

反应溅射 VN/SiO₂ 纳米多层膜的微结构与力学性能^{*}

岳建岭 孔明 赵文济 李戈扬[†]

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

(2006 年 3 月 14 日收到, 2006 年 8 月 11 日收到修改稿)

采用 V 和 SiO₂ 靶通过反应溅射方法制备了一系列具有不同 SiO₂ 和 VN 调制层厚的 VN/SiO₂ 纳米多层膜. 利用 X 射线衍射、X 射线能量色散谱、高分辨电子显微镜和微力学探针表征了多层膜的微结构和力学性能. 结果表明: 在 Ar、N₂ 混和气体中, 射频反应溅射的 SiO₂ 薄膜不会渗氮. 单层膜时以非晶态存在的 SiO₂, 当其厚度小于 1 nm 时, 在多层膜中因 VN 晶体层的模板效应被强制晶化, 并与 VN 层形成共格外延生长. 相应地, 多层膜的硬度得到明显提高, 最高硬度达 34 GPa. 随 SiO₂ 层厚度的进一步增加, SiO₂ 层逐渐转变为非晶态, 破坏了与 VN 层的共格外延生长结构, 多层膜硬度也随之降低. VN 调制层的改变对多层膜的生长结构和力学性能也有影响, 但并不明显.

关键词: VN/SiO₂ 纳米多层膜, 共格外延生长, 非晶晶化, 超硬效应

PACC: 6860, 6855, 6460M

1. 引言

制造业中高速、干式切削等先进技术的发展, 对刀具涂层性能提出了越来越高的要求. 不仅需要作为涂层的薄膜具有高的硬度、低的摩擦系数等优良的力学性质, 同时还要求涂层具备良好的高温抗氧化性, 以满足高速、干式切削时刀具刃口温度高达 1000℃ 的苛刻工况. 目前刀具涂层采用的氮化物薄膜虽具有较高的硬度, 但其抗氧化温度却不高. 例如, 最常用的 TiN 薄膜的抗氧化温度仅为 600℃, 而目前抗氧化能力最佳的 TiAlN 涂层的抗氧化温度也只能达到 800℃^[1]. 氧化物陶瓷虽具有非常好的高温化学稳定性, 却因为硬度较低很少单独作为刀具涂层使用. 早期采用的方法是在氮化物涂层表面或其中加入厚度约为 0.5 μm 的 Al₂O₃ 等氧化物层^[2], 通过形成多层结构以提高涂层的高温抗氧化能力, 但终因会降低涂层的硬度而未获得广泛应用.

1987 年发现, 当两种陶瓷材料以纳米量级交替沉积形成纳米多层膜时, 常常会伴随有硬度异常升高的超硬效应^[3]. 据此, Sprouf^[4] 提出采用两种氧化物材料制备纳米多层膜的技术路线, 以期通过其超硬效应达到使涂层同时具有高硬度和优良抗氧化性

的目的. 然而, 按此技术路线制备的 ZrO₂/Al₂O₃^[4] 和 Y₂O₃/ZrO₂^[5] 纳米多层膜却未能获得硬度的明显提高, 两种氧化物之间的剪切模量差不多, 或是沉积时形成了非晶结构而不能满足纳米多层膜产生超硬效应的条件被认为是其未获得成功的原因.

近年来的研究表明, 利用纳米多层膜生长的“模板效应”, 原为非晶态的 CN_x^[6], SiC^[7] 在与晶体态的 TiN 组成的纳米多层膜中得到晶化, 并与 TiN 形成共格外延生长结构, 多层膜的硬度相应得到明显提高. 在此基础上, 我们提出了采用氮化物晶体层强制氧化物层晶化从而制备高硬度的含氧化物纳米多层膜的技术路线, 并成功制备了高硬度的 TiN/SiO₂^[8], TiN/Al₂O₃^[9] 纳米多层膜. 然而, 需要指出的是, 尽管从材料体系上, 以上由氮化物和氧化物组成的纳米多层膜已经达到了获得高硬度的目的, 但在制备技术方面, 由于以上多层膜中的氮化物 TiN 和氧化物 SiO₂ 或 Al₂O₃ 均是采用化合物靶在氩气氛中直接溅射获得的, 其沉积速率远低于工业上常用的反应溅射工艺. 显然, 获得高沉积速率的氮化物/氧化物纳米多层膜是将这类涂层推向实际应用的一个关键.

本文为采用反应溅射方法制备 VN/SiO₂ 纳米多层膜的研究结果.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50571062)资助的课题.

[†] 通信联系人. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

2. 实 验

2.1. 反应溅射的热力学分析

在 Ar, N₂ 混合气氛中通过反应溅射金属 V 靶和陶瓷 SiO₂ 靶制备 VN/SiO₂ 纳米多层膜,除了会产生众所周知的溅射 V 粒子与 N₂ 在基片表面反应生成 VN 薄膜的化学过程外,还必须考虑溅射的 SiO₂ 粒子(分子或原子团)与 N₂ 之间的反应,以及在多层膜界面上溅射粒子 V 与 SiO₂ 层之间相互反应的可能性。

在热力学方面,若 SiO₂ 能与 N₂ 在基片表面发生发应,则存在下面的化学平衡关系和热力学方程:

$$3\text{SiO}_{(s)} + 2\text{N}_{(g)} = \text{Si}_3\text{N}_{(s)} + 3\text{O}_{(g)},$$

$$\Delta G = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{N}_2}^2}, \quad (1)$$

其中 ΔG 为反应吉布斯自由能, ΔG_T° 为标准大气压下反应吉布斯自由能, P_{O_2} 和 P_{N_2} 分别为混合气体中 O₂ 和 N₂ 的分压, R 为气体常数, T 为反应温度。

将实验过程中的一般工艺参数($P_{\text{O}_2} = 0.84 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, $P_{\text{N}_2} = 0.8 \times 10^{-1} \text{ Pa}$)代入到方程(1)中,可以得出反应式(3)的吉布斯自由能随温度变化的曲线(图1)。

由图1可以看出,在 298 K—1000 K 的温度区间内,反应(1)的吉布斯自由能的值都远大于零,且随着温度的升高 ΔG 不断增大,表明该反应在很宽的温度区间都不能进行。事实上,本文在氮分压为 $0.8 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, 氧分压为 $2.4 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 条件下溅射沉积的 SiO₂ 薄膜经 X 射线能量色散谱(EDS)分析也未发现薄膜中有氮的存在。

另一方面,在交替沉积制备纳米多层膜时,当基片旋转到金属 V 靶的前面时,若溅射的 V 粒子能够与基片上已沉积的 SiO₂ 反应,则存在下面的化学平衡关系和热力学方程

$$4\text{V}_{(s)} + 5\text{SiO}_{(s)} = 2\text{V}_2\text{O}_{(s)} + 5\text{Si}_{(s)}, \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta G_T^\circ.$$

同样地,经计算可得该反应的吉布斯自由能 ΔG 在 298 K—1000 K 的温度区间内都远大于零(图2),从热力学上判断在本文的实验条件下该反应不会发生。

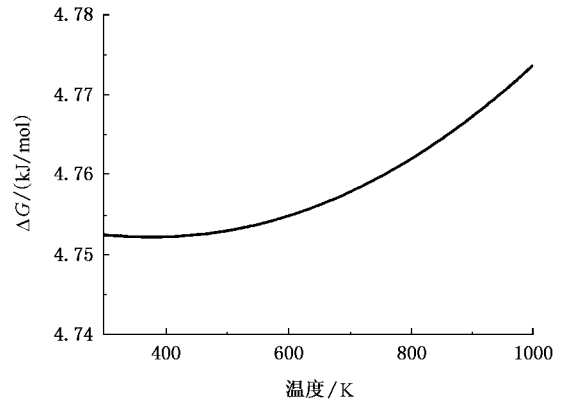


图1 化学反应(1)的反应吉布斯随温度的变化曲线

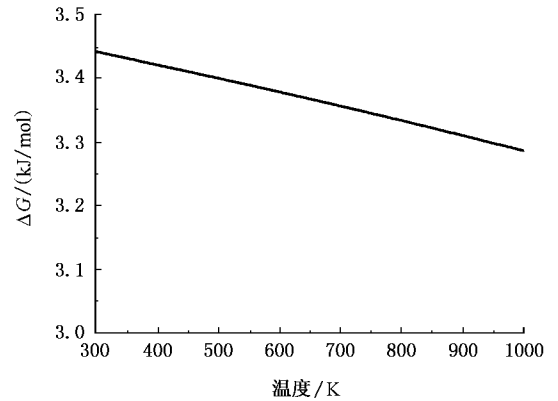


图2 化学反应(2)的反应吉布斯随温度的变化曲线

2.2. 多层膜的制备与表征

VN/SiO₂ 纳米多层膜和 VN, SiO₂ 单层膜在 ANEVA SPC-350 多靶磁控溅射仪上制备。Φ75 mm 的金属 V 靶(纯度为 99.99%)和陶瓷 SiO₂ 靶(纯度为 99.9%)分别由两个射频阴极控制。抛光的不锈钢基片用丙酮和无水乙醇经超声波清洗并脱水后装在真空室内可转动的基片架上。背底真空达到 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后,对真空室充入 Ar-N₂ 混合气体,其压强分别为 $P_{\text{Ar}} = 2.4 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, $P_{\text{N}_2} = 0.8 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 。基片与靶的间距为 50 mm,溅射中 V 靶的功率为 200 W, SiO₂ 靶的功率为 80 W,通过改变基片在靶前停留的时间,控制多层膜中各调制周期内 VN 和 SiO₂ 层的厚度,分别制备了一系列不同 SiO₂ 层厚(l_{SiO_2})和 VN 层厚(l_{VN})的纳米多层膜。镀膜过程中基片不加热,亦不加偏压。各实验薄膜的总厚度均为 2 μm。

实验中薄膜的成分和微结构分析采用 EDAX

DX-4 X 射线能量色散谱仪(EDS), Rigaku Dmax-rC 型 X 射线衍射仪(XRD), JEM2100F 场发射高分辨透射电镜(HRTEM)进行, 采用 Fischerscope H100VP 微力学探针测量了薄膜的力学性能.

3. 结果与讨论

3.1. 不同 SiO₂ 调制层厚的多层膜

3.1.1. 多层膜的微结构

图 3 示出了 VN/SiO₂ 多层膜样品截面的 TEM 像、选区电子衍射(ED)花样和 HRTEM 像. 图 3(a) 中的深色条纹为 VN 层, 浅色衬度条纹为 SiO₂ 层, 它们的厚度分别为 3.6 nm 和 0.9 nm. 多层膜形成了周期性良好的成分调制结构, 其界面平直清晰, 表明界面无反应且成分混合区很窄. 图中左上角的选区电子衍射花样为一套不连续的面心立方结构衍射环, 表明多层膜为 NaCl 结构, 且晶粒粗大. 图 3(b) 的 HRTEM 像显示多层膜的晶格条纹穿越调制层界面并在多个调制周期内保持连续, 表明 SiO₂ 层已经得到晶化, 并与 VN 层形成共格外延生长.

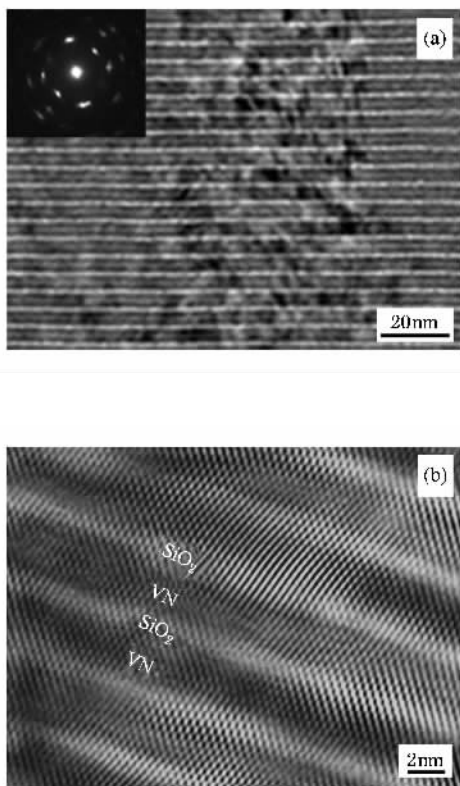


图 3 VN (3.6 nm)/SiO₂ (0.9 nm) 多层膜的截面 TEM 像、ED 衍射花样(a) 和 HRTEM 像(b)

图 4 示出了 VN 层厚度保持 3.6 nm 时多层膜随 SiO₂ 层厚度变化的低角度 XRD 谱. 图中所有多层膜均出现了清晰的低角衍射峰, 表明多层膜具有明显的成分调制结构. 根据修正的 Bragg 公式^[10] 可计算得到各多层膜的调制周期 λ , 考虑到各多层膜中 VN 层的厚度相同 ($l_{\text{VN}} = 3.6 \text{ nm}$), 并结合图 3 HRTEM 的观察结果可以进一步确定各多层膜中的 SiO₂ 层的厚度, 标于图 4 中.

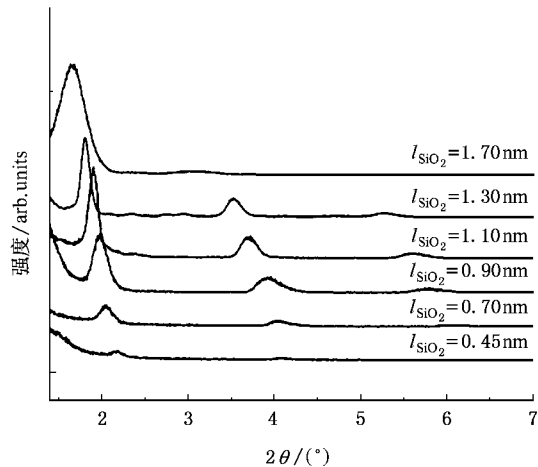


图 4 不同 SiO₂ 调制层厚的 VN/SiO₂ 纳米多层膜的低角度 XRD ($l_{\text{VN}} = 3.6 \text{ nm}$)

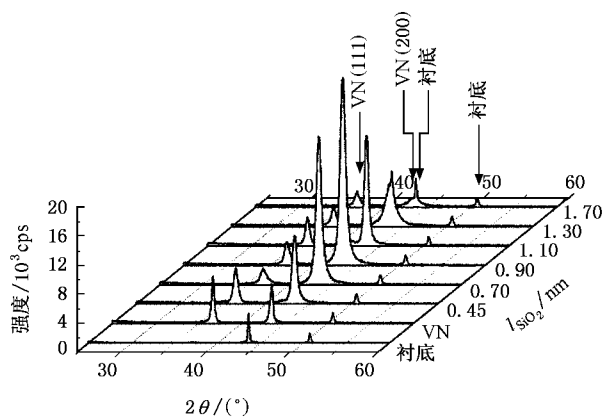


图 5 不同 SiO₂ 层厚的 VN/SiO₂ 多层膜和 VN 薄膜, 不锈钢基底上的 XRD 谱 ($l_{\text{VN}} = 3.6 \text{ nm}$)

XRD 分析表明, 在本文条件下沉积的 SiO₂ 单层膜为非晶态形式存在(未示出). 由图 5 不同 SiO₂ 调制层厚的 VN/SiO₂ 多层膜以及 VN 单层膜和不锈钢基片的 XRD 图谱可以看出: NaCl 结构的 VN 单层膜仅存在(111) 和(200) 衍射峰, 其中(200) 衍射峰与基体峰的位置基本重叠, 扣除基体衍射峰后, VN 单层

膜主要为(111)结构.对于多层膜,随着 SiO₂ 层厚的增加,其 VN(200)衍射峰强度逐步增高,而 VN(111)取向受到抑制.当 SiO₂ 调制层厚达到 0.9 nm 时,多层膜的 VN(200)衍射峰强度达到最高,远高于 VN 单层膜.进一步增加 SiO₂ 层的厚度,多层膜的(200)衍射峰强度逐渐降低,在其厚度达到 1.7 nm 时,多层膜的(200)衍射峰强度已低于(111)衍射峰.另外,图 5 的 XRD 谱中没有出现任何 SiO₂ 晶体的衍射峰.结合 HRTEM 的观察结果,不但可以认为在 SiO₂ 层厚小于 1 nm 的多层膜中, SiO₂ 层得到晶化并与 VN 层形成共格外延生长结构,而且 SiO₂ 层并没有晶化为它本身存在的多种晶体结构之一,而是形成了与 VN 层相同的 NaCl 结构的赝晶体.

气相沉积的薄膜在其生长过程中,以原子、分子态形式存在的溅射粒子沉积于基片表面时,由于界面能的作用、基片表面的晶体结构对沉积材料所形成的结构影响极大.而当新沉积材料所固有的各种晶体结构均不能与基体形成共格界面时,它们还会形成与基片结构类型相同的赝晶体,从而保证与基体形成共格界面以降低体系的界面能.与 TiN/SiO₂ 纳米多层膜^[8]相比,可以发现一个有趣的现象是,尽管 VN 与 TiN 同为 NaCl 结构,并且晶格常数相近($\alpha_{\text{TiN}} = 0.424 \text{ nm}$, $\alpha_{\text{VN}} = 0.414 \text{ nm}$),但是,当它们分别与 SiO₂ 形成多层膜,并迫使 SiO₂ 晶化后, TiN/SiO₂ 纳米多层膜呈现(111)结构,而本文所示 VN/SiO₂ 纳米多层膜则呈现(200)的择优取向,虽然产生这一现象的原因尚不清楚,但至少可以进一步证明 SiO₂ 是在 TiN 或 VN 晶体的模板效应下晶化成了 NaCl 结构的赝晶体.

另外,由图 5 的 XRD 结果还可发现,当 SiO₂ 层厚小于 1 nm 被晶化后,多层膜的 VN(200)衍射峰的峰强显著增加,远高于 VN 单层膜.这一峰强的增加,不仅仅来自于 SiO₂ 层晶化为 NaCl 结构赝晶所作出的贡献,更表明了多层膜的晶体完整性较 VN 单层膜得到了显著提高,呈现出一种晶体生长的“互促效应”^[7].气相沉积薄膜的生长中,生长表面上沉积粒子的迁移能力对所形成的薄膜的微结构有重要影响.沉积粒子的迁移能力强,它们就有可能由次低势场的亚稳位置越过能垒到更低势场的稳定位置,这样就可提高薄膜的晶体完整性.除了基体的温度外,薄膜生长表面的性质对沉积粒子的迁移能力也有着重要影响.对于 VN/SiO₂ 纳米多层膜,由于异

质表面的作用,新沉积的 SiO₂ 粒子在 VN 表面或 VN 粒子在 SiO₂ 表面的迁移能力,都较它们在各自同质表面上的迁移能力强,因而多层膜的晶体完整性相对于单层膜得到显著提高.

3.1.2. 多层膜的力学性能

准确测量高硬度薄膜的力学性能是非常困难的.实验中采用了一种基于力学探针的两步压入法^[11]测量 VN/SiO₂ 纳米多层膜的硬度.通过足够大的压入载荷(50mN)得到的膜/基复合体的加载曲线转换后的受载硬度 HU(亦称广义硬度 universal hardness^[12])随压入载荷的变化曲线,从而确定薄膜硬度不受基体变形影响的压入载荷应小于 12 mN.进而选用 10mN 的最大压入载荷测量了多层膜的硬度.根据所得到的加载卸载曲线,由 Oliver-Pharr 公式^[13]计算得到各薄膜样品的卸载硬度 HV.

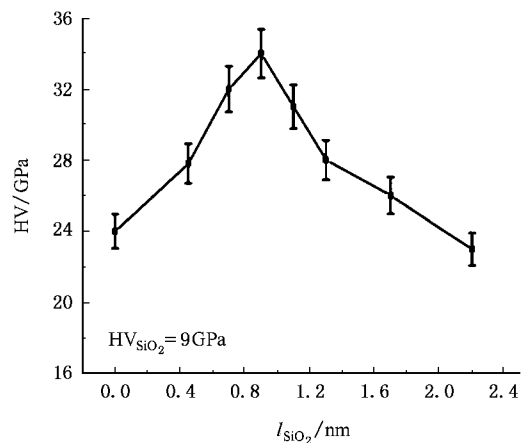


图 6 VN/SiO₂($l_{\text{VN}} = 3.6 \text{ nm}$)纳米多层膜的硬度随 SiO₂ 层厚度变化的关系

由图 6 VN/SiO₂ 纳米多层膜的硬度随 SiO₂ 层厚变化的曲线可以看出,在 VN 中插入 SiO₂ 层形成多层膜后,薄膜的硬度随即得到提高,并在 SiO₂ 层厚为 0.9 nm 时,达到最高硬度值 34 GPa.此后,多层膜的硬度随 SiO₂ 层厚的继续增加逐步降低,在 SiO₂ 层厚为 2.2 nm 时,多层膜的硬度已低于 VN 单层膜.结合微结构分析可以发现, VN/SiO₂ 纳米多层膜硬度的明显提高与多层膜中 SiO₂ 层在 VN 层的模板作用下晶化后多层膜形成共格外延生长结构密切相关.

关于纳米多层膜超硬效应的理论解释已经有了很多相关的报道,如调制层材料的剪切模量差引起的位错移动界面受阻理论^[14],两调制层晶格常数差

异而产生的交变应力场理论^[15]以及经典的 Hall-Petch 理论^[16]等. 概括起来, 以上理论都要求多层膜满足以下几个性质和微结构特征: (1) 两调制层应该有足够大的模量差; (2) 调制周期应足够小, 使得位错不能在其中一个调制层内移动或增殖; (3) 两调制层应形成具有成分明锐变化的共格界面. 满足以上条件的多层膜, 位错在穿过调制界面时将受到巨大的阻力, 从而引起硬度和弹性模量的显著增加. 对于本文的 VN/SiO₂ 多层膜来说, 当 SiO₂ 层厚小于 1 nm 时, 显然其微结构是满足上述特征的, 因而多层膜产生硬度升高的超硬效应. 随着 SiO₂ 层逐渐转化为非晶态, 多层膜的界面共格结构受到破坏, 其力学性能也随之降低.

3.2. 不同 VN 调制层厚的多层膜

为研究 VN 调制层厚度对多层膜生长结构和力学性能的影响, 根据前面的结果, 选择 SiO₂ 调制层厚度固定为 0.9 nm (此时多层膜的共格外延生长结构最佳), 制备了一系列不同 VN 调制层厚的多层膜. 由图 7 的 XRD 谱可见, 当 VN 调制层厚在 3.6—21 nm 范围内逐步增厚时, 多层膜的衍射峰强度虽有所降低, 但降幅不大, 仍呈强烈的 (200) 择优取向. 进一步增加 VN 调制层厚度到 37 nm, 多层膜衍射峰强度才明显减弱. 图 8 纳米多层膜硬度随 VN 层厚度变化的曲线也表明, 随 VN 层厚的增加, 多层膜的硬度缓慢下降并逐步趋向 VN 单层膜的硬度值. 显然, 在形成共格外延生长的 VN/SiO₂ 纳米多层膜中, VN 层厚度的增加对多层膜共格外延生长以及硬度的影响不显著. VN 层厚增厚后, 由于 SiO₂ 膜晶层对 VN 晶体生长的促进作用逐步消失, 新沉积的 VN 粒子在其本身的同质材料表面生长, 导致多层膜晶体完整性逐步降低, 与此同时, 多层膜中的共格界面的数量也相对减少, 因而多层膜的硬度亦相应逐步降低.

综合以上结果可以发现, 在 VN/SiO₂ 纳米多层膜中, SiO₂ 层的厚度变化对多层膜的生长结构与力学性能有重要影响, 而 VN 层厚度的影响较不敏感. 高硬度的 VN/SiO₂ 纳米多层膜中, SiO₂ 层所占的比例远低于 VN 层, 因而只要提高 VN 层的沉积效率就可以大大提高 VN/SiO₂ 纳米多层膜的生产效率. 本文采用在 Ar-N₂ 混合气氛中通过反应溅射制备 VN/SiO₂ 纳米多层膜的方法, 占多层膜体积比较大的 VN 有很高的沉积效率, 而且 SiO₂ 层不会因溅射气体中含氮而造成渗氮. 这一制备高硬度氮化物/氧

化物纳米多层膜的工艺方法, 具有良好的生产前景.

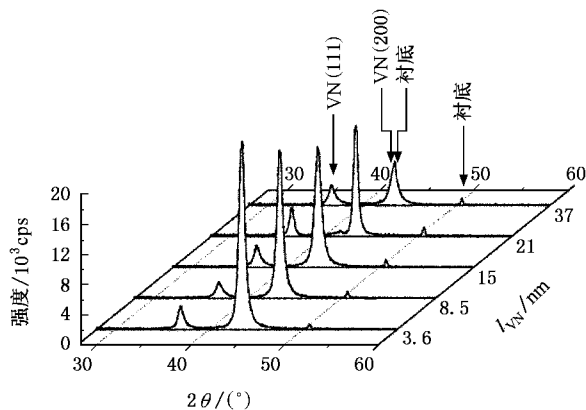


图 7 具有不同 VN 调制层厚的多层膜 ($l_{\text{SiO}_2} = 0.9 \text{ nm}$) 的高角度 XRD 谱

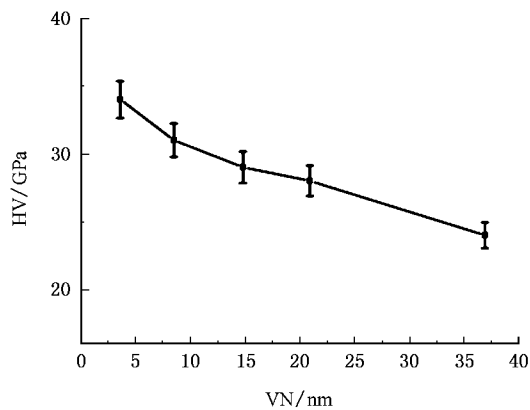


图 8 多层膜 ($l_{\text{SiO}_2} = 0.9 \text{ nm}$) 的硬度随 VN 调制层变化的关系曲线

4. 结 论

在 Ar-N₂ 混合气氛中溅射的 SiO₂ 层不会与氮气发生反应, 在由此制备的 VN/SiO₂ 纳米多层膜中, 通常以非晶态存在的 SiO₂ 在其厚度小于 1 nm 时, 因 VN 晶体层模板效应而晶化为 NaCl 结构的膜晶体, 并与 VN 层形成具有明晰界面的共格外延生长结构的柱状晶, 多层膜呈现强烈的 (200) 织构. 相应地, 多层膜的硬度得到显著提高, 最高硬度达到 34 GPa. 随着 SiO₂ 层厚度的进一步增加, SiO₂ 层逐渐转变为非晶态, 破坏了多层膜的共格外延生长, 其硬度也随之降低. 由于反应溅射 VN 具有很高的沉积效率, 这种高硬度氮化物/氧化物纳米多层膜及其制备方法具有广阔的工业应用前景.

- [1] Paldey S , Deevi S C 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **342** 58 (in Chinese) [魏 仑、梅芳华、邵 楠、李戈扬 2005 物理学报 **54** 4846]
- [2] Layyous A A , Freinkel D M , Israel R 1992 *Surf. Coat. Technol.* **56** 89
- [3] Helmersson U , Todorova S , Barnett S A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 481
- [4] Sproul W D 1996 *Science* **273** 889
- [5] Sproul W D 1996 *Sur. Coat. Technol.* **86-87** 170
- [6] Wu D W , Fu D J , Mao X W , Ye M S , Peng Y G , Fan X J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 904 (in Chinese) [吴大维、付德君、毛先维、叶明生、彭友贵、范湘军 1999 物理学报 **48** 904]
- [7] Lao J J , Kong M , Zhang H J , Li G Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1961 (in Chinese) [劳技军、孔 明、张慧娟、李戈扬 2004 物理学报 **53** 1961]
- [8] Wei L , Mei F H , Shao N , Li G Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4846
- [9] Kong M , Wei L , Dong Y S , Li G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 770 (in Chinese) [孔 明、魏 仑、董云杉、李戈扬 2006 物理学报 **55** 770]
- [10] Kim C , Qadri S B , Scanlon M R , Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [11] Tian J W , Han Z H , Lai Q X , Yu X J , Li G Y , Gu M Y 2004 *Sur. Coat. Technol.* **176** 267
- [12] Germany Normal. DIN 50359-1 :1997-10 , Universal härteprüfung
- [13] Oliver W C , Pharr G M 1992 *J. Mater. Res.* **7** 1564
- [14] Koehler J S 1970 *Phys. Rev. B* **2** 547
- [15] Kato M , Mori T , Schwartz L H 1980 *Acta Metall.* **28** 285
- [16] Anderson P M , Li C 1995 *Nanostructure Mate.* **5** 349

Microstructure and mechanical properties of VN/SiO₂ nanomultilayers synthesized by reactive sputtering^{*}

Yue Jian-Ling Kong Ming Zhao Wen-Ji Li Ge-Yang[†]

(State Key Laboratory of Metal Matrix Compositions , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China)

(Received 14 March 2006 ; revised manuscript received 11 August 2006)

Abstract

VN/SiO₂ nanomultilayers with different individual SiO₂ and VN layer thicknesses were prepared with V and SiO₂ targets by reactive sputtering. The microstructure and mechanical properties of the films have been studied by X-ray diffraction , energy dispersive X-ray spectrometry , high-resolution transmission electron microscopy and nanoindentation. The results reveal that the SiO₂ film synthesized by radio frequency reactive sputtering in Ar-N₂ gas mixture contains no N element , normally amorphous SiO₂ is forced to crystallize at very low layer thickness (< 1 nm) , and grows coherently and epitaxially over VN layers. Correspondingly , the hardness of the nanomultilayers increases significantly and reaches a maximum value of 34 GPa. With further increasing in layer thickness , the SiO₂ layer gradually forms an amorphous structure and blocks the coherent growth of nanomultilayers , and the hardness of nanomultilayers gradually decreases. On the other hand , the changing of VN layer thickness has relatively small effects on the microstructure and mechanical properties of nanomultilayers.

Keywords : VN/SiO₂ nanomultilayers , epitaxial growth , crystallization of amorphous , superhardness

PACC : 6860 , 6855 , 6460M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50571062).

† Corresponding author. E-mail : gyli@sjtu.edu.cn