Ni ,Fe 离子掺杂对 Ge-Sb-Se 薄膜的 结构与性能影响研究*

张海芳 杜丕一节 翁文剑 韩高荣

(浙江大学材料系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027) (2005年3月4日收到, 2005年5月8日收到修改稿)

采用低温烧结靶材,以电子束蒸发方法制备了掺 Fe 和掺 Ni 的 Ge-Sb-Se 薄膜,所制备的薄膜均为 p 型半导体. 用 AFM ,UV-VIS ,Hall 和阻抗分析仪研究了薄膜的形貌、结构和性能.研究表明薄膜形成时的成膜离子活性大、掺杂 元素与系统本征元素电负性间差值小以及一定的热处理后,薄膜的网络结构相对较完整,网络畸变较小,缺陷也较 少.掺杂 Fe ,Ni 既可参与 Ge-Sb-Se 薄膜成键 ,影响网络结构的完整性;也会在费米能级附近引入缺陷态密度,增加了 对载流子跃迁的陷阱作用.与 Fe 掺杂相比,Ni 掺杂使薄膜具有较完整的网络结构,较低的中性悬挂键浓度和在交 变电场下可具有较少的极化子产生,相应粗糙度较小、光学带隙较宽、载流子迁移率较高、载流子浓度较低和薄膜 介电损耗较小.

关键词:Fe_Ni 掺杂,低温烧结靶材,Ge-Sb-Se 薄膜 PACC:7155G,8120E,7360P,7865P

1.引 言

金属离子掺杂对硫系非晶态半导体的作用从发现以来一直存在争议.这与非晶态硫系半导体网络中存在孤对电子,以及 D⁺和 D⁻缺陷态钉扎费米能级相关.目前认为金属离子对硫系非晶态半导体的作用总体上可以分为两类^[1-3],一类仅参与非晶网络成键,改变带尾局域态,另一类除部分成键外,还在某些点上表现为电子激活方式,产生类施主或类受主的行为,形成掺杂缺陷.

不同的金属离子掺杂因对缺陷态和带尾局域态 的影响不同使得硫系非晶态半导体内的电子的跃迁 和载流子的迁移受到不同程度的调制^{4,51},其调制效 果与以载流子迁移或是电子跃迁为工作基础的硫系 非晶态半导体器件的性能关系密切.缺陷态和带尾 定域态的不同在能带结构上表现为光学带隙和费米 能级附近缺陷能级的差异,同时也反映在电阻率、载 流子浓度和载流子迁移率的不同,其宏观上可由光 学性能和电学性能来表征.实际上,硫系非晶态半导 体的性能,诸如光生诱导,固体电解质特性,电化学 传感性等^{6→9]},在光学元件,电池,离子敏感元件方 面有着广泛的应用.如 Ge-Sb-Se 系材料中掺杂金属 离子表现出一定的离子敏感性,可用作离子敏感元 件^[10→15].由于离子敏感性能包括响应电位、响应时 间等,直接受载流子迁移和电子跃迁特性的影响, 很明显 Ge-Sb-Se 非晶态网络的缺陷态、带尾态以及 网络完整性将直接影响材料的性能.因而对不同金 属离子掺杂引起 Ge-Sb-Se 非晶态中缺陷态变化的 认识将有可能在相关应用方面起到举足轻重的 作用.

本文以 Ge-Sb-Se 系非晶态薄膜为基础,研究不同过渡金属离子 Fe Ni 掺杂对 Ge-Sb-Se 非晶态薄膜的网络完整性、能带结构以及载流子迁移特性的影响.

2. 实验过程

以 Ge Sb Se 粉 (99.999%)和 Fe 粉 Ni 粉 (98%)为 原料,首先按化学计量比配制 Fe_{2.5}(Ge₂₈ Sb₁₇ Se₅₅)_{7.5}, Ni_{2.5}(Ge₂₈ Sb₁₇ Se₅₅)_{7.5}靶材用配合料,然后将粉末经 充分研磨混合均匀后,在 20MPa 的压力下预压成

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50372057 和 50332030) 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(批准号 20020335017).

[†]E-mail :dupy@zju.edu.cn

型,并于氮气环境中在 210℃的低温下烧结 4h 得到 制备薄膜用低温烧结靶材.薄膜则利用电子束蒸发 方法分别采用上述靶材在载波片基板上制备. 镀膜 过程中真空室压力为 2 × 10⁻³ Pa, 镀膜时间控制在 25—30min,并用 WDG30 光栅单色仪控制薄膜的厚 度.最后对制得的薄膜于氮气气氛中在 300℃下热 处理 2h.

利用原子力显微镜(AFM]] 型)对 Fe, Ni 掺杂薄膜的表面形貌和粗糙度进行测试.用表面台阶仪(Dektak3)测试了薄膜的厚度.用紫外可见光谱仪(Lambda 20, UV-VIS)对薄膜在 200—1100nm 的光学

吸收系数进行测试.用 Van der Pauw 法,在测试仪 (HL5500)上测试了薄膜的电阻、载流子浓度和迁移 率,所用样品大小 8mm × 8mm,磁场强度为 1.5T,采 用铟锡合金作欧姆接触.由阻抗分析仪(Agilent 4294A)对薄膜的介电损耗等性能进行测试.

3. 结果与讨论

报

3.1. 不同掺杂元素对薄膜表面形貌的影响

图 1 是不同条件下制备的 Fe ,Ni 掺杂 Ge/Sb/Se



图 1 掺 Fe_.Ni 薄膜热处理前后的 AFM 图 (a)掺 Fe 薄膜,未经热处理(b)掺 Fe 薄膜 300℃热处理 2h(c)掺 Ni 薄膜 未经热处理; (d)渗 Ni 薄膜 300℃热处理 2l(粗糙度(a)l3.6nm(b)l4.6nm(c).7nm(d)6.3nm)

硫系薄膜的 AFM 图,其中图 1(a)和(b)分别为未经 热处理和经 300℃热处理 2h 的掺 Fe 硫系薄膜,图 1 (c)和(d)分别为未经热处理和经 300℃热处理 2h 的 掺 Ni 硫系薄膜.由图可知,经过热处理后,掺 Fe,Ni 的薄膜表面形貌出现不同的变化,其中掺 Fe 薄膜的 颗粒大小没有太大变化,而掺 Ni 薄膜颗粒明显增 大.另一方面,已经测得未经热处理的掺 Fe 薄膜粗 糙度为 13.6nm,掺 Ni 薄膜的粗糙度在 3.7nm,经过 热处理后粗糙度分别增加至 14.6nm 和 6.3nm.

从 AFM 形貌图的分析可知 ,电子束蒸发制备的 薄膜比较均匀 ,但各薄膜的粗糙度略有不同 . 实际 上 ,电子束蒸发制备薄膜的粗糙度与薄膜制备过程 中的电子束灯丝电流和靶材各组成元素的熔点相 关 ,考虑到本工作中的靶材是在低温下烧结而成 ,即 通过对不同原料的粉末微粒粘结而成 ,因而在束流 相同的情况下 ,熔点较低的元素 ,由于相对较容易蒸 发 ,所以它们蒸发后比那些较高熔点的元素具有更 高的动能 ,在到达基板表面时 ,这些元素具有更高的 能量来满足薄膜形成中网络结构的调整 ,使网络结 构趋于规则 ,因而相应薄膜的粗糙度较小 . Ni 的熔

点较 Fe 的低 电子束蒸发制备的 Ni 掺杂薄膜如图 1 (c)(d)所示 较 Fe 掺杂薄膜如图 1(a)(b)所示具 有较小的粗糙度,即 Ni 掺杂薄膜体系的网络微结 构 尽管它们都还处于非晶网络结构状态 ,也将比 Fe 掺杂薄膜体系的网络微结构更趋规则和完整, 另 一方面 薄膜的粗糙度还与系统中掺杂元素与系统 本征网络形成元素之间的作用相关, Ni²⁺ 的电负性 X_{Ni},1.91 与系统元素(X_{Ga},2.01;X_{Sa},2.55;X_{Sb}, 2.05)的电负性差值要低于 Fe²⁺(X_{Fa},1.83)与系统 元素的电负性差值 ,可知 Fe 对系统无定形网络结构 的析晶诱导作用较大,有可能引起局部偏析,这种引 起局部组成起伏的趋势,可能会造成网络完整性较 低 这也进一步证实了 Ni 掺杂薄膜的非晶网络微结 构比 Fe 掺杂薄膜畸变更小,更趋向于完整,热处理 提供了薄膜由以物理吸附为主的无定形非平衡态或 相对缺陷较多的不完整网络结构状态向较完整的玻 璃网络结构调整的能量,并使得网络结构出现向畸 变较小、甚至向晶态网络调整的趋势 表现为薄膜的 颗粒团聚长大 Fe 掺杂薄膜因热处理提供的能量使 得网络结构逐步调整,网络趋向完整,同时由于组成

波动逐渐引起颗粒团聚长大,所以其粗糙度不降反 升如图1所示,但总体变化不大;而Ni掺杂因Ni 较低的熔点,热蒸发制备的薄膜已具有较完整的网 络结构,热处理提供的能量使得整体网络结构有逐 步晶化的趋势,因而出现更为明显的颗粒团聚和长 大趋势,因此尽管网络结构趋向于更完整,其粗糙度 还有大幅提高,如图1所示.

总之,电子束蒸发低温烧结靶材制备的掺杂体 系的非平衡态 Ge-Sb-Se 薄膜中,熔点低、易蒸发的 过渡金属元素掺杂使薄膜具有相对较完整的网络结 构 经热处理后其网络的完整性将进一步提高,并且 有逐渐向晶态网络结构调整的趋势,不过很明显, 300℃热处理后的薄膜体系仍为非晶态.

3.2. 不同掺杂元素对薄膜光学性能与电学性能的 影响

在这种掺 Fe,Ni的 Ge/Sb/Se 系薄膜中,由于网 络微结构的畸变不同、完整性不同,将直接影响到薄 膜的光电性能.图2给出了未经热处理以及在 300℃热处理2h后的掺 Fe,Ni薄膜(*ahv*)^{1/2}-*hv*关系 曲线.硫系非晶态材料吸收系数与光学带隙间满足 光吸收公式

$$\alpha(\nu) = \frac{\beta(h\nu - E_{opt})^2}{h\nu}, \qquad (1)$$

即

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = \beta^{1/2} h\nu - \beta^{1/2} E_{opt}.$$
 (2)



图 2 未经热处理和经 300℃ 热处理 2h 的掺 Fe,Ni 薄膜的 (*ahv*)^{1/2}-*hv* 图

利用测得的硫系半导体薄膜 UV-VIS 光谱中的 α 和 hν 的数据可以得到(α hν)^{1/2}-hν 曲线.图 3 则为 未经热处理以及在 300℃热处理 2h 后的掺 Fe,Ni 薄 膜的 ln α (ν)-hν 关系图,该图利用 UV-VIS 吸收光谱, 并考虑非晶态材料吸收系数 $\alpha(\nu)$ 与非晶态能带理论 中给出的禁带局域态的带尾态宽度 E_{μ} 之间满足

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_e), \qquad (3)$$

即 Urbach 经典关系^[16],得到

$$\ln\alpha(\nu) = \frac{1}{E_{o}}h\nu + \ln\alpha_{0}. \qquad (4)$$

由图 2 中曲线的斜率(直线)以及与 x 轴的截距 ,可 以得到薄膜的光学带隙 E_{opt} ,从图 3 中曲线的斜率 则可以得到带尾态宽度 E_{s} .



图 3 未经热处理和经 300℃热处理 2h 的掺 Fe Ni 薄膜的lnα-hv图

表1 Fe,Ni 掺杂 Ge/Sb/Se 薄膜的光学参数

组成/烧结温度/℃	$E_{\rm opt}/{\rm eV}$	$E_{\rm e}/{\rm eV}$
Ni _{2.5} /300	1.775	0.272
Fe _{2.5} /300	1.618	0.307
Ni _{2.5}	1.522	0.362
Fe _{2.5}	1.373	0.395

薄膜的光学带隙 E_{ept} 与带尾态宽度 E_e 一起列 于表 1 中.从表中可见,未经热处理的掺 Fe 和掺 Ni 硫系薄膜 Ge/Sb/Se 的光学带隙分别为 1.373eV,和 1.522eV 经过 300℃热处理 2h 后,薄膜的光学带隙 分别有所提高,达到 1.618eV 和 1.775eV.未经热处 理的掺 Fe 和掺 Ni 薄膜的带尾态宽度分别为 0.395eV 和 0.362eV,热处理以后则分别减小为 0.307eV 和 0.272eV.虽然 Fe 和 Ni 掺杂薄膜在热处 理后其非晶网络结构的完整性都得到了大大提高, 网络畸变明显减小,但相对而言,掺 Fe 薄膜由于 Fe 倾向于引起局部组成的偏析,对整体网络而言其作 用较小,因而掺 Fe 薄膜在热处理后的网络畸变相对 掺 Ni 薄膜看仍然要高,即如表 1 所列薄膜的带尾态 能带宽度数据所示,网络的完整性较低.同样,从图 1 所示的掺 Fe 薄膜粗糙度结果可见,虽经热处理,

粗糙度略有提高,但变化不大,这说明整体网络的完

表 2 Fe Ni 掺杂 Ge/Sb/Se 薄膜的 Hall 测试结果

组成/烧结温度/℃	方块电阻/Ω·sq ⁻¹	迁移率/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	面载流子浓度/cm ²	范德堡因子ƒ
Ni _{2.5} /300	2.61×10^{8}	40	5.98×10^{8}	0.9125
Fe _{2.5} /300	2.45×10^{8}	2	1.27×10^{8}	0.915
Ni _{2.5}	1.74×10^{8}	5980	8.65×10^{10}	0.935
Fe _{2.5}	1.36×10^{8}	350	1.31×10^{6}	0.9375

整性还不如掺 Ni 薄膜高 ,即网络畸变相对还较大.

薄膜 Hall 测试结果列于表 2.由 Van der Pauw 法 测得电阻率 ρ ,并结合

$$n = 1 \left(\left| R_{\rm H} \right| \cdot e \right), \tag{5}$$

$$\mu = \frac{1}{ne\rho} \tag{6}$$

得到体载流子浓度 n 和迁移率 μ ,其中 $|\mathbf{R}_{H}|$ 为霍尔 系数.结合薄膜的厚度(台阶仪测得光栅控制的膜厚 约为 220nm)可最终得到方块电阻和面载流子浓度. 从表中可见热处理前后,掺 Fe,Ni 的薄膜均为 p型 半导体,且方块电阻基本相同,都在 $10^{8}\Omega \cdot \mathrm{sq}^{-1}$ 左右. 但掺 Ni 系薄膜的迁移率比掺 Fe 系薄膜的都要高十 几至二十倍,相应的载流子浓度也都要低一个数量 级以上.另一方面,对掺 Fe,Ni 的薄膜,热处理后虽 然方块电阻都仅有极微小的增大,基本没有明显变 化,但载流子浓度都比热处理前上升约两个数量级, 迁移率则都下降到 1/100 以下.

很显然,从薄膜的 Hall 效应和 UV-VIS 测试结 果可进一步知道,不同元素掺杂在一定程度上还对 薄膜的能带结构产生影响,众所周知,无定形薄膜的 能带结构如光学带隙、带尾定域态和缺陷态等与材 料的组成和制备条件相关,其中带尾态是由网络的 不完整性引起的,网络越不完整,即产生的无序程度 大,在能带结构中反映为较宽的带尾态,如前所述掺 杂元素熔点高或与系统元素的电负性差较大而有局 部偏析趋势 网络相对不完整和畸变较大 相应的带 尾态较宽 而光学带隙为带尾态间宽度 即相应光学 带隙较小 因此 掺 Fe 薄膜由于相对网络完整性低 而具有比掺 Ni 薄膜较宽的带尾态和较窄的光学带 隙,如图2、图3和表1所示,带尾定域态作为载流子 迁移陷阱对迁移率有一定的陷阱作用^[17],因此 Ni 系薄膜较少的带尾定域态使得它表现为较高的迁移 率,如表1所示,一定温度的热处理提供给薄膜内原 子一定的能量来跨越非平衡势垒,以物理吸附为主 的薄膜趋向于化学键合成较完整的玻璃网络结构, 网络内的无序程度随热处理过程进行而降低,带尾 局域态随之减少,同时光学带隙增加.另外,由于此 类 Ni,Fe 原子在硫系玻璃系统中的掺杂除少部分参 与键合外,其余可能在费米能级附近形成缺陷态.热 处理过程使得薄膜在形成网络结构的同时,有利于 掺杂的 Fe,Ni 原子在费米能级附近形成了缺陷态, 从而使载流子浓度大约增加二个数量级,但由于费 米能级附近缺陷态对载流子的陷阱作用,使得热处 理后薄膜的迁移率同时也大大下降.再则,硫系非晶 态材料因其高浓度的中性悬挂键本质使非键态上出 现空穴,成为 p 型导电的来源^[18].Ni 掺杂薄膜较 Fe 掺杂薄膜而言具有较完整的网络结构,即一定程度 上其中性悬挂键的浓度较低,产生的空穴较少,因此 其薄膜的载流子浓度,要比 Fe 系薄膜低一个数量级 以上,如表 2 所示.

综上所述 ,Fe ,Ni 掺杂的薄膜均为 p 型半导体. 与系统元素相比 ,电负性差值小的过渡金属元素掺 杂使薄膜具有较规整的网络结构 ,表现出较宽的光 学带隙和较高的迁移率 ,同时 Ni 掺杂薄膜较完整的 网络结构使得其具有较 Fe 掺杂薄膜低的中性悬挂 键浓度 ,即相应载流子浓度较低.

3.3. 不同掺杂元素对薄膜介电性能的影响

同样,在掺 Fe,Ni的 Ge/Sb/Se 系薄膜中,网络微结构的完整性不同,将直接影响到薄膜的介电性能. 图 4 是热处理前后 Fe,Ni 掺杂薄膜的介电损耗图. 从图中可以看到,相对于掺 Ni 的薄膜,掺 Fe 的 Ge/Sb/Se系薄膜均表现出较大的介电损耗值.300℃ 热处理后,薄膜的介电损耗值均降低,但损耗与频率 的变化相应出现不同变化.掺 Fe 薄膜的介电损耗基 本不变,掺 Ni 薄膜的介电损耗略向低频移动.

介电损耗是由极化子的极化对频率响应的弛 豫 即极化子需要较长的弛豫时间而跟不上频率的 变化而引起.在频率高于 100kHz 时,离子敏感硫系 薄膜所体现出来的介电损耗的大小主要是因不同的



图 4 未经热处理和经 300 ℃ 热处理 2h 的掺 Fe, Ni 薄膜的介电 损耗图

极化子弛豫所产生.如前所述,掺 Fe 薄膜的网络结 构完整性较差,各种缺陷等引起的极化子较多,表现 为具有比掺 Ni 薄膜更高的介电损耗.热处理使得网 络结构趋于完整畸变减小,一部分极化子消失,薄膜 的介电损耗值均下降.掺 Ni 薄膜在热处理过程中出 现了向更完整网络调整的趋势,极化子的极化因网 络结构的束缚而需要更高的极化能量,因此表现为 平均弛豫时间变长,介电损耗向低频偏移,同时这种 束缚使得可极化的极化子大量减少,表现为介电损 耗较大幅度的下降.相对而言,如图1所示,与对粗 糙度的分析结果及与表1所示的带尾宽度数据一 致,掺 Fe 薄膜的网络结构在同样的热处理条件下调 整趋势较弱,即掺 Fe 薄膜还未达到如掺 Ni 薄膜那 样的完整程度,网络结构还没有像掺 Ni 薄膜那样束 缚住大量由缺陷产生的极化子,因而在热处理前后 掺 Fe 薄膜尽管畸变程度已有所下降,但损耗仅有较小变化.

因此,薄膜的偶极子弛豫与网络结构的完整程 度相关.薄膜网络结构完整,则极化子较少,介电损 耗较低.薄膜向晶态网络调整的趋势束缚偶极子的 极化,使介电损耗降低,损耗向低频略有移动.

4.结 论

以低温烧结法制备靶材,然后用电子束蒸发法 制备了掺 Fe、Ni 的非平衡态 Ge-Sb-Se 系薄膜.所制 备薄膜均为 p 型半导体.

Ge-Sb-Se 系薄膜的非晶态网络结构完整性随掺 杂元素的不同和热处理条件控制而变化. 成膜活性 大,与系统本征元素电负性差值小的金属元素掺杂, 得到的薄膜网络结构相对较完整. 制备的薄膜在一 定温度下热处理后, 网络结构更加完整. 较高的网络 结构完整性对极化子极化产生较强的抑制作用, 使 交变电场下产生的极化子减少, 相应极化所需的能 量略有提高. 与 Fe 掺杂薄膜相比, Ni 掺杂薄膜具有 较完整的网络结构和相应较少的极化子, 表现为较 小的粗糙度、较宽的光学带隙、较高载流子迁移率和 较低的介电损耗. 经 300℃热处理后, 薄膜的完整性 提高, 介电损耗下降.

掺杂 Fe,Ni 既可参与 Ge-Sb-Se 薄膜成键,影响 网络结构的完整性,也会在费米能级附近形成缺陷 态,成为载流子跃迁的陷阱.热处理过程有利于费米 能级附近缺陷态的形成,从而降低迁移率,提高载流 子浓度.

- [1] Liang Z H and Chen J J 1992 J. Inorg. Mater. 7 145(in Chinese)
 [梁振华、程继键 1992 无机材料学报 7 145]
- [2] Chen J J and Liang Z H 1988 J. Chin. Ceram. Soc 16 312(in Chinese] 程继键和梁振华 1988 硅酸盐学报 16 312]
- [3] Singh P et al 1995 J. Non-Cryst. Solids 191 146
- [4] Han D X, Wang W L and Zhang Z 1999 Acta Phys. Sin. 48 1484
 (in Chinese] 韩大星、王万录、张 智 1999 物理学报 48 1484
- [5] Yang Z M et al 2004 Chin. Phys. 13 401
- [6] Frumar M and Wagner T 2003 Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.
 7 117
- [7] Mourzina Y G et al 2001 Electrochim. Acta 47 251
- [8] Iovu M S et al 2002 International Semiconductor Conference CAS '25 207

- [9] Lyubin V et al 2004 Thin Solid Films 459 183
- [10] Zhang H F et al 2004 Vacuum Science and Technology 24 442(in Chinese] 张海芳等 2004 真空科学与技术学报 24 442]
- [11] Baker C T and Trachtenberg I 1971 J. Electrochem. Soc 118 571
- [12] Vassilev V S et al 2002 Mater . Lett . 52 126
- [13] Marco R D and Mackey D J 2000 Mar. Chem. 68 283
- [14] Marco R D et al 2002 Talanta 57 115
- [15] Boycheva S V et al 2002 J. Appl. Electrochem. 32 281
- [16] Wakkad M M et al 2000 J. Non-Cryst. Solids 265 157
- [17] Zhang S B et al 2002 Acta Phys. Sin. 51 111(in Chinese] 张世 斌等 2002 物理学报 51 111]
- [18] Kolobov A V et al 1996 J. Non-Cryst. Solids 198-200 728

Effect of Ni , Fe-doping on the structure and properties of Ge-Sb-Se thin films *

Zhang Hai-Fang Du Pi-Yi[†] Weng Wen-Jian Han Gao-Rong

(State Key Laboratory of Silicon Material , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China) (Received 4 March 2005 ; revised manuscript received 8 May 2005)

Abstract

Fe, Ni doped Ge-Sb-Se thin films are grown by electron-beam evaporation with targets sintered at low temperature, and show p-typed in conducting status. Investigated by AFM ,UV-VIS ,Hall and Impedance Analyzer, we observed that thin films have a more perfect network and less defects if the doped ion has a higher activity and smaller electronegative difference with the system elements, or the films are annealed. Fe and Ni doped in Ge-Sb-Se system not only take part in binding and affect the network perfection but also introduced defects near Fermi energy. Thin films doped with Ni have a more perfect network , lower neutron-hanging binding concentration and less polarons produced under AC electric field compared with Fe doped thin films , thus have smaller roughness , larger optical band gap , higher carrier mobility , lower carrier concentration and smaller dielectric loss.

Keywords : Fe ,Ni-doping , targets sintered at low temperature , Ge-Sb-Se thin films **PACC** : 7155G , 8120E , 7360P , 7865P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50372057 & 50332030) and the Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20020335017).

[†]E-mail: dupy@zju.edu.cn