## 蓝宝石衬底上生长的 $Ga_{2+x}O_{3-x}$ 薄膜的结构分析<sup>\*</sup>

潘惠平1)2) 成枫锋1) 李琳2) 洪瑞华3) 姚淑德1)\*

1)(北京大学,核物理与核技术国家重点实验室,北京 100871)

2) (黔南民族师范学院物理与电子科学系,都匀 558000)

3)(台湾国立中兴大学精密工程研究所,台中 40227)

(2012年6月8日收到; 2012年9月10日收到修改稿)

利用卢瑟夫背散射/沟道技术和金属有机化学气相沉积方法,对蓝宝石衬底上在不同温度、压强下生长的 Ga<sub>2+x</sub>O<sub>3-x</sub> 薄膜进行结构和结晶品质的测量与分析;并结合高分辨 X 射线衍射分析技术,通过对其对称 (402) 面的 θ—2θ 及 ω 扫描,确定了其结构类型及结晶品质.实验表明:在相同的生长温度 (500 °C) 下,结晶品质随压强的下降 而变好,生长压强为 15 Torr (1 Torr = 133.322 Pa)的样品其结晶品质最好,沿轴入射之比 χ<sub>min</sub> 值为 14.5%;在相同的 生长压强 (15 Torr) 下,结晶品质受生长温度的影响不大,所以,生长温度不是改变结晶品质的主要因素;此外,在相 同的生长条件下制备的样品,分别经过 700,800 和 900 °C 退火后,其结晶品质随退火温度的变化而变化. 退火温度 为 800 °C 的样品的结晶品质最好, χ<sub>min</sub> 值为 11.1%; 当退火温度达到 900 °C 时,样品部分分解;经热处理的样品其 X 射线衍射谱中有一个强的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (402) 面衍射峰,其半峰全宽为 0.5°,表明该 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外延膜是 (402) 择优取向.

关键词:氧化镓,卢瑟夫背散射,X射线衍射,结晶品质PACS: 88.40.jn, 29.30.EpDOI: 10.7498/aps.62.048801

#### 1 引 言

氧化镓 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 是一种宽禁带半导体,  $E_g =$  4.9 eV, 其导电性能和发光特性一直受到人们的关注. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种透明的氧化物半导体材料, 在光电子器件方面有广阔的应用前景, 被用作 Ga 基半导体材料的绝缘层, 以及紫外线的滤光片, 它还可以用作 O<sub>2</sub> 化学探测器. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有五种同分异构体:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ , 其中最稳定的是  $\beta$  异构体, 当加热至 1000 °C 以上或水热条件 (即湿法) 加热至 300 °C 以上时, 所有其他的异构体都被转换为  $\beta$  异构体.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料是一种新型的、有广泛应用前景的材料.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶具有一定的电导率, 不易被化学腐蚀, 并且机械强度高, 高温下性能稳定, 有高的可见光和紫外光的透明度, 尤其在紫外和蓝光区域透明, 这是传统的透明导电材料所不具备的, 可以取代传统的蓝宝石成为 GaN 的最佳

衬底<sup>[1]</sup>. 目前, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的生长方法主要有: 射 频磁控溅射 (RF-MS)<sup>[2]</sup>、脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[3]</sup>、 电子束蒸发 (EBV)<sup>[4]</sup>、分子束外延 (MBE)<sup>[5]</sup>、金属 有机化学气相沉积 (MOCVD)<sup>[6]</sup> 等. 根据 GaN 材 料及蓝光发光管研制、生产的经验和实际需要, MOCVD 法可能更适合工业化生产和制作光电器 件. Kim 等<sup>[6]</sup> 用低压 MOCVD 方法在 Si(100) 衬底 上制备出  $\alpha$  和  $\beta$  混相的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜. 戴江南等<sup>[7]</sup> 用常压 MOCVD 方法在蓝宝石 -(0001) 面上生长出 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜. 本文报道了用加速器卢瑟夫背散射 (RBS/Channeling) 技术以及同步辐射光源高分辨 X 射线衍射 (HRXRD) 技术对在不同生长环境 (温度、 压强)下,用低压 (<1 atm) MOCVD 方法,在蓝宝 石-(0001) 面上生长出 Ga2+xO3-x, 对系列薄膜中的 Ga和O的含量、深度分布、薄膜的厚度以及结晶 品质进行了测试分析.测试结果对于优选和改进样 品生长条件是十分有益的.

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(批准号:10875004,11005005)和国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB832904)资助的课题.

<sup>†</sup>通讯作者. E-mail: sdyao@pku.edu.cn

<sup>© 2013</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

#### 2 实 验

样品是在台湾中兴大学精密工程研究所制备的. 在蓝宝石衬底上用 MOCVD 方法,在不同温度 (600,500,450 °C),不同压强 (45,30,15 Torr (1 Torr = 133.322 Pa))下生长 Ga<sub>2+x</sub>O<sub>3-x</sub> 单层膜,并将在 450 °C,15 Torr 下生长的 Ga<sub>2+x</sub>O<sub>3-x</sub> 单层膜分别经过 700,800,900 °C 退火处理.

RBS 技术是一种十分有效且快捷无损的研究 薄膜的分析手段,具有很高的分辨率<sup>[8]</sup>,可以利用 它获得薄膜的组分、层厚、元素分布等重要结构 信息,特别适合分析厚度为微米量级的薄膜样品<sup>[9]</sup>.

样品的 RBS/Channeling 实验是在北京大学核 物理与核技术国家重点实验室的 2×1.7 MV 串列 加速器上进行,实验条件如下:入射 He<sup>+</sup> 的能量为 2.023 MeV, 束流垂直于靶面入射, Au-Si 面垒探测 器位于与入射离子束成 165° 的方向上, 即探测散 射角为 165°的 He+, 探测器能量分辨率为 18 keV. 样品固定在可以三维转动、一维平动的靶架上,转 动精度为 0.01°. 当离子束沿晶轴方向入射时散射 产额会远低于随机(非沟道)入射的散射产额.在近 表面 (一般选表面峰后) 小区域内, 沿轴入射的产额 与随机入射的散射产额之比定义为 Xmin,用百分数 表示. χmin 值在 5%以下表示晶体具有完美的结晶 品质, Xmin 值越大说明结晶品质越差. 实验测量了 几个系列(不同生长温度、不同压强、不同退火温 度)的Ga<sub>2+x</sub>O<sub>3-x</sub>外延层的背散射随机谱和沟道谱, 并计算了样品的结晶品质.

样品的 HRXRD 实验在上海光源 X 射线衍射 光束线/实验站 (BL14B1)Huber5021 型 6 圆衍射仪 系统上进行, X 射线波长  $\lambda = 0.0688$  nm. 实验进行 了两种扫描: 1) 对样品的对称 ( $\overline{4}02$ ) 面的  $\theta$ —2 $\theta$  扫 描; 2) 对样品的对称 ( $\overline{4}02$ ) 面的  $\omega$ — $\theta$  扫描.

3 实验结果分析

#### 3.1 RBS/Channeling 分析

图 1、图 2 分别是在相同温度不同压强和相同 压强不同温度下生长出的样品的 RBS/Channeling 沿 〈402〉轴的沟道谱 (实线)、随机谱 (虚线) 和模拟 谱 (RUMP 软件)(未画).图 1、图 2 中插图表示测量 时束流的几何关系; 横坐标为道址 (channel), 对应 测得背散射角的 He<sup>+</sup> 能量; 纵坐标为背散射产额. 箭头所指处, 表示 He<sup>+</sup> 在样品表面处被 Ga 及 O 元 素散射后所对应的能量位置.通过计算可得各样品结晶品质;利用 RUMP 程序<sup>[10]</sup>对随机谱进行模拟, 准确地测到了 Ga<sub>2+x</sub>O<sub>3-x</sub>薄膜中的 Ga 和 O 的含量 及薄膜厚度,其结果见表 1.



图 1 在相同温度不同压强下生长的样品 RBS/Channeling 沿 (402) 轴的沟道谱及随机谱



图 2 在相同压强不同温度下生长的样品 RBS/Channeling 沿 (402) 轴的沟道谱及随机谱

由表1可见:在相同的生长温度(500°C)下,结 晶品质的值随压强的下降而下降,即结晶品质越来 越好,在压强为15 Torr下生长的样品的结晶品质最 好;薄膜的厚度随着压强的增加而增加;Ga(或O) 含量随着压强的变化而变化不大,在40%(或60%) (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)附近微变.在相同的生长压强(15 Torr)下, 结晶品质的值随温度的变化而变化不大,所以,生 长温度不是改变结晶品质的主要因素;薄膜的厚度 随着温度的增加而增加;Ga(或O)含量随着温度的 增加而微降低(或微增加),在40%(或60%)(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 附近微变.

物理学报 Acta Phys. Sin. Vol. 62, No. 4 (2013) 048801

| 样品编号 | 生长温度/℃ | 生长压强/Torr | Ga 含量/% | 0含量/% | 结晶品质 <b>χ</b> <sub>min</sub> /% | 薄膜厚度/nm |
|------|--------|-----------|---------|-------|---------------------------------|---------|
| 1    | 500    | 45        | 40.7    | 59.3  | 73.1                            | 1135    |
| 2    | 500    | 30        | 39.3    | 60.7  | 57.7                            | 1060    |
| 3    | 500    | 15        | 41.0    | 59.0  | 14.5                            | 440     |
| 4    | 600    | 15        | 38.4    | 61.6  | 14.1                            | 785     |
| 5    | 450    | 15        | 42.2    | 57.8  | 11.8                            | 370     |

表1 在同温不同压和同压不同温下生长的5块样品中Ga和O的含量、Xmin 值及薄膜厚度

图 3 为在 450 °C, 15 Torr 下生长的样品经不同 温度退火后的 RBS/Channeling 沿 (402) 轴的沟道 谱 (实线) 和随机谱 (虚线), 其结果见表 2.



图 3 在 450 °C, 15 Torr 下生长的样品经不同温度退火后的 RBS/Channeling 沿 (402) 轴的沟道谱及随机谱

表 2 在 450 °C, 15 Torr 下生长的样品经不同温度退火后的 4 块样品中 Ga 和 O 的含量、 $\chi_{min}$  值及薄膜厚度

| 样品编号 | 退火温度/℃ | Ga 含量/% | 0含量/% | $\chi_{\rm min}/\%$ | 薄膜厚度/nn |
|------|--------|---------|-------|---------------------|---------|
| 6    | _      | 40.0    | 60.0  | 14.5                | 197     |
| 7    | 700    | 41.9    | 58.1  | 27.6                | 197     |
| 8    | 800    | 39.5    | 60.5  | 11.1                | 197     |
| 9    | 900    | 42.4    | 57.6  | 83.3                | 197     |

由表 2 可见:在 450°C, 15 Torr 下生长的样品 经不同温度退火后,结晶品质的值随退火温度的变 化而变化,经 800°C 退火后的样品的结晶品质最 好;薄膜的厚度不随退火温度的变化而改变,即薄 膜的厚度不变; Ga (或 O)含量随着退火温度的变化 而变化不大,在 40% (或 60%) (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)附近微变.

#### 3.2 HRXRD 分析

X 射线衍射是用来表征材料的晶体结构的 有效分析手段,图 4 是在 450 °C, 15 Torr 生长环 境下生长的 Ga<sub>2+x</sub>O<sub>3-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 X 射线衍 射图谱. 从图谱中可以看到产物是以单斜氧化 镓的形式存在的, 产物的 X 射线衍射花样晶面 ( $\bar{2}$ 01), (401), ( $\bar{4}$ 02), ( $\bar{6}$ 03), ( $\bar{9}$ 11), ( $\bar{4}$ 23) 分别对应 2 $\theta$ 角 8.53°, 16.775°, 17.10°, 25.78°, 32.585°, 34.62°, 而 衬底的 X 射线衍射花样晶面 (0003), (0006), (0009) 分别对应 2 $\theta$  角 9.095°, 18.22°, 27.527°. 这种典型的 X 射线花样与标准卡片 (JCPDS)43-4012 相符合 (晶 格常数是 a = 1.223 nm, b = 0.304 nm, c = 0.580 nm,  $\beta = 103.7°$ ), 并且图谱中除了衬底峰外几乎没有任 何杂质峰, 证明所得产物是高纯的单斜相 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶 体. 另外, 在图谱中有一个最强的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{4}$ 02) 面衍 射峰, 表明该 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外延膜是 ( $\bar{4}$ 02) 择优取向.



图 4 在 450°C, 15 Torr 生长环境下生长的 Ga<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 X 射线衍射图谱

采用 Scherrer 方程<sup>[11]</sup>,根据 XRD 衍射峰 的半峰全宽可计算 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的晶粒尺寸,即  $D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$ ,其中 D 为晶粒尺寸(直径),  $\lambda$  为 X 射线的波长(0.0688 nm), B 为半峰全宽,  $\theta$  为衍射 角.

图 5 和图 6 分别表示在相同温度不同压强和 相同压强不同温度下生长的 5 块样品的 (402) 面的 HRXRD 扫描,由此可得出其衍射角.图 7 表示在同 温不同压下生长的 3 块样品的 (402) 面的 HRXRD 的 ω 扫描,由此得到 FWHM,同样方法测得相同压 强不同温度下的 FWHM.由此可计算出晶粒尺寸 D,具体结果如表 3 所示.



图 5 在相同温度不同压强下生长的 3 块样品的 (402) 面的 HRXRD 的 θ 扫描



图 6 在相同压强不同温度下生长的 3 块样品的 (402) 面的 HRXRD 的 θ 扫描

由表 3 可得出如下结论: 在相同温度不同压 强下, 生长的样品的 (402) 面的 XRD 的衍射峰的 20 随压强的变化而微变; 衍射峰的 FWHM 随压 强的增加而增加, 而峰的 FWHM 与结晶品质有关, FWHM 越小结晶品质越好, 这与由表 1 所得结论一 致; 晶粒尺寸 D 随压强的增加而减少. 在相同压强 不同温度下, 生长的样品的 (402) 面的 XRD 的衍射 峰的 20 随温度的变化不大; 衍射峰的 FWHM 随温 度的变化不大, 而峰的 FWHM 都较小, 都是呈现较 好的品质, 所以, 生长温度不是改变结晶品质的主 要因素, 这与由表 1 所得结论一致; 晶粒尺寸 D 随 温度的变化不大.

从图 5 可看出: 在 500 °C, 45 Torr 下生长的样 品有明显的 (401) 峰 (弱) 和 (ō01) 峰, 即有 (401) 相 和 (ō01) 相产生.

图 8 表示在 450°C, 15 Torr 下生长的样品经不同温度退火后 4 块样品的 (402)面的 HRXRD 的 θ 扫描 (ω 扫描未画),由此可得出其衍射角、FWHM, 并计算出晶粒尺寸,如表 4 所示.



图 7 在相同温度不同压强下生长的 3 块样品的 (402) 面的 HRXRD 的 ω 扫描



图 8 在 450 °C, 15 Torr 下生长的样品经不同温度退火后的 (402) 面的 HRXRD 的 θ 扫描

从图 8 可看出: (402) 峰在 900 °C 退火时已消 失, 说明这个相不存在了; 随着退火温度的增加 (401) 相增强.

| 表 3 名 | 生相同温度不同压强和相同压强不同温度 | 夏下生长的样品的(40 | D2) 面的 HRXRD 的 2θ, | 半高宽度和晶粒尺寸 |
|-------|--------------------|-------------|--------------------|-----------|
|-------|--------------------|-------------|--------------------|-----------|

| 样品编号 | 生长温度パ℃ | 生长压强/Torr | 2 <b>θ</b> /(°) | 半高宽度/(°) | 晶粒尺寸/nm |  |
|------|--------|-----------|-----------------|----------|---------|--|
| 1    | 500    | 45        | 17.105          | 0.8800   | 4.0795  |  |
| 2    | 500    | 30        | 17.110          | 0.6826   | 5.2592  |  |
| 3    | 500    | 15        | 17.105          | 0.5075   | 7.0737  |  |
| 4    | 600    | 15        | 17.100          | 0.5275   | 6.8055  |  |
| 5    | 450    | 15        | 17.100          | 0.5750   | 6.2433  |  |
|      |        |           |                 |          |         |  |

表 4 在 450 °C, 15 Torr 下生长的样品经不同温度退火后的 (402)面的 HRXRD 的 20, FWHM 和晶粒尺寸

| 样品编号 | 退火温度/°C | $2\theta/(^{\circ})$ | FWHM/(°) | 晶粒尺寸/nm |
|------|---------|----------------------|----------|---------|
| 6    | —       | 17.115               | 0.5876   | 6.1095  |
| 7    | 700     | 17.130               | 0.6799   | 5.2802  |
| 8    | 800     | 17.115               | 0.5876   | 6.1095  |
| 9    | 900     | _                    | _        | _       |

由表 4 可得, 在 450 °C, 15 Torr 下生长的样品经不同的退火温度处理后的样品的 (402) 面的 XRD 衍射峰的 20 随退火温度 (≤ 800 °C) 的增大而变小, 但经 900 °C 退火后的样品的 (402) 面的 XRD 衍射峰消失了, 而 (401) 面的 XRD 衍射峰突出 (见 图 8); 衍射峰的 FWHM 随退火温度 (≤ 800 °C) 的 增大而减小, 也即结晶品质变好, 这与由表 2 所得结论一致; 晶粒尺寸 D 随退火温度 (≤ 800 °C) 的增大而增大.

### 4 结 论

通过对以上实验结果分析,得到如下结论: 1) 在相同的生长温度 (500°C)下,结晶品质的 值随压强的下降而下降,即结晶品质越来越好,在 压强为15 Torr下生长的样品的结晶品质最好;薄膜 的厚度随着压强的增加而增加;Ga (或 O)含量随着 压强的变化而微有变化,在40% (或 60%) (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 附近微变.

2) 在相同的生长压强 (15 Torr) 下,结晶品质的 值随生长温度的变化不大,所以,生长温度不是改 变结晶品质的主要因素;薄膜的厚度随着生长温度 的增加而增加; Ga (或 O) 含量随着生长温度的变化 而变化不大,在 40% (或 60%) (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 附近微变.

3) 在 450 °C, 15 Torr 下制备的样品, 分别经过 了 700, 800 和 900 °C 退火后, 结晶品质随退火温度 的变化而变化, 退火温度为 800 °C 的样品结晶品质 最好, 当退火温度达到 900 °C 时, 样品变坏, 甚至部 分分解; 薄膜的厚度不随退火温度的变化而改变; Ga (或 O) 含量随着退火温度的变化略有改变, 在 40% (或 60%)(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 附近微变.

4) 所测的样品是高纯的单斜相 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体,在 X 射线谱中有一个强的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (402) 面衍射峰,其 半峰全宽约为 0.5°,表明该 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外延膜是 (402) 择优取向.

5) 所测样品结晶品质的 HRXRD 分析与 RBS/Channeling 分析的结论一致.

- [1] Zhang J G, Xia C T, Wu F, Pei G Q, Xu J 2005 J. Synth. Cryst. 34 676 (in Chinese) [张俊刚, 夏长泰, 吴锋, 裴广庆, 徐军 2005 人工晶体学报 34 676]
- [2] Lang A C, Fleischer M, Meixner H 2000 Sens. Actuators B 66 80
- [3] Orita M, Hiramatsu H, Ohta H, Hirano M, Hosono H 2000 Thin Solid Films 411 134
- [4] Al-Kuhaili M F, Durrani S M A, Khawaja E E 2003 Appl. Phys. Lett. 83 4533
- [5] Passlack M, Hong M, Mannaerts J P 1996 Appl. Phys. Lett. 68 1099
- [6] Kim H W, Kim N H 2004 Mater. Sci. Eng. B 110 34

- [7] Dai J N, Wang L, Fang W Q, Pu Y, Li F, Zheng C D, Liu W H, Jiang F Y 2006 Chin. J. Lumin. 27 417 (in Chinese) [戴江南, 王立, 方文卿, 蒲勇, 李璠, 郑畅达, 刘卫华, 江风益 2006 发光学报 27 417]
- [8] Wang H, Yao S D, Pan Y B, Zhang G Y 2007 Acta Phys. Sin. 56 3350 (in Chinese) [王欢, 姚淑德, 潘尧波, 张国义 2007 物理学报 56 3350]
- [9] Ding Z B, Wang Q, Wang K, Wang H, Chen T X, Zhang G Y, Yao S D 2007 Acta Phys. Sin. 56 2873 (in Chinese) [丁志博, 王琦, 王坤, 王欢, 陈田祥, 张国义, 姚淑德 2007 物理学报 56 2873]
- [10] Doolittle L R 1985 Nucl. Instrum. Methods B 9 344
- [11] Cullity B D 1978 Elements of X-ray Diffractions (MA: Addison-WESLEY) p102

# Structrual analyses of Ga<sub>2+x</sub>O<sub>3-x</sub> thin films grown on sapphire substrates\*

Pan Hui-Ping<sup>1)2)</sup> Cheng Feng-Feng<sup>1)</sup> Li Lin<sup>2)</sup> Horng Ray-Hua<sup>3)</sup> Yao Shu-De<sup>1)†</sup>

1) (Department of Technical Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Department of Physics and Electionic Science, Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun 558000, China)

3) (Graduate Institute of Precision Engineering, National Cheng Kung University, Taichung 40227, China)

(Received 8 June 2012; revised manuscript received 10 September 2012)

#### Abstract

 $Ga_{2+x}O_{3-x}$  thin films grown on sapphire substrates by metal-organic chemical vapor deposition under different conditions (temperature pressure) are studied by rutherford backscattering spectrometry/channeling. The structural information and crystalline quality are further investigated by high resolution X-ray diffraction (HR-XRD). The results suggest that at the same growth-temperature the crystalline quality is improved with pressure decreasing, while  $\chi_{min}$  reaches a minimum 14.5% when the pressure decreases to 15 Torr (1 Torr = 133.322 Pa). Then if the pressure is kept at 15 Torr, all films present similar crystalline qualities, which hints that the temperature is not a chief factor. Moreover, films prepared under the same condition are annealed at different temperatures: 700, 800 and 900 °C. At first the crystalline quality is improved by increasing the annealing temperature and reaches a best  $\chi_{min}$  of 11.1%. Nevertheless, as the annealing temperature is further increased, the samples become decomposed. XRD spectra of annealed samples each reveal a strong peak of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\overline{4}$ 02), indicating that the epitaxial layer has a preferred orientation ( $\overline{4}$ 02).

Keywords: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, rutherford backscattering spectrometry/channeling, X-ray diffraction, crystalline quality

**PACS:** 88.40.jn, 29.30.Ep

DOI: 10.7498/aps.62.048801

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10875004, 11005005) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB832904).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: sdyao@pku.edu.cn