

碳纳米管端口的场蒸发^{*}

柏 鑫 王鸣生 刘 洋 张耿民[†] 张兆祥 赵兴钰 郭等柱 薛增泉

(北京大学信息科学技术学院电子学系, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871)

(2007 年 12 月 13 日收到, 2007 年 12 月 28 日收到修改稿)

将单根多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)组装在 W 针尖上并送入超高真空场发射/场离子显微镜(Ultrahigh Vacuum Field-emission/Field-Ion microscope, UHV-FEM/FIM)进行场蒸发及场发射研究. 结果表明, 场蒸发可以降低 MWCNT 的逸出功, 从而增强其场发射能力. 估算 MWCNT 的蒸发场低于 $1.3 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 且在此场强下的平均蒸发速率为 $9.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. 定性讨论了 MWCNT 的蒸发场大大低于 C 的理论值的原因. 首先, 通过场解吸获得的清洁端口上有较多悬挂键, 平均每个 C 原子的配位数较小, 所以升华热较低. 其次, 可能存在于 MWCNT 中的 H 原子会在强场下碰撞端口的 C 原子, 使其更易蒸发. 以上结果显示了利用场蒸发剪短碳纳米管从而改善其场发射特性的可行性.

关键词: 碳纳米管, 场蒸发, 场发射

PACC: 7970, 6148, 7125X

1. 引 言

碳纳米管自 1991 年被首次观察到以来^[1], 因其特有的物理、化学、机械和电学特性, 以及未来在储氢和纳电子器件等领域潜在的用途, 受到非常广泛的关注和研究^[2-17]. 但是一直以来, 它的可控生长以及后处理手段都没有根本的改变, 所以至今尚未大规模投入实用. 最近, 本实验室采用场离子显微镜中用到的场蒸发技术, 实现了对单根碳纳米管的可控剪短以及端口形貌的再修饰. 对比实验的结果表明这种后处理方式能够改善碳纳米管的场发射性能.

2. 实 验

样品是用化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法制备的多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT). 这批 MWCNT 的直径分布在 25 到 40 nm 之间, 共有约 20 层管壁^[18]. 在配备有 nanofactory 的 Tecnai G20 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)的原位观察下, 利用 TEM 中残余的碳源, 将单根 MWCNT 直接用

无定型碳“焊接”到 W 针尖上, 有关实验用样品制备的更进一步信息可见文献[19]. 组装好的样品再转移到超高真空场发射/场离子显微镜(Ultrahigh Vacuum Field-emission/Field-Ion microscope, UHV-FEM/FIM). UHV-FEM/FIM 系统的本底真空为 $3.1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$. 荧光屏接地, 用于成像和收集场发射电流. 根据需要可以在 MWCNT 所在的 W 针尖上施加正高压或负高压. 荧光屏与样品之间距离为 76 mm.

3. 结果与讨论

图 1 是 MWCNT 样品经过 UHV-FEM/FIM 系统中的场蒸发实验前后的 TEM 照片. 刚刚在 TEM 中制得的样品如图 1(a)所示. 其直径为 31 nm, 长为 241 nm, 管内还有三处竹节状结构. 将 MWCNT 固定在 W 针尖上所用的无定型碳在图中亦清晰可见. 因为样品从 TEM 到 UHV-FEM/FIM 的转移过程中需要暴露大气, O_2 等气体在样品表面发生吸附, 所以在 FEM/FIM 系统内我们首先对其进行了加热处理, 以期获得相对清洁的端口表面. 热处理的过程是闪烁循环去气, 即每加热 2 min, 冷却 5 min, 加热温度根据以往的经验应为 1200°C , 循环次数为 5 次^[20]. 热

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60771004), 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2006CB932402)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA05Z107)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: zgmin@pku.edu.cn

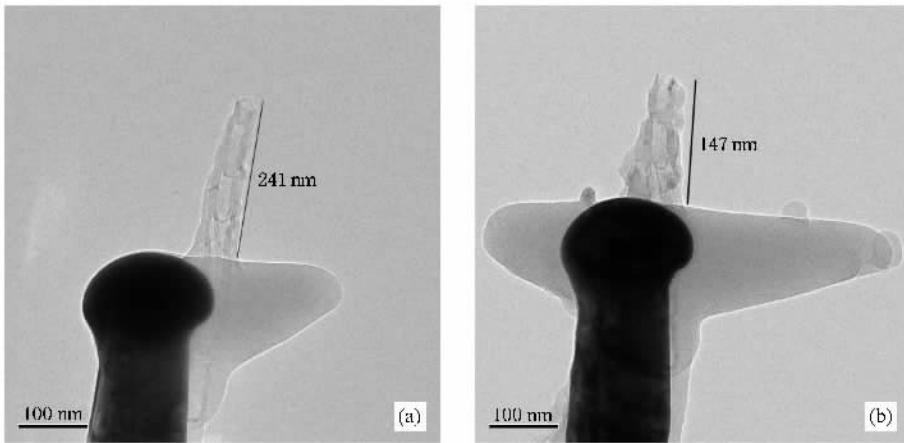


图1 MWCNT 样品在场蒸发前后的 TEM 照片(由于曾经暴露大气,MWCNT 及 W 针尖上都有吸附物,且前后两次 TEM 观察的角度亦有所不同)(a)场蒸发前(b)场蒸发后

处理后测量得到稳定的场发射电流-阴极电压 ($I-V$) 曲线,见图 2 曲线 a 。如果定义场发射电流为 1 nA 时的阴极电压为开启电压,相应的阴极表面的电场为开启电场,则样品的开启电压 $V_{on} = -395$ V。

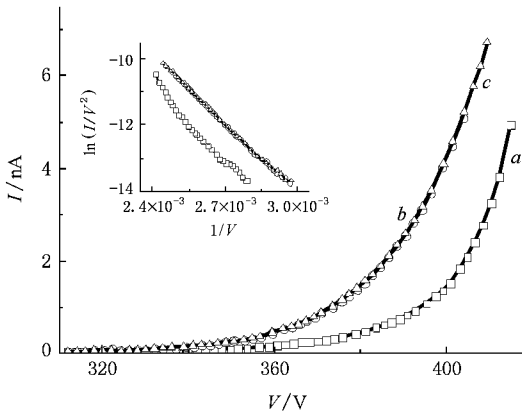


图2 MWCNT 在进行场蒸发处理前后的场发射 $I-V$ 曲线 (a) 场蒸发前 (b) 和 (c) 为场蒸发后

随后对样品改加正高压,进行场蒸发处理。这里值得指出的是,“场蒸发(field evaporation)”的概念在不同的场合可能被赋予不同的含义。近年来,“场蒸发”一词经常被用来指纳米材料在场发射电流很强的蒸发现象,其主要原因是焦耳热。此时,纳米材料上所施加的是负电压^[21-23]。与此相反,我们这里仍然沿用“场蒸发”的传统定义。当在样品上施加足够高的正电压时,就会有正离子从样品表面发射出来。当吸附在样品上的外来原子以离子形式离开时,称为场解吸(field desorption);当样品本身的原子以离子形式脱离样品时,称为场蒸发。作为近似,二者可以用相同的理论进行分析^[24-25]。

根据本实验室以前在 TEM 中完成的工作^[26],纳米材料在被施加以相当于场发射开启电场 3 倍左右的正电场时,其顶端将开始发生场蒸发现象,且正电压越高,蒸发速率越快。TEM 腔室的压强为 1×10^{-5} Pa,样品与阳极之间的距离为几个微米,场发射施加电压通常不大于 140 V。与其相比,UHV-FEM/FIM 系统的本底真空压强更低,阴阳极距离非常大。为验证和比较两者在场蒸发现象上的异同,首次测量 MWCNT 样品的场发射 $I-V$ 特性之后,MWCNT 被施加以 1210 V 的正电压,时间持续 10 min(后来的 TEM 观察证实,在此期间确实发生了场蒸发,见下文)。然后立即改变样品电压的极性,再次测量其场发射 $I-V$ 曲线,所得结果见图 2 曲线 b 和 c 。此时场发射依然稳定,但开启电压变为 -375 V,相对于施加正电压处理之前降低了 20 V。开启电压 5% 的降低表明 MWCNT 场发射能力的明显增强。

为了观察施加正高压对 MWCNT 端口的作用,再次将样品送入到 TEM 中进行表征,得到电镜照片见图 1(b)。此时,碳纳米管的长度变为 147 nm,比之前缩短了 94 nm。原来的三处竹节状结构还有两处保留下来。由此证实 MWCNT 的确发生了场蒸发,其平均蒸发速率为 $9.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。同时,MWCNT 的长径比从 8 变为了 5。此实验结果是可重复的。例如,我们曾经对另一样品施加以足够长时间的正电压,导致 MWCNT 的尖端部分全部蒸发,如图 3 所示。在图 3(b)中,MWCNT 没有完全蒸发,是因为随着它的变短,它表面的电场强度几乎完全由 W 针尖的曲率半径决定,因而 MWCNT 所能感受到的场强已经不足以使其产生场蒸发。

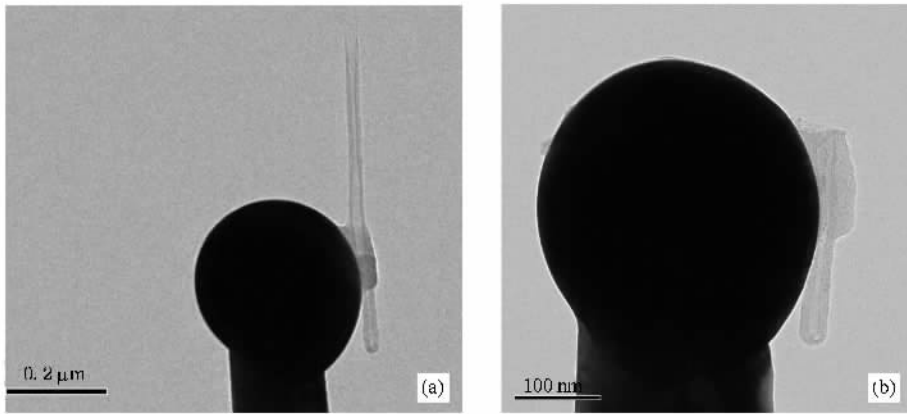


图3 另一个MWCNT场蒸发的例子 (a)MWCNT在场蒸发前的形貌 (b)持续施加1500 V正电压30 min后MWCNT的形貌.

尽管建立在非常简单的假设基础上,Fowler-Nordheim (F-N)公式目前仍然是分析针尖场发射的标准模型^[27,28],

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi t^2(y)} \exp\left[-6.87 \times 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{E} t(y)\right], \quad (1)$$

式中 J 为电流密度 (A/cm^2), E 为电场强度 (V/cm), ϕ 为逸出功, t 和 v 是两个慢变函数,通常可以近似为常数 1. E 无法直接测量,当阴阳极间的距离与针尖尺寸相比可以看做无穷大时, E 和电压 V 存在如下简单关系:

$$E = \frac{V}{kr}, \quad (2)$$

r 为 MWCNT 的半径, k 为几何因子. 对于悬浮在空间中的理想球体, $k = 1$. 由于针尖必然通过一定的杆状导体连接到外电路,在实际中 $k > 1$ ^[29,30]. 在本实验中,场发射阴极为附着在 W 针尖上的 MWCNT, k 值的估计较为复杂. 所以,我们定义 kr 为“有效半径 (effective radius)”. 其物理意义为场发射阴极在几何上可以等效为一个半径为 kr 的、悬浮在空中的理想球体^[20].

再用场发射电流 $I = J \cdot A$ 代替 J , 其中 A 为有效发射面积,可以得到

$$\ln(I/V^2) = (-6.87 \times 10^7 \phi^{3/2} \cdot kr) \cdot \frac{1}{V} + \ln\left(\frac{1.54 \times 10^{-6} \cdot A}{(kr)^2 \cdot \phi}\right). \quad (3)$$

这是一条关于 $\ln(I/V^2)$ 与 V^{-1} 的直线方程,方程的斜率由 $\phi^{3/2} \cdot kr$ 决定. 对图 2 的数据拟合结果表明,图 2 曲线 a 和 b 的斜率由 -7995 变化至 -7219,绝对值减小 9.7%,图 2 曲线 b 和 c 则完全重合. 由

于场蒸发处理后,样品的长径比由 8 变为 5,而 MWCNT 的直径几乎无变化. 并且,从 TEM 原位像可以看出, MWCNT 在场蒸发后的端口更加平整. 因此,可以认为 $(kr)_0 \leq (kr)_1$, 其中 $(kr)_0$ 和 $(kr)_1$ 分别为 MWCNT 在场蒸发前后的有效半径.

如果假设 $(kr)_0 = (kr)_1$, 则可以由斜率绝对值 $s = 6.87 \times 10^7 \phi^{3/2} \cdot kr$ 的变化估算场蒸发前后逸出功减小的下限:

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{2}{3} \frac{\Delta s}{s} \approx -6.5\%, \quad (4)$$

即经过场蒸发处理,碳管的逸出功相对处理前至少降低 6.5%. 如果考虑 kr 的变化,逸出功的降低应该大于此值. 我们认为,逸出功减小的原因主要是通过场蒸发获得了完全清洁的端口. 本实验室前期的研究表明,我们所用 MWCNT 端口的逸出功约为 5 eV ^[31]. 作为比较,它比 C 的逸出功的理论值 4.34 eV ^[32]大了约 15%. 即新鲜清洁的 MWCNT 端口的逸出功更加接近于 C 的逸出功的理论值,这和早期 Ago 等的研究结论一致^[33]. 如果取 $\phi_0 = 5 \text{ eV}$, 由(3)

式的斜率 $s_0 = -7995$, 得到 $\frac{1}{kr} = 0.99 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 将开启电压 $V_{\text{on0}} = -395 \text{ V}$ 代入(2)式,得到开启电场 $E_{\text{on0}} = 3.9 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. 本实验室前期研究的结果表明,同批 MWCNT 在未做场蒸发处理时的开启电场 $4 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右^[31]. 本文报道的结果基本与之一致. 另外, MWCNT 的半径 $r = 15 \text{ nm}$, 所以 $k \approx 6.5$, 也与我们以前的结果较为接近^[20]. 如果取场蒸发后 $\phi_1 = 4.5 \text{ eV}$, $s_1 = -7219$, 得到开启电场 $E_{\text{on1}} = 3.4 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. 对比 E_{on0} 和 E_{on1} 表明,这种后处理方式的确实导致了开启电场的降低,能够改善碳纳米

管的场发射性能。

但是,这里报道的结果与文献[20]也有明显差异。在文献[20]的实验中,热处理及老炼后的碳管具有更稳定的场发射,但是其开启电压升高,即场发射能力下降。其原因是除了获得较为清洁的端口,热处理的主要作用是除去端口上的不规则凸起,从而将端口钝化,而对逸出功的影响在其次。与此形成对比的是,在本文的实验中,MWCNT的端口在场蒸发前并无明显的不规则凸起,所以场蒸发对端口的钝化作用不显著。经过场蒸发处理的MWCNT端口非常清洁,含有大量处于较高能量状态的悬挂键,所以逸出功降低是在意料之中的。

利用以上结果,由(2)式可得,当针尖处在1210 V正电压下时,MWCNT端口的场强为 $1.3 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。通过对比场蒸发前后的TEM照片,得知在此场强下MWCNT平均以 $9.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率被蒸发。原有的三个竹节状结构中的一个也在场蒸发中消失。竹节相当于闭口管的帽子。这说明,这种处理方式对开口管和闭口管均能有效地进行场蒸发。在TEM中原位进行的实验亦证实本结果^[26]。本结果表明,MWCNT的蒸发场低于 $1.3 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。理论计算表明,C的蒸发场在 $1.03\text{--}1.433 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间^[32,34]。即我们的结果与传统的场蒸发理论所预言的结果相差一个数量级。同时,在本实验室的其他工作中还发现,不仅仅是碳纳米管的蒸发场较低,其他的纳米材料,如 W_5O_{14} 纳米线的蒸发场也仅仅在 $1 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的量级,约为场发射开启电场数值的3倍^[26]。我们对这种差异进行了定性的分析。

在MWCNT发生场蒸发之前,首先发生的是场解吸。一般情况下,与场蒸发相比,场解吸需要的电场强度相对较弱。例如,镀在W针尖表面的Ba膜在室温下的解吸场约为 $1.8 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[32,35]。

根据传统的场蒸发理论,场蒸发所要克服的能量势垒为

$$Q_n = Q_0 - \frac{1}{2} \left(\frac{n^3 e^3 E}{\pi \epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

其中

$$Q_0 = \Lambda + \sum_n I_n - n\phi, \quad (6)$$

式中 Q_0 为 n 价正离子在零电场条件下蒸发(或解吸)所需克服的势垒; Λ 为中性原子的升华热; I_n 为将原子电离为 n 价正离子所需能量; ϕ 为逸出功; E 为电场强度; e 为基本电荷; ϵ_0 为真空介电常数^[36]。

在此基础上,如果考虑极化和电荷交换等作用,

还可以有各种修正,此不赘述。

根据上述两式及以前的实验结果,升华能 Λ 是决定场蒸发所需克服的势垒的重要因素之一。 Λ 越高,蒸发场越高。C的 Λ 值很高,为 7.4 eV ^[35]。但是, Λ 可以近似认为正比于最近邻原子数^[37]。场解吸使得碳管端口原来因吸附而饱和的原子键再次变得不饱和。清洁碳管端口的C原子的最近邻原子仅有1到2个。也就是说,其 Λ 值仅约为理论值的1/2或1/4。所以,端口原子键的不饱和状态使得 Λ 值降低 3.7 eV 以上,故而C原子场蒸发需要克服的势垒降低明显,导致蒸发场减小。

由此也可以总结出纳米材料的蒸发场往往明显小于相应块体材料的理论值的主要原因。纳米材料的表面体积比大大高于块体材料,经过适当的清洁处理,具有悬挂键的原子占有相当高的比例,所以平均蒸发能大为降低。

造成蒸发场降低的另一可能原因是MWCNT中的H元素。场蒸发实验中,少量场离子成像气体对降低蒸发场的作用十分明显。其中,He和Ne可以使之降低近10%,而 H_2 更可以达到50%以上^[38]。定性的解释认为,被极化的气体原子与样品表面碰撞而向其传递动能,从而促进其上原子的场蒸发。我们在场蒸发过程中并未有意识地引入 H_2 。但是,由于MWCNT是很好的储氢材料,在CVD制备过程中用到的H元素很有可能在其中得以大量保存。于是,MWCNT中的H原子在强场下极化并获得较高的动能。由于H原子质量很小,因而脱离平衡位置所需克服的势垒较小并具有较高的速度。于是,这些H原子可以在MWCNT端口徙动并将动能传递给C原子,破坏C—C键,使得C原子在相对较低的电场下就可以脱离MWCNT。

4. 结 论

实验表明,MWCNT的蒸发场低于 $1.3 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$,约为理论上C的蒸发场的1/10。其蒸发场与理论值的显著差异的原因可以定性归结为两点。首先,MWCNT端口存在的大量悬挂键导致C原子的平均升华热大为降低;其次,在制备过程中引入的H原子可能在强场下碰撞MWCNT端口的C原子,使其更易蒸发。通过对比,发现场蒸发处理可以降低MWCNT端口的逸出功,从而增强其场发射能力。

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Hamada S I , Oshiyama A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 157
- [3] Treacy M J , Ebbesen T W , Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [4] Falvo M R , Clary G J , Taylor R M , Chi V , Brooks F P , Washburn S , Superfine R 1997 *Nature* **389** 582
- [5] Wildoer J W G , Venema L C , Rinzler A G , Smalley R E , Dekker C 1998 *Nature* **391** 59
- [6] Odom T W , Lin H J , Kim P , Lieber C M 1998 *Nature* **391** 62
- [7] Yu M F , Lourie O , Dyer M J , Moloni K , Kelly T F , Ruoff R S 2000 *Science* **287** 637
- [8] Gudiksen M S , Lauthon L J , Wang J , Smith D C , Lieber C M 2002 *Nature* **415** 617
- [9] Baughman R H , Zakhidov A A , de Heer W A 2002 *Science* **297** 787
- [10] Minot E D , Yaish Y , Sazonova V , McEuen P L 2004 *Nature* **428** 536
- [11] Sun L , Banhart F , Krasheninikov A V , Rodríguez-Manzo J A , Terrones M , Ajayan P M 2006 *Science* **312** 1199
- [12] Avouris P , Phaedon , Chen Z H , Perebeinos V 2007 *Nat. Nanotechnol.* **210** 605
- [13] Li Z H , Wang M , Yang B , Xu Y B 2007 *Inorg. Mater.* **43** 696
- [14] Ohnishia T , Endoa I , Hayashia K , Koharaa A , Yoshidaa T , Chakhlovb G L , Malikovb E L , Naydukovb A P , Ekinoc T , Nishiyamad F 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **539** 16
- [15] Wang M , Wang X Q , Li Z H , Liu Z Y , He P M 2006 *Mater. Chem. and Phys.* **97** 243
- [16] Wang M , Shang X F , Li Z H , Wang X Q , Xu Y B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 797 (in Chinese) [王 淼、尚学府、李振华、王新庆、徐亚伯 2006 物理学报 **55** 797]
- [17] Yu J , Bai X , Zhang Z X , Zhang G M , Guo D Z , Xue Z Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 1558
- [18] Liang X L , Peng L M , Chen Q , Che R C , Xia Y , Xue Z Q Wu Q D 2003 *Phys. Rev. B* **68** 073403
- [19] Wang M S , Wang J Y , Chen Q , Peng L M 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1825
- [20] Bai X , Wang M S , Zhang G M , Yu J , Zhang Z X , Guo D Z , Zhao X Y , Xue Z Q 2007 *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** 561
- [21] Dean K A , Burgin T P , Chalamala B R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1873
- [22] Umnov A G , Mordkovich V Z 2001 *Appl. Phys. A* **73** 301
- [23] Wang M S , Peng L M , Wang J Y , Chen Q 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 110
- [24] Miller M K 1989 *Atom probe microanalysis : principles and applications to materials problems* (Pittsburgh : Materials Research Society) p14
- [25] Gomer R 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 341
- [26] Wang M S , Chen Q , Peng L M 2008 *Adv. Mater.* **20** 724
- [27] Spindt C A , Brodie I , Humphrey L , Westerberg E R 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 5248
- [28] Fowler R H , Nordheim L 1928 *Proc. R. Soc. London , Ser. A* **119** 173
- [29] Gomer R 1961 *Field Emission and Field Ionization* (Cambridge : Harvard University) p32
- [30] Xue Z Q , Wu Q D 1993 *Electron Emission and Electron Spectra* (Beijing : Peking University) p92 (in Chinese) [薛增泉、吴全德 1993 电子发射与电子能谱(北京 北京大学出版社)第92页]
- [31] Wang M S 2006 *Ph. D. Thesis* (Beijing : Peking University , in Chinese) [王鸣生 2006 博士学位论文(北京大学)]
- [32] Miller M K 1989 *Atom probe microanalysis : principles and applications to materials problems* (Pittsburgh : Materials Research Society) A10
- [33] Ago H , Kugler I J , Caciali F , Petritsch K , Friend R H , Salaneck W R , Ono Y , Yamabe T , Tanaka K 1999 *Synth. Met.* **103** 2494
- [34] Muller E W , Tsong T T 1969 *Field ion Microscopy* (New York : American Elsevier Publishing Company) p58
- [35] Muller E W 1956 *Phys. Rev.* **102** 618
- [36] Gong Y M 1993 *Atom probe microanalysis* (Beijing : Peking University) p15 (in Chinese) [巩运明 1993 年 原子探针显微分析(北京 北京大学出版社)第15页]
- [37] Muller E W , Tsong T T 1969 *Field ion Microscopy* (New York : American Elsevier Publishing Company) p75
- [38] Wagner R 1982 *Field-Ion Microscopy* (New York : Springer-Verlag Berlin Heidelberg) p11 ,15

Field evaporation of the end of a carbon nanotube^{*}

Bai Xin Wang Ming-Sheng Liu Yang Zhang Geng-Min[†] Zhang Zhao-Xiang

Zhao Xing-Yu Guo Deng-Zhu Xue Zeng-Quan

(Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices and Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 13 December 2007 ; revised manuscript received 28 December 2007)

Abstract

A single multi-walled carbon nanotube (MWCNT) was assembled onto a W tip and transferred to an ultrahigh vacuum field-emission/field-ion microscope (UHV-FEM/FIM) for the study of field evaporation and field emission. The results showed that the field evaporation lowered the work function of the MWCNT and thus enhanced its field emission. The evaporation field of the MWCNT was estimated to be lower than $1.3 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ and the evaporation rate under this field was measured to be $9.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. The physical origin of the fact that the evaporation field of the MWCNT was much lower than the theoretical value for carbon is also qualitatively explained. Firstly, the clean end of the MWCNT, which resulted from field desorption, contained a large number of dangling bonds and the C atoms on it had small coordination number, thus the heat of sublimation of these C atoms was low. Secondly, H atoms that possibly existed in the MWCNT could collide with the C atoms under strong electric field and make the latter evaporate easier. These results indicated an effective approach to obtaining better field emission performance of a carbon nanotube by cutting it short using field evaporation.

Keywords : carbon nanotube , field evaporation , field emission

PACC : 7970 , 6148 , 7125X

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771004), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB932402) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA05Z107).

[†] Corresponding author. E-mail : zgmin@pku.edu.cn