{\perp})/\rho$, 其中 ρ_{\parallel} 和 ρ_{\perp} 分别为外磁场平行和垂直电流时

的饱和电阻率, ρ 为零场电阻率. 所有测量都在室温下进行.

3 结果与讨论

图 1 和图 2 为典型样品的 XRD 图. 在小角区, Fe 层厚度为 $t_{\text{Fe}}=2\text{ nm}$ 系列的多层膜样品可观察到两个以上的反射峰; 而 Fe 层厚度 $t_{\text{Fe}}=0.1\text{ nm}$ 系列的样品没有观察到明显的小角衍射峰, 如图 1(a)所示. 在高角区, 对所有第二系列的 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L)\text{Fe}(0.1\text{ nm})]_N$ 样品在 2θ 为 44.5° 和 51.6° 处都观察到了两个衍射峰, 其峰的强度和位置随 L 的变化不大(如图 2(a)和(b)所示); 而对于 $t_{\text{Fe}}=2\text{ nm}$ 系列的多层膜样品, 高角衍射峰的强度和位置就明显随 L 变化(如图 1(b)所示). 随 L 的减小, 在 51.6° 位置的 $\text{fcc}(200)$ 衍射峰逐渐消失, 在 44.5° 位置处的 $\text{fcc}(111)$ 衍射峰逐渐向 $\text{bcc}\text{Fe}(110)(45^\circ)$ 峰位移动. 根据 Scherrer 公式^[10]和 $\text{fcc}(111)$ 衍射峰的半高宽, 可以估算出晶体的共格长度 ξ . 发现估算出的 ξ 值与 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 子层厚度 L 相当. 这表明沿膜面法线方向生长的 $\text{fcc}(111)\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 晶体与 $\text{bcc}\text{Fe}(110)$ 晶体不共格, 从而导致了薄膜晶体结构的质量随 Fe 层厚度的增加或 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 层厚的减小而下降的现象. 退火后样品的衍射峰明显要比制备态时的衍射峰尖锐. 这说明退火使晶体质量有所提高(如图 2(c)和(d)所示).

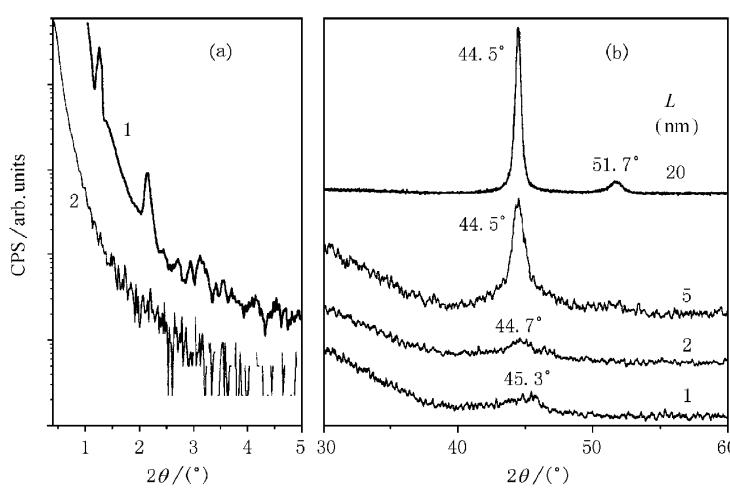


图 1 (a) $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(5\text{ nm})\text{Fe}(2\text{ nm})]_1$ 和 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(10\text{ nm})\text{Fe}(0.1\text{ nm})]_2$ 样品的小角 XRD 图 (b) $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L)\text{Fe}(2\text{ nm})$ ($L=1, 2, 5, 20\text{ nm}$) 多层膜的大角 XRD 谱

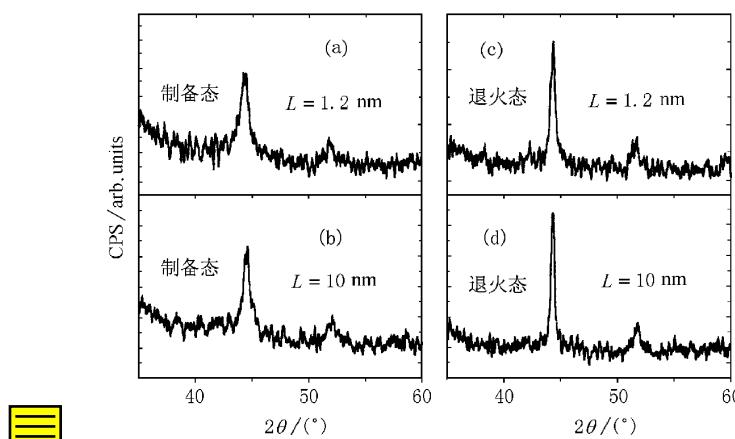


图2 周期性界面 Fe掺杂 $[Ni_{80}Co_{20}(1.2\text{nm}\gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_{25}$ 和 $[Ni_{80}Co_{20}(10\text{nm}\gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_5$ 样品在制备态(a)(b)和退火态(c)(d)的大角 XRD 谱

图3(a)和(c)为两个系列制备态样品的 AMR 比($\Delta\rho/\rho$)、纵向磁电阻比(LMR)及横向磁电阻比(TMR)随 $Ni_{80}Co_{20}$ 层厚度 L 的变化关系。为了比较不同厚度 $Ni_{80}Co_{20}$ 单层膜的各向异性磁电阻数据(制备态),以及退火态 $[Ni_{80}Co_{20}(L\gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_N$ 系列样品的 AMR 数据也分别示于图3(b)和(d)中。其中 $L=150\text{nm}$ 样品为 $Ni_{80}Co_{20}$ 单层膜样品。由图3(a)和(b)可见,第一系列 $[Ni_{80}Co_{20}(L\gamma\text{Fe}(2\text{nm})]_N$ ($L=1\text{--}20\text{nm}$)多层膜与 $Ni_{80}Co_{20}$ 单层膜的 AMR 比都随 L 的减小而降低。这结果与其他磁性薄膜材料中所发现的结果相类似,主要

与晶粒的尺寸、界面和晶界散射有关^[11]。值得注意的是,我们发现第一系列多层膜样品的纵向磁电阻 LMR 与 $Ni_{80}Co_{20}$ 层厚相同的单层膜样品的 LMR 相近,但多层膜样品的 TMR 的绝对值在 $L=10\text{nm}$ 附近存在一较宽的峰,且明显大于单层膜 TMR 值的大小。由于 TMR 的增强,导致了多层膜系统中 AMR 的增强。由于增强值远大于 Fe 的 AMR 值(约为 0.1%^[9]),故 AMR 的增强可能来源于界面合金的磁散射,并与畴结构的改变相关。这将从后面的实验中得到进一步的旁证。

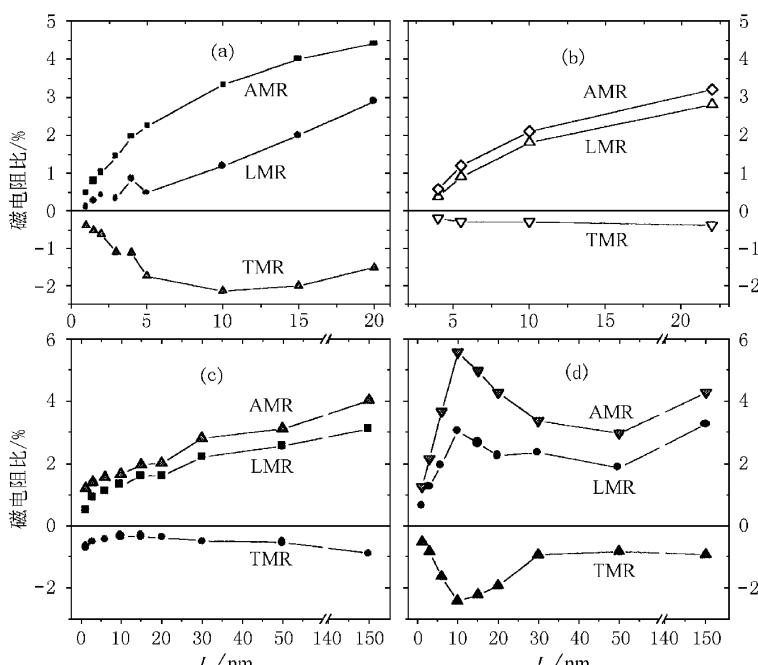


图3 (a)制备态 $[Ni_{80}Co_{20}(L\gamma\text{Fe}(2\text{nm})]_N$ 多层膜系列、(b)制备态 $Ni_{80}Co_{20}$ 单层膜、(c)制备态 $[Ni_{80}Co_{20}(L\gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_N$ 样品系列和(d)退火态 $[Ni_{80}Co_{20}(L\gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_N$ 样品系列的 AMR, LMR 和 TMR 比值随 L 的依赖关系

对于周期性界面 Fe 掺杂的系列样品,即 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L \text{ } \gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_N$, $L = 1.2\text{--}50\text{nm}$, 制备态样品的 AMR 值也随 L 的减小而降低(如图 3(c)所示)。当 L 大于 10nm 时,制备态样品的 AMR 绝对值 $\Delta\rho$ 随 L 的增大略有上升,并与 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 单层膜的 AMR 值接近。但当 L 小于 15nm 时,零场电阻率 ρ 和各向异性磁电阻的绝对值 $\Delta\rho$ 都随 L 的减小而增加(如图 4(b)所示),且 ρ 的增量超过 $\Delta\rho$ 的增量,导致 AMR 比 $(\Delta\rho/\rho)$ 仍随 L 减小而下降。 ρ 随 L 的变化可采用 Fuchs-Sondheimer(F-S)理论^[12]加以描述。当 L 与电子平均自由程 λ_0 比值满足 $L/\lambda_0 \geq 0.1$ 时,有 $\rho L/\rho_0 = L + 3(1-p)\lambda_0/8$, 其中 ρ_0 为体块电阻率, p 为镜面反射因子^[13]。图 4(a)为第二系列制备态和退火态样品 ρL 随 L 的依赖关系。由图 4(a)可见, ρL 与 L 基本上较好地满足线性关系。由 F-S 公式拟合得到的 $\rho_0 = 13.1\mu\Omega\text{cm}$, 与理想 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 体块合金电阻率(约为 $11.3\mu\Omega\text{cm}$ ^[9])接近。在膜厚一定(约为 150nm)的条件下,表面散射对 ρ 和 $\Delta\rho$ 的贡献是恒定的。当 L 减小到与 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 合金的电子平均自由程(约为 15nm ^[9])可比拟时,界面散射变得重要起来。因此,在 L 变小时, ρ 和 $\Delta\rho$ 的增加可能是与尺寸效应相关的界面散射效应所引起。

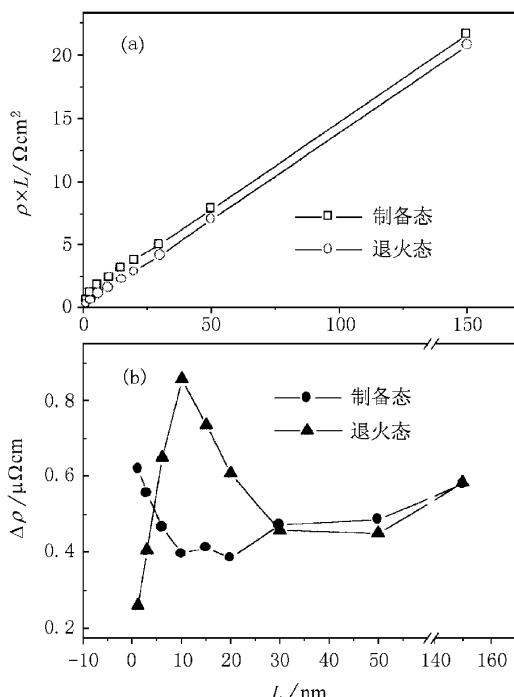


图 4 制备态和退火态 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L \text{ } \gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_N$ 系列样品 (a) ρL 和 (b) $\Delta\rho$ 随 L 的变化关系

图 3(d) 是退火态 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L \text{ } \gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_N$ ($L = 1.2\text{--}50\text{nm}$) 系列样品的 AMR, LMR 和 TMR

比随 L 的变化关系。我们发现,退火后样品的 AMR 比 $\Delta\rho/\rho$ 及 $\Delta\rho$ 在 $L = 10\text{nm}$ 处存在明显的增强峰(如图 4(b)所示)。TMR 的绝对值比制备态也有明显的增强效应,其增强峰位与第一系列多层膜 TMR 的增强峰位一致。在退火过程中,由于扩散和界面合金化的作用,界面性质将发生相应的变化。制备态时不连续的界面 Fe 原子层可能转化为不连续的磁性合金层(这可从下面 H_c 的变化得到旁证)。退火态样品 AMR 和 TMR 的增强峰可能与磁性合金界面层的散射有关。当 L 大于 10nm 时,由于界面随 L 的增大而减小,导致界面磁散射及 $\Delta\rho$ 随 L 的增大而降低(如图 4(b)所示)。当 L 很小时(如 $L = 1.2$ 和 3.0nm),由于退火过程中发生的界面 Fe 原子的扩散和合金化作用,界面变得不清晰或消失,样品可能变成稀释的 Fe-Co-Ni 合金薄膜,从而导致 $\Delta\rho$ 的降低。

从磁电阻回线和磁滞回线还得到了薄膜样品矫顽力 H_c 随 L 的变化关系。第一系列 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L \text{ } \gamma\text{Fe}(2\text{nm})]_N$ ($L = 1\text{--}20\text{nm}$) 多层膜的矫顽力 H_c 基本上不随 L 变化,其大小与单层 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 薄膜的矫顽力接近(约为 1200A/m)。而对周期性界面掺杂的 $[\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}(L \text{ } \gamma\text{Fe}(0.1\text{nm})]_N$ 系列样品,其 H_c 却敏感地依赖于 L 和退火工艺。图 5 为周期性界面掺杂系列样品在退火前后矫顽力 H_c 随 L 的变化关系。作为对比,没有界面掺杂的 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 单层膜($L = 150\text{nm}$)的矫顽力数据也示于图 5。我们发现制备态界面掺杂的系列样品的矫顽力开始随 L 快速增加,在 L 大于 10nm 后逐渐趋于饱和,而没有界面掺杂的 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 单层膜($L = 150\text{nm}$)的矫顽力则陡然下降(如图 5 所示)。虽然现在我们还不太清楚 H_c 随 L 的这一变化关系的机理,但从周期性界面掺杂系列样品经 400°C 高温退火后矫顽力 H_c 明显下降(如图 5 所示)这一实验结果看,这可能与界面性质的改变有关。没有界面掺杂的 $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 单层膜的矫顽力陡然下降这一实验事实也说明了这一点。薄膜矫顽力对其表面或界面的性质很敏感,制备态界面掺杂样品的 H_c 随 L 而增加的现象与 Fe 杂质原子的钉扎作用有关。经 400°C 高温退火后,界面 Fe 原子可能合金化,导致界面钉扎效应降低。利用薄膜样品的矫顽力与界面掺杂及退火工艺的上述依赖关系,可以对薄膜样品的矫顽力或磁电阻的灵敏度进行人工调节和人为的控制。因此,以上发现在技术和应用上是有意义的。

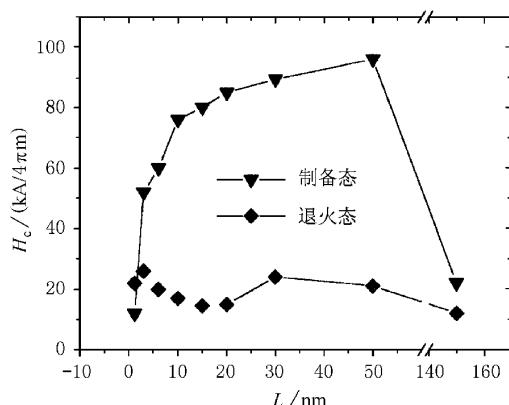


图 5 制备态和退火态 $[Ni_{80}Co_{20}(L YFe(0.1nm))_N]$ 系列样品的矫顽力 H_c 随 L 的变化关系

4 结 论

通过改变 Fe 层厚度及利用退火工艺, 研究了界面散射对 $[Ni_{80}Co_{20}(L YFe(t_{Fe}))_N]$ 多层膜样品的磁及输运性质的影响. 主要结果有:

1. 在制备态 $[Ni_{80}Co_{20}(L YFe(2nm))_N]$ ($L = 1-20$ nm) 多层膜系列中, 发现 AMR 值比具有相同 $Ni_{80}Co_{20}$ 层厚度的单层 $Ni_{80}Co_{20}$ 膜的 AMR 值有明显的增强效应. 此增强效应主要来自 TMR 的贡献.

2. 在周期性界面 Fe 掺杂的 $[Ni_{80}Co_{20}(L YFe(0.1nm))_N]$ ($L = 1.2-50$ nm) 系列样品中, 发现当 L 小于 $Ni_{80}Co_{20}$ 合金的电子平均自由程(约为 15 nm)时, 制备态样品的零场电阻率 ρ 和各向异性磁电阻 $\Delta\rho$ 都随 L 的减小而增大, 且 ρ 的增量超过 $\Delta\rho$ 的增量. ρ 随 L 的变化关系满足 F-S 理论公式.

3. 制备态周期性界面掺杂系列样品的矫顽力 H_c 在 L 小于 10 nm 时随 L 快速上升, 在大于 10 nm 后逐渐趋于饱和. 退火后样品的 H_c 显著下降.

4. 在退火态 $[Ni_{80}Co_{20}(L YFe(0.1nm))_N]$ ($L = 1.2-50$ nm) 系列样品中, 在 $L = 10$ nm 处存在一明显的 AMR 增强峰. 其中 TMR 也比制备态样品有明显的增强, 且增强峰位与 $t_{Fe} = 2$ nm 多层膜系列的 TMR 增强峰位一致.

以上结果表明, 对界面周期性 Fe 掺杂的 $Ni_{80}Co_{20}$ 薄膜, 当掺杂层间距小于 $Ni_{80}Co_{20}$ 合金的电子平均自由程时, 界面散射可导致 ρ 和 $\Delta\rho$ 的增强. 磁性合金界面层还可导致畴结构的改变和 AMR 及 TMR 的增强.

感谢南京大学翟宏如教授对本工作的关心和支持. 感谢胡安教授、吴小山教授对本工作的支持及 XRD 测量上所提供的帮助. 感谢潘明虎博士生、龙建国硕士生为本工作所提供的方便和帮助.

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2472.
- [2] C. Prados, D. V. Dimitrov, C. Y. Ni, A. Hernando, G. C. Hadjipanayis, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 14076.
- [3] D. H. Han, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 2153.
- [4] C. Prados, G. Garcia, F. Lesmes, J. J. Freijo, A. Hernando, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 718.
- [5] J. M. Gallego, D. Lederman, S. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 4515.
- [6] F. Lesmes, A. Salcedo, J. J. Freijo, D. Garcia, A. Hernando, C. Prados, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 2596.
- [7] S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 1641.
- [8] R. E. Camly, J. Barnas, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 664.
- [9] T. R. McGuire, R. I. Potter, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-11** (1975), 4018.
- [10] D. B. Clegg, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley, London, 1978).
- [11] P. P. Freitas, L. Berger, J. F. Silvain, *J. Appl. Phys.*, **61** (1987), 4385.
- [12] E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.*, **1**(1952), 1.
- [13] J. D. Jarratt, T. J. Klemmer, J. A. Barnard, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 5793.

EFFECT OF ANNEALING ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF Ni₈₀Co₂₀ THIN FILMS WITH IMPURITY LAYERS^{*}

TONG LIU-NIU HE XIAN-MEI

(Department of Metallurgical Engineering , East China University of Metallurgy , Maanshan 243002 , China)

LU MU

(Department of Physics , State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

(Received 2 April 2000 ; revised manuscript received 13 June 2000)

ABSTRACT

The magnetic and transport properties of two series of sputtered [Ni₈₀Co₂₀ (L YFe (t_{Fe}))_N multilayers (MLs) with different Fe layer thickness of $t_{Fe} = 0.1$ and 2nm , and varying L were studied and compared with each other. An enhanced anisotropic magnetoresistance (AMR) peak around $L = 10$ nm was observed for annealed films with $t_{Fe} = 0.1$ nm. The position of the enhanced AMR peak is the same as that of transversal MR peak for the deposited MLs with $t_{Fe} = 2$ nm. For the as-deposited films with impurity Fe layers , when L becomes lower than the electron mean free path of Ni₈₀Co₂₀ alloy , the zero-field resistivity ρ increases with decreasing L and the increase of ρ will exceed that of AMR ($\Delta\rho$). The L dependence of ρ can be described by Fuchs-Sondheimer theory. The coercivity H_c of the as-deposited films with $t_{Fe} = 0.1$ nm increases rapidly with increasing L for $L < 15$ nm and is almost saturated for $L > 15$ nm. The dependence of H_c on L may be related to the interface structure of MLs , which is indicated by a big drop of H_c in the annealed films. Our experimental data show that the interface scattering in MLs may increase AMR ; the magnetic alloy interfacial layers in MLs may change the domain structure and enhance transverse MR and AMR.

Keywords : multilayers , anisotropic magnetoresistance , interfacial scattering , annealing

PACC : 7570 , 7200 , 7210

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Education Commission of Anhui Province , China (Grant No. 99J10174).