

TiN 多型体高压相变的第一性原理计算*

顾雄 高尚鹏†

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2010年8月30日收到; 2010年9月3日收到修改稿)

基于密度泛函理论框架下的赝势平面波方法, 计算了 $B1$ (氯化钠结构)、 $B2$ (氯化铯结构)、 $B3$ (闪锌矿结构)、 B_k (六方氮化硼结构)、 B_h (碳化钨结构) 和 $B8_1$ (砷化镍结构) 6 种 TiN 多型体的晶体结构、体积弹性模量和相对稳定性. 计算指出, 不存在 $B4$ (纤锌矿) 结构的 TiN. 通过不同外压下的晶格弛豫得到每种结构的焓, 发现外压低于 345 GPa 时 TiN 最稳定的结构是 $B1$ 结构, 在 345 GPa 以上 $B2$ 结构的 TiN 最稳定. TiN 从 $B1$ 结构到 $B2$ 结构的相变伴随着体积和弹性模量的变化.

关键词: 氮化钛, 赝势, 高压相变, 密度泛函理论

PACS: 71.15.Mb, 64.70.K-, 62.20.de, 61.50.Ah

1. 引言

TiN 是一种新型多功能材料, 具有高强度、高硬度、耐高温、耐酸碱侵蚀、耐磨损等一系列优点, 在机械工业中被用作材料表面的耐磨、耐腐蚀、耐火材料涂层和切削工具、力学部件上的硬质防磨损覆层^[1-4]. 此外 TiN 薄膜还在微电子业被用来做扩散势垒, 在汽车和玻璃制造业充当反射材料, 在珠宝业用作表面的黄金色涂^[3,4]. TiN 的热力学稳定相为氯化钠结构, 由于 TiN 被广泛应用做耐磨材料和切削工具, 瞬时可能承受很大的应力, 所以对 TiN 晶体的各种可能存在的结构在高压环境下的相对稳定性和性能的研究具有实际的意义.

基于密度泛函理论的第一性原理计算已广泛用于材料高压相变和高压下的材料性能研究^[5-17]. 在计算中可以很方便地设定不同的加压条件, 如实验室中金刚石压腔可以实现的从 MPa 到 10^2 GPa 范围的各种压强, 或者大星体内部以及极端化学条件下的 TPa (10^3 GPa) 量级的极高压强^[5]. TiN 的结构、电子结构、力学及表面等性质的密度泛函理论计算已有较多报道^[18-20], 但是高压下 TiN 结构相变的第一性原理计算研究还很少, 我们只检索到最近 Wang 等人根据总能-体积曲线推断出 TiN 由 NaCl 结构到

纤锌矿结构转变的压强为 -21.0 GPa, 即不能通过加正的外压发生^[21]. TiN 的高压相变需要进一步的系统研究, 来澄清在高压下是否存在比 NaCl 结构更稳定的相, 以及各亚稳相在不同压强下的相对稳定性.

本文采用赝势平面波方法, 研究多种 TiN 异构体的结构和性能以及在不同压强下的相对稳定性. 主要研究的多型体包括 $B1$ (NaCl 结构)、 $B2$ (CsCl 结构)、 $B3$ (闪锌矿结构)、 B_k (六方氮化硼结构, h-BN)、 B_h (WC 结构) 以及 $B8_1$ (NiAs 结构). 为了表述简洁, 下文中很多地方采用 Strukturbericht 符号 (即 $B1$, $B2$ 等) 来指代各种结构.

2. 计算方法

计算采用密度泛函理论框架下的赝势平面波方法, 交换关联能采用 PBE 形式的 GGA 近似^[22]. 布里渊区采用 Monkhorst-Pack 撒点^[23], 最大近邻 K 点间距为 0.043 \AA^{-1} . 选择 BFGS (Broyden Fletcher Goldfarb Shanno) 方法^[24] 进行几何优化来确定零压和不同外压条件下的平衡结构和性质. 本工作中所加外压方式均为流体静压强. 在给定外压下, 各相的相对稳定性可由焓 $H = E + PV$ 来确定, 焓最小的结构最稳定. 所有计算工作均采用 CASTEP 程序^[25]

* 国家自然科学基金 (批准号: 10804018) 和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gaosp@fudan.edu.cn

完成.

在赝势平面波方法用于高压研究时,赝势构造过程中所采用的芯区截断半径 r_c 的值是一个需要特别注意的参量. 由于所采用的压强可能很高,作为理论预测研究也不必受限于目前技术手段可能达到的压强范围,在高压下晶体的晶格常数变小,近邻原子距离变小,而赝势方法的基本概念则要求最相邻原子如 Ti 和 N 的 r_c 之和要等于或小于原子间距,也就是近邻原子的芯区不能重叠. 程序赝势库所提供的赝势的 r_c 取值一般是保证适用于常规压强下的,所以对高压下的适用性要进行测试.

在所计算的各种结构的 TiN 中, B3 TiN 在同等压强下近邻 Ti 原子和 N 原子的间距最小. 在 200 GPa 时计算得到的近邻的 Ti 原子与 N 原子的距离 r_0 为 1.727 Å, 小于 CASTEP 程序赝势库里的 Ti 原子与 N 原子超软赝势^[26]的芯区半径之和, $r_c(\text{Ti}) + r_c(\text{N}) = 1.799$ Å. 这就意味着在此压强条件下采用此芯区半径的赝势不再适用, 必须修改 $r_c(\text{Ti})$ 与 $r_c(\text{N})$, 使研究压强下的不同结构 TiN 的最近邻原子距离 r_0 都大于或等于 $r_c(\text{Ti}) + r_c(\text{N})$. 将 $r_c(\text{Ti})$ 修改为 0.900 Å, $r_c(\text{N})$ 修改为 0.423 Å, 即 $r_c(\text{Ti}) + r_c(\text{N}) = 1.323$ Å, 采用新的芯区半径产生一组超软赝势. 表 1 的测试结果表明直到 1900 GPa, 六种结构的 TiN 均满足 $r_0 > r_c(\text{Ti}) + r_c(\text{N})$. 取更小的芯区截断半径会使赝势的转移性更好, 但是也会使赝势更“硬”, 也就是平面波截断能更高, 经收敛条件测试后, 我们取平面波截断能为 550 eV. 理论上讲, 取两种不同的芯区半径所构造的赝势在其适用范围内所得到的结果应一致, 图 1(a) 给出分别采用两组赝势 B1 TiN 和 B3 TiN 在 100 GPa 范围内的各压强下

的总能差值和焓差值, 两组赝势给出的结果差别在 0.014 eV 以内, 图 1(b) 给出分别采用两组赝势计算的晶格常数, 差别在 0.02 Å 以内, 计算结果基本一致和预期相符. 在本论文以下计算中, 我们将统一采取芯区截断半径较小的一组超软赝势.

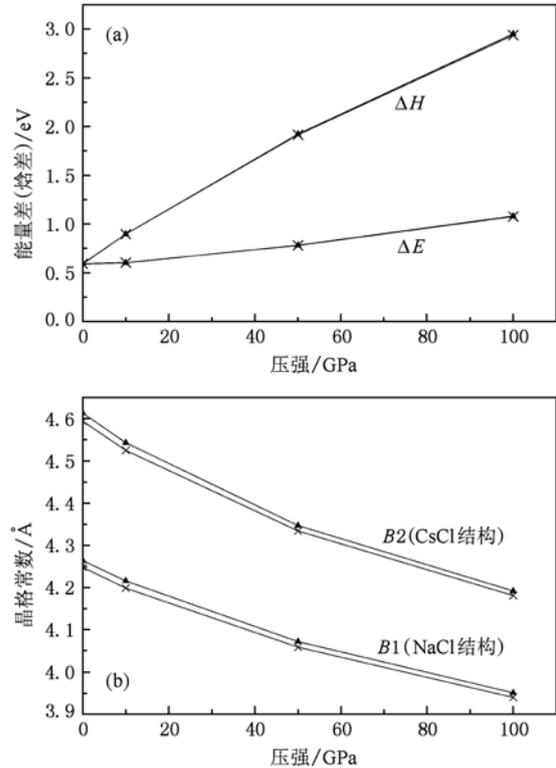


图 1 B1(氯化钠结构)和 B2(闪锌矿结构)TiN 在 100 GPa 外压范围内的总能差及焓差(a)和晶格常数(b). 叉号代表采用 CASTEP 程序超软赝势库里的赝势(Ti 和 N 的芯区截断半径分别为 0.952 Å 和 0.847 Å)的计算结果, 三角符号代表采用新的较小的芯区截断半径(Ti 和 N 分别为 0.900 Å 和 0.423 Å)产生的赝势的计算结果

表 1 6 种结构的 TiN 在 0 GPa 和 1900 GPa 下近邻原子的距离(单位 Å)

	B1	B2	B3	B_k	B_h	$B8_1$
0 GPa	2.132	2.293	1.998	2.119	2.160	2.159
1900 GPa	1.535	1.636	1.339	1.528	1.561	1.613

3. 计算结果和讨论

3.1. TiN 异构体的结构和性能

我们采用 7 种常见的晶体结构, 即 B1 (NaCl 结构)、B2 (CsCl 结构)、B3 (闪锌矿结构)、B4 (纤锌矿结构)、 B_k (h-BN 结构)、 B_h (WC 结构) 以及 $B8_1$

(NiAs 结构), 作为初始模型来进行晶格弛豫计算得到不同结构 TiN 的平衡结构参数和体积弹性模量. 计算中我们发现以纤锌矿结构作为起始结构进行几何优化后, 内部参数 u (对于理想纤锌矿结构为 3/8) 变为 1/2. 也就是说 Ti 原子和 N 原子将在同一平面上, 每一层的 Ti, N 原子相间排列成六角环状网络, 相邻的原子层有沿 c 轴方向的 Ti—N 键, 这是类似于六方氮化硼的结构(即 B_k). 其他 6 种结构的

TiN 的结构参数和弹性模量在表 2 中给出.

实验报道的 *B1* TiN 晶格常数为 $4.238 \text{ \AA}^{[27]}$, Stampfl 等使用 FPLAPW-GGA 计算的数值为 $4.26 \text{ \AA}^{[18]}$, Marlo 等采用赝势平面波方法和 PBE 近似计算的数值为 $4.238 \text{ \AA}^{[19]}$, 我们的理论计算得出晶格常数为 4.248 \AA , 与实验和其他理论计算结果的差别符合一般认可的 GGA 近似计算精度. 其他结构的 TiN 作为可能存在的亚稳相还没有相应的实验结构参数报道, 我们的理论结果可供将来的实验和计

算工作参考. *B2* TiN 的密度最大, 而 *B3* TiN 的密度最小. 具有高硬度是 TiN 获得广泛应用的一个重要原因, 体积弹性模量是与硬度相关的一个重要参量, 零压下 *B1* TiN 的体积弹性模量是最大的, 而 *B3* TiN 的体积弹性模量是最小的. 由图 2 给出 *B1* 和 *B2* TiN 的体积弹性模量随压强的变化关系可以看出, *B2* TiN 的体积弹性模量在低压下略小于 *B1* TiN, 随着压强的增大与 *B1* TiN 的差别变得更小, 在约 993 GPa 以上大于 *B1* TiN.

表 2 6 种结构 TiN 的结构参数和体弹模量

结构	空间群	压强/GPa	晶格常数/ \AA		密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	体弹模量/ GPa
			$a(b)$	c		
<i>B1</i> (NaCl)	<i>Fm-3m</i> (225)	0	4.248	4.248	5.301	271
		50	4.072	4.072	6.087	465
		300	3.679	3.679	8.254	1284
		1000	3.297	3.297	11.467	3198
<i>B2</i> (CsCl)	<i>Pm-3m</i> (221)	0	2.648	2.648	5.533	247
		50	2.521	2.521	6.414	440
		100	2.442	2.442	7.054	615
		300	2.268	2.268	8.812	1247
<i>B3</i> (闪锌矿)	<i>F-43m</i> (216)	0	2.028	2.028	12.320	3200
		50	4.613	4.613	4.186	191
		100	4.347	4.347	5.003	373
		300	4.347	4.347	5.003	373
<i>B_k</i> (h-BN)	<i>P63/mmc</i> (194)	0	3.536	4.209	4.510	213
		50	3.333	4.017	5.317	401
		100	3.214	3.897	5.893	569
<i>B_h</i> (WC)	<i>P-6m2</i> (187)	0	2.914	2.708	5.158	247
		50	2.758	2.606	5.988	434
		100	2.659	2.543	6.597	602
		1000	2.098	2.272	11.868	2940
<i>B8₁</i> (NiAs)	<i>P63/mmc</i> (194)	0	2.982	5.213	5.118	254
		50	2.827	5.018	5.916	447
		100	2.730	4.898	6.500	623
		1000	1.968	5.093	12.033	2605

3.2. TiN 各异构体外压下的相对稳定性

在有外界给定压强的条件下, 焓最低的结构最稳定. 在压强变化时, 异构体的相对稳定性可能会有变化. 图 3 给出了 6 种结构的 TiN 在不同压强下的焓, 我们计算的压强范围从 0 到 1900 GPa , 为了使图线能更清楚的表达, 各压强下的焓均取 *B1* 结

构的焓作参考值. 图 4 给出了 6 种结构 TiN 的总能和体积随压强的变化关系, 从而可以分析内能和体积变化分别对焓的相对大小改变的贡献.

从图 3 中可以看出, 在无外压和压强较小的情况下, *B1* TiN 焓最小所以是最稳定的结构, 这和 TiN 最常见的相是 *B1* 一致. 在无外压时, 焓值最大的是 *B2* TiN, 但是随着压强的增大, 约 36 GPa 以后, *B2*

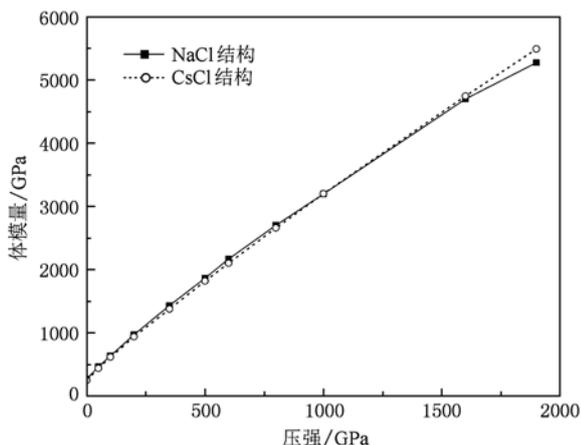


图2 B1 与 B2 结构的 TiN 体积弹性模量随压强的变化

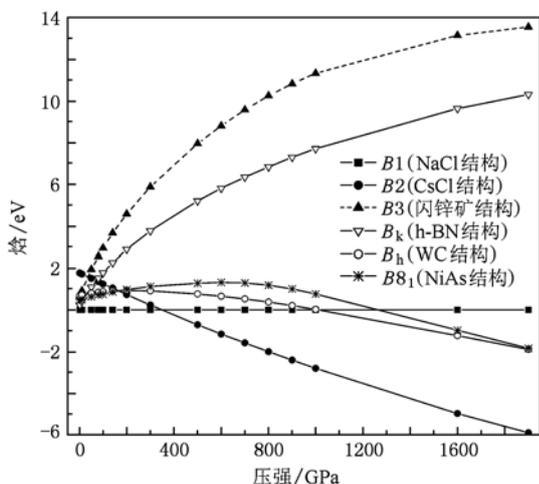


图3 6 种结构的 TiN 的焓随压强的变化,以 B1 结构的焓作参考值.为便于比较,图示焓的数据均对应于一个 TiN 单元(两个原子)

TiN 的焓将比 B3 结构的小,压强大于 72 GPa 时, B2 TiN 的焓将比 B_k 结构的小,压强大于 162 GPa 时, B2 TiN 焓先将比 B_h 结构的小,接着在 165 GPa 将比 B₈₁ 结构的小. 压强增加到 345 GPa 以后, B2 结构的 TiN 焓最小,所以 B2 TiN 结构最稳定. 在 345 GPa 左右, TiN 的 B1 结构和 B2 结构具有不同的体积(见图 4(b)), 含有两个原子的原胞体积分别为 12.00 Å³ 和 11.23 Å³, 所以 TiN 从 B1 结构到 B2 结构的相变伴随着体积的变化.

由于压强 $P = -dE/dV$ 为能量-体积 ($E-V$ 曲线) 的负斜率, 在某个压强 P 下两种结构的焓相等即 $P = -(E_2 - E_1)/(V_2 - V_1)$, 所以材料在高压下的结构相变除了通过观察图 3 所示的焓-压强曲线

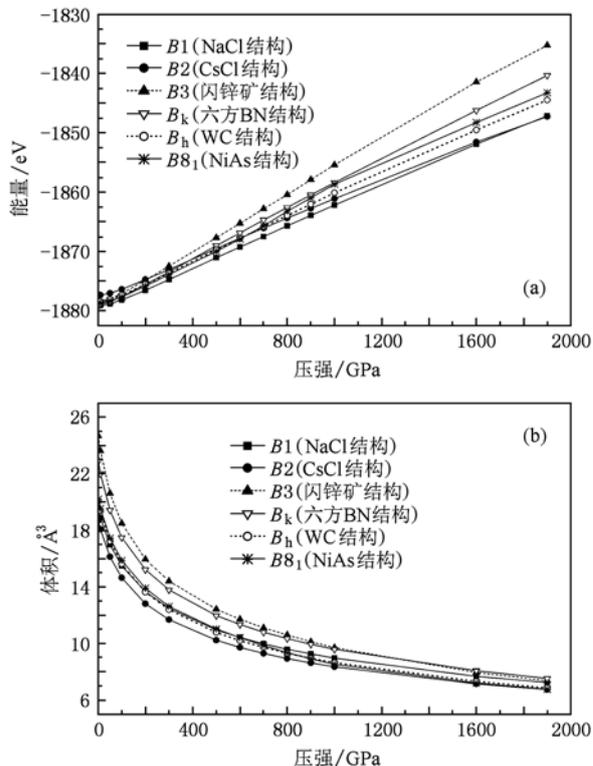


图4 6 种结构的 TiN 的总能量(a)和体积(b)随压强的变化. 为便于比较, 图示的能量和体积数据均对应于一个 TiN 单元(两个原子)

外, 利用两种结构的 $E-V$ 曲线也可以判断转变压强. 图 5 是 B1 TiN 和 B2 TiN 的 $E-V$ 曲线, 共切线斜率的负值即转变压强约为 2.184 eV/Å³, 即约 350 GPa.

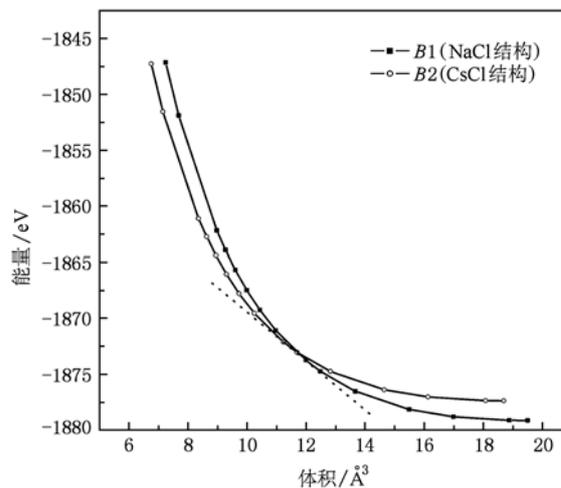


图5 B1 (NaCl 结构) TiN 和 B2 (CsCl 结构) TiN 的能量-体积曲线. 共切线(虚线)给出转变压强

有实验报道在 0—45 GPa 的压强范围内, TiN

样品的体积随着压强的增加曲线变化比较平滑, TiN 没有发生相变^[28, 29]. 我们的计算结果表明在 0 到 345 GPa 范围内, B_1 结构都是最稳定的, 与该实验结果一致. 只有在 345 GPa 以上压强, B_2 TiN 才是最稳定的. 由于从 B_1 结构到 B_2 结构的相变可能存在的势垒, 在实验上要观察到此相变应该在 345 GPa 以上某个更高的压强处. CaO, SrO 和 CdO 在高压下也会发生 B_1 结构到 B_2 结构的相变, 实验上观测到的转变压强分别为 60 (± 2) GPa (CaO)^[30], 36 (± 4) GPa (SrO)^[31] 和 90.6 GPa (CdO)^[32], 均小于 TiN 的 B_1 到 B_2 结构的转变压强. 量子蒙特卡罗计算预测 MgO 从 B_1 结构到 B_2 结构的转变压强要接近 600 GPa^[33]. FeO 随着压强的增大则从 B_1 结构转变为一种菱形结构, 在高温高压条件下 (70 GPa 以上, 1600 K) 可发生 B_1 结构到 B_{8_1} 结构的转变^[34].

B_3 和 B_k 结构的 TiN 在较低压强下比 B_2 TiN 焓更小, 而与 B_h 结构以及 B_{8_1} 结构较为接近, 随着压强的增大, 在 36 GPa 以后 B_3 TiN 焓变为最大, 在 72 GPa 以后 B_k TiN 的焓仅次于 B_3 TiN 而大于其他 4 种结构的 TiN. 从图 4(b) 可以看出, B_3 结构和 B_k 结构的 TiN 的体积一直是最大的两种, 内能随压强的迅速增加是导致它们焓超过 B_2 TiN 的主要原因. 由图 3 可以明显看到, 在较高压强下 B_3 TiN 和 B_k TiN 的焓明显高于其他四种相, 因此属于很难在高压下存在的相.

B_h 与 B_{8_1} 结构的 TiN 的焓在研究压强范围内十分接近, 在外压较小时, 略大于 B_1 TiN. 随着压强增大, 在大约 1010 GPa 时, B_h TiN 的焓将比 B_1 结构的小, 在大约 1260 GPa 时, B_{8_1} TiN 的焓将比 B_1 结构的小. 6 种结构的相对稳定性排序由无外压时的

$B_1 > B_k > B_{8_1} > B_3 > B_h > B_2$ 变为高压下 (1260 GPa 以上) 的 $B_2 > B_h \approx B_{8_1} > B_1 > B_k > B_3$.

4. 结 论

利用密度泛函理论框架下的赝势平面波方法, 研究了 TiN 的 B_1 (NaCl 结构)、 B_2 (CsCl 结构)、 B_3 (闪锌矿结构)、 B_k (h-BN 结构)、 B_h (WC 结构) 和 B_{8_1} (NiAs 结构) 6 种异构体的平衡结构和在不同压强下的相对稳定性. 为了保证在极高压下近邻原子的距离大于或等于原子赝势芯区半径之和, 在计算中我们使用了特别构造的具有较小芯区半径的超软赝势. 计算结果给出了六种异构体相对稳定性随压强的变化, 在高压下 B_3 结构和 B_k 结构的 TiN 都是焓明显较其他四种结构高也就是说相对较不稳定, 而 B_{8_1} 结构和 B_h 结构的焓在低压下比 B_1 结构的焓略大, 随着压强的增大分别在 1010 GPa 和 1260 GPa 的极高压强下焓会小于 B_1 结构, 但会大于高压下的 B_2 结构, 即不存在焓最小的压强范围. B_1 TiN 直至 345 GPa 都具有最小的焓, 也就是结构最稳定, 在 345 GPa 以上, B_2 TiN 焓最小. 从 B_1 结构到 B_2 结构的相变是体积不连续相变. B_2 TiN 的弹性模量在低压下略小于同等压强下的 B_1 TiN, 而在约 993 GPa 以上略大于 B_1 TiN. 我们的计算结果表明 TiN 在承受较大应力的切削等应用中, 当等效压强小于 345 GPa 的范围内, 应不需担心结构相变问题. 本论文对于各种 TiN 亚稳相在不同压强下的结构和性能的研究结果为将来的高压理论和实验工作提供有益的参考.

[1] Schwarz K 1987 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **13** 211
 [2] Rickerby D S, Burnett P J 1987 *Surf. Coat. Technol.* **33** 191
 [3] Valvoda V 1996 *Surf. Coat. Technol.* **80** 61
 [4] Yan P X, Wu Z G, Xu J W, Zhang Y J, Li X, Zhang W W 2004 *J. Synth. Cryst.* **33** 974 (in Chinese) [闫鹏勋、吴志国、徐建伟、张玉娟、李 鑫、张伟伟 2004 人工晶体学报 **33** 974]
 [5] Pickard C J, Needs R J 2010 *Nat. Mater.* **9** 624
 [6] Silas P, Yates J R, Haynes P D 2008 *Phys. Rev. B* **78** 174101
 [7] Yu R, Zhan Q, De Jonghe L C 2007 *Angew Chem. Int. Edit* **46** 1136
 [8] Alptekin S, Durandurdu M 2009 *Solid State Commun.* **149** 345
 [9] Ma X G, Liang P, Miao L, Bie S W, Zhang C K, Xu L, Jiang J J 2009 *Phys. Status Solidi B* **246** 2132

[10] Guan P F, Wang C Y, Yu T 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3040
 [11] Zhu J, Yu J X, Wang Y J, Chen X R, Jing F Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2216
 [12] Feng H J, Liu F M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1574
 [13] Tan L N, Hu C E, Yu B R, Chen X R 2007 *Chin. Phys. B* **16** 3772
 [14] Chen D, Chen J D, Zhao L H, Wang C L, Yu B H, Shi D H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 0738
 [15] Ji Z H, Zeng X H, Hu Y J, Tan M Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3753 (in Chinese) [季正华、曾祥华、胡永金、谭明秋 2008 物理学报 **57** 3753]
 [16] Ji G F, Zhang Y L, Cui H L, Li X F, Zhao F, Meng C M, Song Z F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4103 (in Chinese) [姬广福、张艳

- 丽、崔红玲、李晓凤、赵峰、孟川民、宋振飞 2009 物理学报 **58** 4103]
- [17] Lü M Y, Chen Z W, Li L X, Liu R P, Wang W K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3576 (in Chinese)[吕梦雅、陈洲文、李立新、刘日平、王文魁 2006 物理学报 **55** 3576]
- [18] Stampfl C, Mannstadt W, Asahi R, Freeman A J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155106
- [19] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [20] Liu L M, Wang S Q, Ye H Q 2005 *J. Phys.: Condens. Matter.* **17** 5335
- [21] Wang A J, Shang S L, Du Y, Kong Y, Zhang L J, Chen L, Zhao D D, Liu Z K 2010 *Comput. Mater. Sci.* **48** 705
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 133
- [25] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [26] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [27] Schönberg N 1954 *Acta Chem. Scand.* **8** 213
- [28] Guo Z T, Peng F, Chen H H 2010 *J. Southwest Univ. National. (Nat. Sci. Edit.)* **36** 145[郭振堂、彭放、陈海花 2010 西南民族大学学报(自然科学版)**36** 145]
- [29] Chen H H, Peng F, Mao H K, Shen G Y, Liermann H P, Li Z, Shu J F 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113503
- [30] Jeanloz R, Ahrens T, Mao H K, Bell P M 1979 *Science* **206** 829
- [31] Sato Y, Jeanloz R 1981 *J. Geophys. Res.* **86** B 11773
- [32] Liu H, Mao H, Maddury M, Ding Y, Meng Y, Häusermann D 2004 *Phys. Rev. B* **70** 094114
- [33] Alfè D, Alfredsson M, Brodholt J, Gillan M J, Towler M D, Needs R J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014114
- [34] Murakami M, Hirose K, Ono S, Tsuchiya T, Isshiki M, Watanuki T 2004 *Phys. Earth. Planet. Inter.* **146** 273

Ab initio calculation of pressure-induced phase transition of TiN polytypes*

Gu Xiong Gao Shang-Peng[†]

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 30 August 2010; revised manuscript received 3 September 2010)

Abstract

Based on a plane wave pseudopotential method within the framework of density functional theory, equilibrium structure, bulk modulus, and relative stability were calculated for 6 kinds of TiN polytypes including $B1$ (NaCl structure), $B2$ (CsCl structure), $B3$ (zincblende structure), B_4 (hexagonal BN structure), B_h (WC structure) and $B8_1$ (NiAs structure). Theoretical calculation also showed that TiN can not exist in $B4$ (wurtzite) structure. Through geometry optimization under hydrostatic pressure, the enthalpy of each TiN phase at different pressures was obtained. It was found that TiN with $B1$ structure is the most stable phase at pressure lower than about 345 GPa, whereas $B2$ TiN is the most stable at pressure above 345 GPa. Volume discontinuity and bulk modulus change can be observed during the transition from $B1$ to $B2$ phase.

Keywords: TiN, pseudopotential, high pressure phase transition, density functional theory

PACS: 71.15.Mb, 64.70.K-, 62.20.de, 61.50.Ah

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804018) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry.

[†] Corresponding author. E-mail: gaosp@fudan.edu.cn