

# 氮气氛下(100)织构金刚石薄膜的成核与生长研究\*

李灿华<sup>1)2)</sup> 廖 源<sup>2)</sup> 常 超<sup>2)</sup> 王冠中<sup>1)2)</sup> 方容川<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学技术大学结构研究开放实验室,合肥 230026)

<sup>2)</sup>中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

(2000 年 2 月 1 日收到,2000 年 4 月 20 日收到修改稿)

利用热丝化学气相沉积法研究了氮气浓度对金刚石薄膜成核和生长的影响.实验发现氮气的加入对金刚石成核密度影响不大,但促进了已形成的金刚石核的长大.适量的氮气不仅使金刚石生长速率得到很大的提高,而且稳定了金刚石薄膜(100)面的生长,使金刚石薄膜具有更好的(100)织构.利用原位光发射谱对衬底附近的化学基团进行了研究.研究表明,氮气的引入使得金刚石生长的气相化学和表面化学性质发生了很大变化.含氮基团的萃取作用提高了金刚石表面氢原子的脱附速率,从而提高了金刚石膜的生长速率.而含氮基团的选择吸附使金刚石(100)取向变得化学糙化(chemical roughening),这种化学糙化使得(100)晶面生长速率大于其他晶面,最终使金刚石薄膜呈现(100)织构.

关键词:氮气,金刚石薄膜,织构,原位光发射谱

PACC:6835,6855

## 1 引 言

金刚石是自然界中最硬的材料之一,其高热导性以及宽光学透过性都是其他材料无法比拟的.自 70 年代中期人们成功地利用低压化学气相沉积方法(CVD)合成金刚石薄膜以来,织构甚至单晶金刚石薄膜的生长就成为很多科研工作者追求的目标.90 年代初,人们发现在传统的反应气源(甲烷和氢气的混合气体)中掺入氮气会对金刚石薄膜的表面形貌及其光学、电学性质产生很大的影响<sup>[1-7]</sup>.Cao 等人在热丝 CVD 中引入 20—200 ppm 氮气获得了(100)织构金刚石膜<sup>[5]</sup>.Jin 等人报道,在 MPCVD 中当 N/C 比从 0.1%—10% 时,金刚石薄膜的表面形貌由(111)取向变为(100)取向<sup>[6]</sup>.Bohr 等人在传统的石英管热丝 CVD 中发现,少量的氮气(5%—10%)可以改善金刚石薄膜的纯度,而且依赖灯丝的温度会增加或减少金刚石薄膜的生长速率,高的氮浓度(20%—40% N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)反而会降低金刚石生长速率,并破坏金刚石的纯度<sup>[7]</sup>.Badzian 等人甚至在

纯氮气和甲烷气氛下生长出金刚石薄膜<sup>[8]</sup>.因此,在生长过程中加入多少氮气才能最好地促进金刚石薄膜的生长及其影响机制仍处于争论之中.另外,由于金刚石的 n 型掺杂至今未能解决,因此研究氮气对金刚石薄膜的生长的影响也将有助于对此问题的理解.

成核是金刚石薄膜生长的必不可少的过程,对于以后金刚石薄膜的表面形貌、质量、以及生长速率都起着重要影响.本文利用热丝 CVD 的方法研究了不同氮气浓度下金刚石薄膜的成核与生长过程,并利用原位光发射谱技术来探讨其生长机制.

## 2 实验方法

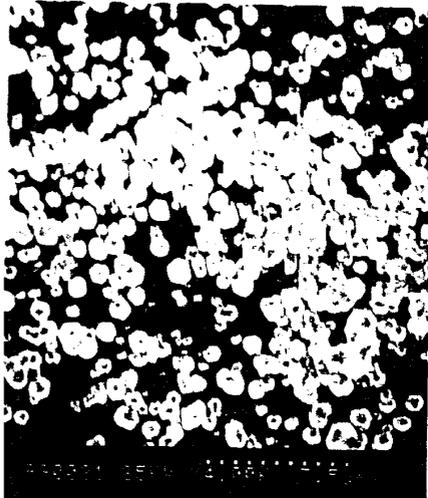
实验装置为典型的热丝 CVD 系统,灯丝由直径 0.6 mm 的钨丝绕制成螺旋状,衬底温度由放在衬底下面的铂铑铂热电偶测量.衬底为镜面抛光的 p-(111)硅.在放入反应室前,浸入到金刚石微粒的悬浊液里进行超声清洗,烘干后放入反应室内生长.实验中甲烷和氢气浓度比(CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)为 2%,氮气和甲烷浓度比(N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)从 0%到 80%之间变化.灯丝

\* 国家自然科学基金(批准号:59771022,59976038)资助的课题.

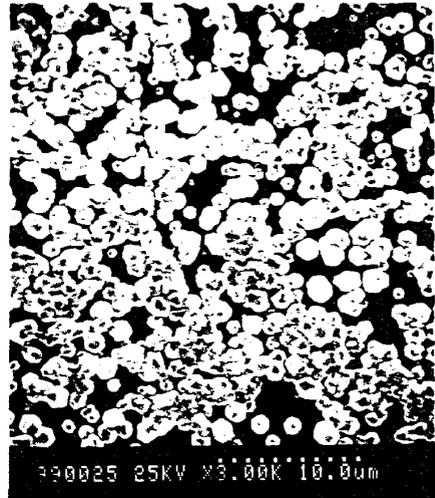
与衬底间距离为 5 mm,灯丝温度约为 2300℃,衬底温度为 830℃,反应压强为  $6.5 \times 10^3$  Pa.

成核过程分两组实验:一组为在不同氮气浓度下进行,另一组研究在不同时间下的金刚石成核过

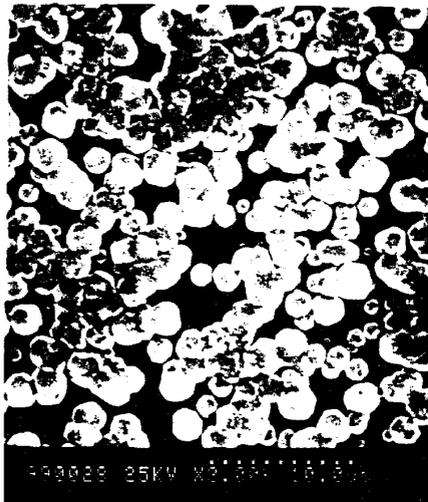
程.生长过程主要研究不同氮气氛下的金刚石薄膜的性质.制备好的样品用扫描电子显微镜观察它们的形貌,用拉曼光谱表征它们的质量.



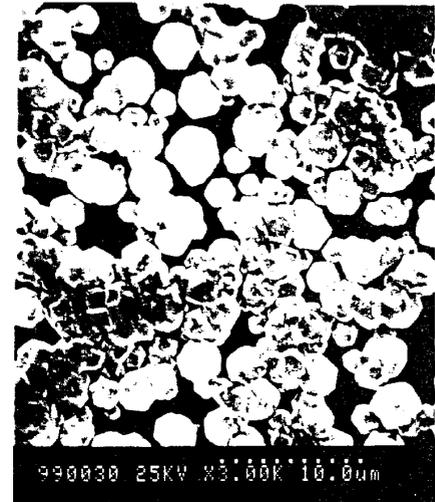
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1 不同氮气浓度下( $N_2/CH_4$ )金刚石的成核 10 min 的情况 (a)0% (b)10% (c)60% (d)80%

## 3 实验结果

### 3.1 氮气对金刚石薄膜成核的影响

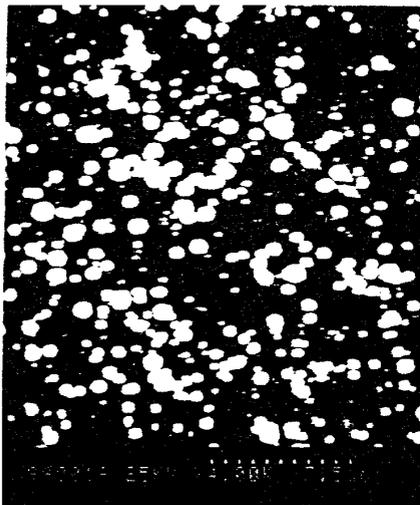
图 1 给出了在成核 10 min,不同氮气浓度下( $N_2/CH_4$ )金刚石的成核情况.图 1(a)是不加入氮气的情况,可以计算出此时金刚石的成核密度大约

为  $8.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,这是通常采用金刚石微粒悬浊液超声清洗硅衬底表面来促进成核所能达到的成核密度.加入 10%的氮气后,如图 1(b),金刚石的成核密度稍有些下降,但晶粒尺寸增大,而且出现了明显的晶形,将氮气浓度进一步增大,金刚石晶粒也进一步增大,晶形更加清晰,如图 1(c)(d).从图 1(a)—(d)中可以看出:氮气浓度的改变对成核密度影响并不是很大.在不加氮气的情况下,金刚石的成核密度

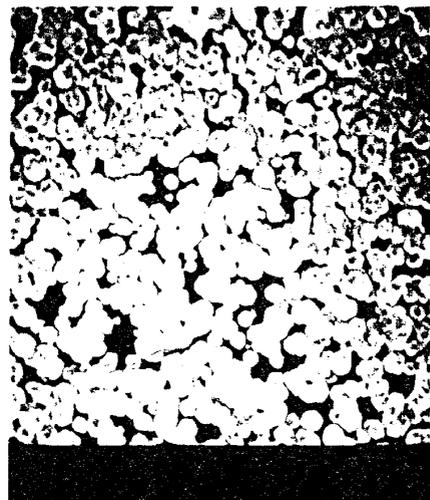
最大,而随着氮气浓度的增加,金刚石的成核密度有一些起伏,但总的趋势是下降。应该注意的是这种下降幅度并不是很大。随着成核密度的下降,金刚石晶粒的平均尺寸增大,晶形更加明显。因此,我们认为氮气对金刚石成核的主要影响在于促进已生成的金刚石核的生长,对金刚石的成核密度影响不大。这与氮气加入后改变了系统中各化学气相基因浓度以及金刚石表面的化学性质有关,将在下面结合光发射谱加以讨论。

在引入氮气的情况下,研究了金刚石的成核过程。维持氮气 40% 的浓度不变,改变成核时间。图 2 给出了此过程的电镜照片。在成核 5 min 时,成核密

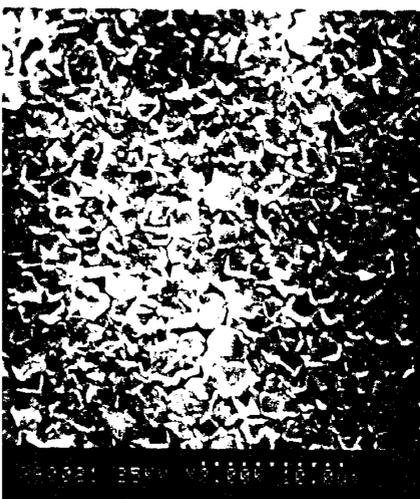
度较低,金刚石核较小,晶形不明显,如图 2(a);成核 10 min 后,由图 2(b)可看出成核密度基本达到饱和,而且金刚石核的晶形逐渐显露出来;在成核 20—30 min 后金刚石开始连续成膜,40 min 后连续金刚石薄膜基本形成,以后就开始了金刚石薄膜的生长过程,分别如图 2(c)和(d)。应该注意的是,金刚石核的形态变化。成核初期,金刚石核主要为球形,随着成核时间的延长,金刚石逐渐呈现截角八面体结构,随时间的进一步延长,已经可以清楚地看到正方形的金刚石晶粒,如图 2(d)。在这个金刚石成核的演化过程中,已经看到氮气的加入对(100)取向的优先稳定生长起到积极作用。



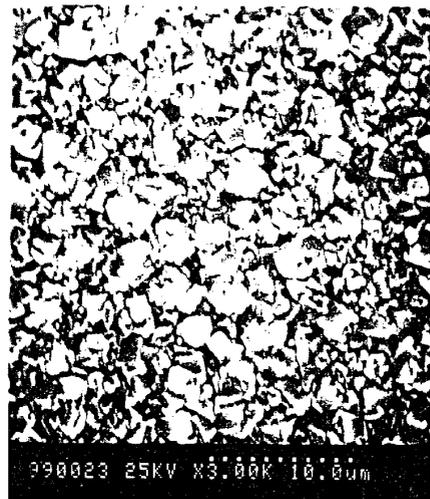
(a)



(b)



(c)



(d)

图 2 40% 的氮气浓度下金刚石薄膜成核过程 (a) 5 min (b) 10 min; (c) 20 min; (d) 40 min

### 3.2 氮气对金刚石薄膜生长的影响

我们同样对氮气氛下生长的金刚石薄膜进行了研究. 图 3(a)~(d)分别是在 10%、30%、50% 和 80% 的氮气浓度下生长 6 h 后的金刚石薄膜的电镜照片. 从电镜照片中可以看出, 金刚石薄膜主要为正方形的(100)取向. 在不同浓度的氮气氛下, (100)结构的金刚石薄膜表面也有一定的差别. 在低氮气浓度下(10% 和 30%)生长的金刚石薄膜表面尽管主要为(100)取向, 但也伴有少量的其他取向晶粒. 而在高氮气浓度下(50% 和 80%), 金刚石薄膜

已基本为(100)取向. 金刚石的晶粒尺寸也明显不同. 随着氮气浓度的增加, 金刚石的晶粒尺寸也增加, 当氮气浓度达到 50% 时, 晶粒尺寸为最大, 氮气浓度为 80% 时, 金刚石晶粒反而下降. 另外, 还研究了金刚石生长速率随氮气浓度的变化情况. 图 4 给出了金刚石薄膜生长速率与氮气浓度的关系, 从图中可以看出, 氮气氛下生长速率都得到提高, 即使在较高的氮气浓度下(80%)生长速率也比不加氮气的高.

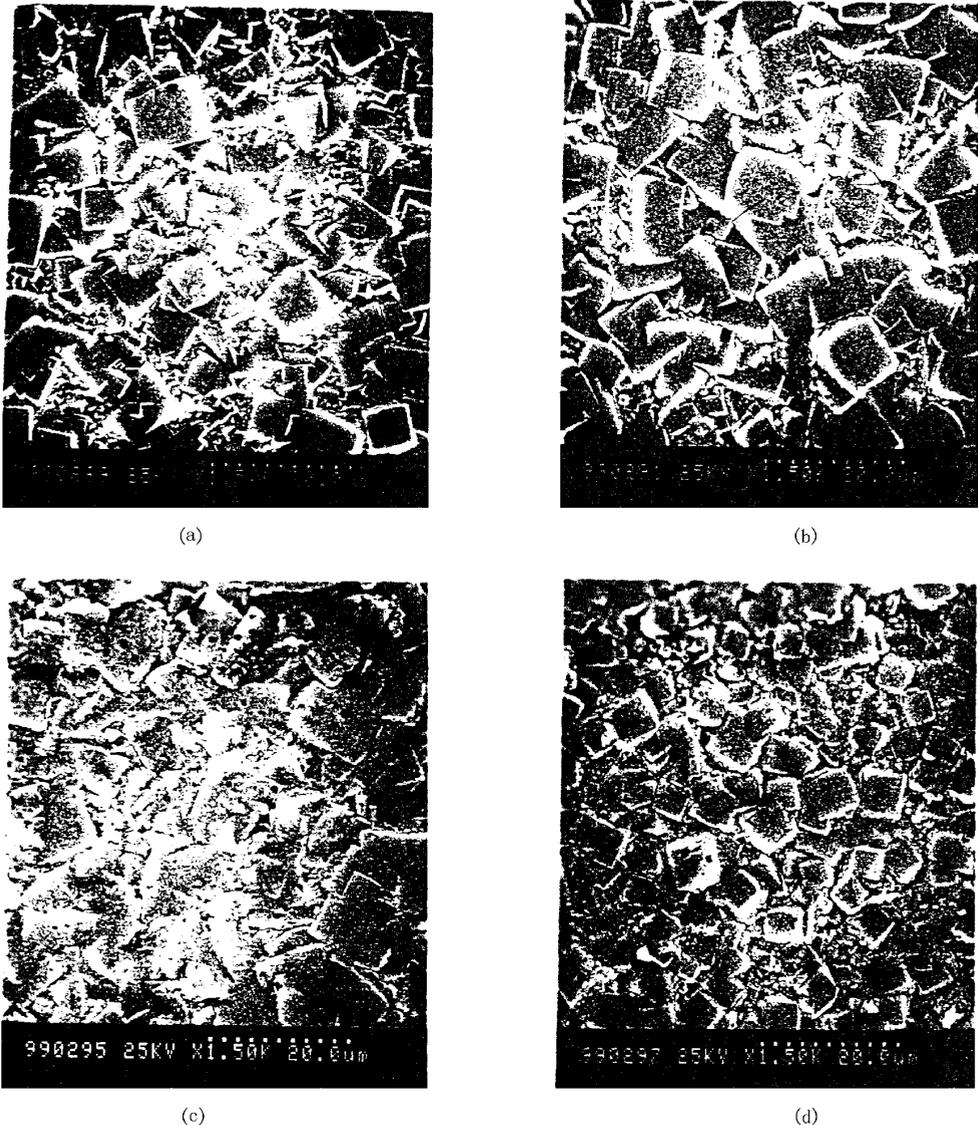


图 3 不同氮气浓度下生长的金刚石薄膜的电镜照片 (a)10% (b)30% (c)50% (d)80%

图 5 给出了在不同氮气浓度下生长的金刚石薄

膜的拉曼光谱. 从中可以看出在  $1332\text{ cm}^{-1}$  附近都

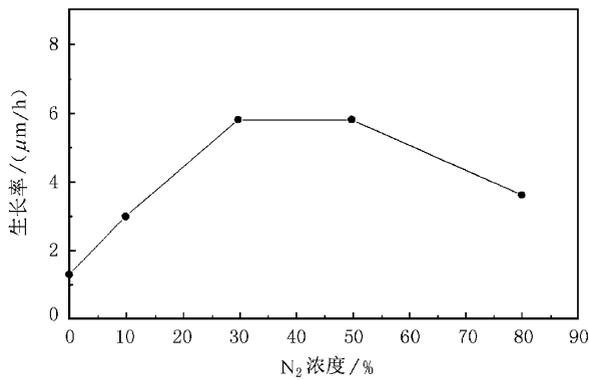


图4 金刚石薄膜的生长速率与氮气浓度的关系

出现了金刚石的特征峰,在  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近也不同程度的出现了非金刚石碳峰. 尽管在氮气浓度为 50% 和 80% 时,金刚石晶粒取向较好,但是拉曼谱却表明此时金刚石薄膜中含有较多的非晶碳成分,尤其是在氮气浓度为 80% 时的情况. 显然,掺入适量的氮气可以促进 100 织构金刚石膜生长,但是能起到这种作用的氮气浓度范围是有限的. 太高的氮气浓度也会导致金刚石膜质量下降. 我们认为造成这种情况与氮气对灯丝影响有关. 实验发现在高氮气浓度下,随时间的增加灯丝亮度变暗,灯丝温度下降. 这一点在后面的原位光发射谱中的灯丝背底谱也得到证明. 灯丝温度的下降,一方面会对气相中甲烷和氢气的分解程度产生影响,进而影响金刚石薄膜质量. 另一方面将促使灯丝碳化,导致灯丝寿命明显减少. 这种情况在不加氢气单纯用  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  作为反应气时更加明显.

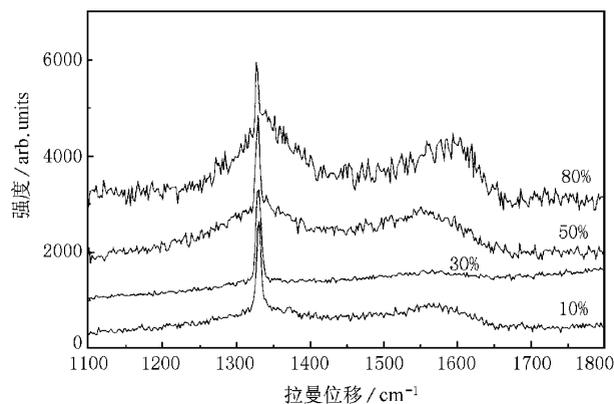


图5 不同氮气浓度下生长的金刚石薄膜的拉曼光谱

### 3.3 氮气气氛下原位光发射谱研究

为了进一步了解氮气对金刚石薄膜成核和生长的影响,我们在生长过程进行了原位光发射谱的研究.

我们知道两种活性基团的光发射强度比 ( $I_x/I_y$ ) 正比于它们各自的激发速率和浓度<sup>91</sup>:

$$I_x/I_y \propto (K_x/K_y)(N_x/N_y),$$

其中  $K_x, K_y$  是基团各自的激发速率,  $N_x, N_y$  为基团浓度. 当气氛中各基团和原子是处于相同的能量激发状态的,我们可以近似认为各基团的激发速率是相同的. 这样光发射强度比就可以认为是各基团的相对浓度比.

图6给出了光发射谱强度比随着氮气浓度的变化曲线. 由此图可以看出,  $\text{H}_\gamma$  (434.1 nm) 和  $\text{H}_\beta$  (482.5 nm) 的发射强度比几乎不随氮气浓度的变化而改变,这表明反应气氛中的电子平均温度基本保持不变<sup>10]</sup>,即电子能量状态保持不变. 但随着氮气浓度的增加,  $\text{CH}$  (431.5 nm),  $\text{CH}^+$  (417.1 nm) 基团的发射强度相对于  $\text{H}_\gamma$  降低,而  $\text{NH}$  (336 nm),  $\text{CN}$  (388.3 nm) 和  $\text{N}_2^+$  (391.2 nm) 等光发射谱强度与  $\text{H}_\gamma$  比却是增加的,尤其是  $\text{N}_2^+$  基团. 从  $\text{N}_2^+$  浓度的上升可以看出反应器中基团活化区内大量的氮气分子并没有被离解成为原子氮,而主要是以  $\text{N}_2^+$  的形式存在,只有相对很少的氮原子与碳、氢和氧发生反应. 但随着氮气浓度的增加,与其他基团反应的氮原子也增加,因而使得含氮基团浓度的增加,而原子氢和其他碳氢基团的浓度却下降. 应当注意的是,当氮气浓度超过 40% 后,  $\text{NH}$  和  $\text{CN}$  基团的浓度稍有下降. 此时,我们测的光发射谱的灯丝背底强度也下降,这说明太高的氮气浓度已经影响到了灯丝的温度,导致热丝对气相分子的分解能力降低. 因此,我们认为利用热丝 CVD 方法在高浓度的氮气(超过 40%)下生长金刚石薄膜是不合适的,但有可能适合在其他不影响基团离化的 CVD 系统中生长. 另外,我们也测到微弱的  $\text{NO}$  (421.5 nm) 基团,并且其浓度不随氮气浓度的变化而变化,这是背底真空中残留的氧气与氮气反应的结果.

## 4 讨 论

从原位光发射谱测量结果来看,加入氮气导致了  $\text{CN}$  等含氮基团的产生. 我们认为正是这些基团的产生改变了金刚石生长过程中的气相化学和表面化学性质,从而影响到了金刚石薄膜的成核与生长.

从图6看到随着氮气浓度的加大,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}^+$  基团有所下降,而这两个基团对成核密度有很大的影响<sup>[11, 12]</sup>,我们认为这是加入氮气后成核密度略有下

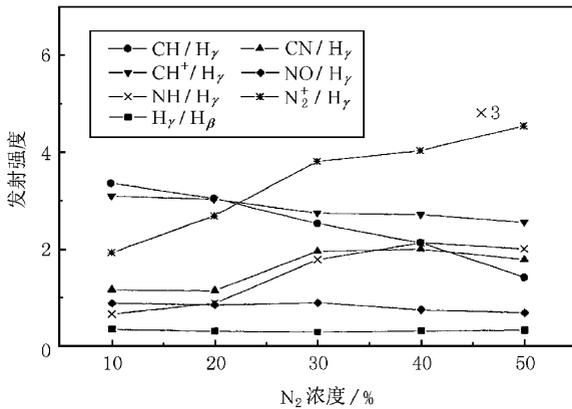


图6 气相基团的光发射谱强度与氮气浓度的关系

降的原因. 利用 Raman 光谱研究了  $N_2/CH_4$  为 40% 成核时间为 10 min 金刚石核的成分, 如图 7 所示. 在  $1332\text{ cm}^{-1}$  和  $1550\text{ cm}^{-1}$  附近有两个峰, 分别对应着金刚石峰和非晶碳峰. 我们利用 Lorentzian 形对双峰进行了拟合. 较锐的  $1332\text{ cm}^{-1}$  峰表明此时核主要为金刚石成分. 而非晶碳是 CVD 金刚石薄膜生长过程中经常伴随的物质, 尤其是在成核初期<sup>[13]</sup>. 普遍的观点认为非晶碳的出现能够促进金刚石的成核<sup>[14, 15]</sup>. 因此认为在成核过程中加入适量氮气, 可以在一定程度上抑制碳氢基团的生成进而抑制了非晶碳成分的生成. 碳氢基团的减少会使成核密度略有降低, 含氮基团的出现却能够促进已形成的金刚石核的生长. 这与我们的光发射谱中碳氢基团和含氮基团浓度变化情况是一致的(图 6).

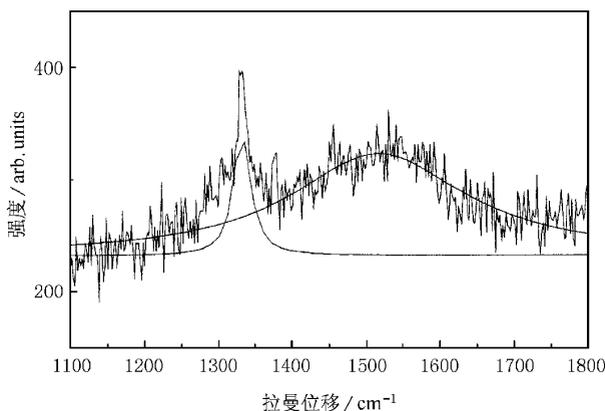


图7 在  $N_2/CH_4$  为 40% 的氮气浓度下金刚石成核 10 min 的拉曼光谱

实验表明 CN 和 NH 等含氮基团能够促进金刚石特别是(100)晶面的生长<sup>[16-19]</sup>. 但这些基团是怎

样起作用的却是一个很有争议的问题. van der Drift 的竞争生长模型<sup>[16]</sup>认为在氮气氛下(100)取向生长速率的提高导致了多晶金刚石膜的(100)结构的形成. 但是这个模型不能解释(100)晶面生长速率提高的原因. Bar-Yan<sup>[17]</sup>等人建立了一个准热力学模型, 认为掺入的氮施主使金刚石生长表面的空位带电, 从而使金刚石相比石墨相具有更好的热稳定性, 从而提高了金刚石的生长速率. 但是这个模型不能解释为什么这种生长速率的提高是与取向相关的. 在金刚石薄膜沉积过程中, 金刚石表面的氢原子脱附是影响金刚石薄膜的生长速率的重要因素. 从我们的光发射谱可以看出 CN, NH 基团是随氮气浓度的加大而增加的, 我们认为它们对氢原子的萃取起到非常重要的作用. 一般情况下, CN, NH 等含氮基团是很难取代诸如苯酚一类的有机聚合物上的氢原子, 尽管这类聚合物可以被稳定地卤化<sup>[18]</sup>, 但是这些基团在 CVD 环境下却可以实现对氢原子的表面萃取<sup>[19]</sup>. 从氮气氛中生长金刚石的实验来看, 用 CVD 方法把氮掺到金刚石中的量是非常少的, 一般是在 ppm 的量级, 而且实验测量发现(111)取向氮的掺入量比(100)取向氮的掺入量还要大一些<sup>[20]</sup>. 如果含氮基团是直接参与到金刚石的晶体生长中去, 那么在氮气氛下金刚石(111)取向的生长速率应该比(100)取向更大, 因而金刚石膜应该表现为(111)结构, 而不应该是(100)结构. 因此, 我们认为氮原子并不是通过直接掺杂到金刚石的  $sp^3$  结构中来促进金刚石生长的, 而是由于 CN 等含氮基团对氢的萃取作用加快了氢原子从金刚石表面脱附的速率, 从而促进金刚石的生长.

附了对氢原子的萃取作用, 我们认为含氮基团还对稳定和优先提高(100)取向生长速率起到很重要的作用. 在晶体生长理论中<sup>[21]</sup>, 基团的吸附会导致晶体各取向间的转变. 含氮基团的出现使得这种取向转变成为可能. 因为 C-N 键的键能比 C-C 键大<sup>[22]</sup>, 因此  $NH_x$ ,  $HCN_x$  等含氮基团有着较低的脱附率. 吸附这些含氮基团后, 像(100)这样的平滑晶面也出现化学糙化, 使得在这个表面上的化学反应也变得更易, 从而提高了生长速率. Celi 等人<sup>[23]</sup>经过研究认为: 由于金刚石(111)晶面的密堆积, 使得(111)晶面表现出对气氛(如  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ )很强的惰性. 结合我们的实验结果, 我们认为金刚石(111)晶面对热丝 CVD 中的含氮基团相对于(100)晶面也是惰性的, 因此这些含氮基团呈现出对(100)晶面

的选择吸附,这种选择吸附使得在氮气氛下(100)晶面的生长速率大于其他晶面的生长速率.另外含氮基团可以破坏(100)面的 $(2 \times 1)$ 再构体,在生长过程中产生大量的表面活性位也将极大的提高(100)面的生长速率<sup>[24]</sup>.从而使得氮气氛下的金刚石薄膜呈现出(100)织构.

## 5 结 论

利用热丝 CVD 方法研究了氮气对金刚石薄膜的成核和生长的影响.实验结果表明氮气对金刚石的成核密度影响很小,但可以促进已形成的金刚石晶粒的生长.在氮气氛下,获得了平滑的(100)织构的金刚石薄膜,并且随着氮气浓度的增加(100)的正方形金刚石晶粒也逐渐增大,但太高浓度的氮气,会对热丝产生影响,导致金刚石薄膜的质量变坏,同时使生长速率下降.原位光发射谱研究表明氮气氛下的热丝 CVD 化学气相中含有大量的  $\text{NH}$ ,  $\text{CN}$  和  $\text{N}_2^+$  等含氮基团以及氢原子、 $\text{CH}$  和  $\text{CH}^+$  等含碳基团.随着氮气浓度的增加,含氮基团的浓度增加,而含碳基团的浓度却下降.这是高温下氮原子与气相中的其他基团相互作用造成的.含碳基团浓度的下降,使得成核密度略有下降,但含氮基团的产生使得金刚石膜特别是(100)取向的生长速率得到很大提高.

- [1] R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 34.  
 [2] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, Th. Chauveau, *Diamond Relat. Mater.*, **5**(1996), 338.  
 [3] W. Muller-Sebert, E. Worner, F. Fuchs, C. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 759.  
 [4] H. Chatei, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, C. Bruch, J. K. Kruger, *Diamond Relat. Mater.*, **6**(1997), 107.

- [5] G. Z. Cao, J. J. Schermer, W. J. P. Van Enkevort, L. J. Giling, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 1357.  
 [6] S. Jin, T. D. Moustakan, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 403.  
 [7] S. Bohr, R. Harbner, B. Lux, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 1075.  
 [8] A. Badzian, T. Badzian, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3432.  
 [9] F. J. Kampas, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 2276.  
 [10] Y. Shigesato, R. E. Boekenhauer, B. W. Sheldon, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 314.  
 [11] Jing-biao Cui, Rong-chuan Fang, *Chin. Phys. Lett.*, **13**(1996), 192.  
 [12] Nai-gui Shang, Rong-chuan Fang, Si-jin Han, *Mat. Res. Innovation*, **2**(1998), 79.  
 [13] G. Z. Wang, F. Ye, C. Chang, Y. H. Zhang, R. C. Fang, *Acta Physica Slnica*, **48**(12)(1999) 2382 (in Chinese) [王冠中、叶峰、常超、章应辉、方容川, *物理学报*, **48**(12)(1999) 2382].  
 [14] P. N. Barnes, R. L. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 37.  
 [15] K. Tammaki, Y. Nakamura, Y. W. Atanabe, S. Hirayama, *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 431.  
 [16] A. van der Drift, *Philips Res. Rep.*, **22**(1967), 267.  
 [17] Y. Bar-Yam, T. D. Moustakas, *Nature*, **342**(1989), 786.  
 [18] N. V. Sidgwick, *The Organic Chemistry of Nitrogen* (Clarendon, Oxford, 1942), 301.  
 [19] Thermodynamic Coupling Model for the Low Pressure Diamond Growth from the Vapor Phase, edited by Ji-Tao Wang *et al.* (Science Press, Beijing, 1998), p. 129 (in Chinese) [王季陶等著, 金刚石低压气相生长的热力学耦合模型, 第 129 页(科学出版社, 北京, 1998)].  
 [20] R. Samiensi, C. Haug, R. Brenn, C. Wild, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 19.  
 [21] J. G. E. Gardener, W. E. J. R. Maas, R. Z. C. VanMeerten, L. J. Giling, *J. Cryst. Growth*, **96**(1989), 832.  
 [22] Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed., edited by R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle, and W. H. Beyer (CRC, Boca Raton, FL, 1989), p. F-198.  
 [23] F. G. Celii, J. E. Butler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**(1991), 643.  
 [24] L. J. Giling, W. J. P. Van Enkevort, *Surf. Sci.*, **161**(1985), 567.

# THE NUCLEATION AND GROWTH OF ( 100 ) TEXTURED DIAMOND FILMS IN PRESENCE OF NITROGEN\*

LI CAN-HUA<sup>1,2)</sup> LIAO YUAN<sup>2)</sup> CHANG CHAO<sup>2)</sup> WANG GUAN-ZHONG<sup>2)</sup> FANG RONG-CHUAN<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

<sup>2)</sup> *Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

( Received 1 February 2000 ; revised manuscript received 20 April 2000 )

## ABSTRACT

We have studied the influence of nitrogen addition in  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  gas mixtures on the nucleation, morphology and growth rate of polycrystalline diamond films prepared by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The presence of nitrogen has little effect on diamond nucleation density, but is beneficial to enhance the growth rate and to stabilize (100) facets of diamond films. Optical emission spectroscopy was applied to detect the chemical radicals in the system. It is shown that the additional nitrogen makes the chemical radicals and surface activity of diamond films change tremendously. We believed that nitrogenous species abstract the atomic hydrogen on the diamond surface and speed up the desorption rate of H, so as to promote the diamond films deposition. Furthermore, the selective absorption of nitrogenous species causes chemical roughening of the (100) facets, which makes the growth rate of (100) facet higher than that of other facets and leads to the presence of (100) textured diamond films.

**Keywords :** nitrogen, diamond films, texture, in-situ optical emission spectroscopy

**PACC :** 6835, 6855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 59771022, 59976038 ).