

专题：载能离子束技术

编者按 载能离子束技术是一种多学科交叉的新型技术, 研究内容涉及物理、化学、材料和核科学等许多学科领域, 在机械、电子和航空航天等领域有广泛的应用前景. 载能离子束在离子能量损失过程中, 与材料发生原子尺度的一系列物理和化学相互作用, 不仅可以用来进行离子束分析和离子束加工, 还可以形成独特的亚稳态组织结构, 提高材料的表面性能. 近年来, 利用沉积粒子自身载能特性的离子束沉积技术受到人们广泛的关注, 这是因为离子束沉积不仅可以形成亚稳态结构, 还可以利用离子束与材料相互作用优化涂层材料的组织结构, 从而显著提高涂层的性能. 本刊组织的“载能离子束技术”专题, 研究内容可以大致划分为如下三个方面: (1) 采用磁过滤真空弧沉积技术制备优质耐腐蚀、耐磨损和耐高温蒸汽氧化涂层以及这些涂层材料物理性质的研究; (2) 采用高功率脉冲磁控溅射沉积技术制备优质涂层及这些优质涂层材料特殊性质的研究; (3) 离子激发发光原位分析氧化锌和氟化锂材料的离子辐照行为研究. 希望这个专题能够为国内外载能离子束技术研究领域的学术交流和发

(客座编辑: 北京师范大学 冯世平)

利用离子激发发光研究 ZnO 离子注入和退火处理的缺陷变化*

罗长维¹⁾ 仇猛淋^{1)†} 王广甫^{1)2)‡} 王庭顺¹⁾ 赵国强¹⁾ 华青松¹⁾

1) (北京师范大学核科学与技术学院, 射线束教育部重点实验室, 北京 100875)

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

(2020 年 1 月 6 日收到; 2020 年 3 月 13 日收到修改稿)

在北京师范大学 GIC4117 2×1.7 MV 串列加速器上, 利用离子激发发光 (ions beam induced luminescence, IBIL) 技术研究了 2 MeV H^+ 注入 ZnO 的缺陷变化及 473 和 800 K 退火处理对缺陷的恢复作用. 实验表明, 在 2 MeV H^+ 的辐照下, 晶体内部产生的点缺陷会快速移动、聚集成团簇, 从而抑制发光. 473 K 退火后的受辐照 ZnO 晶体内仍存在着大量的缺陷和团簇, 而这些缺陷和团簇作为非辐射中心抑制着 ZnO 晶体的发光. 800 K 的退火处理可以显著地分解辐照过程中形成的团簇, 也可以帮助点缺陷回到晶格位置, 从而减少晶体内部的不平衡缺陷, 提高晶体的结晶度, 使退火后的受辐照 ZnO 样品 IBIL 光强大幅度增强.

关键词: 离子激发发光, 退火, ZnO

PACS: 29.27.-a, 61.72.J-, 61.80.Jh

DOI: 10.7498/aps.69.20200029

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11905010)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2018NTST04) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2019M650526) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 11132018326@bnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: 88088@bnu.edu.cn

1 引言

离子激发发光 (ions beam induced luminescence, IBIL) 技术作为一种离子束分析技术和离子辐射损伤的在线研究方法, 可以利用离子与固体的相互作用, 使外层电子激发跃迁, 分析退激产生的发射光谱, 实现辐照过程中对靶原子的物理、化学状态变化的在线分析^[1]. 相比于阴极发光、光致发光等分析技术, IBIL 技术不仅可实现离子辐照过程中对样品缺陷的种类、变化的原位信息的实时分析^[2], 避免样品中缺陷复原的影响, 而且有着更高的激发效率. ZnO 作为一种宽禁带半导体材料, 在常温下有着较高的激子结合能 ($E_{\text{bind}} = 60 \text{ meV}$), 目前已广泛应用于压敏电阻、发光二极管^[3]、太阳能电池^[4]等领域. 然而在 ZnO 的生长过程中不可避免的会产生一些点缺陷, 这些点缺陷将会直接或者间接影响氧化锌的结构和发光特性, 进而对器件的发光性能产生一定的影响. ZnO 晶体中存在着氧空位 (V_{O})、氧填隙 (O_{i})、锌空位 (V_{Zn})、锌填隙 (Zn_{i})、反位氧 (O_{Zn})、反位锌 (Zn_{O}) 这 6 种本征点缺陷^[5], 这些点缺陷的种类、浓度对其光学和电学性质有着很重要的影响^[6]. 然而这些点缺陷的形成和恢复随着离子的注入、不同温度下的退火有所不同. 虽然 ZnO 的掺杂可以有效地改善其光电性质^[7,8], 但亦不可避免的会造成晶体中缺陷的产生. 而退火处理不仅可以改善 ZnO 晶体的光学、电学性质, 且在一定程度上有助于离子注入产生的辐射损伤的恢复^[9]. 目前多数学者致力于研究退火对 ZnO 光电性质的改善, 但研究注入过程中缺陷的变化以及退火对注入产生的缺陷的恢复作用也是很有必要的. 徐自强等^[10]研究了不同的退火时间对 ZnO:Al 薄膜的发光特性的不同影响; 郭德双等^[11]分析了退火温度对原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 生长的铝掺杂 ZnO(AZO) 中的缺陷及薄膜光电性能的影响. 然而目前很少有文章研究离子注入产生的实时损伤, 以及不同温度下退火对这些辐射损伤的恢复. 虽然朱影^[12]研究了不同温度的退火对离子辐照损伤的修复作用, 也证实了在特定温度下的退火可以修复注入带来的晶格损伤, 但并没有实时监测注入过程中的晶格损伤情况. 本文利用 IBIL 分析技术, 实时检测了在 2 MeV H^+ 辐照过程中 ZnO 的缺陷的产生情况, 对辐照后样品 473 和 800 K 真空退火后其缺陷的恢复作用

进行了分析和讨论.

2 实验装置

IBIL 分析系统搭建于北京师范大学 GIC4117 $2 \times 1.7 \text{ MV}$ 串列加速器上^[13], 如图 1 所示, 在进行 IBIL 测量时, 发射出来的光子经过光纤的传输被海洋光学 QE-Pro 型光谱仪接收, 同时利用计算机上的光谱分析软件 (OceanView) 进行了光谱的采集与储存, 积分时间为 0.5 s. 由于样品的发光强度和束流大小是成正比的, 所以束流大小的变化对发光强度有着直接的影响. 为了提高实验的准确性需要对束流的波动进行监测. 由于背散射离子的产额和束流强度成正比^[14], 所以在 IBIL 靶室内搭建背散射系统以监测 IBIL 的束流波动. 另外 IBIL 靶室内样品台 (由美国 instec 公司提供) 可实现真空下 80 到 900 K 的温度变化对样品进行真空退火的处理, 且此温度变化范围可控制在 $\pm 1 \text{ K}$.

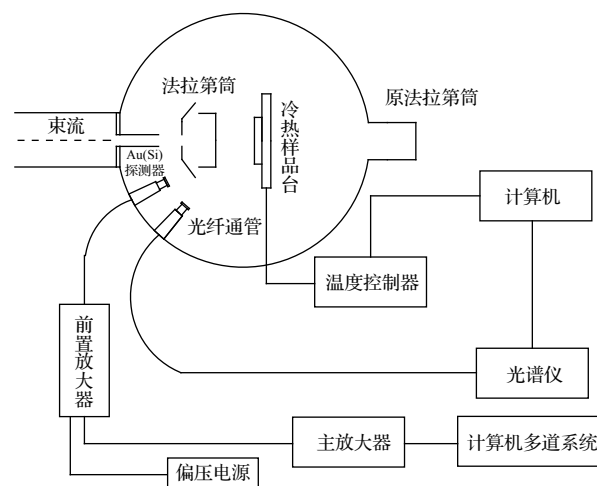


图 1 高低温 IBIL 装置简图

Fig. 1. Schematic of the IBIL experimental setup for high- and low-temperature applications.

3 实验结果与讨论

本实验使用的样品为 MTI 合肥公司提供的大小为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.45 \text{ mm}$ 的双面抛光 ZnO 单晶, 晶向为 (001). 实验过程中使用的是束流大小为 15 nA, 束斑大小为 1 mm, 能量为 2 MeV 的质子束. 首先对样品进行常温下的辐照, 测量其 IBIL 光谱, 然后选取两片在相同条件下辐照过的样品进行真空下的退火处理, 温度分别为 473 和 800 K, 时间为 3 h; 之后在常温下测量其

IBIL 光谱, 分析辐照和退火对缺陷的影响. 为了使结果更有说服力, 本实验对 473 K 真空退火 3 h 后的样品进行辐照, 然后在 800 K 的真空下进行二次退火处理 3 h, 再测其 IBIL 光谱.

图 2 所示是常温下 ZnO 的 IBIL 光谱随注量的演变. 与光致发光^[15]类似, ZnO 的 IBIL 光谱显示出两个发光带, 分别是较宽的可见发光带和较窄的 UV 发射带. ZnO 的可见发光带又可称为深能级发射 (deep band emission, DBE), 主要受晶体内部的缺陷杂质的影响^[5]; ZnO 的 UV 发射也可叫做近带边发射 (near band emission, NBE), 其发射和激子的复合有关, 一般来说晶体内的缺陷越少, 其 NBE 峰就越强, 对应的 ZnO 晶体也就越完美^[16]. 通常来说, ZnO 晶体的 DBE 会对其 NBE 有影响, 两个发射带在一定程度上有着竞争关系, 所以在光致发光中通常能见到较强的 NBE 峰和较弱的 DBE 峰^[17]. 然而, 由于 IBIL 光谱反映的是在离子辐照过程中的 ZnO 的原位信息, 其内部会产生大量的缺陷, 所以在 IBIL 中的 NBE 相对较弱, 和缺陷相关的 DBE 较强. 随着离子的注入, ZnO 的 IBIL 光谱呈单一下降的趋势, 这很可能是由于在辐照过程中产生了大量的点缺陷, 而这些点缺陷逐渐聚集成一个大的缺陷复合体, 并作为一个非辐射发光中心抑制发光造成的^[18]. 除此之外, 注入的 H⁺也可能和 ZnO 中的 O 的自由基形成 O-H, 又或者和锌空位形成 V_{Zn}-H. 这些都可能会抑制 ZnO 的发光^[19].

ZnO 晶体在经过退火处理后, 其内部原子的扩散系数将提高^[20], 晶体内部应力减小, 结晶度提

高. 这是由于退火时给原子内部的能量使得一些填隙减少, 错位移动到原晶格位置. 对于内部有大量团簇的被辐照的晶体, 退火处理还可以有效地分解团簇, 减少一些非平衡缺陷, 从而提高晶体的结晶度^[11]. 图 3 和图 4 分别是辐照后的样品在 473 和 800 K 退火后的 IBIL 光谱. IBIL 光谱中的 DBE 和晶体内部的缺陷浓度密切相关. 由图 3 和图 4 可以明显地看出, 473 K 退火后的样品的 DBE 很弱, 而 800 K 退火后的样品的 DBE 峰显著地增强. ZnO 晶体受到质子辐照时, 晶体内部产生大量缺陷, 这些缺陷快速移动、聚集, 形成团簇. 而将这些被辐照的样品进行退火处理后, 有一部分聚合的团簇会分解, 有些点缺陷可能会回到晶格位置. 退火对晶体结构的恢复有着较大的帮助, 但从实验中可以发现, 退火温度的高低对这些缺陷的影响有着较大的差别.

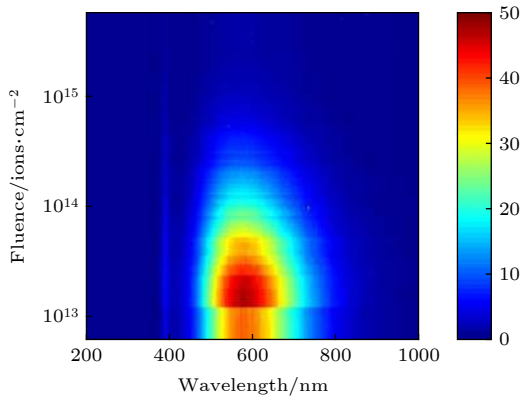


图 2 常温下 ZnO 的 IBIL 光谱随离子注量演变情况
Fig. 2. The Normalized IBIL spectra of ZnO at various fluences at room temperature.

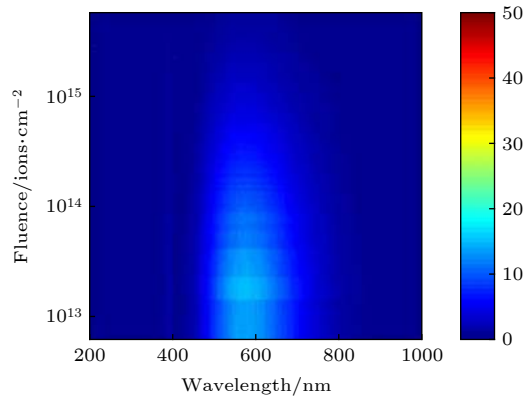


图 3 辐照后的样品在 473 K 退火后的 IBIL 光谱
Fig. 3. The Normalized IBIL of the sample with irradiation by 2 MeV H⁺ and annealing at 473 K.

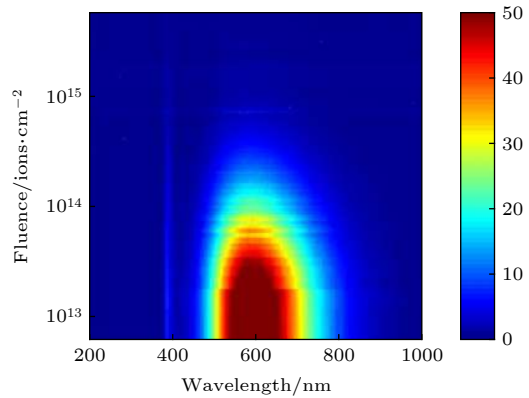


图 4 辐照后的样品在 800 K 退火后的 IBIL 光谱
Fig. 4. The Normalized IBIL of the sample with irradiation by 2 MeV H⁺ and annealing at 800 K.

473 K 退火后样品的 IBIL 的 DBE 光谱的强度很低, 说明 473 K 的退火很难分解辐照后形成的团簇, 晶体内部还是存在大量的缺陷和团簇, 且内部缺陷浓度大大超过原始晶体. 所以在进行 IBIL 测量时, 注入的质子和晶体内存在的缺陷再次聚集成团簇, 从而抑制发光. 而 800 K 退火后的样品则有着完全相反的情况. 其 IBIL 光谱强度反而高于原始晶体, 这是因为辐照后的样品在经过 800 K 的退火之后, 其晶体内的团簇在获得能量后分解, 且晶体内的填隙原子和一些错位恢复, 晶体的结晶度将接近原始晶体. 但在 800 K 退火后晶体内部还存在少量的缺陷, 而这些少量的缺陷将作为发光中心促进发光, 因此 800 K 退火后晶体的 IBIL 的 DBE 光谱比原始晶体的 IBIL 的 DBE 光谱还强.

图 5 为上述两个样品 IBIL 光谱 NBE 强度随离子注量的变化情况. 由图 5 可以明显看出, 473 K 退火后样品的 NBE 峰非常弱, 再次说明其内部存在大量的团簇和缺陷, 晶体的结晶度很差. 而 800 K 退火后的晶体的 NBE 强度不仅远远超过 473 K 退火后晶体的 NBE 强度, 而且也比原始晶体的 NBE 稍强. 这是因为 800 K 退火后的晶体相比于 473 K 退火后的晶体有着更完整的晶体结构, 所以其 NBE 强度远大于 473 K 退火晶体的 NBE 强度. 800 K 退火后的晶体内部还存在少量缺陷, 且晶体结晶度稍低于原始晶体, 其 NBE 强度本应该稍低于原始晶体的 NBE 强度, 但由于 NBE 峰是激子峰和一些缺陷峰 (Zn_i 或者 V_{Zn}) 的

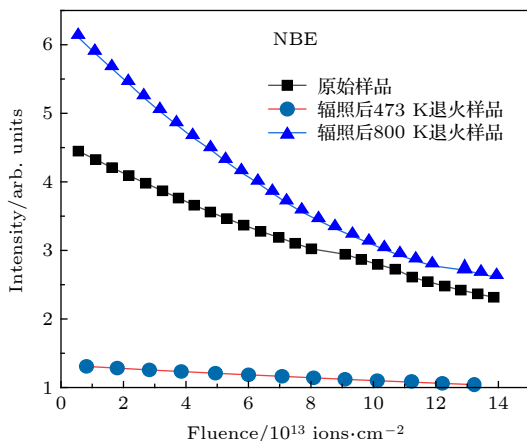


图 5 473 K 和 800 K 退火后的样品的 NBE 强度随离子注量的演变情况

Fig. 5. Evolutions of the luminescence peak intensities of NBE with the irradiation fluence at annealing temperatures of 473 K and 800 K for irradiated samples.

重叠峰^[5], 其发射强度并不完全取决于晶体结构的完整性 (由激子峰的发射强度所体现), 与近带边发光相关的缺陷的浓度也可能会对其发光产生影响, 所以 800 K 退火后的晶体的 NBE 强度比原始晶体的 NBE 强度稍强.

从上文的介绍中可知, 473 和 800 K 对缺陷的恢复和团簇的分解效果是不同的, 800 K 退火对辐照后产生的缺陷的恢复以及团簇的分解效果都比较显著, 而 473 K 退火则无明显成效. 为了再次验证 800 K 下退火对样品的恢复能力, 取相同批次的 ZnO 在 473 K 真空退火 3 h 后, 对其进行 IBIL 分析; 之后再对辐照过的样品进行退火处理 (800 K 真空退火 3 h), 接着进行 IBIL 分析. 473 K 真空退火 3 h 后样品的 IBIL 光谱如图 6 所示, 473 K 退火后的 ZnO 受到辐照后发光非常弱, 这很大程度上是由于 473 K 退火后样品内产生了大量的点缺陷所导致的. Gruzintsev 和 Yakimov^[20] 提到, 在退火温度超过 473 K 时, 晶体内的氧原子获得能量后很容易逃离其晶格位置, 从而在原位处形成一个氧空位, 而游离的氧原子也可能在间隙处形成氧填隙, 所以 473 K 退火后晶体内部是存在大量的点缺陷的. 473 K 退火后的 ZnO 在受到质子辐照时, 晶体内部游离的氧原子会迅速和注入的质子形成 O-H, 在注入的过程中形成的缺陷也可能会和退火后产生的缺陷 (例如氧空位和氧填隙) 快速聚集成团簇, 这一系列的过程都会抑制 ZnO 发光, 所以其 473 K 退火后的 IBIL 光谱强度很弱. 让此样品再在 800 K 真空退火 3 h, 然后测其 IBIL 光谱, 如图 7 所示, 其 IBIL 光谱明显增强. 这就可以再次说明 800 K 退火对晶体内部缺陷的恢复和团簇的分解作用. 473 K 退火再受到质子辐照后, 晶体内部

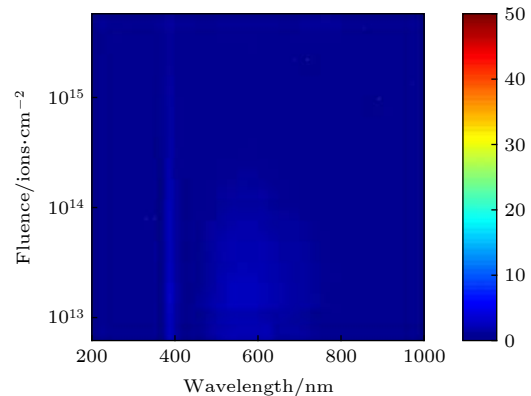


图 6 473 K 真空退火 3 h 后的样品的 IBIL 光谱

Fig. 6. The Normalized IBIL of the sample with annealing at 473 K in vacuum for 3 h.

存在大量的团簇和缺陷, 而 800 K 退火之后, 这些团簇、缺陷明显减少, 其 IBIL 的发射强度也就有了明显增强. 从图 8 显示出的两样品的 NBE 峰强度可以明显看出, 473 K 退火后的样品在离子注入, 再在 800 K 下退火后, 其 NBE 强度显著提高, 说明 800 K 退火后晶体的结构更完整, 也进一步说明 800 K 退火对晶体内缺陷的恢复、团簇的分解以及晶体结晶度的提高都是有帮助的.

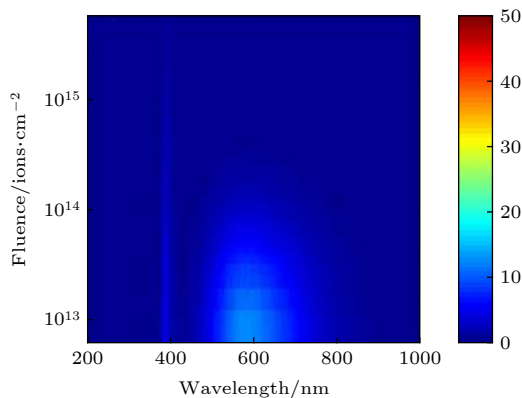


图 7 473 K 真空退火 3 h 后再辐照的样品, 在 800 K 真空退火 3 h 后的 IBIL 光谱

Fig. 7. The Normalized IBIL of the sample annealed at 473 K in vacuum for 3 h was irradiated by 2 MeV H^+ , and then was annealed at 800 K in vacuum in vacuum for 3 h.

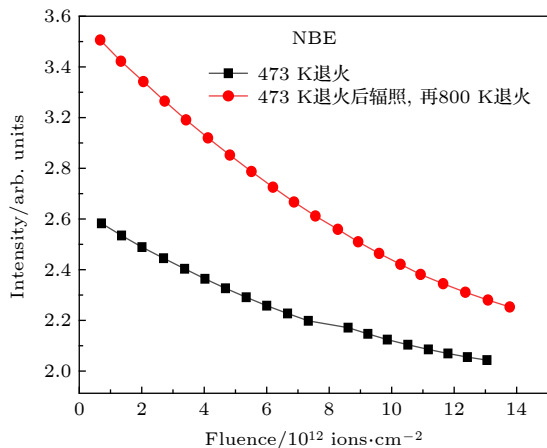


图 8 473 K 退火和 473 K 退火后辐照, 再 800 K 退火的样品的 NBE 强度随离子注量的演变情况

Fig. 8. Evolutions of the luminescence peak intensities of NBE with the irradiation fluence at annealing temperatures of 473 K for virgin samples and annealing temperature of 800 K for irradiated samples which has been annealed at 473 K.

4 结论

本文采用 IBIL 技术, 研究了 2 MeV H^+ 注入过程中的晶体内缺陷的变化以及 473 和 800 K 退

火处理对 ZnO 的注入产生的缺陷的恢复作用. 在离子注入过程中, 产生的缺陷会迅速移动、聚集, 然后形成团簇抑制发光, 所以 IBIL 光谱强度随注量增加单调降低. 不同退火温度对离子注入缺陷及其团簇的恢复和分解效果有很大差异: 在 473 K 下退火, 很难产生有效的恢复缺陷和分解团簇的作用; 但 800 K 的退火处理作用明显, 这对减少晶体的缺陷、团簇等一些非平衡缺陷, 提高晶体的结晶度, 增加其 IBIL 发光强度都有很大帮助.

参考文献

- [1] Huddle J R, Grant P G, Ludington A R, Foster R L 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **261** 475
- [2] Rodrigues J, Miranda S M C, Peres M, et al. 2013 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **306** 201
- [3] Zhang X M, Lu M Y, Zhang Y, et al. 2009 *Adv. Mater.* **21** 2767
- [4] Li L, Yang H, Zhao H, Yu J, Ma J, An L 2010 *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **98** 635
- [5] Epie E N, Chu W K 2016 *Appl. Surf. Sci.* **371** 28
- [6] Xing G J, Li Y M, Jiang W, Han B, Wang Y, Wu G M 2009 *Vacuum* **46** 41 (in Chinese) [邢光建, 李钰梅, 江伟, 韩彬, 王怡, 武光明 2009 真空 **46** 41]
- [7] Zhou Z, Kato K, Komaki T, Yoshino M, Morinaga M 2004 *Int. J. Hydrog. Energy* **29** 323
- [8] Pan F, Ding B F, Fa T, Cheng F F, Zhou S Q, Yao S D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 108501 (in Chinese) [潘峰, 丁斌峰, 法涛, 成枫峰, 周生强, 姚淑德 2011 物理学报 **60** 108501]
- [9] Li C Y, Qu C, Liu D, Ye X, Wang D, Chen Z Q 2013 *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)* **04** 96 (in Chinese) [李重阳, 邱诚, 柳丹, 叶霞, 王栋, 陈志权 2013 武汉大学学报(理学版) **04** 96]
- [10] Xu Z Q, Deng H, Xie J, Li Y, Chen H, Zu X T, Xue S W 2006 *High Power Laser Part. Beams HPLPB* **18** 169 (in Chinese) [徐自强, 邓宏, 谢娟, 李燕, 陈航, 祖小涛, 薛书文 2006 强激光与粒子束 **18** 169]
- [11] Guo D S, Chen Z N, Wang D K, Tang J L, Fang X, Fang D, Lin F Y, Wang X W, Wei Z P 2019 *Chin. J. Lasers* **46** 0403002 (in Chinese) [郭德双, 陈子男, 王登魁, 唐吉龙, 方铤, 房丹, 林逢源, 王新伟, 魏志鹏 2019 中国激光 **46** 0403002]
- [12] Zhu Y 2018 *M. S. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [朱影 2018 硕士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [13] Qiu M L 2017 *Proceedings of Chinese Nuclear Society Weihai, China, October 16–18, 2017* p6 (in Chinese) [仇猛淋 2017 中国核学会 中国威海 2017 10月16日—18日 第6页]
- [14] Qiu M L, Wang GF, Chu YJ, Zheng L, Xu M, Yin P 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 207801 (in Chinese) [仇猛淋, 王广甫, 褚莹洁, 郑力, 胥密, 殷鹏 2017 物理学报 **66** 207801]
- [15] Cui M, Zhang Z, Wang Y, Finch A, Townsend P D 2018 *Luminescence* **33** 4
- [16] Validzic I, Comor M, Ahrenkiel S P, Comor M I 2015 *Metall. Mater. Trans. A* **46** 3679
- [17] Trinh T A, Hong I S, Lee H R, Cho Y S 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **267** 3535
- [18] Chen Z Q, Sekiguchi T, Yuan X L, Maekawa M, Kawasuso A 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** S293
- [19] Hu Y, Xue X, Wu Y 2014 *Radiat. Phys. Chem.* **101** 20
- [20] Gruzintsev A N, Yakimov E E 2005 *Inorg. Mater.* **41** 725

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

Ions beam induced luminescence study of variation of defects in zinc oxide during ion implant and after annealing*

Luo Chang-Wei¹⁾ Qiu Meng-Lin^{1)†} Wang Guang-Fu^{1)2)‡} Wang Ting-Shun¹⁾
Zhao Guo-Qiang¹⁾ Hua Qing-Song¹⁾

1) (*Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China*)

(Received 6 January 2020; revised manuscript received 13 March 2020)

Abstract

The optical and electrical properties of ZnO related on the type and the concentration of defects in ZnO crystal. Ion implantation and annealing can change the type and the concentration of defects in ZnO. To understand the variation of defects in ZnO during ion implantation and after different temperature annealing, in situ luminescence measurements of ZnO crystal samples were carried out by ion beam induced luminescence (IBIL) during ion implantation of 2 MeV H⁺ and then after annealing at 473 K and 800 K in vacuum on the GIC4117 tandem accelerator in Beijing Normal University.

IBIL spectra of ZnO show two emission peaks: UV emission, which is called near band emission (NBE), and visible emission, which is called deep band emission (DBE). The high-intensity of DBE and weak NBE of IBIL spectra of ZnO may be due to the NBE is intrinsic to ZnO samples and therefore is just visibly observed from samples that are virtually defect-free. With the ion implantation, the destruction of the crystal structure and the arising of a mass of defects, inducing the weak intensity NBE and intense DBE. In addition, the overall IBIL spectra of ZnO reveal decrease intensity with the ion fluence, which indicates that the concentration of luminescence centers decreases during ion implantation. With the H⁺ fluence, the concentration of the point defects increases. The point defects migrate and subsequently agglomerate into larger defect clusters. These defect clusters serve as traps for catching electrons and holes, which result in the quenching of luminescence centres. Annealing can help to decompose the defect clusters and repair the defects of crystal. However, amounts of defects and clusters still remain in the irradiated sample annealed at 473 K in vacuum, which acted as nonradiative center and suppress the luminescence induced weak intensity of IBIL. Annealing the sample at 800 K in vacuum may facilitate the decomposition of defect clusters during ion irradiation to point defects and the point defect return to the lattice position that can reduce the nonequilibrium defects inside the crystal and improve the crystallinity of the crystal, which increase the intensity of its IBIL.

Keywords: ions beam induced luminescence, annealing, ZnO

PACS: 29.27.-a, 61.72.J-, 61.80.Jh

DOI: 10.7498/aps.69.20200029

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11905010), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2018NTST04), and the China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (Grant No. 2019M650526).

† Corresponding author. E-mail: 11132018326@bnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: 88088@bnu.edu.cn