

## Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米结构的制备与表征\*

张帆<sup>1)2)</sup> 朱航天<sup>1)2)</sup> 骆军<sup>1)†</sup> 梁敬魁<sup>1)</sup> 饶光辉<sup>1)</sup> 刘泉林<sup>2)</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

2) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2010 年 1 月 11 日收到; 2010 年 2 月 3 日收到修改稿)

以室温热电性能优异的传统热电材料 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 为研究对象, 利用化学气相沉积法制备 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 单晶纳米结构, 并研究其生长机理. 实验结果表明, 不加催化剂时 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 易生长成六方纳米盘, 在金催化剂条件下定向生长成纳米线. Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的形貌与其晶体结构和生长机理有关. Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 为三角结构, Sb 和 Te 原子沿 *c* 轴方向成层状排列, 且存在由 von der Waals 力连接的相邻 Te 原子层, 因此不加催化剂时 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 在 *ab* 面内择优生长成片状. 采用纳米金作为催化剂时, 从金液滴中析出的 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的生长方向受到限制, 从而生长成 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米线.

**关键词:** 热电材料, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 纳米结构, 化学气相沉积

**PACC:** 6146, 7220P, 8115H

### 1. 引 言

Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 具有优异的室温热电性能, 热电优值高达 1 (相应的热电转换效率约为 7%—8%), 长期以来一直被公认为是最好的热电材料之一, 目前大多数热电制冷元件都是采用这种材料<sup>[1-4]</sup>. 用热电材料制作的器件具有体积小、无运动部件、无噪音、无污染、免维护等优点, 在温差电制冷和温差发电方面具有广泛的应用前景. 近年来, 随着日益严峻的能源压力, 基于热电材料的绿色能量回收利用技术更是得到前所未有的重视. 然而, 与其他洁净能源一样, 高成本和低热电转换效率大大限制了热电材料的推广应用. 如果热电优值 *ZT* 能够提高到 3, 热电材料可望得到广泛应用<sup>[5]</sup>. 因此, 进一步提高材料的热电性能成为热电材料规模化应用的关键.

性能优良的热电材料要求具有大的 Seebeck 系数和电导率, 以及小的热导率. 提高热电优值 *ZT* 的困难在于热电材料自身的 Seebeck 系数、电导率和热导率不是相互独立的, 而是都取决于材料的电子结构以及载流子的传输特性<sup>[5,6]</sup>. 例如, 当通过提高载流子浓度和迁移率来提高电导率时, 不仅会增大载流子对热传导的贡献, 造成热导率增大, 而且往

往会降低 Seebeck 系数. 正是由于这三个物理量相互关联不能分别调节, 热电优值和热电转换效率很难大幅度提高, 使得传统块状热电材料的推广应用面临巨大障碍. 然而, 近年来理论研究的深入和纳米材料科学技术的发展, 为热电性能的进一步提高带来了转机.

理论研究表明, 热电材料的低维化能够显著提高热电性能<sup>[7-11]</sup>. 首先, 低维化提高了热电材料 Fermi 能级附近的态密度, 载流子有效质量相应增加, 因而热电动势 (即 Seebeck 系数) 增大; 其次, 由于声子的量子禁闭效应和多层界面声子散射的增加, 导致低维热电材料的热导率降低; 最后, 由于量子约束和调制掺杂等效应, 提高了低维热电材料载流子的迁移率, 从而提高热电优值. 最近, 热电材料的纳米结构制备受到了广泛关注<sup>[12-15]</sup>. 本文利用化学气相沉积法, 制备了 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的六方纳米盘和纳米线, 在形貌和结构表征的基础上研究了其生长机理.

### 2. 实验部分

#### 2.1. 样品制备

实验采用高纯 Sb (99.999%) 和 Te (99.99%)

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB925003)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 50831002) 和教育部科学技术研究重大项目 (批准号: 309006) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jluo@aphy.iphy.ac.cn

粉末为原料,以单晶 Si(111) 片为衬底收集产物. 为确保反应过程中原料具有合适的蒸发速度,我们对原料 Sb 和 Te 粉末进行了热重(TGA)和差热分析(DTA). TGA-DTA 曲线由美国 TA 公司 Q600 同步热分析仪测量. 图 1 的 TGA-DTA 曲线表明, Sb 在 500 °C 以下基本不挥发,高于 500 °C 时挥发速度显

著增大,其熔点约为 630 °C. 而 Te 从室温就开始挥发,直到 400 °C 其挥发速度基本保持不变,若继续升高温度则剧烈挥发,并在 450 °C 左右开始熔化. 因此,根据 TGA-DTA 曲线,Te 的加热温度可选在室温至 400 °C 之间, Sb 的加热温度则应在 500 °C 到 600 °C.

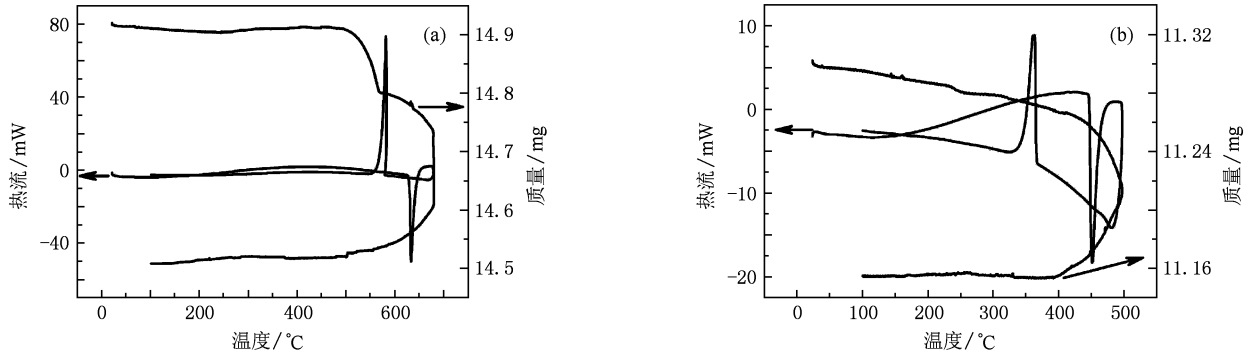


图 1 Sb 和 Te 原料的 TGA-DTA 曲线 (a) Sb, (b) Te

实验开始时,先将原料和衬底预置于真空管式炉中的非加热区,然后将炉管密闭并抽真空至 1 Pa 左右. 通入高纯 Ar 气冲洗 4 次后,控制 Ar 气流量和炉管内气压分别为 10 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 和 200 Pa,并以 16.6 °C/min 的速度加热到 540 °C. 待

炉管内温度稳定后,将气流调节到 100 sccm. 原料 (Sb-540 °C, Te-400 °C) 和 Si 片分别放置在管式炉的不同温区(见图 2). 达到预定反应时间后,停止加热并将原料抽离加热区,沉积产物随炉冷却到室温. 实验装置示意图和炉温曲线见图 2.

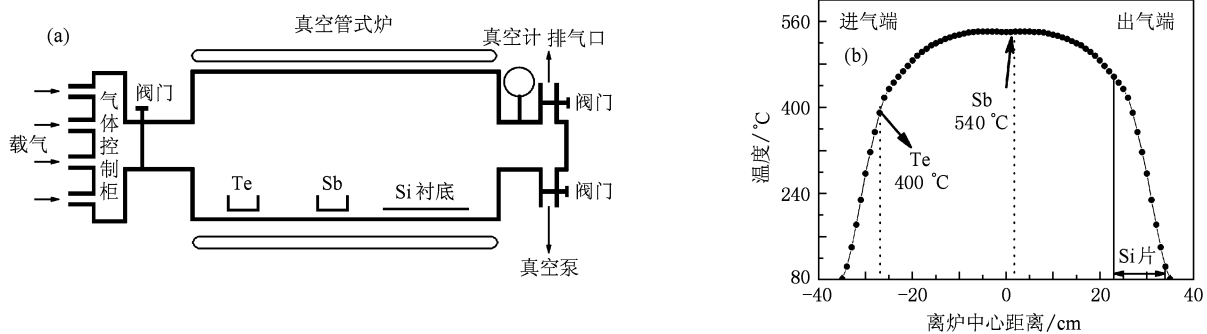


图 2 实验装置示意图和炉温曲线 (a) 实验装置示意图, (b) 炉温曲线

## 2.2. 样品表征

样品的 X 射线粉末衍射(XRD)数据利用 PANalytical X'pert PRO Alpha-1 衍射仪收集,采用  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ ) 辐射和 Ge 单色器,功率为 1.8 kW (45 kV, 40 mA). 利用荷兰 FEI 公司的 SIRION 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌,并利用其附件能量散射 X 射线谱(EDX)对样品进行成分分析. 透射电镜(TEM)分析在 JEM-2010 上进行,加速电压为 200 kV.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 不加催化剂

大量的实验结果表明,在不使用催化剂的条件下,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  很难生长成纳米线. 图 3(a) 是 Si 衬底放置在 350 °C 左右温区得到的产物,反应时间为 1 h. 产物  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  为六方盘状,盘的直径约为几个微米,厚度约几百纳米. 如果缩短反应时间并降低沉积区

温度,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  六方盘的直径和厚度都显著减小. 如图 3(b) 所示, 当反应时间缩短为 10 min, Si 衬底放置于 320 °C 温区时, 六方盘的直径减小到 200 nm 左右, 厚度也相应减小到十几到几十纳米. 值得注意的是, 在此温区得到的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  六方纳米盘具有明显的取向排列方式, 几乎所有纳米盘都是垂直于 Si 衬

底, 而且大多呈线状分布. 在较低温度, 如图 3(c) 所示, Si 衬底在 300 °C 温区时, 沉积物是 Te 与  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的两相混合物, 并且可以观察到 Te 线表面附着生长  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的现象. 在更低的 230 °C 温区, Si 衬底上的沉积物则是直径约几十纳米、长度约为几个微米的 Te 线.

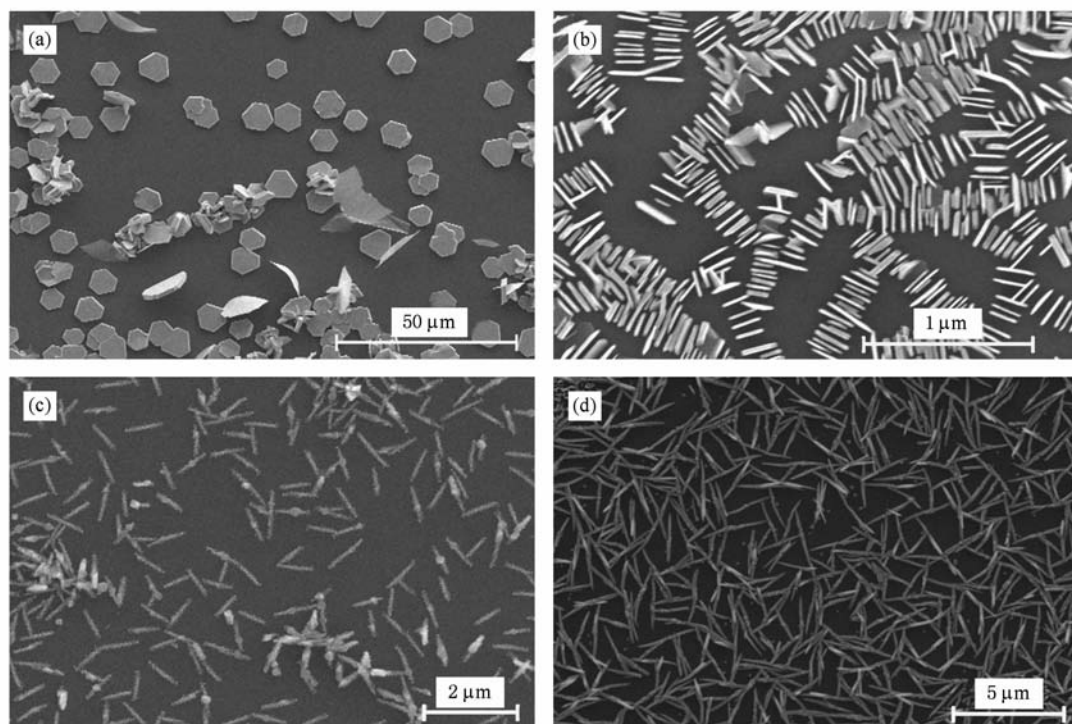


图 3 未使用催化剂时, 不同温区沉积物的 SEM 相片 (a) 350 °C, (b) 320 °C, (c) 300 °C, (d) 230 °C. 其中(a) 的反应时间为 1 h, 其他样品为 10 min

考虑到 Te 室温就开始挥发, 在加热过程中, Te 蒸气就被载气带到排列有 Si 衬底的区域. 在温度较高的区域, Te 蒸气继续传输而不会冷凝在 Si 片上, 只有温度较低的 Si 片上会预先沉积部分 Te 纳米线. 当 Sb 粉末的温度升高到 500 °C 以上时, Sb 开始挥发, 由于 Sb 熔点和挥发温度都较高, 相应地在较高温度开始沉积, 因而不能传输到低温区. 因此, 在低温区只能得到如图 3(d) 所示的 Te 纳米线, 而没有  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . 在稍高的温区, 如图 3(c), Sb 与预先沉积的 Te 纳米线化合生成  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  片. 由于反应时间较短且该温区温度较低, Te 纳米线没有被完全消耗, 因而形成 Te 纳米线上附着生长的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  片. 在图 3(b) 的较高温区, 很可能有部分预先沉积的 Te 纳米线, 由于温度较高, Te 被完全消耗, 因而形成线状排列的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  六方纳米盘. 在图 3(a) 所示的高温区, 则没有预先沉积的 Te 纳米线, Sb 和 Te 蒸气

在此区域直接化合, 生成  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  并沉积下来, 因此  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  不会呈线状排列.

为了了解  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的生长机理, 对  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的晶体结构进行分析.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的空间群为  $R\bar{3}m$ , 具有菱形六面体晶胞, 在晶体学上也可以转换为六角晶胞, 图 4 是用六方结构表示的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  晶体结构. 如图 4(a) 所示, 其晶体结构可以看成是 Sb 和 Te 原子层沿  $c$  轴方向的简单堆叠重复, 原子层排列规律为 Te1-Sb-Te2-Sb-Te1. 其中 Sb 与 Te1 的原子间距为 2.979 Å (1 Å = 0.1 nm), Sb 与 Te2 之间的距离为 3.168 Å, Te1 与 Te1 的原子间距则较大, 为 3.736 Å. 在这些原子中起连接作用的原子间作用力有所不同, Te 与 Sb 间属于共价键连接, 因而相互之间的作用较强. 而两层 Te1 原子靠 van der Waals 力连接<sup>[16,17]</sup>, 所以结合能力相对较小, 晶体容易沿此原子层劈裂<sup>[18,19]</sup>. 而且从热力学的稳定性来讲, 破坏

van der Waals 力比破坏共价键所需要的能量要低得多,这就意味着  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  沿着  $ab$  方向的生长速度更快,而沿  $c$  轴方向生长的晶体热稳定性差,更容易被破坏. 因此,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  在沉积过程中生长成片状而不是棒状或线状. 如图 4(b) 所示,沿着  $c$  轴方向观察时,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的  $ab$  面为六方盘,且顶层和底层都被 Te 原子所占据. 根据晶体学和最小自由能原理,点阵密度大的晶面,也就是面指数小的晶面,优先出现在晶体的外表面. 结合  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的内禀晶体结构特征,因此  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  容易生长成六方纳米盘<sup>[16]</sup>.

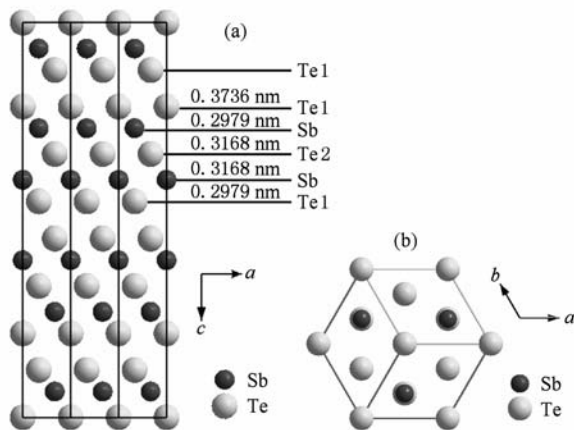


图 4  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  晶体结构示意图 (a) 沿  $b$  轴投影图, (b) 沿  $c$  轴投影图

图 5 是不同沉积物的 XRD 图谱. 图 5(a) 为六方纳米盘的 XRD 图谱(对应形貌为图 3(a)),与标准卡片对比发现,所有(001)晶面族的衍射峰增强,这与图 3(a)中  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  六方纳米盘大多平铺在 Si 衬底上的情况符合. 如图 5(b) 的 XRD 图谱所示,此温区是 Te 与  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的两相混合物(对应形貌为图 3(c)). 图 5(c) 的 XRD 图谱(对应形貌为图 3(d))表明 Te 纳米线具有六方结构,且(100)晶面族的衍射峰增强. 由于纳米线与 Si 衬底平行排列,说明 Te 纳米线是沿着  $c$  轴方向生长,这与其晶体结构的各向异性相符合.

### 3.2. 使用 Au 纳米颗粒催化剂

为了得到一维纳米结构的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,我们采用纳米金颗粒作为催化剂. 使用纳米金作为催化剂时,其在硅片上的分散性对沉积物形貌有较大的影响,因此本文采用液相法制备了分散性相对较好的金溶胶<sup>[20]</sup>. 图 6(a) 是 350 °C 回火后纳米金颗粒的分布情况,金颗粒的直径一般为几纳米到几十纳米,

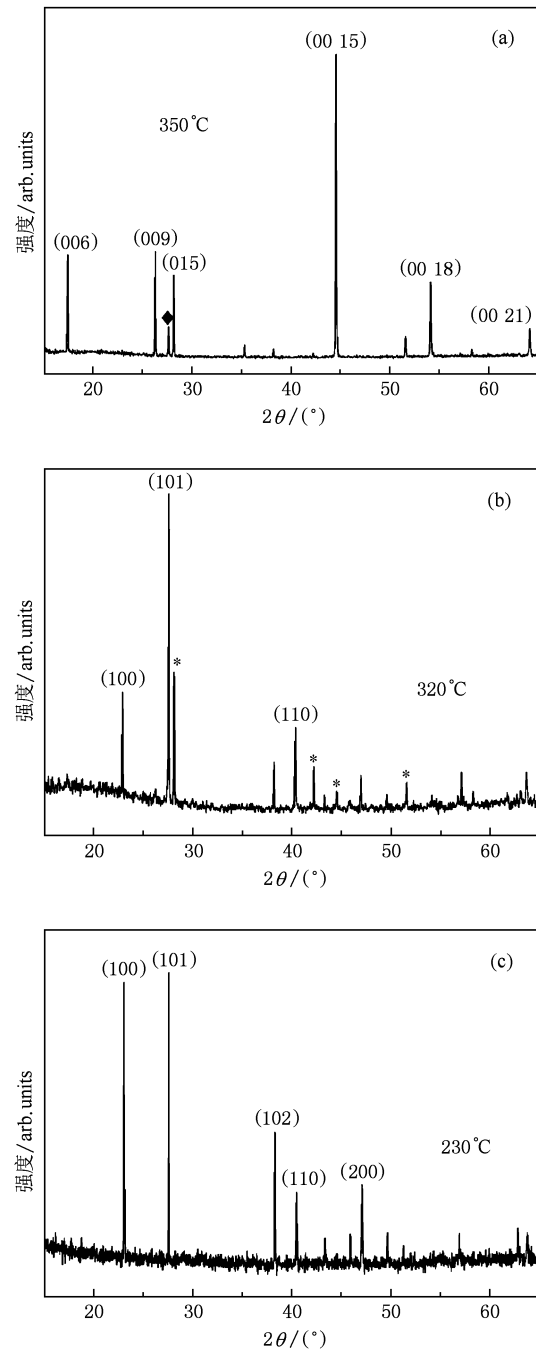


图 5 不同温区沉积物的 XRD 图谱 (a)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  六方纳米盘,带  $\blacklozenge$  为少量 Te 杂质的衍射峰; (b)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  与 Te 两相混合物,带 \* 为  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  衍射峰; (c) Te 纳米线

只有少量较大颗粒的尺寸达到 100 nm 左右,分布较均匀.

利用纳米金作催化剂,制备出了  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线,图 6(b) — (d) 是不同放大倍数下  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线的形貌.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线的直径约为几十到一百纳米,长度约为几微米. 除了纳米线以外,在 SEM 相片

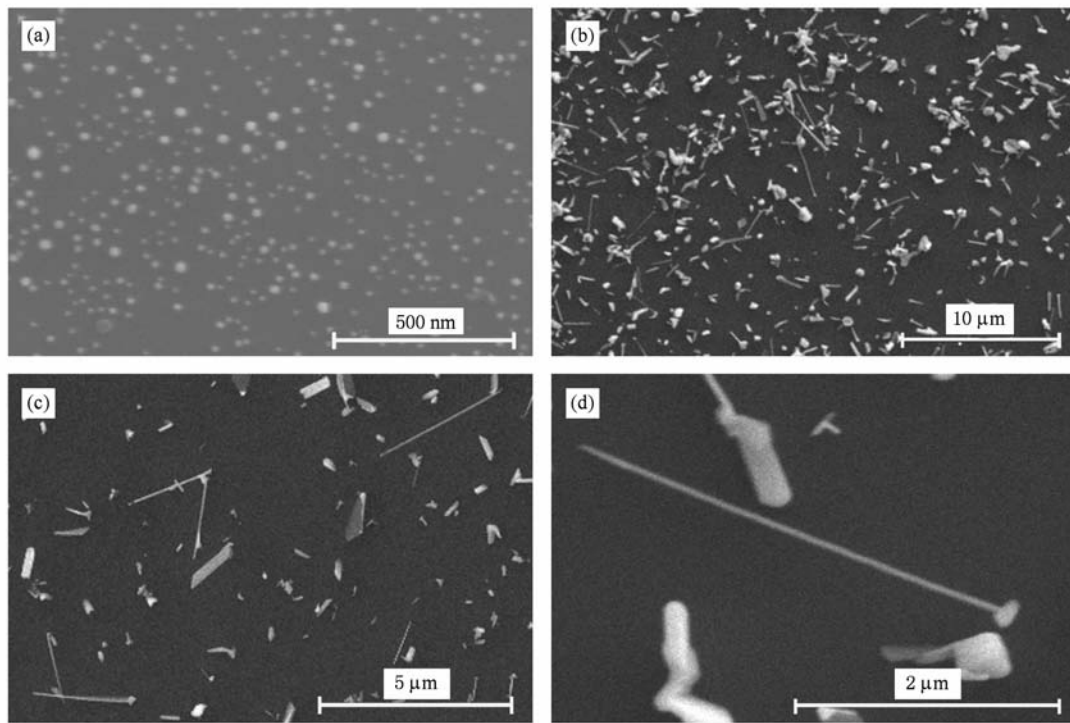


图6 采用纳米金作为催化剂的沉积物形貌 (a)金溶胶 350 °C 回火 1 h 后纳米金颗粒分布情况(纳米金熔点约为 330 °C);(b)—(d)不同放大倍数下的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线形貌

中还可以观察到一些块状产物,EDX 分析表明这些大小不等的块也是 Sb 与 Te 的合金,其中一部分是 Au, Sb 和 Te 的三元合金. 这可能是在加热过程中,部分纳米金颗粒熔化后发生团聚,随后吸收 Sb 和 Te 形成较大的块状合金. 另外一部分则是 Sb 和 Te 沉积在没有纳米金催化剂的区域,从而长成的片状  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  合金. 这些块状和片状产物很难去除,只能

通过控制气压、气流、温度和反应时间等条件来减少其产量,以得到更多数量的纳米线. 根据我们的实验结果,制备  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线的最佳条件如下:炉管内气压为 200 Pa, Ar 气流量为 100 sccm, 沉积时间为 10 min. 上述条件下,在 450 °C—420 °C 温度区域能够得到数量较多且较长的纳米线.

图 7(a) 和 7(b) 分别是两根  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线(分

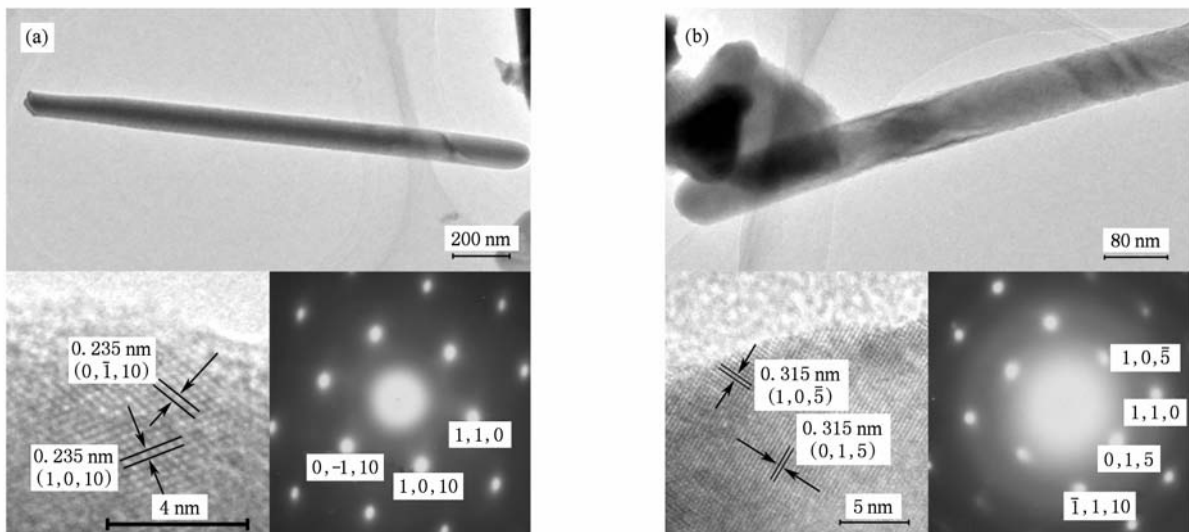
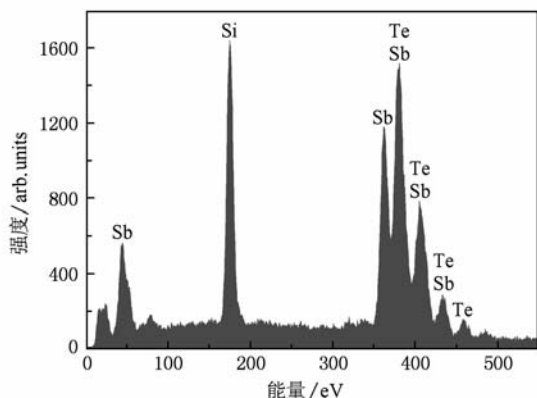


图7  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线的 TEM 和 HRTEM 照片及 SAED 斑点 (a) 纳米线 a, (b) 纳米线 b

图8  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线的 EDX 图谱

别标记为 a 和 b) 的 TEM 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 相片, 以及选区电子衍射 (SAED) 斑点. 纳米线 a 的 SAED 斑点对应衍射晶面分别为  $(0, \bar{1}, 10)$ ,  $(1, 0, 10)$ ,  $(1, 1, 0)$ , HRTEM 相片中的面间距都是 0.235 nm 左右, 分别对应晶面是  $(1, 0, 10)$  和  $(0, \bar{1}, 10)$ , 纳米线沿  $[1, 1, 0]$  方向生长. 纳米线 b 的 SAED 斑点分别对应  $(\bar{1}, 1, 10)$ ,  $(0, 1, 5)$ ,  $(1, 1, 0)$  和  $(1, 0, \bar{5})$  晶面, HRTEM 中的面间距约为 0.315 nm, 分别对应于  $(0, 1, 5)$  和  $(1, 0, \bar{5})$  晶面, 纳米线生长方向也是  $[1, 1, 0]$  方向. 可见, 虽然由于衍射晶带轴方向的不同而存在两种不同的衍射斑点, 但  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线的生长方向都是  $[1, 1, 0]$ . 图 8 是

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线的 EDX 图谱, 沉积物中的 Sb 与 Te 原子比例并不完全满足 2:3, 而是约为 7:9. 尽管两者非常接近, 而且 EDX 的精确度不够, 但是也有可能是在沉积过程中,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  晶体中存在空位或原子置换. 这些缺陷有利于增加声子散射, 降低热导率, 从而提高材料的热电性能.

#### 4. 结 论

利用化学气相沉积法, 在未使用催化剂时制备得到  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  六方纳米盘, 在利用纳米金颗粒作催化剂条件下得到  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  纳米线. 未使用催化剂时,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的形貌取决于自身的晶体结构. 由于三角结构的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  晶体中存在由 van der Waals 力结合的两层邻近 Te 原子, 使得其更容易生长成六方纳米盘. 因此, 必须利用催化剂限制其生长方向, 才能制备出  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  一维纳米结构.

以分散性良好的纳米金颗粒作为催化剂, 合理控制反应气压、气流量、温度等条件, 利用化学气相沉积法可以制备得到  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  单晶纳米线. 纳米线直径在几十到上百纳米间, 长度约为几个微米, 其生长方向为  $[1, 1, 0]$ . 理论上,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  单晶纳米线的电导率变化不大, 却显著增加了声子散射概率, 降低热导率, 提高材料的热电性能, 从而具有广泛的应用前景.

- [1] Wood C 1988 *Rep. Prog. Phys.* **51** 459
- [2] Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, LaForge B E 2002 *Science* **297** 2229
- [3] Purkayastha A, Lupo F, Kim S, Borca-Tasciuc T, Ramanath G 2006 *Adv. Mater.* **18** 496
- [4] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [5] Majumdar A 2004 *Science* **303** 777
- [6] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [7] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [8] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 16631
- [9] Lin Y M, Sun X, Dresselhaus M S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4610
- [10] Heremans J P, Thrush C M, Morelli D T, Wu M C 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 216801
- [11] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R, Lee H, Wang D, Ren Z, Fleurial J P, Gogna P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [12] Wang W, Lu X, Zhang T, Zhang G, Jiang W, Li X 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 6702
- [13] Fardy M, Hochbaum A I, Goldberger J, Zhang M M, Yang P 2007 *Adv. Mater.* **19** 3047
- [14] Hochbaum A I, Chen R, Delgado R D, Liang W, Garnett E C, Najarian M, Majumdar A, Yang P 2008 *Nature* **451** 163
- [15] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J, Yu J K, Goddard W A, Heath J R *Nature* **451** 168
- [16] Shi W, Zhou L, Song S, Yang J, Zhang H 2008 *Adv. Mater.* **20** 1892
- [17] Sootsman J R, Chung D Y, Kanatzidis M G 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8616
- [18] Lü Q, Rong J Y, Zhao L, Zhang H C, Hu J M, Xin J B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3321 (in Chinese) [吕强、荣剑英、赵磊、张红晨、胡建民、信江波 2005 物理学报 **54** 3321]
- [19] Hu J M, Xin J B, Lü Q, Wang Y Y, Rong J Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4843 (in Chinese) [胡建民、信江波、吕强、王月媛、荣剑英 2006 物理学报 **55** 4843]
- [20] Mao B, Liu B, Wang Y F, Li G N, Song Y Z, Ma L P, Liu G H 2009 *Rare Metal Mat. Eng.* **38** 515 (in Chinese) [毛斌、刘斌、王运福、李工农、宋玉哲、马莉萍、刘国汉 2009 稀有金属材料与工程 **38** 515]

# Synthesis and characterization of $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ nanostructures<sup>\*</sup>

Zhang Fan<sup>1)2)</sup> Zhu Hang-Tian<sup>1)2)</sup> Luo Jun<sup>1)†</sup> Liang Jing-Kui<sup>1)</sup> Rao Guang-Hui<sup>1)</sup> Liu Quan-Lin<sup>2)</sup>

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 11 January 2010; revised manuscript received 3 February 2010)

## Abstract

Single-crystalline  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanostructures, of which the bulk is one of the best thermoelectric materials at room temperature, are synthesized by chemical vapor deposition. The composition, crystal structure, and growth mechanism of the sample are investigated. According to our experimental results,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  normally grows into hexagonal nanoplates without using catalyst, but single-crystalline nanowires can be fabricated with Au nanoparticles as the catalyst. The growth mechanism of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanostructures is closely related to its anisotropic crystal structure.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  has a rhombohedral structure, which exhibits a layered anisotropy with the Te and Sb atom layers arranged along the  $c$ -axis. Moreover, there are two adjacent Te layers connected by van der Waals bonds. Therefore,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  prefers to grow into hexagonal plates in the  $ab$ -plane. When Au nanoparticles are used as the catalyst, the growth direction of the precipitated  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  is restricted, leading to the formation of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanowires.

**Keywords:** thermoelectric materials,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , nanostructures, chemical vapor deposition

**PACC:** 6146, 7220P, 8115H

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB925003), the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50831002), and the Key Program of Science and Technology Research Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 309006).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jluc@aphy.iphy.ac.cn