

弛豫 SiGe 衬底上 SiGe/Si III 型量子阱*

李代宗 黄昌俊 于卓 成步文 余金中 王启明

(中国科学院半导体研究所 集成光电子国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用 UHV/CVD 系统, 在 Si 衬底上生长了具有渐变 Si_{1-x}Ge_x 缓冲层结构的弛豫 Si_{0.76}Ge_{0.24} 虚衬底和 5 个周期的 Si_{0.76}Ge_{0.24}/Si 多量子阱. 在渐变 Si_{1-x}Ge_x 缓冲层生长过程中引入原位退火, 消除了残余应力, 抑制了后续生长的 SiGe 中的位错成核. 透射电子显微照片显示, 位错被有效地限制在组份渐变缓冲层内, 而 SiGe 上层和 SiGe/Si 量子阱是无位错的. 在样品的 PL 谱中, 观察到跃迁能量为 0.961eV 的 II 型量子阱的无声子参与 (NP) 发光峰. 由于 II 型量子阱中电子和空穴不在空间同一位置, 较高光功率激发下引起的高浓度载流子导致能带弯曲严重. NP 峰随激发功率增加向高能方向移动, 在一定激发条件下, 电子跃迁或隧穿至弛豫 SiGe 层弯曲的导带底后与处于同一位置的空穴复合发光, 所以 NP 峰积分强度随光激发功率先增加后减小.

关键词: SiGe/Si; 应变弛豫; II 型量子阱

PACC: 8100; 7855; 7660E

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)07-0875-06

1 引言

研究 Si 基的发光是为了实现 Si 基的光电子集成, 特别是用于计算机中芯片的光互连的实现. SiGe/Si I 型量子阱的发光研究, 虽然取得了一定的成效^[1-3], 但突破不大, 其主要原因之一是量子阱导带偏移 ΔE_c 太小, 量子阱对电子的局域很弱, 因而阱对电子的收集效率低, 对于靠局域激子发光的这种结构来说, 其效率受到严重影响. 为了提高 SiGe/Si 量子阱的发光效率, 希望电子和空穴都受到较强的限制. SiGe/Si II 型量子阱实现了对电子和空穴较强的限制, 然而它引入的新问题是量子阱中电子和空穴不在空间同一位置. 但是, 它们可以通过波函数隧穿交叠实现复合跃迁. Usami 等^[4] 已证实 SiGe/Si II 型量子阱结构的无声子参与 (NP) 峰比 I 型的大一个数量级. 此外, II 型量子阱还可以利用法诺态效应实现无阈值受激发射^[5,6]. 因此, 研究 SiGe/Si II 型量子阱有着重要的科学与应用意义. 本文报道了弛豫 Si_{0.76}Ge_{0.24} 衬底上 5 个周期的 Si_{0.76}Ge_{0.24}/Si 多量子阱的研究. 在渐变 Si_{1-x}Ge_x 缓冲层

生长过程中引入原位退火, 消除了残余应力, 抑制了后续生长的 SiGe 层中的位错成核, 把表面位错密度降低到 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$. 样品的透射电子显微 (TEM) 照片显示, 位错被有效地限制在渐变缓冲层内, 而 SiGe 上层和 SiGe/Si 量子阱是无位错的. 原子力显微镜 (AFM) 测得的表面坑是由于受张应变的 Si 层中应变能积聚的结果. 样品的 PL 谱直到 70K, 仍然观察到 II 型量子阱的 NP 发光峰发射. 由于 II 型量子阱中电子和空穴不在空间同一位置, 比高光功率激发下引起的高浓度载流子导致能带弯曲更为严重. NP 峰向高能方向移动, 一定激发条件下, 电子跃迁或隧穿至弛豫 SiGe 成弯曲的导带底后与处于同一位置的空穴复合发光, 所以 II 型量子阱的 NP 峰积分强度随光激发功率先增加后减小.

2 实验过程

Si 衬底清洗后放入分析室, 400°C 除气 24h, 生长前样品经 950°C 脱氧 15min, RHEED 原位观察的 2×1 条纹状图样表明脱氧后衬底表面平整. 温度降低到 850°C, 用 13sccm 的 Si₂H₆ 快速生长 700nm 厚

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 69896260, 68746001 和 69787004).

的 Si 缓冲层,然后把温度降至 670°C 开始生长组分渐变缓冲层.渐变缓冲层的生长过程是保持 Si_2H_6 流量 13sccm 不变, GeH_4 流量从 0 分 5 步增加到 5sccm,每次流量的增加伴随着温度 $-10^\circ\text{C}/\text{次}$ 的变化.考虑到温度降低和 Ge 组分增加都会使生长速率减小,故各层生长时间逐渐延长以保持厚度相同,从而使位错在生长方向上尽量均匀分布.应力弛豫动力学模拟显示,这种生长条件下的应力弛豫严重滞后于平衡状态^[7].每层的残余应力都会带入下一层的生长,这必然引起较大密度的位错成核.我们在缓冲层的生长过程中加入退火以使应力弛豫达到平衡状态.在这种完全弛豫的、表面位错密度只有 10^5cm^{-2} 量级的 SiGe 衬底上,我们在 550°C 生长了 5 个周期的 5nm $\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}/5\text{nm}$ Si 多量子阱,选择如此低的温度是为了避免应变的弛豫,最后是相同温度下生长 250nm 厚的 SiGe 盖层以减少表面非辐射复合.样品的结构如图 1 所示.量子阱的 Ge 组份由生长条件完全相同的样品的(004)和(113)两个方向的 X 射线双晶衍射得到,量子阱各层的厚度由 TEM 图象直接测得.为了验证生长在弛豫 SiGe 上的 Si/SiGe 多量子阱增强了对电子的限制以及确实存在 Si 中的电子与 SiGe 层中的空穴复合发光,我们在 11—70K 温度范围内和 50—130mW 激发功率范围内对样品进行了 PL 测试.激发光源为 514.5nm 波长的 Ar^+ 激光器,使用 SPEX 光栅滤波和液氮冷却的 Ge 探测器接收信号.

$\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$ Cap Layer
$(\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}/\text{Si}) \times 5$ MQW
$\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$ Interlayer
Graded Buffer
Si Buffer
Si Substrate

图 1 样品的结构示意图

FIG. 1 Schematic Structure of the Sample

3 结果和讨论

生长 SiGe/Si II 型量子阱的基础是首先生长具有低位错密度的弛豫 SiGe 虚衬底.要使生长在 Si

衬底上的 SiGe 完全弛豫,也就是使应变能完全转化为位错能量及其它缺陷的能量,且满足能量最小原理.位错能量由失配位错能量和线位错能量两部分构成,且都随着相应的长度增加而增加.降低表面位错密度的关键是抑制位错成核,促使已有位错滑移,增加失配位错长度,减小线位错密度.

3.1 样品的 TEM

图 2 是样品的 TEM 明场像,由图可以看出,位错被有效地限制在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 渐变缓冲层内, SiGe 上层和 SiGe/Si 多量子阱是无位错的.图中底部是 Si 衬底.在 TEM 测试分辨率范围 ($< 10^6\text{cm}^{-2}$) 内,



图 2 样品的透射电子明场像

FIG. 2 TEM Image of the Cross-Sectional Bright Field of the Sample

SiGe 上层和 SiGe/Si 多量子阱是无位错的.在生长渐变缓冲层的过程中,虽然由于低温下吸附原子的扩散长度较小,抑制了表面起伏,促进了线位错的滑移;可是低温下应力弛豫滞后,残余应力较大,在接下来生长的 SiGe 层内可能起有更多的位错成核,不利于降低位错密度^[8].我们在渐变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 缓冲层的生长过程中引入原位退火,有效地消除了残余应力,使位错在渐变缓冲层的生长方向上分散开来,减少了位错间的相互钉扎,从而减少了表面位错密度.没有上面 SiGe/Si 量子阱的参考样品的表面位错密度为 $3 \times 10^5\text{cm}^{-2}$.

3.2 样品的 AFM

图 3 是样品的 AFM 图.样品表面有密度为 $5 \times$

10^6cm^{-2} 、最大深度为 250nm 的坑, 几乎穿透整个 SiGe 盖层. 一般认为, 只有当表面起伏的尺寸大于临界厚度 $\lambda_c (\lambda_c = \frac{\pi\gamma}{(1+\nu)E_{\text{str}}})$, 其中 γ 是单位面积的表面能, ν 是泊松比, E_{str} 单位体积的应变能) 时, 才可能发生弹性弛豫, 即通过增加表面能来释放一定的应变能, 使总能量最小化. 若表面扩散长度 ($\lambda_d =$

$\sqrt{2D\tau} = \sqrt{2D_0\tau\exp(-E_d/kT)}$, 其中 D 是扩散系数, D_0 是扩散系数的前因子, E_d 是扩散所要克服的势垒, k 是 Boltzmann 常数, τ 是表征吸附原子到达的时间) 不能使这个长度尺寸满足, 则不可能出现表面起伏. 可以看出虽然我们通过降低生长温度的方式减小了扩散长度, 而由于 Si 层中的应变积累, 使得 E_{str} 增加, 减小了 λ_c , 当 Si 层生长至一定厚度时, λ_d 大于 λ_c , 表面开始出现起伏. 在后续的生长过程中, 表面形貌的演化由表面化学势梯度来控制, 沿表面的非平衡化学势启动了表面扩散流, 它们与表面化学势梯度成正比, 导致表面外貌发生变化, 变化率为

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{D_s \Omega \eta}{kT} [1 + (h')^2]^{1/2} \frac{\partial^2 \mu(x)}{\partial x^2} + \xi [1 + (h')^2]^{1/2}$$

其中 $\mu(x)$ 是表面化学势; $h(x)$ 用来标定沿侧向位置 x 的厚度; D_s 、 η 和 ξ 分别是表面扩散系数、单位面积上的原子数和淀积速率; kT 是热能, 对 s 求导是沿表面方向. Jesson 等^[9] 假设最初的表面起伏极点由两个不同的半波长的正弦函数表示, 对于表面曲率对化学势的贡献进行了数字分析, 成功地预言了具有小波幅正弦波形的表面起伏将逐渐演化为类 cusp 形貌的趋势. 应力主要在谷底集中, 产生由谷底至谷顶的净原子流, 越来越尖的 cusp 促进了这种原子流, 使应力进一步在谷底集中, 加速了这种演化过程. Tersoff 等^[10] 经过详细计算, 表明只要浸润层足够厚以使表面坑出现, 形成表面坑后的能量总是比相同形状和尺寸的岛的能量低. 在弛豫 SiGe 层上生长应变的 Si 层, 由于张应变情况下台阶具有较高的自由能^[11], 所以相同条件下表面更趋向于平整, 即表面起伏比受压应变时出现的浸润层要厚, 满足表面坑出现的条件, 所以 AFM 观察到的表面坑是能量最小化原理的体现. 然而表面起伏在很多应用方面是不希望发生的, 因为它使接下来的理想平整界面的生长相当困难, 而且由于谷底应力密度集中而使该处位错成核势垒很小, 可能导致很高的线位错密度, 因此控制表面起伏的发生相当重要, 目前正在研究解决控制表面坑出现的方法.

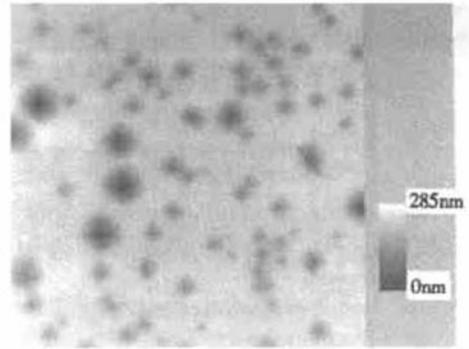


图 3 样品的 AFM 图像

FIG. 3 AFM Image of the Sample

3.3 样品的 PL 谱

在变温 PL 谱中, 我们观察到随着温度的增加, 束缚激子发光峰向高能方向展宽, 高能边的线形显示了 Maxwell-Boltzmann 分布, PL 谱峰随温度增加发生的变化可以解释为出现了自由激子. 然而, 由于空间组分的起伏, 线宽比热效应引起的本征线宽大得多. 这也证实了 PL 谱图中 NP 和 TO 峰主要来源于束缚激子.

量子阱的 NP 峰能量为,

$$E_{\text{XNP}} = E_g + E_{\text{conf}} - E_{\text{BE}} - E_{\text{FE}} \quad (1)$$

其中 E_{XNP} 是束缚激子 NP 峰位; E_{BE} 是束缚激子的束缚能; E_{FE} 是自由激子的束缚能; E_{conf} 是由于量子限制作用引起的能量偏移. E_{BE} 由 PL 谱中的束缚激子和自由激子的能量差得到, 对于我们的样品而言, $E_{\text{BE}} = 2-3 \text{meV}$. 自由激子的束缚能对 Si 和 Ge 分别为 14.7 和 4.5meV^[12], SiGe 合金的自由激子束缚能线性插值得到. 公式(1) 中 E_g 在 I 型量子阱中是阱材料的禁带宽度, 而在 II 型量子阱中, 它表示电子阱的导带底(记为 $E_c(e)$) 与空穴阱的价带顶(记为 $E_v(h)$) 之间的能量差, 即 $E_g = E_c(e) - E_v(h)$.

由量子限制效应引起的能量偏移 E_{conf} , 主要受阱宽和能带差别的影响, 满足^[13]

$$\tan(qa) = \frac{\sqrt{\zeta^2 - (qa)^2}}{qa} \quad (2)$$

其中 a 是阱宽的一半; $\zeta = 2\pi a \sqrt{2m^* V_0/h}$; $q = 2\pi \times \sqrt{2m^* (E + V_0)/h}$, m^* 是载流子的有效质量; V_0 是带阶; h 是普朗克常数. 这样对于给定的组分 x 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 以及它与 Si 构成的能带排列, 我们就可以得到 E_{XNP} .

图 4 是生长在弛豫 $\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$ 上的 $\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$ /

Si 多量子阱的能带图(图中只画出了三对量子阱,这已能够说明问题).从生长在弛豫 SiGe 上 Si 的基本性质研究^[13],我们知道 $\Delta E_c = 0.6 \times 0.24 = 0.144\text{eV}$, $E(\text{Si}) = 1.054\text{eV}$, $E_g(\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}) = 1.050\text{eV}$, $\Delta E_v = 0.148\text{eV}$, 电子的有效质量 $m_e^* = 0.1986m_0$, 空穴的有效质量 $m_{hh}^* = 0.238m_0$ (m_0 是自由电子的质量).把以上数据以及阱半宽 $a = 2.5\text{nm}$ 带入(2)式,得到处于基态的电子和空穴的限制能分别为 0.0345 和 0.0308eV , 自由激子束缚能线性插值得到 $E_{FE} = 12\text{meV}$, 束缚激子束缚能 $E_{BE} = 2\text{meV}$, 电子量子阱导带底与空穴量子阱价带顶的能量差为 0.91eV , 这是公式(1)中 E_g 在 II 型量子阱光跃迁时的取值,最后得到若存在 II 型量子阱的光跃迁,其 NP 峰能量约为 0.957eV .

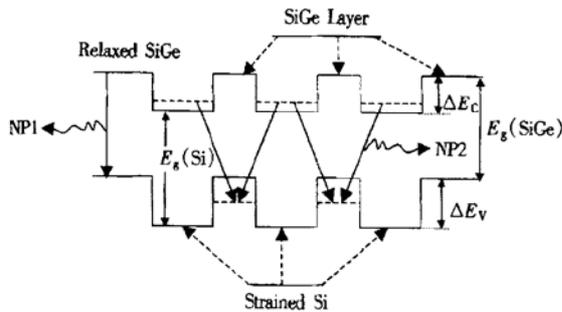


图 4 应变 Si/弛豫 Si_{1-x}Ge_x(100) 上构成的能带结构示意图
FIG. 4 Band Alignment of Strained Si/Relaxed SiGe (100)

图 5(a) 是样品的变温 PL 谱. 在 11K 温度下的 PL 谱中, 从高能至低能的峰位分别为 Si^TA (1.140eV)、Si^TO (1.099eV)、NP1 (1.049eV)、TO1 (0.991eV)、NP2 (0.961eV)、TO2 (0.907eV)、0.870eV 以及 0.818eV. 最后的两个峰分别对应于 D₁ 和 D₂^[15], 它们与样品中的位错有关. 我们注意到 NP1 和 TO1 的能量相差 58meV, 对应于 Si-Si(TO) 声子的能量, 所以认为它们的来源相同. NP1 能量位置对应于弛豫 Si_{0.76}Ge_{0.24} 的带隙; 而 NP2 和 TO2 相差 54meV, 对应于 Si-Ge(TO) 声子的能量, 它们也来自同一个源. NP2 能量和理论预估的 Si_{0.76}Ge_{0.24}/Si II 型量子阱光跃迁的 NP 峰的能量非常接近, 有可能是 II 型量子阱的 NP 峰, 另外一种可能是样品中 Ge 组份微偏析造成局域高 Ge 组份 SiGe 出现, 它们可能成为复合电子空穴发光.

图 5(b) 是 NP1、TO1、NP2 以及 TO2 四个峰的积分强度随温度的变化关系. 11K 时, NP1 峰的积

分强度最大, 当温度从 11K 增加到 20K 时, NP1 的强度减小, 而 TO1 增加且大于 NP1, NP2 的强度增加到和 NP1 的差不多, TO2 的强度也增加. 当温度达到 30K 时, NP2 的强度已经为最大, 此后各峰强度基本上随温度增加而减小. 当温度从 50K 增加到 70K 时, 只有 NP1 峰的强度反而稍微增加.

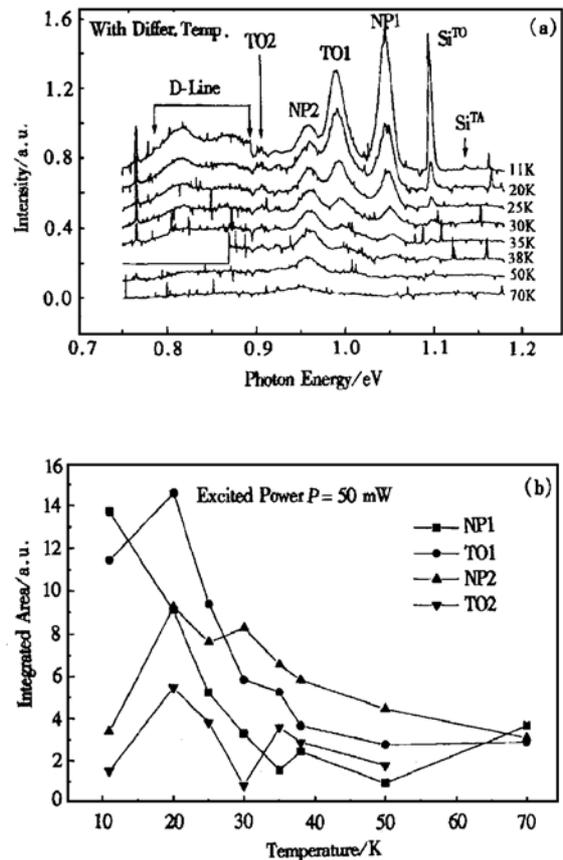


图 5 在不同温度下样品 LH10 的 PL 谱(a) 和它的四个主要峰的积分强度随温度的变化关系(b)

FIG. 5 (a) PL Spectra of Sample LH10 at Different Temperature, and (b) Integrated Intensity of Four Main Peaks in (a) vs Temperature

Ge 原子的微偏析只在样品中存在大量的缺陷时比较明显, 我们从样品的 TEM 照片并没有看到 SiGe/Si 多量子阱中有位错存在, 所以这种微偏析相当少, 对应于它们的发光峰不是很强, 随温度升高将很快衰减, 至少比相当厚的弛豫 SiGe 下层的 NP 峰强度低且衰减得快. 但是我们观察到 NP2 强度先增加, 然后衰减很慢, 直到 70K 仍然能够观察到 NP2 峰, 所以认为 NP2 峰不是来源于 Ge 原子的微偏析, 确实来源于 SiGe/Si II 型量子阱的光跃迁. 当温度从 11K 增加到 20K 时, 几乎所有的载流子被量子阱

收集, 所以 NP2 峰强度在温度开始升高时是增加的. 当温度达到 70K 时, 热电子从 Si 层阱中跃迁至弛豫 SiGe 层然后与处于同一位置的空穴复合发光, 导致 NP1 峰强度稍微增加.

图 6(a) 是不同激发功率下的 PL 谱. 从图 6(b) 来看, TO1、NP2 和 TO2 都随激发功率增加而增加, 其中 TO2 变化不大. 而 NP1 随激发功率增加反而降低. 当激发功率从 50mW 增加到 65mW 时, NP1 降低幅度较大, 此后, NP1 强度降低速率变慢. 对应地, TO1 峰的强度在 65mW 以后增加速率也变慢.

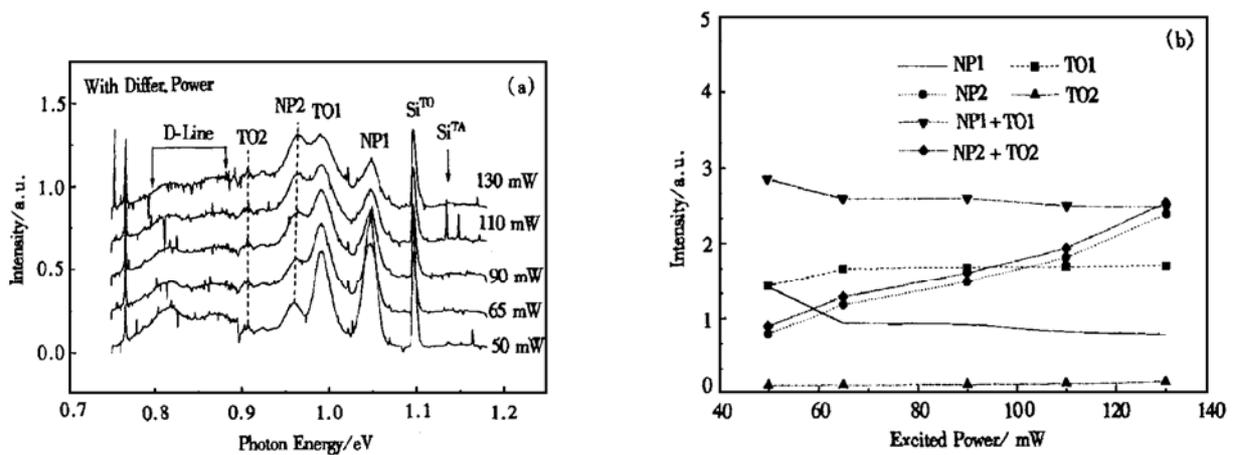


图 6 在不同激发功率下, 样品 LH10 的 PL 谱(a) 和它的四个主要峰的积分强度随激发功率的变化关系(b)

FIG. 6 (a) PL Spectra of Sample LH10 at Different Excited Powers, and (b) Integrated Intensity of Four Main Peaks in (a) vs Temperature

4 结论

在渐变 Si_{1-x}Ge_x 缓冲层生长过程中引入原位退火, 消除了残余应力, 抑制了接下来的 SiGe 生长中的位错成核, 有效地降低了表面位错密度. 样品的透射电子显微照片显示, 位错被有效地限制在渐变缓冲层内, 而 SiGe 上层和 SiGe/Si 量子阱是无位错的. 原子力显微镜测得的表面坑是由于受张应变的 Si 层中应变能积聚的结果. 直到 70K, 仍能观察到束缚在 Si 层中的电子和 SiGe 层的空穴复合的 II 型量子阱的 NP 峰. 激发功率从 65mW 增加到 90mW 时, II 型量子阱的 NP 峰强度增加了接近一个数量级, 至 110mW 时强度基本不变, 到 130mW 时强度反而降低. 我们注意到在 II 型量子阱中, 电子和空穴不在空间同一位置, 在较强的光功率激发下, 高浓度载流子的自发电场引起能带弯曲严重, NP2 峰位向

高能方向移动, 且在一定激发条件下, 电子跃迁至弛豫 SiGe 层复合发光, 这与 NP1 峰强度的增加的现象相一致.

高能方向移动, 且在一定激发条件下, 电子跃迁至弛豫 SiGe 层复合发光, 这与 NP1 峰强度的增加的现象相一致.

致谢 作者感谢中国科学院半导体研究所材料开放实验室吴巨研究员在样品 TEM 测试方面给予的帮助和有益的讨论.

参考文献

- [1] N. Usami, S. Fukatso and Y. Shiraki, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**(4): 1706.
- [2] D. J. Robbins, P. Calcott and W. Y. Leong, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**(11): 1350.
- [3] J. C. Sturm, X. Xiao, Q. Mi and A. ST. Amour, Extended Abstract of the 1993 International Conference on Solid State Devices and Materials, Makuhari, Japan, 1993, 198.
- [4] N. Usami, F. Issiki, D. K. Nayak, Y. Shiraki and S. Fukatsu,

- Appl. Phys. Lett., 1995, **67**: 524.
- [5] K. Maschke, P. Thomas and E. O. Gobel, Phys. Rev. Lett., 1991, **67**: 2646.
- [6] D. Y. Oberli, G. Bohm, G. Weimann and J. A. Brum, Phys. Rev. B, 1994, **49**: 5757.
- [7] LI Daizong, Ph. D. Dissertation of Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, May 2000[李代宗, 中国科学院博士学位论文, 2000 年 5 月].
- [8] E. A. Fitzgerald, Y. -H. Xie, D. Monroe, P. J. Silverman, J. M. Kuo, A. R. Kortan, F. A. Thiel and B. E. Weir, J. Vac. Sci. Technol. B, 1992, **10**(4): 1812.
- [9] D. E. Jesson, S. J. Pennycook, J. -M. Baribeau and D. C. Houghton, Phys. Rev. Lett., 1993, **71**(11): 1745.
- [10] J. Tersoff and F. K. LeGoues, Phys. Rev. Lett., 1994, **72**: 3570.
- [11] D. Dental, J. L. Bischoff, L. Kubler and D. Bolmont, Thin Solid Films, 1998, **336**: 49.
- [12] Landolt-Boinstein, New Series, III/17a, Springer, Berlin, 1982.
- [13] L. Naval, B. Jalali, L. Gomelsky and J. M. Liu, J. Lightwave Technol., 1996, **14**(5): 787.
- [14] M. M. Rieger and P. Vogl, Phys. Rev. B, 1993, **48**: 14276.
- [15] R. Saucer, J. Weber and J. Stolz, Appl. Phys. A, 1985, **36**: 1.

Type-III SiGe/Si Multiple Quantum Wells Grown on Relaxed SiGe Virtual Substrate*

LI Dai-zong, HUANG Chang-jun, YU Zhuo, CHENG Bu-wen, YU Jin-zhong and WANG Qi-ming

*(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)*

Abstract: A relaxed $\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$ virtual substrate and thereafter 5 periods of $\text{Si}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}/\text{Si}$ Multiple Quantum Wells (MQWs) have been grown on a graded $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ buffer with UHV/CVD system. The sample has been in situ annealed during the growth of the graded buffer, which decreases the possibility of dislocated nucleation in the next SiGe layer due to the decrease in the residual strain. The dislocations are confined effectively in the graded buffer, however, the SiGe uniform layer and the SiGe/Si MQWs are free from dislocations in the cross-sectional Transmission Electron Microscopy (TEM) image. A peak of 0.961eV has been observed in the photoluminescence (PL) spectra, which is ascribed to the No-Phonon (NP) transition of type-II Quantum Wells (QWs). Due to the spatial separation of electrons and holes in type-II QWs, the band bending occurs with the increase of carrier concentration caused by higher excited power. When the excited power increases to a certain value, the electrons of light mass will transit or tunnel to the bending conduction band of SiGe layers. As a result, the intensity of NP from type-II QWs will decrease and that of the relaxed SiGe layer will increase, as has been observed in the PL spectra.

Key words: SiGe/Si; strain relaxation; type-II quantum wells

PACC: 8100; 7855; 7660E

Article ID: 0253-4177(2001)07-0875-06

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant Nos. 69896260, 68746001 and 69787004.