分子束外延 PbTe 单晶薄膜的反常拉曼光谱研究*

曹春芳」〉 吴惠桢」, 斯剑霄」〉 徐天宁」〉 陈 静2〉 沈文忠2〉

1 (浙江大学物理系 杭州 310027) 2 (上海交通大学物理系 上海 200030) (2005年7月9日收到 2005年11月3日收到修改稿)

采用分子束外延(MBE)方法在 BaF_2 (111)对底上生长了高质量的 PbTe 单晶薄膜 拉曼光谱测量观察到了表面氧化物的振动模、布里渊区中心($q\approx0$)纵光学(LO)声子振动模以及声子-等离子激元耦合模振动.随着显微拉曼光谱仪激光光斑聚焦深度的改变,各拉曼散射峰的峰位、积分强度、半高宽等都表现出不同的变化趋势. 随着激光光斑聚焦位置从样品表面上方 $3~\mu m$ 处变化到表面下方 $3~\mu m$ 处,PbTe 外延薄膜的 LO 声子频率从 $119~cm^{-1}$ 移动到 $124~cm^{-1}$. MBE 原生 PbTe 样品与表面经腐蚀抛光处理后的样品相比,各散射峰强度的变化也体现出不同的趋势,以上这些现象都与各个拉曼散射峰具有不同的振动起源有关,而 PbTe 薄膜 LO 声子产生的频移,则可以从外延膜与衬底间的晶格失配引起的应变和弛豫角度加以解释

关键词:PbTe 外延薄膜,拉曼散射,纵光学声子

PACC: 7306F, 7830, 6320

1. 引 言

近年来硫族铅化物 PbS ,PbSe ,PbTe 吸引了人们 广泛的关注[1-4] 这类硫族铅化物具有很多独特的 物理性质:对称的能带结构、强烈依赖于温度的能 隙、一个重空穴带的缺失、低的俄歇复合率等。这些 特性使得它们在中红外激光器和探测器制造方面有 重要的应用.到目前为止.基于硫族铅化物的中红外 半导体激光器的连续工作模式的最高温度为 223 K^[5] 但是由于这类材料的热导率较低,使得激 光器工作时激活区产生的大量焦耳热不能有效散 失 因此实现室温工作的目标还有一定的距离,除了 被广泛用作半导体和光电导材料,这类硫族铅化物 在晶格动力学方面也有其独特之处,如 PbTe 在 400—800 K 范围内显示出很好的热电性质⁶],这正 好是工业排放的废气和废水的温度范围,因此在这 一领域也将有重要的应用前景,然而 要制造出高质 量热电器件 对材料的热导率尤其是晶格热导率的 要求是很严格的,所以深入理解这类材料晶格振动 的物理特性就显得尤为重要,我们知道,对一种晶体 进行拉曼光谱测量是获得晶格振动频率的有效方法 之一. 但是根据群论分析71 具有 NaCl 型面心立方 结构(O_k 点群)的晶体(如 PbTe),每一个原子都位 于对称中心点上,因而所有布里渊区中心的振动模 都是拉曼非活性的 即拉曼光谱中不会出现相应的 纵光学(LO)声子和横光学(TO)声子的散射峰.在 PbTe 体单晶材料中,在不附加其他物理作用(应力、 电场或缺陷等)的条件下,确实不能观察到 LO 声子 散射的拉曼峰[89].然而上述结论并不见得是完全正 确的 因为它是针对完美晶格结构而言的 实际晶体 总是或多或少存在类似于空位、间隙原子、位错等缺 陷 对于生长在其他衬底上的硫族铅化物薄膜 还会 有应变(应力)存在.以上提到的各种因素以及共振 机制、掺杂等外部因素都可以使得振动模变得拉曼 活性.PbSe 外延薄膜和来自自然界的 PbS 矿物的一 级和二级 LO 声子都曾经在拉曼光谱中被观察 到[10,11], 但是到目前为止,作者尚未见有关 PbTe 单 晶薄膜的 LO 声子的拉曼光谱报道,即使是基于 PbTe 体材料的拉曼光谱研究,也仅限于掺杂或外加 表面电场等间接测量的情形。」。这方面研究工作 的欠缺 促使我们开展了该项实验工作.

本文中,我们采用分子束外延(MBE)方法在BaF,(111)衬底上生长了高质量的PbTe单晶薄膜,

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10434090,10125416)资助的课题.

[†] E-mail: hzwu@zju.edu.cn

用显微拉曼光谱仪测量了 PbTe 单晶薄膜的声子散射谱.为了确认表面氧化物的振动模以及探测不同外延层厚度处 PbTe 薄膜的 LO 声子频率 ,采用了变焦距深度扫描测量.同时结合对样品表面化学腐蚀处理,拉曼光谱测量观察到了 PbTe 薄膜的 LO 声子以及声子-等离子激元耦合模的振动.观察到的结果与其他实验以及理论计算值相符^[9,13],因此我们在没有其他附加物理效应的测量条件下,观察到了 PbTe 外延薄膜 LO 声子的拉曼活性散射峰.

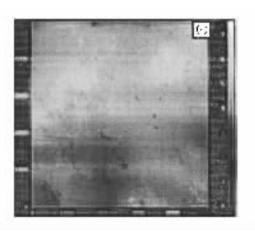
2. 实 验

PbTe 单晶薄膜的生长在我们的 MBE 系统中进 行 衬底为新解理的 BaF₃(111)单晶衬底.实验中所 用的 PbTe 薄膜样品厚度为 0.6 µm MBE 生长 PbTe 单晶薄膜的详细实验已在文献 14 冲给出,样品的 表面形貌用 NT-MDT 型原子力显微镜(AFM)在半接 触模式下测量得到 晶体结构和结晶性能则用高分 辨率 X 射线衍射(HDXRD)测量表征.为了对 PbTe 进行有效的化学腐蚀、抛光,我们使用 KOH, H, O,,, C, H, O, 的混合溶液 将样品放入腐蚀液中轻微腐蚀 5 s ,去除的厚度约为 10 nm. 拉曼光谱测量中 ,非弹 性散射光用连续模式工作的氩离子(Ar+)激光器的 514.5 nm 谱线激发 照射到样品表面上的激光功率 约为 10 mW. 抽运光用一个 Olympus 显微镜聚焦后, 照射到样品上的光斑直径约为 1 µm. 分光系统采用 法国 Jobin-Yvon 公司生产的 LabRAM HR 800 型双光 栅单色仪,接收装置采用 Ander DU420 型电荷耦合 器件探测器,所有实验均采用背散射配置在室温下 进行,光谱分辨率约为 1 cm-1,测得的拉曼光谱中各 散射峰的峰位、积分强度及半高宽均由洛伦兹线型 拟合确定.对每条谱线都进行了多次拟合 最后给出 的结果是它们的平均值,经过这样处理后,最后给出 的各个参数的相对误差均在5%以内.

3. 结果及讨论

图 1(a)给出了 BaF_2 衬底上外延的 PbTe 薄膜表面形貌的 AFM 图 ,从中可以看到光滑无开裂的表面 ,在 $5 \mu m \times 5 \mu m$ 的扫描范围内最大的粗糙度不超过 4 nm 均方根粗糙度仅为 0.76 nm. 图 1(b)为 PbTe 薄膜的 HDXRD 摇摆曲线 .从图 1(b)中只观察到对应于 PbTe 薄膜和 BaF_2 衬底(111)晶面的两个衍射

峰 我们测得 PbTe 薄膜的(111)晶面的衍射峰的线宽约为 98". 这一结果明显优于国际上报道的在 S(111)衬底上通过沉积 BaF_2/CaF_2 缓冲层方法获得的 PbTe 薄膜的 X 射线衍射线宽(约 200") ¹⁵¹ ,说明我们用分子束外延得到的 PbTe 薄膜具有良好的晶体结构特性. PbTe 与 BaF_2 的晶格失配高达 4.2% ,而且这里薄膜厚度为 $0.6~\mu m$ 在 PbTe 薄膜中由应变弛豫引起的位错密度是线宽展宽的主要原因 ,这在 X 射线衍射峰的线型中也得到了体现。



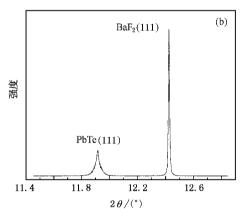


图 1 BaF₂(111)対底上的 PbTe 外延薄膜表面形貌的 AFM 图(a) 和 HDXRD 摇摆曲线 b)

图 2 给出了 BaF_2 (111)衬底上生长的 PbTe 薄膜的拉曼光谱 .图 2 中的 7 条谱线是在同一点上的 7 个不同的激光光斑聚焦深度下连续测量得到的 ,每 条谱线右边的数字给出具体的光斑聚焦深度(FD) ,例如图中的数字 + 3 μ m 表示光斑聚焦在样品表面上方 3 μ m 处 ,每间隔 1 μ m 取一个聚焦点 ,直到光斑聚焦在表面下方 3 μ m 处 图中用数字 – 3 μ m 表示). 从图 2 可以看出 ,位于 87 ,142 ,183 ,243 和 286 cm -1 处的拉曼散射峰可以清楚地辨认出 .随着 FD 的改变 ,上述这些峰的峰位基本上不发生移动(由于仪器

分辨率的限制,1 cm-1以内的频移不能分辨出),而 它们的强度却发生很大的变化. 当 FD 从 + 3 µm 变 化到 - 3 um 时 位于 87 .142 .243 和 286 cm⁻¹处 4 个 振动模的平均积分强度下降到原来的 1/10. 位于 183 cm⁻¹处的振动模的强度在 FD 为 0 μm 时达到最 大 并随着 FD 的增加或减少而降低. 当 FD 下降到 $+ 1 \, \mu \text{m}$ 处时 ,另外一个位于 $120 \, \text{cm}^{-1}$ 附近的散射峰 开始出现,随着 FD 的进一步降低,该振动模的强度 逐渐增强,并且峰位从 120 cm⁻¹ 移动到 123 cm⁻¹(对 应 FD 为 $-3 \mu m$) 约有 $3 cm^{-1}$ 的频移.此外 ,我们可 以从图 2 清楚地看出 ,位于 87 ,142 cm⁻¹的两个振动 模和 120 cm⁻¹(对应 FD 为 0 mm)处的振动模的强度 对 FD 的依赖关系是完全相反的,当前两个振动模 强度达到最大值时后者完全消失,它们之间存在一 种相互竞争的关系. 从图 2 还可以看出,位于 243 cm-1的散射峰的位置并不随 FD 的改变而发生移 动 它起源于 BaF。衬底的 LO 声子振动. BaF。振动 模的出现是因为有一部分波长为 514.5 nm 的抽运 激光透过 PbTe 薄膜激活了 BaF。衬底的振动模. 为 了证明 243 cm⁻¹这个散射峰来自衬底 ,图 2 的内插 图给出了 BaF, 单晶衬底(没有 PbTe 外延薄膜)的拉 曼光谱 ,从中可以看到 ,BaF₂ 衬底只有在 243 cm⁻¹处 存在一个强而尖锐的散射峰,这一结果与文献 10] 给出的结果是符合的.

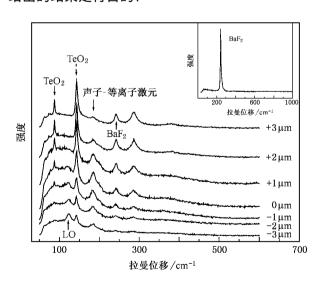
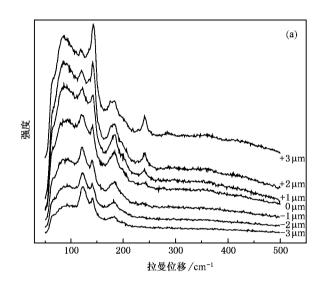


图 2 BaF_2 (111) 対底上的 PbTe 外延薄膜在 7 个不同光斑聚焦深度下的拉曼光谱 内插图为衬底的拉曼光谱

图 3(a)给出了上述样品表面经过腐蚀处理后测得的拉曼光谱.腐蚀后与腐蚀前相比,主要有三个方面不同.(j)142 cm⁻¹处振动模的强度明显减弱

(聚焦位置在样品表面上方时,相对而言强度较强,其原因是再次氧化.腐蚀后样品仍置于空气中,而且深度扫描是从 – 3 μm 处开始的,整个过程持续 4—5 min,所以扫描到最后的谱线(图中用 + 3 μm 表示),可能样品会存在二次氧化),而位于 286 cm⁻¹处的峰已经分辨不出.(ii)位于 120 cm⁻¹(对应 FD 为 + 1 μm)的散射峰在全部 7 个聚焦位置处均可见,峰位置从 119 cm⁻¹(对应 FD 为 + 3 μm)变化到 124 cm⁻¹(对应 FD 为 – 3 μm)图 3(b)给出了上述变化曲线.为了进行对比,图 3(b)还给出 142 cm⁻¹振动模峰位随 FD 的变化曲线,可以看出两个振动模体现出完全不同的变化趋势.(iii)在 87 cm⁻¹的位置,一个宽的波数带出现取代了原先的尖峰.



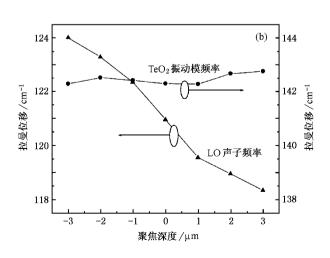


图 3 BaF_2 (111) 対底上的 PbTe 外延薄膜腐蚀后在 7 个不同光斑聚焦深度下的拉曼光谱(a)和 LO 声子频率以及 TeO_2 振动模频率(约 142 cm $^{-1}$ 处)随 FD 的变化曲线(b)

位于 87,142 cm⁻¹处两个振动模强度随 FD 的变 化情况以及腐蚀前后相比较的结果,体现出它们的 起源与薄膜表层有关的特性、激光光斑聚焦在样品 表面及表面上方时,它们的振动强度就强,经腐蚀抛 光处理后 法除了大部分的表面层 异致它们的强度 明显减弱.实际上,这两个散射峰起源于覆盖在样品 表面的 TeO, 薄层.含碲的化合物(如 PbTe ,SnTe 等) 暴露在空气中表面容易形成 TeO, 覆盖层. PbTe-SnTe 合金的X射线光电子谱数据显示了它的表面存在 Te 和 TeO, 薄膜 16]. 氧化层的厚度要根据具体的样 品而定 与不同的表面情况及暴露在空气中的时间 有关,其他作者的实验中也都观察到了该表面氧化 物的振动峰^{12,17]}. 位于 286 cm⁻¹处的散射峰 ,是 142 cm-1振动模的二级声子谱,从以下三点可以得出这 样的结论(i)波数上正好是两倍的关系(ii)样 品未经腐蚀抛光处理时 氧化层有一定厚度 激光光 斑聚焦在样品表面及表面上方时 ,142 cm-1 振动模 强度很大,它的二级声子谱即 286 cm-1 散射峰也就 相应出现,而腐蚀后 142 cm⁻¹振动模强度明显减弱, 286 cm⁻¹峰也就相应消失.(iii)从散射峰的形状看, 143 cm⁻¹模为尖锐的峰,而 286 cm⁻¹模为一个宽的谱 带 这也符合一级、二级声子谱的各自形状特征,一 级声子拉曼散射由于只有布里渊区中心处的声子可 以参与,所以散射峰表现为一个尖峰,而二级声子拉 曼散射整个布里渊区内的声子都可以参与 .因此是 一个宽的谱带 18]

图 2 中位于 $120~\mathrm{cm}^{-1}$ (对应 FD 为 $0~\mu\mathrm{m}$)处的散射峰我们归结为 PbTe 的 $q\approx0~\mathrm{LO}$ 声子振动. 从图 3 (a)可以看出,随着聚焦深度不断加深,它的振动强度逐渐加强。由于样品表面有氧化层覆盖以及激光束有限的穿透深度,当激光光斑聚焦在样品表面及表面上方时,抽运激光束在样品表面的光功率密度最大,因此观察到表面 TeO_2 的 $142~\mathrm{cm}^{-1}$ 振动模强度最强。随着激光聚焦深度加深,抽运激光束在样品表面的光功率密度逐渐减小,因此观察到表面 TeO_2 的 $142~\mathrm{cm}^{-1}$ 振动模强度减弱。相反,薄膜内部的PbTe 所接受的抽运激光功率密度逐渐增大,并被PbTe 薄膜所吸收,因而出现相应的 PbTe LO 声子振动的散射峰。由中子非弹性散射实验确定的 PbTe LO 声子频率为 $114~\mathrm{cm}^{-1[13]}$ 这是经过自由载流子屏

蔽效应矫正后的值,而由外加表面电场引起的拉曼 散射实验确定的体单晶 PbTe LO 声子振动频率为 119 cm^{-1[19]}. 我们的实验结果与上述结论符合得很 好,需要指出的是,其他作者实验用的都是单晶体材 料 这与外延膜的情形会有所区别,一般情况下,对 干硫族铅化物而言 与体单晶材料相比 薄膜材料的 声子振动频率会向高频方向移动, 而对于 LO 声子 随 FD 变化存在的 5 cm-1 频移(从图 3(b)可以明显 看出 且与氧化物振动模的变化情况是完全不同 的),下面将对此进行具体的解释. PbTe 薄膜是外延 生长在具有一定晶格失配的 BaF₂(111)衬底上的 不 同的晶格常数使得生长过程中 PbTe 薄膜受到应力 作用. 由于 BaF, 的晶格常数(0.620 nm)比 PbTe (0.6462 nm)晶格常数小 所以外延生长时 PbTe 薄膜 受到压应力的作用 因此 PbTe 晶格结构将产生相应 应变 垂直生长方向 PbTe 晶格原子间的键长变长, 而平行于生长方向键长变短 从而使得晶格振动的 频率也会发生相应改变, 随着薄膜厚度的增加,应 变开始逐渐弛豫、PbTe 受到的应力作用也会逐渐减 小 , 当薄膜长到临界厚度时 , PbTe 晶格应该是完全 弛豫的 因而相应的晶格振动频率也更接近单晶体 材料的值(119 cm-1). 另外 ,PbTe 是极性半导体 ,因 此布里渊区中心光学声子频率在极化电场的作用下 会产生横纵劈裂,中子非弹性散射实验确定的 PbTe 布里渊区中心 TO 声子的频率为 32 cm-1[13]. 本实验 中,由于仪器截止频率的限制未观察到这一振动模. 但是,目前观察到的LO声子频率为 $119-124 cm^{-1}$, 则 LO-TO 耦合振动模的频率应该在 87— 92 cm^{-1} 的 范围 ,正好与 TeO。的一个振动模峰位重叠 . 因而腐 蚀后该位置出现一个宽的散射带 ,与上述原因也有 一定关系,但是在目前的实验条件下,不能明确区分 LO-TO 耦合模与氧化物振动模,详细的信息还有待 于进一步的实验观察来确定.

位于 $\omega_{+} = 183 \text{ cm}^{-1}$ 处的振动模是由耦合声子-等离子激元振动引起的.同时包含 LO 和 TO 声子频率(ω_{10} 和 ω_{70})的耦合模表达式为 $^{[19]}$:

$$\omega_{\pm}^{2} (q = 0) = \frac{1}{2} (\omega_{10}^{2} + \omega_{p}^{2}) \pm \frac{1}{2} [\omega_{10}^{4} + \omega_{p}^{4}] + 2\omega_{10}^{2} \omega_{p}^{2} (1 - 2\frac{\omega_{10}^{2}}{\omega_{10}^{2}})]^{1/2}, \quad (1)$$

式中

$$\omega_{\rm p} = \sqrt{ne^2/m^* \varepsilon_{\rm s}}. \tag{2}$$

这里 ω_n 是等离子体振荡频率 n 是载流子浓度 e是电子电荷 m^* 和 ω_s 分别是 PbTe 的有效质量和静 电介电常数,在 PbTe 体单晶材料中,也观察到过这 一耦合振动模式[20].通常,材料的载流子浓度较高 时 等离子体振荡除了和声子振动形成耦合模外 还 会对 LO 声子产生屏蔽作用,这会影响 LO 声子的散 射效率 这也是以前较难探测到 PbTe LO 声子振动 的原因之一. 硫族铅化物(PbTe, PbSe, PbS等)材料在 生长过程中容易偏离定量化学比,导致空位和偏析 原子 因而是一种本底载流子浓度较高的材料,我们 通过霍尔效应实验测量确定的样品载流子(电子)浓 度约为 1 × 1017/cm3 ,PbTe 材料的电子有效质量为 $0.058 \, m_0^{[21]}$ 静电介电常数 ϵ_s 为 380 $\epsilon_0^{[22]}$, 由(2)式 计算得到的等离子体振荡频率 ω_n 约为 $130~\mathrm{cm}^{-1}$,同 时取 $\omega_{10} = 119 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\omega_{T0} = 32 \text{ cm}^{-1}$. 将这些数据代 入(1)式,计算得到耦合声子-等离子激元振动模的 频率约为 175 cm-1 ,计算结果和实验观察到的 183

cm⁻¹较为符合.

4. 结 论

采用 MBE 方法在 BaF₂(111)衬底上生长了高质量的 PbTe 单晶薄膜 ,拉曼光谱测量观察到了 PbTe 单晶薄膜 LO 声子的散射峰 ,同时还观察到了薄膜表面形成的 TeO₂ 的 142 cm⁻¹振动模 ,以及位于 183 cm⁻¹的 LO 声子-等离子激元耦合模振动.随着激光光斑聚焦位置的改变 ,各拉曼散射峰的积分强度、峰位、半高宽等表现出不同的变化趋势.样品表面经过腐蚀抛光处理后 ,各散射峰强度与腐蚀前相比 ,也表现出不同的强弱变化 ,这些都与它们不同的振动起源有关.当光斑聚焦位置从样品表面上方 3 μm 处变化到表面下方 3 μm 处时 ,PbTe 薄膜的 LO 声子频率从 119 cm⁻¹移至 124 cm⁻¹ .从外延膜与衬底间的晶格失配引起的不同应变和弛豫角度可解释上述频移.

- [1] Krauss T D , Wise F W , Tanner D B 1996 Phys . Rev . Lett . **76**
- $[\ 2\]$ Suzuki N "Sawai K , Adachi S 1995 $J.\ \textit{Appl.Phys}$. 773
- [3] Schwarzl T ,Heiß W , Springholz G 1999 Appl . Phys . Lett . 75 1246
- [4] Ma J X Jia Y , Liang E J et al 2003 Acta Phys . Sin . **52** 3155 (in Chinese) [马建新、贾 瑜、梁二军等 2003 物理学报 **52** 3155]
- [5] Böberl M ,Heiss W , Schwarzl T et al 2003 Appl . Phys . Lett . 82 23
- [6] Yu I, Ravich B A, Efimova et al 1970 Semiconducting Lead Chalcogenides (New York: Plenum) pp323—346
- [7] Ferraro J R 1975 Appl . Spectrosc . 29 418
- [8] Shimada T ,Kobayashi K L I , Katayama Y et al 1977 Phys . Rev . Lett. 39 143
- [9] Brillson L , Burstein E 1971 Phys . Rev . Lett . 27 808
- [10] Yang A L ,Wu H Z , Li Z F et al 2000 Chin . Phys . Lett . 17 606
- [11] Smith G D Firth S , Clark J H 2002 J . Appl . Phys . 92 4375
- [12] Romcevic M , Romcevic N , Khokhlov D R et al 2000 J. Phys.: Condens. Matter 12 8737

- [13] Cochran W , Cowley R A , Dolling G et al 1966 Proc . Roy . Soc . A 293 433
- [14] Si J X , Wu H Z , Xu T N 2005 $\it Chin$. $\it Phys$. $\it Lett$. 22 2353
- [15] Belenchuk A Shapoval O , Kantser V et al 1999 J. Cryst. Growth 198 1216
- [16] Cape J A Hale L G , Tennant W E 1977 Surf. Sci. 62 639
- [17] Murase K , Sugal S 1979 Solid State Commun . 32 89
- [18] Loudon R 1964 Adv. Phys. 13 423
- [19] Shen X C 2002 Optical and Spectral Properties of Semiconductors
 (Beijing Science Press) p251(in Chinese)[沈学础 2002 半导体 光谱和光学性质(北京 科学出版社)第 251页]
- [20] Belogorokhov A I , Belogorokhova L I , Khokhlov D R et al 2002 Semiconductors 36 663
- [21] Burkhard H. Geick R., Kastner P. et al. 1974 Phys. Stat. Sol. (b) 63 89
- [22] Dalven R 1969 Infrared Phys. 9 141

Abnormal Raman spectra of PbTe crystalline thin films grown by molecular beam epitaxy *

Cao Chun-Fang¹) Wu Hui-Zhen¹; Si Jian-Xiao¹) Xu Tian-Ning¹) Chen Jing²) Shen Wen-Zhong²)

1 **Manage of Physics of Physi

Abstract

High quality single crystalline PbTe thin films have been grown on BaF₂(111) by using molecular beam epitaxy(MBE). Raman scattering measurements have revealed the vibration modes of oxide on the surface Jongitudinal optical(LO) phonon at Brillouin center $q \approx 0$ and coupled plasmon-phonon. With the variation of the focusing-depth(FD) of the pumping laser beam the integrated intensities peak positions and line widths of the observed Raman peaks showed different behaviors. When FD changed from 3 μ m above the top-surface to 3 μ m below the bottom-surface, the PbTe LO phonon frequency shifted from 119 to 124 cm⁻¹. Different Raman scattering results were also observed by comparison of the freshly surface-etched and the as grown PbTe samples. These phenomena originated from the different vibration modes. The frequency shift of LO phonon is explained by the fact that the strain relaxation caused by the lattice mismatch between PbTe and BaF₂ is as high as 4.2%.

Keywords: PbTe epitaxial films, Raman scattering, longitudinal optical phonon

PACC: 7306F, 7830, 6320

 $[\]star$ Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10434090, 10125416).

[†] E-mail: hzwu@zju.edu.cn