

圆柱形蛋白石和反蛋白石结构光子晶体的制备及其光学性质*

陈威 王鸣[†] 倪海彬

(南京师范大学物理科学与技术学院江苏省光电技术重点实验室, 南京 210046)

(2012 年 10 月 19 日收到; 2013 年 1 月 29 日收到修改稿)

研究了在圆柱曲面基底上自组装空心 and 实心的圆柱形蛋白石和反蛋白石结构光子晶体的方法. 用垂直沉积法在不同曲率半径的毛细管内自组装了空心圆柱形聚苯乙烯 (PS) 蛋白石结构光子晶体薄膜和二氧化硅 (SiO_2) 反蛋白石结构薄膜; 用类重力沉积法制得实心圆柱形蛋白石和反蛋白石结构光子晶体, 并讨论了这一生长方式中的状态变化过程及影响因素. 用扫描电子显微镜对样品内部结构进行了表征, 用光谱仪测试了光子晶体薄膜的反射光谱, 结果表明: 基底曲率半径和微球粒径的大小是影响空心蛋白石和反蛋白石薄膜质量的主要因素; 微球大小是影响实心结构有序性的主要因素.

关键词: 反蛋白石, 空心圆柱, 溶胶凝胶协同自组装

PACS: 42.70.Qs, 78.67.-n, 78.55.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.114207

1 引言

空心 and 实心的圆柱形蛋白石及反蛋白石结构具有形成空心三维光子晶体光纤和液相色谱柱的潜力, Kamp 等研究了用注射泵在毛细管内制作实心的圆柱形蛋白石结构^[1], Moon 等研究了在毛细管外制作空心的蛋白石和反蛋白石结构^[2], Lin 等^[3,4]利用虹吸在空心光纤内自组装蛋白石结构的光子晶体. 这些研究展示了圆柱形蛋白石和反蛋白石结构的应用前景及可行性. 同时用各种常用材料制作高质量、孔径可控、形状可控的反蛋白石结构一直是人们的研究热点^[5,6]. 目前研究较多的模板 CVD 法^[7]、凝胶填充法等实现了很多材料反蛋白石结构的制作, 但是这些方法制作的反蛋白石结构存在填充不均匀、裂缝缺陷多、面积小、形状简单等问题, 阻碍了反蛋白石结构材料的实际应用. Hatton 在 2010 年详细地报道了用溶胶凝胶协同自组装制作反蛋白石结构材料的方法^[8], 这种方

法可行性高, 相比前面两种方法具有裂缝少、单晶区域大、可制作大面积高质量反蛋白石结构^[9]的优势. 本文在这些研究的基础上, 首先用垂直沉积法和溶胶凝胶协同自组装法制作了空心圆柱形蛋白石和反蛋白石结构, 系统研究了其生长机理及各种参数对实验结果的影响; 然后用类重力沉积法制作实心蛋白石和反蛋白石结构光子晶体薄膜, 并讨论了实验中的系统状态变化和原理; 最后对样品的结构和光学特性进行了表征和测试.

2 实验

2.1 毛细管内制备空心的 PS 光子晶体和 SiO_2 反蛋白石光子晶体

采用垂直沉积法在毛细管内制备空心 PS 光子晶体. 首先分别配置各种不同粒径的胶体微球溶液, 即以去离子水为分散剂, 使 PS 胶体微球溶液体积分数为 0.1%, 再用超声振荡 20 min, 使其分散

* 国家自然科学基金 (批准号: 61178044, 91123015), 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20113207110004), 江苏省高校重点自然科学基金 (批准号: 10KJA510024) 和江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (批准号: CXZZ12-0405) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wangming@njnu.edu.cn

度 $< 2\%$. 接着是对毛细管的清洗: 先将毛细管浸泡在 HF 酸中 20 min, 以增加其亲水性, 后用去离子水冲洗干净并用氮气将其吹干; 接着用同样的步骤分别用丙酮、乙醇、去离子水超声将其清洗干净, 最后再用氮气将其吹干. 然后将吹干后的毛细管垂直插入到配好的溶液中, 利用毛细管作用使其吸入一定量的溶液并将另一端封闭, 如图 1(a) 所示. 最后将毛细管垂直固定并置于 40°C 的恒温鼓风干燥箱中. 随着溶液的蒸发, 胶体微球在毛细管内壁自组装成光子晶体, 如图 1(b) 所示, 图 1(c) 是毛细管内制备的空心 PS 光子晶体的俯视图. 而对于 SiO_2 反蛋白石光子晶体的制备采用的是溶胶凝胶协同自组装法, 主要是在配置溶液上和制备 PS 光子晶体有所区别: 在胶体微球溶液中还要添加前驱液 TEOS 溶液 (TEOS: 0.1 mol/L HCL: 无水乙醇的质量比为 1:1:2). 之后的制备方法和制备 PS 光子晶体一样, 但是最终要将制备得到的复合晶体放入箱式炉中烧结即可得到 SiO_2 反蛋白石光子晶体.

2.2 毛细管内制备实心 PS 光子晶体和 SiO_2 反蛋白石光子晶体

在毛细管内制备实心 PS 光子晶体和 SiO_2 反蛋白石光子晶体的实验步骤分别与制备空心 PS 光子晶体和 SiO_2 反蛋白石光子晶体一致, 唯一的区别在于: 放入干燥箱中干燥时不需要将毛细管的一端封闭.

2.3 测试与表征

采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对制备得到的光子晶体的形貌进行分析, 确定光子

晶体的结构.

采用光纤束反射探头来测光子晶体的反射光谱. 将 YOKOGAWA 白光源 (AQ4305 型) 从光纤束反射探头的一端输入, 入射到光子晶体后从另一端输出, 将输出的信号会聚到光谱仪. 其中白光源光谱范围为 400 nm 到 1800 nm, 光谱仪测量范围为 600—1750 nm.

3 结果

3.1 毛细管内空心 PS 光子晶体和 SiO_2 反蛋白石光子晶体的结构分析

图 2 是在毛细管内制备的空心圆柱形 490nm 的 PS 光子晶体和 SiO_2 反蛋白石光子晶体的微观形貌图, 图 2(a)—(d) 是毛细管内 490 nm 空心 PS 光子晶体的光学显微镜图和 SEM 图, 其中图 2(a), (b) 是用光学显微镜观察所制备样品的侧面图和端面图, 从图中可以看出沿着毛细管的轴向颜色对称且分布均匀. 图 2(c) 是所观察样品的在 100 倍下的形貌, 左上角的插图是毛细管内平行于管壁的放大图, 可以看到平行于管壁的面是类 (111) 面, 呈六角密排. 图 2(d) 是样品端面其中一段圆弧的 SEM 图, 从图中可以看到在毛细管内壁均匀的生长有薄薄的光子晶体薄膜, 其右上角的插图是其放大图, 它大约有 4 层, 整体排列均匀有序. 由此可以说明制得的样品平行于管壁的同轴圆柱面是类 (111) 面, 该样品是类似柱对称的. 图 2(e)—(h) 是用溶胶凝胶协同自组装法制备的 490 nm 的 SiO_2 反蛋白石光子晶体样品, 图 2(e) 为空的毛细管和长有该样品且尚未烧结的复合晶体的毛细管侧面的对比显微镜图,

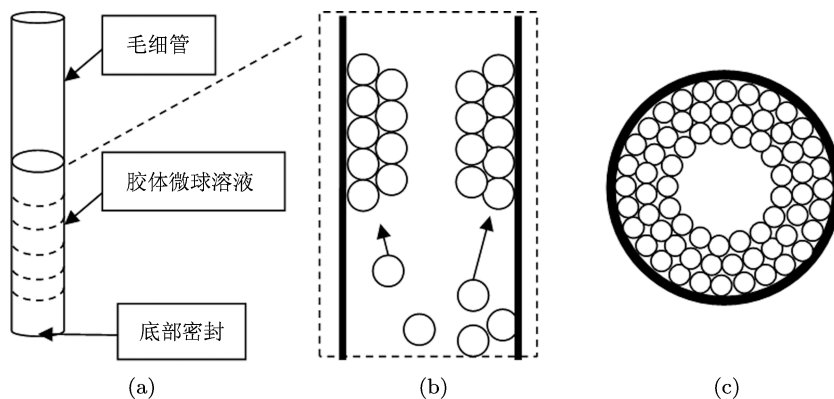


图 1 生长装置及原理示意图 (a) 生长装置图; (b) 生长原理图; (c) 制备的光子晶体俯视图

而图 2(f) 是长有烧结后的样品的毛细管和空的毛细管对比的显微镜图, 对比可知长有光子晶体的毛细管沿着毛细管轴向呈现均匀一致的颜色, 尚未烧结的复合晶体呈现橙色和绿色两种颜色, 而烧结后的样品则呈现均匀一致的淡蓝色. 图 2(g) 为样品的整体形貌图, 其右上角的插图为其内壁放大后的

SEM 图, 从最上面的大孔中可以看到底下一层的三个小孔, 由此可以判定其连续性、通连性较好, 整体排列均匀一致. 图 2(h) 为制得的样品端面的 SEM 图, 在毛细管内壁有薄薄的 SiO_2 反蛋白石光子晶体, 中间的插图为其内壁局部的放大图, 大约有 15 层, 整体连通性较好.

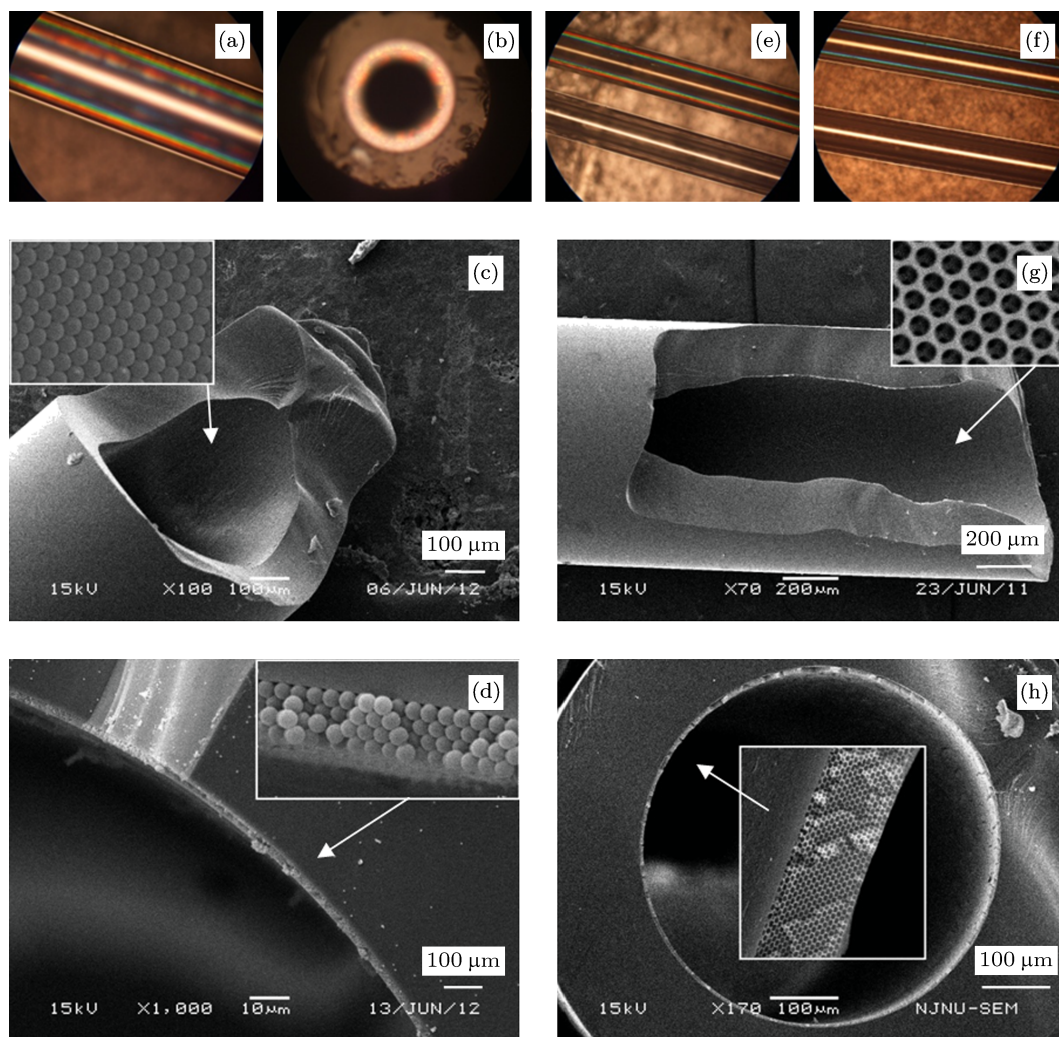


图 2 毛细管内空心 490 nm 的 PS 光子晶体和 SiO_2 反蛋白石光子晶体的显微镜和 SEM 图

3.2 毛细管内制备的实心 PS 光子晶体和 SiO_2 反蛋白石光子晶体的结构分析

图 3(a)—(g) 是用类重力沉积法在毛细管内制备的实心圆柱形 490 nm PS 光子晶体微观形貌图. 图 3(a) 所示的是样品侧表面的显微镜图, 它色泽均匀、光泽度较好, 图 3(b) 是和图 3(a) 对应的毛细管侧表面的 SEM 图, 它是六角密排结构, 排列均匀、

有序, 为类 (111) 面. 图 3(c) 为样品端面的 SEM 图, 图 3(d) 为该端面的局部放大图, 该端面是 (111) 面, 大面积高度有序. 图 3(e) 是图 3(c) 中管壁边缘处的放大图, 图 3(f) 则是靠近毛细管侧表面的一个断面处的 SEM 图, 侧表面是类 (111) 面, 断裂面为 (100) 面, 图 3(g) 为其内部的断面图. 毛细管内制备的实心蛋白石结构光子晶体侧表面为类 (111) 面, 底部端面为 (111) 面, 其中心处是多晶结构.

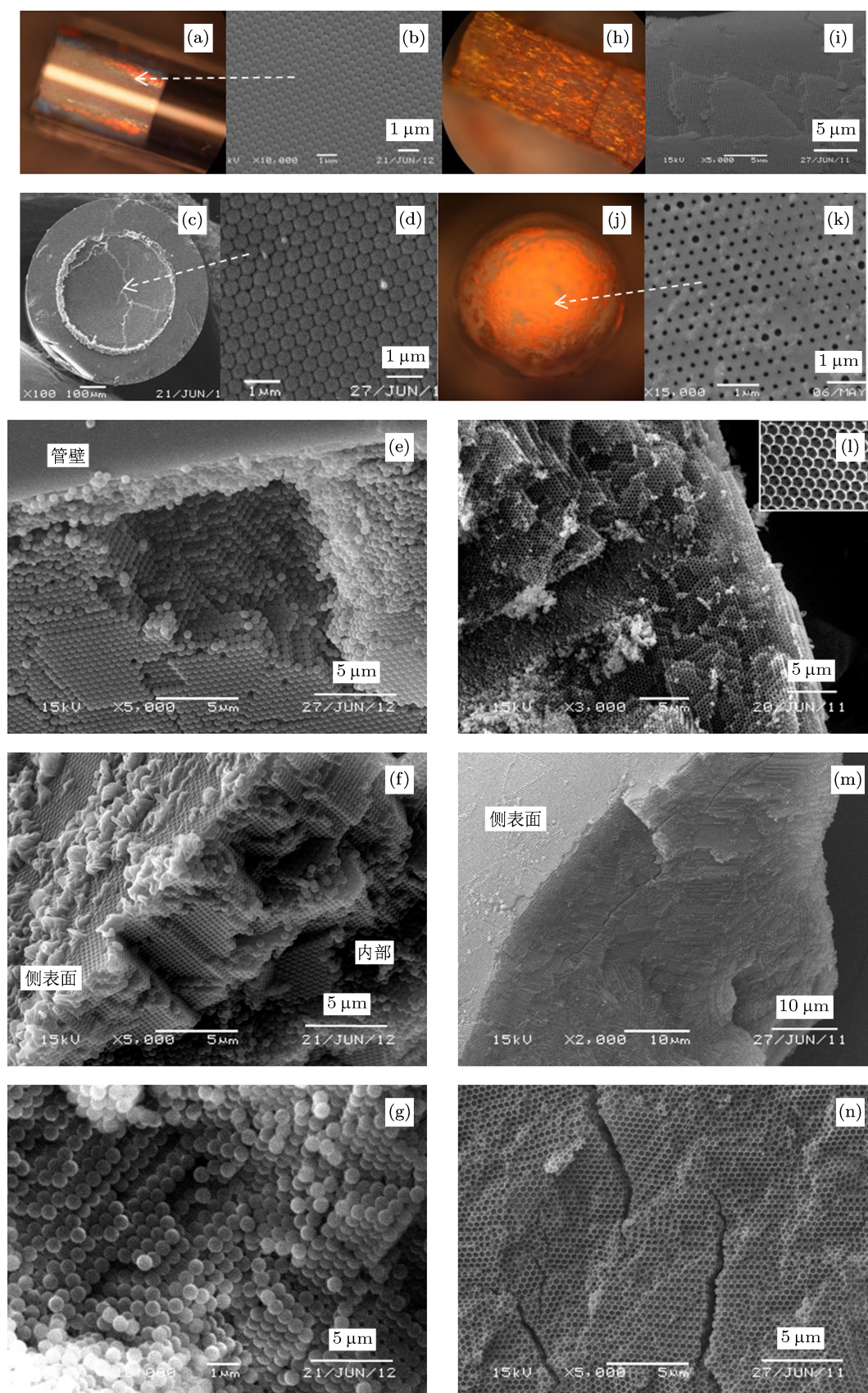


图3 毛细管内实心 490 nm PS 光子晶体和 390 nm SiO₂ 反蛋白石光子晶体的显微镜和 SEM 图

图 3(h)—(n) 为在毛细管内制备的实心圆柱形 SiO_2 反蛋白石光子晶体的微观形貌图. 它是用 390 nm 的胶体微球在重力和表面张力的作用下通过溶胶凝胶协同自组装的方法制备得到的. 图 3(h) 是用光纤将光子晶体从毛细管中取出的样品的显微镜图, 它是一个断面, 颜色均匀一致、呈橘黄色, 图 3(i) 是毛细管侧壁的 SEM 图, 该侧面为类 (111) 面, 整体连通性较好, 排列均匀有序. 图 3(j) 是毛细管端面的显微镜图, 而图 3(k) 是该端面的局部放大图, 该面为 (111) 面. 图 3(l) 是平行于毛细管端面的一个断面的 SEM 图, 在接近毛细管管壁处光子晶体排列均匀有序, 右上角的插图是内部平行于端面的放大图, 是 (111) 面. 图 3(m) 是毛细管侧表面附近断面的 SEM 图, 图 3(n) 为其内部的一个断面. 毛细管内制备的实心反蛋白石结构光子晶体平行于管壁的同心圆柱是类 (111) 面, 大约有 30—50 层, 但其中心处是多晶结构.

3.3 光谱

用光纤束反射探头测试了毛细管内的蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体的反射谱, 测试光谱

如图 4 所示. 该反射谱是先通过光纤束反射探头测得光垂直入射到空的毛细管侧壁的光谱 R_0 , 再测得光垂直入射到自组装有光子晶体的毛细管侧壁的光谱 R_1 , 图 4(a), (b) 中曲线则是 R_1/R_0 所得曲线. 图 4(a) 是 490 nm 微球在毛细管内自组装蛋白石结构光子晶体的反射谱, 其中实线是实心的蛋白石结构反射谱, 其带隙位置在 1043 nm 处; 虚线为空心的蛋白石结构的反射谱, 带隙在 1040 nm 处. 图 4(b) 为 490 nm 微球在毛细管内自组装空心反蛋白石结构光子晶体反射谱, 其带隙位置在 698 nm, 图 4(c) 390 nm 微球在毛细管内自组装实心反蛋白石结构光子晶体反射谱, 其带隙在 614 nm, 该反射谱是用海洋光纤光谱仪 (USB2000) 测得.

4 讨论

4.1 毛细管内自组装空心光子晶体的分析和讨论

胶体微球在毛细管内自组装成空心光子晶体的机理与在平板上自组装光子晶体基本是一致的.

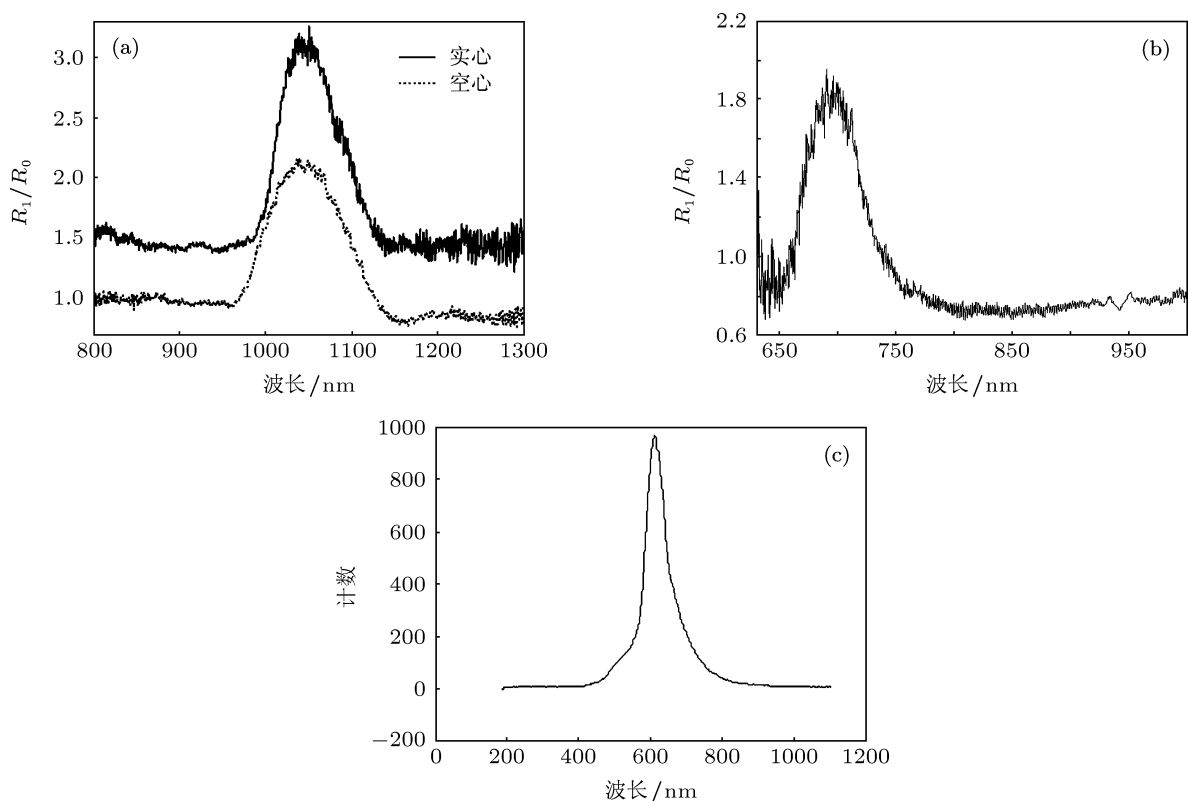


图 4 毛细管内自组装光子晶体蛋白石结构和反蛋白石结构的反射光谱 (a) 490 nm 空心 and 实心蛋白石结构的反射谱; (b) 490 nm 空心反蛋白石结构反射谱; (c) 390 nm 实心反蛋白石结构反射谱

在毛细管内自组装空心光子晶体时, 由于毛细管一端封闭, 和在平板上自组装的实验装置一样. 随着溶液的蒸发, 胶体微球会在毛细力的作用下自发的在毛细管内壁自组装光子晶体. 微球首先会在毛细力的作用下沿着毛细管内壁在弯液面处自组装第一层光子晶体, 如图 5(a) 所示. 接着在第一层上面自组装第二层光子晶体, 由此类推, 在毛细管内壁会自组装 PS 光子晶体. 但由于毛细管管壁是圆环状的, 微球自组装时就不能完全紧密排列, 会产生位错, 故通过产生裂缝的方式来释放, 如图 5(b) 所示. 它会沿着毛细管轴向即微球自组装方向产生一些裂缝, 但通过右下角的插图可知其整体排列均匀、有序. 但是和在平板上自组装光子晶体相比, 在毛细管内自组装空心光子晶体还是有一些不同之处: 在平板上自组装光子晶体时, 平板不是一个光滑连续的面, 在边缘处是两个面的交界处, 会受到边缘效应的影响, 而毛细管内壁是一个光滑连续的圆环面.

4.2 毛细管内自组装实心 PS 蛋白石结构光子晶体的生长机理讨论

胶体微球溶液是由 PS 微球和去离子水混合而成的, PS 微球的密度为 1.054 g/cm^3 , 和水的密度相近, 分散于水中时有较强的布朗运动, 可保持相对长时间而不会发生沉淀. 当将毛细管插入溶液中, 由于毛细现象会吸入一定量的胶体微球溶液. 取出倒置后, 由于其底部未封闭, 开始时毛细管内液体的张力小于胶体微球溶液受到的重力, 会迅速下降直至毛细管内液体张力和重力平衡. 胶体微球溶液此时会在毛细管底部达到平衡而静止, 此时由于液体表面张力的作用溶液上液面是呈凹液面, 下液面是凸液面. 放入干燥箱后, 由于温度的升高, 液体要从毛细管两端蒸发, 此时静止的溶液基本已位于毛细管底部, 故溶液上液面离毛细管顶端有相对比较长的距离, 因此毛细管上端的液体的蒸发相对应底部几乎可以忽略不计, 所以溶剂水大部分从毛细管底部蒸发, 如图 6(a) 所示. 随着溶剂水从毛细管底部液面蒸发, 底部的 PS 浓度急剧增加, 在底部液面表面形成一层 PS 膜. 溶剂水持续从下液面蒸发, 诱导液柱上部的水向下运动, 同时驱动 PS 微球向下运动, 底部液面处的 PS 微球膜受到溶剂水向下运动的作用力和液面的表面张力, 致使最底部 PS 的

排列要趋于最稳定、能量最低的状态, 故在底部形成六角密排结构, 如图 6(b) 所示. 从第二层开始, 由于第一层的阻挡作用, 液体的蒸发主要在球与球的空隙处, 因此微球的运动有一定的倾向性和选择性, 故微球自然的排列在最底层两个微球的间隙处, 形成另一层六角密排结构. 可根据 Norris 等^[10]提出的一个简单的晶体排列表面液体流机理来说明形成的光子晶体是 ABCABC $\cdots$ 结构. 由于已经形成了两层交错的六角密排结构, 如图 6(c) 所示, 液体会沿着 PS 微球的间隙继续蒸发流动. 图中微球之间间隙分为两类, 分别为亮隙 C 和暗隙 O. 当溶液蒸发引起的毛细流驱动微球到底面时, 液体将优先通过亮隙涌入晶体空隙, 液体的流动将使微球更容易被“俘获”在亮隙处. 图 6(d) 表示平行于毛细管端面方向运动的情况, 由于径向力的作用, A 球和 B 球沿毛细管径向的移动情况是不一样的, 若 A 球开始时处于亮隙, 要到达暗隙则需要比开始处于暗隙的 B 球从暗隙到达亮隙需要的距离要多 4 倍, 即微粒更易从暗隙运动到亮隙形成稳定的 ABCABC $\cdots$ 结构. 由此类推, PS 微球则继续以同样的方式沿着毛细管轴向自组装成 fcc 结构. 而对于毛细管内壁, 由于微球浓度的增加和毛细管内壁对其的限制作用以及微球间的相互作用, 微球在内壁上也要形成最稳定的排列, 即密排结构. 和底面的微球自组装类似, 毛细管侧壁也将形成 fcc 结构. 当溶液蒸发一段时间后, 毛细管底部及侧壁形成一层的 PS 微球密排结构, 其对液体蒸发的阻挡作用逐渐变强, 液体从微球的间隙处蒸发的速度会逐渐变慢, 故此时微球向下运动的速度变慢, PS 微球浓度相对开始时要低, 且溶液扩散的驱动力对其的作用力减弱, 所以微球会小范围的聚结, 而不能达到最稳定的状态, 故产生多晶区域, 如图 6(e) 所示, 从图中可以看到开始微球沿着毛细管内壁的排列是高度有序的, 其侧表面为类 (111) 面, 而大约 30—50 层后毛细管内部的微球排列呈现多晶. 但是实验中观测到当微球直径大小超过 580 nm 时, 制备得到的晶体就是无序的, 我们分析认为可能的原因是一方面是由于微球大小的增加, 其质量也将增大, 此时由蒸发诱导的溶剂向下运动的驱动力不足以推动微球及时移动至适当的位置以形成 fcc 结构; 另一方面我们推测随着微球粒径的增大, 相邻微球之间的空隙增大, 由于液体内部压强降的原因, 液体的流速会降低, 也就是说蒸发诱导的溶剂向下运动的驱动力随

粒径增大而减小. 因此, 微球大小是影响实心结构有序性的重要因素.

4.3 曲率半径及微球大小对在毛细管内自组装空心光子晶体的影响

对于在毛细管内自组装空心光子晶体, 曲率半径也是一个重要的影响因素. 对于相同大小的微球, 一方面毛细管的曲率半径越小即管径越小, 它受到的毛细力的作用也就越大, 弯月面也会越长, 蒸发诱导自组装时形成的薄膜结构越好. 但另一方面曲率半径过小则更容易产生位错. 本文对比了在管内径为 $500\ \mu\text{m}$ 和 $300\ \mu\text{m}$ 毛细管内自组装的光子晶体质量, 如图 7(a), (b) 所示, 从其右上角的插图

可以看到制备得到的光子晶体均为 4 层, 图 7(c) 中实线对应内径为 $500\ \mu\text{m}$ 的毛细管内自组装 4 层 $490\ \text{nm}$ 的空心光子晶体的反射光谱, 图 7(c) 中虚线则对应 $300\ \mu\text{m}$ 的毛细管内自组装 4 层 $490\ \text{nm}$ 的空心光子晶体的反射光谱. 比较可知, 带隙位置均在 $1040\ \text{nm}$ 处, 但是管径小的明显带隙深且带宽小, 故一定范围内自组装相同层数的光子晶体, 毛细管管径越小, 曲率越大, 光谱带隙越深, 薄膜质量越好. 而对于同一曲率半径的毛细管, 在其内壁自组装微球的尺寸越大, 则微球大小对管壁的比例越大, 则越容易产生缺陷, 如图 8 所示. 图 8(a), (b) 分别为 $690\ \text{nm}$, $490\ \text{nm}$ 的空心光子晶体在 5000 倍的 SEM 图, 对比可知在相同的放大倍数下, $490\ \text{nm}$ 的微球比 $690\ \text{nm}$ 的微球排列更为均匀、有序.

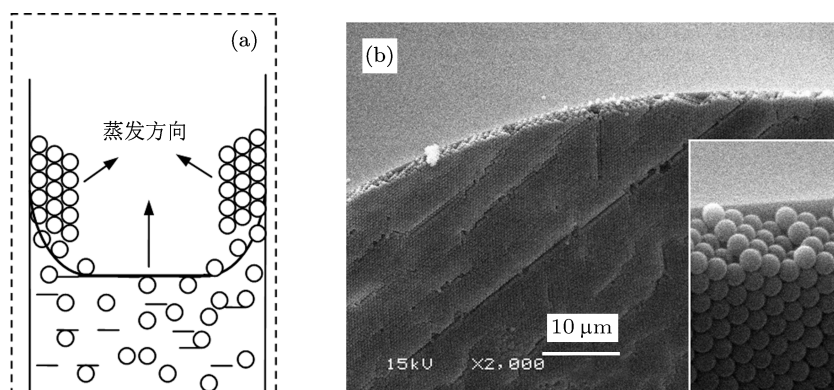


图 5 毛细管内空心光子晶体的原理图和 SEM 图 (a) 生长原理图; (b) $490\ \text{nm}$ 空心光子晶体 SEM 图

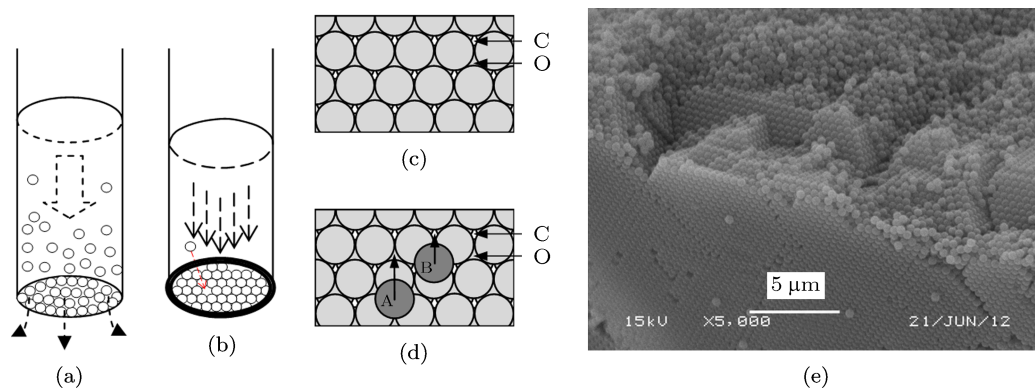


图 6 毛细管内 $490\ \text{nm}$ 实心的 PS 光子晶体的原理示意图和 SEM 图

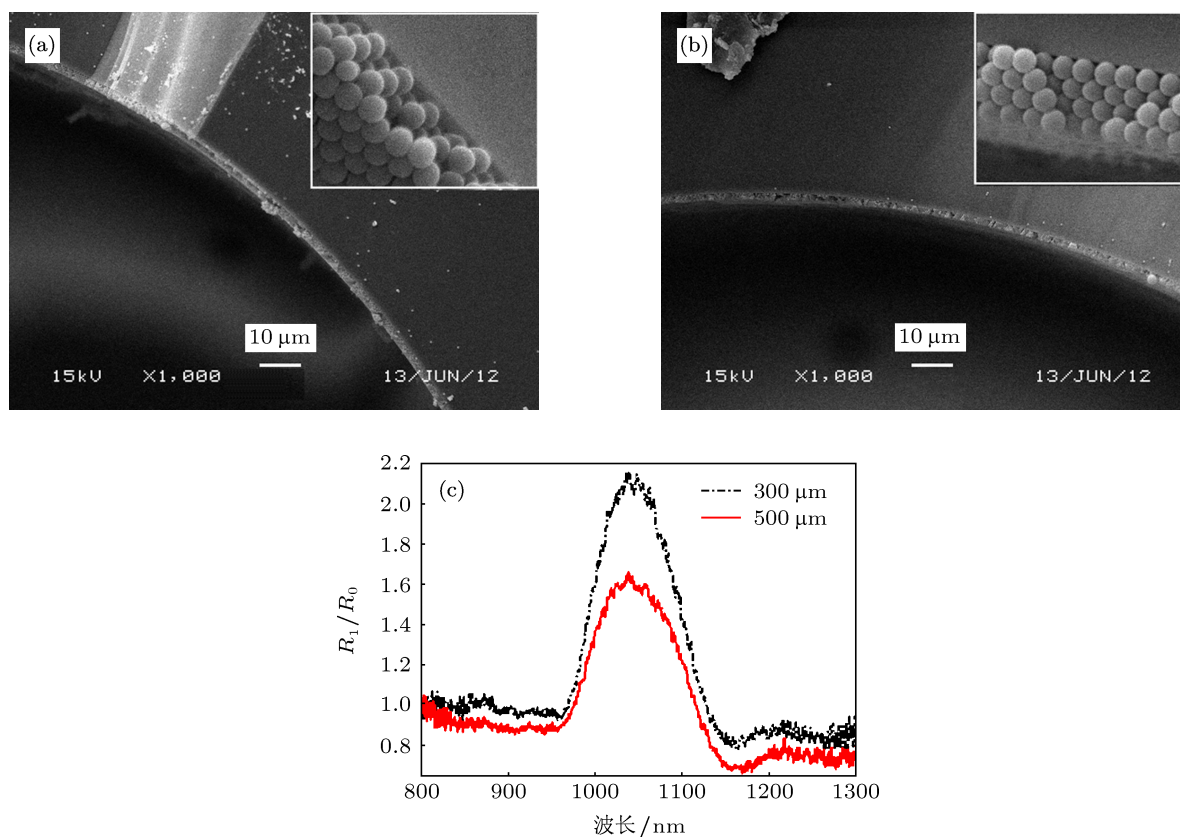


图7 490 nm 空心光子晶体的 SEM 图及其反射光谱 (a) 内径 500 μm 的毛细管内自组装 490 nm 空心光子晶体 SEM 图; (b) 内径 300 μm 的毛细管内自组装 490 nm 空心光子晶体 SEM 图; (c) 490 nm 空心光子晶体反射谱

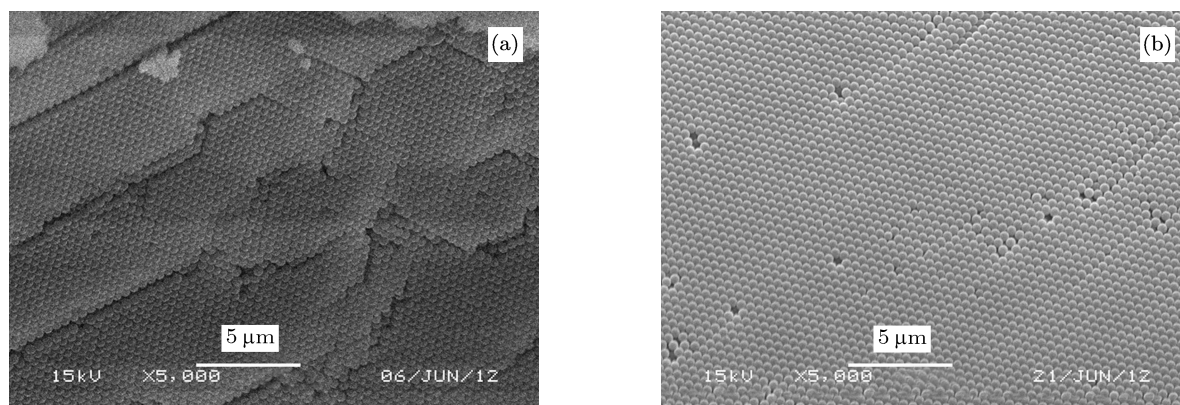


图8 690 nm 空心光子晶体的 SEM 图和 490 nm 的空心光子晶体的 SEM 图 (a) 690 nm 空心光子晶体的 SEM 图; (b) 490 nm 的空心光子晶体的 SEM 图

5 结 论

本文主要研究讨论了在曲面基底上制备光子晶体, 先用垂直沉积法在毛细管内制备空心圆柱形 PS 蛋白石结构光子晶体、用溶胶凝胶协同自组合法在毛细管内制备空心圆柱形 SiO_2 反蛋白石结构光子晶体, 并通过 SEM 图和测试其光谱分析样品。

后用类重力沉积法在毛细管内分别制备了实心蛋白石结构和反蛋白石结构光子晶体, 分析制备实心光子晶体的自组装机理及其过程. 最后通过分析样品 SEM 图及测试光谱可知: 基底曲率半径和微球粒径的大小是影响空心蛋白石和反蛋白石薄膜质量的主要因素; 微球大小是影响实心结构有序性的重要因素。

- [1] Kamp U, Kitaev V, Freymann G V, Ozin G A, Mabury S A 2005 *Adv. Mater.* **17** 438
- [2] Moon J H, Yi G R, Yang S M 2005 *J. Colloid. Inter. Sci.* **287** 173
- [3] Lin Y, Herman P R, Valdivia C E, Li J, Kitaev V, Ozin G A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 1
- [4] Lin Y, Herman P R, Xu W 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073106
- [5] Aguirre C I, Reguera E, Stein A 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 2565
- [6] Reculosa S, Heim M, Gao F, Mano N, Ravaine S, Kuhn A 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 691
- [7] Chi E O, Kim Y N, Kim J C, Hur N H 2003 *Chem. Mater.* **15** 1929
- [8] Hatton B, Mishchenko L, Davis S, Sandhage K H, Aizenberg 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 10354
- [9] Ni H B, Wang M, Chen W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 084211 (in Chinese) [倪海彬, 王鸣, 陈威 2012 物理学报 **61** 084211]
- [10] Norris D J, Arlinghaus E G, Meng L L, Heiny R, Scriven L E 2004 *Adv. Mater.* **16** 1393

Fabrication of cylindrical opals and inverse opals and their optical properties*

Chen Wei Wang Ming[†] Ni Hai-Bin

(Key Laboratory on Opto-Electronic Technology of Jiangsu Province, School of Physics Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(Received 19 October 2012; revised manuscript received 29 January 2013)

Abstract

Hollow and solid cylindrical opals and inverse opals have been made by the self-assembly method in a capillary. The mechanism as well as the assembly process of monodispersed microspheres self-assembly in a capillary has been investigated. By the vertical self-assembly method, hollow cylindrical polystyrene opals and silica inverse opals of different radii have been made in capillaries; whereas cylindrical solid opals and inverse opals have been prepared under the interactions of gravity sedimentation, evaporation induced micro-flow, liquid surface tension and capillary tension. The growth process of producing solid photonic crystals in capillaries have been described and discussed. By scanning electron microscope, we characterize the internal structure of the samples and with spectrometer we test the reflection spectra of these films. Results show that the substrate curvature radius and microsphere size are the main factors that affect the quality of hollow cylindrical opal and inverse opal films while microsphere size has influence on the internal structure of solid cylindrical opals and inverse opals.

Keywords: inverse opal, hollow cylindrical column, sol-gel co-assembly

PACS: 42.70.Qs, 78.67.-n, 78.55.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.114207

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61178044, 91123015), the Special Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20113207110004), the Key Program of the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 10KJA510024), and the University Postgraduate Research and Innovation Project of Jiangsu Province, China (Grant No. CXZZ02-0405).

[†] Corresponding author. E-mail: wangming@njnu.edu.cn