

# 载流子迁移率对单层有机发光二极管 复合效率的影响\*

许雪梅<sup>1)2)</sup> 彭景翠<sup>1)</sup> 李宏建<sup>1)</sup> 瞿 述<sup>1)</sup> 罗小华<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 湖南大学应用物理系,长沙 410082)

<sup>2)</sup> 中南大学物理科学与技术学院,长沙 410083)

(2002 年 1 月 7 日收到,2002 年 3 月 6 日收到修改稿)

建立了在单层有机发光二极管中电场强度不太大( $E \leq 10^4$  V/cm)的情况下,载流子注入、传输和复合的理论模型.通过求解非线性 Poisson 方程得出了电场强度随坐标变化的解析函数关系式以及电流密度随电压变化关系,给出了电流密度以及器件的复合效率在不同的载流子迁移率情况下随电压变化关系图像.结果表明,复合效率受载流子迁移率影响较大,在器件中多数载流子应具有较低的迁移率,而少数载流子应具有较高的迁移率,这样有利于载流子的注入和传输,从而可提高发光效率.并且得出当空穴迁移率大于电子迁移率时,复合区域偏向阴极,反之亦然.

关键词:单层有机发光二极管,复合效率,迁移率

PACC: 7860

## 1. 引 言

有机电致发光现象研究始于 20 世纪 30 年代中期,但直到 1987 年 Tang<sup>[1]</sup> 工作发表以来,才使有机电致发光(EL)器件的研究工作有了突破性进展.由于 EL 器件具有低压直流驱动、高亮度、高效率以及易实现全色大屏幕显示等优点和广阔的市场应用前景,引起了人们的广泛兴趣.为了使 EL 器件研究工作上一个新的台阶,人们对 EL 器件的发光机制进行了大量研究,建立了许多理论模型<sup>[2-10]</sup>.如在高场下的 Fowler-Nordheim 的隧道贯穿理论<sup>[2]</sup>,空间电荷控制电流理论<sup>[3]</sup>,以及热电子发射-散射理论<sup>[4]</sup>.

在 Crowell 和 Sze 热电子发射-散射理论中,认为载流子浓度、电流密度在器件中不发生变化.事实上,在载流子输运过程中,不断地有载流子产生与复合,电流密度不断发生变化,同时由于不同载流子迁移速度不同,复合电流及复合效率受迁移率影响较大,电流密度随电压变化关系(即  $J-V$  关系)应复杂得多.

本文在前人工作基础上,建立了单层有机发光二极管注入、传输和复合的理论模型,得出了新的  $J-V$  关系.

## 2. 理论模型

最简单的有机发光二极管即单层有机发光二极管(OLEDs)就是将发荧光的有机半导体聚合物薄膜夹在两块金属电极之间,阳极功函数比阴极功函数要高.有机发光层为半导体聚合物,有机聚合物薄膜的电致发光属注入型发光,在外加电场作用下,从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子分别进入有机层中的最高占据分子轨道能级 HOMO 和最低未占据分子轨道能级 LUMO,形成的电子-空穴对发生辐射复合而发光.在场强不太大( $E \leq 10^4$  V/cm)的情况下,热电子发射过程及其随时间反演过程占主导地位,隧道效应影响较小.其中一部分载流子在有机层中复合,另一部分未经复合穿过有机层.如果所有的载流子都在有机层中复合,则发光效率达到最大.以垂直于两电极方向作为坐标轴方向,器件有机层厚度为  $L$ ,假定空穴和电子分别从左( $x=0$ )、右( $x=L$ )电极注入,载流子连续性方程为

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{e} \frac{\partial J_n}{\partial x} = G - R, \quad (1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{e} \frac{\partial J_p}{\partial x} = G - R, \quad (2)$$

\* 湖南省自然科学基金(批准号 98JJY2047)资助的课题.

其中  $J_n$  和  $J_p$  分别为电子和空穴电流密度,  $n$  和  $p$  分别为电子和空穴浓度,  $e$  为电子电荷量,  $G$  和  $R$  分别为电子和空穴对的产生率和复合率. 对具有典型能带结构的有机聚合物材料来说, 在 OLEDs 正常工作情况下, 产生率很小, 可忽略不计.

假设复合过程为双分子形成过程, 即

$$R = \gamma n p, \quad (3)$$

其中  $\gamma$  为有机聚合物材料的复合系数, 采用 Langvin 形式有

$$\gamma = \frac{4\pi e \mu_R}{\epsilon}, \quad (4)$$

其中  $\mu_R$  为电子、空穴有效复合迁移率, 一般把迁移率较大者视为  $\mu_R$ .

再假定载流子在运动过程中只参与漂移运动, 而无扩散运动, 则

$$J_n = en\mu_n F, \quad J_p = ep\mu_p F, \quad (5)$$

其中  $\mu_n, \mu_p$  分别为电子和空穴迁移率, 且假定不随电场强度  $F$  的变化而变化. 由泊松方程

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{e(p - n)}{\epsilon} \quad (6)$$

以及(1)(5)式得出在稳态情况下(即  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0, \frac{\partial p}{\partial t} = 0$ )电子和空穴浓度、场强以及坐标之间关系式

$$p = \frac{1}{\mu_n + \mu_p} \left[ \frac{c}{F} + \frac{\epsilon \mu_n}{e} \frac{\partial F}{\partial x} \right], \quad (7)$$

$$n = \frac{1}{\mu_n + \mu_p} \left[ \frac{c}{F} - \frac{\epsilon \mu_p}{e} \frac{\partial F}{\partial x} \right], \quad (8)$$

$c$  为常量, 且  $c = F_0(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) > 0, n_0, p_0, F_0$  分别为  $x = 0$  处电子、空穴浓度及电场强度大小. 将(7)(8)式再代入(3)(5)式并化简得出下列非线性方程

$$\begin{aligned} & \frac{\epsilon \mu_n \mu_p}{e} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\epsilon \mu_n \mu_p}{eF} \left( 1 - \frac{\gamma \epsilon}{\mu_n + \mu_p} \right) \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 \\ & + \frac{\gamma \epsilon c}{\epsilon(\mu_n + \mu_p)F^2} (\mu_n - \mu_p) \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\gamma c^2}{\mu_n + \mu_p} \frac{1}{F^3} = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

忽略高阶小量  $\frac{\gamma c^2}{\mu_n + \mu_p} \frac{1}{F^3}$ , 则方程(9)化为 Painleve 方程<sup>[11]</sup>

$$\begin{aligned} & F^2 \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \left( 1 - \frac{\gamma \epsilon}{\mu_n + \mu_p} \right) F \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 \\ & + \frac{\gamma \epsilon (\mu_n - \mu_p)}{\mu_n \mu_p (\mu_n + \mu_p)} \frac{\partial F}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

此方程求解分三种情况:

1) 当电流密度在有机发光层中不变, 电场强度随坐标  $x$  变化为

$$F^2 = \frac{2\alpha(\mu_n - \mu_p)}{\epsilon \mu_n \mu_p} x + F_0^2. \quad (11)$$

如  $\mu_n = \mu_p$ , 电子与空穴迁移率相匹配时, 电场强度在有机发光层中均匀分布, 如  $\mu_n > \mu_p$ , 且空穴浓度大于电子浓度, 载流子输运速度加快, 载流子浓度逐步增强, 电场强度相应增强, 电场强度随坐标变化曲线为抛物线上支. 如  $\mu_n < \mu_p$ , 有机层厚度  $L < \frac{\epsilon \mu_n \mu_p F_0^2}{2\alpha(\mu_p - \mu_n)}$ , 空穴浓度大于电子浓度, 而电子迁移速度又比较小, 不利于载流子的传输, 电场强度随坐标变化逐步减小. 方程(11)与文献4结果一致.

2) 当电流密度发生变化, 空穴浓度大于电子浓度, 且有机发光材料电子迁移率大于空穴迁移率时,  $F - x$  函数为

$$F^2 = A \tan\left(\frac{1}{A}x + B\right), \quad (12)$$

其中

$$A^2 = \frac{\alpha(\mu_n - \mu_p)}{\epsilon \mu_n \mu_p}, \quad B = \arctan(F_0^2/A).$$

$F^2$  随  $x$  变化为正切函数上半部分, 是增函数. 这也是由于空穴迁移率速度小于电子迁移速度, 使多子浓度逐步减少, 少子浓度逐步增加, 从而有利于载流子输运与复合, 电场强度相应增强.

3) 当电流密度发生变化, 电子浓度大于空穴浓度, 且有机发光材料空穴迁移率大于电子迁移率时,  $F - x$  函数为

$$F^2 = \frac{1}{A_1} \operatorname{cth}(A_1 x + B_1), \quad (13)$$

其中

$$A_1^2 = \frac{\epsilon \mu_n \mu_p}{\alpha(\mu_p - \mu_n)}, \quad B_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{AF_0^2 + 1}{AF_0^2 - 1}.$$

$F^2$  随  $x$  变化为第一象限双曲余切曲线, 由于有机层厚度为几百纳米数量级, 在此范围内, 此函数为递增函数.

### 3. $J-V$ 关系及复合效率

3.1. 将方程(11)–(13)开平方再积分可得  $J-V$  关系

$$V = \frac{3}{2A_2} \left\{ \left( \frac{2\mathcal{K}(\mu_n - \mu_p)}{e\epsilon\mu_n\mu_p} x + F_0^2 \right)^{3/2} - F_0^3 \right\} \quad (J \text{ 为常数}), \quad (14)$$

$J$  不为常数, 而是随  $x$  变化时,

$$V = \frac{A^{3/2}}{\sqrt{2}} \left\{ -\frac{1}{2} \ln \left[ \frac{\tan\left(\frac{A_3}{\sqrt{J}}x + B\right) + \sqrt{2\tan\left(\frac{A_3}{\sqrt{J}}x + B\right) + 1}}{\tan\left(\frac{A_3}{\sqrt{J}}x + B\right) - \sqrt{2\tan\left(\frac{A_3}{\sqrt{J}}x + B\right) + 1}} \right] + \arctan \left[ \frac{\sqrt{2\tan\left(\frac{A_3}{\sqrt{J}}x + B\right)}}{1 - \tan\left(\frac{A_3}{\sqrt{J}}x + B\right)} \right] \right\} \quad (\mu_n > \mu_p), \quad (15)$$

$$V = A_1^{-1/2} \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{1 + \sqrt{\operatorname{cth}\left(\frac{A_4}{\sqrt{J}}x + B_1\right)}}{1 - \sqrt{\operatorname{cth}\left(\frac{A_4}{\sqrt{J}}x + B_1\right)} + 1} \right] - \arctan \sqrt{\operatorname{cth}\left(\frac{A_4}{\sqrt{J}}x + B_1\right)} \right\} \quad (\mu_n < \mu_p), \quad (16)$$

其中

$$A_2 = \frac{2\mathcal{K}(\mu_n - \mu_p)}{\epsilon\mu_n\mu_p}, A_3 = \sqrt{\frac{\mu_n - \mu_p}{e\epsilon\mu_n\mu_p}}, A_4 = 2\sqrt{\frac{e\epsilon\mu_n\mu_p}{\mu_p - \mu_n}}.$$

### 3.2. 复合效率

器件中任意一点复合电流  $J_r(x)$  为

$$J_r(x) = \int_0^x \gamma n p dx, \quad (17)$$

由(12)(13)及(7)(8)式可得

$$J_r(x) = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)^2} \left\{ \frac{c^2}{A} \left[ \cot B - \cot\left(\frac{x}{A} + B\right) \right] \left[ 1 + \frac{A^2 \epsilon (\mu_n - \mu_p)}{2ec} \right] - \frac{\epsilon^2 \mu_n \mu_p}{2e^2} A \left[ \cot 2B - \cot\left(\frac{2x}{A} + 2B\right) \right] - \frac{c^2 x}{A^2} \right\} \quad (\mu_n > \mu_p), \quad (18)$$

$$J_r(x) = \frac{\mu_p}{(\mu_n + \mu_p)^2} \left\{ c^2 A_1 \left[ \tanh B_1 - \tanh(A_1 x + B) \right] \left[ 1 - \frac{A^2 \epsilon (\mu_p - \mu_n)}{2ec} \right] - \frac{\epsilon^2 \mu_n \mu_p}{2e^2 A_1} \left[ \operatorname{cth} 2B_1 - \operatorname{cth}(2A_1 x + B_1) \right] + c^2 A_1^2 x \right\} \quad (\mu_n < \mu_p), \quad (19)$$

任意处复合效率

$$\eta(x) = \frac{J_r(x)}{J}. \quad (20)$$

$\eta$  与  $x$  的关系中,  $\eta$  极大值的位置可由  $\frac{\partial \eta}{\partial x} = 0$  确定, 从而可以确定复合区域的位置. 器件中总的复合电流分别为  $x = L$  处(18)及(19)式值, 则总的复合效率为

$$\eta = \frac{J_r}{J}. \quad (21)$$

## 4. 结果与讨论

1. 当器件中电流密度不变时, 所得结果与文献[4]相同, 这里不再重复.

2. 当器件中初始时空穴浓度大于电子浓度, 而空穴迁移率小于电子迁移率时, 图1画出了电流密度随电压变化关系图形. 取  $F_0 = 10^4 \text{ V/cm}$ ,  $n_0 = 2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ , 有机层厚度  $L = 600 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4.8\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  为真

空介电常数),  $P_0 = 2 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $\mu_p = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{n_1} = 0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{n_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{n_3} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 从图中看出, 随着电压增加, 电流密度增加, 而对于不同的载流子迁移率来说, 电子迁移率越大, 电流密度增加得越快. 其原因在于当多子的迁移率小于少子的迁移率时, 更有利于载流子的输运与传输, 从而使得器件中电流密度相应增加, 当电压  $V = 19\text{V}$  时, 对应于  $\mu_n = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  来说,  $J = 0.01 \text{ A}/\text{cm}^2$ .

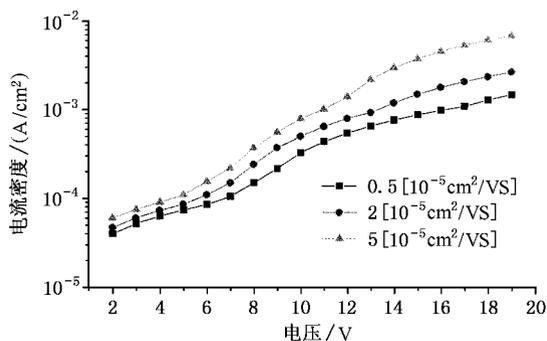


图 1 当  $\mu_n > \mu_p, n_0 < p_0$  时, 电流密度随电压变化关系曲线图

由图 1 我们看出电流-电压曲线不具有二极管特性, 其原因在于: 一是所加电场强度较弱, 二是有有机层厚度较厚. 根据量子力学原理, 隧穿电流几乎可忽略, 由于本文选取的载流子迁移率很小, 所以热电子发射电流随电压变化没有呈现指数关系形式. 图 2 是文献 [12] 所做出的实验结果, 在单层有机发光二极管 ITO/P3OT/A1 中, 有机层厚度为 100—300nm, 电流密度随电压变化关系曲线没有呈现二极管特性, 与本文数值分析结果一致.

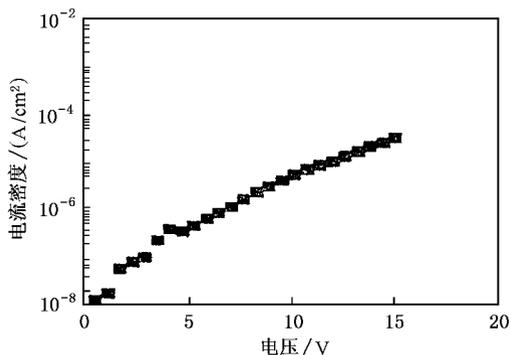


图 2 器件 ITO/P3OT/A1 电流密度随电压变化关系曲线图

器件中复合效率随有机层厚度 (即坐标  $x$ ) 变化如图 3 所示. 图中两条曲线分别代表  $\mu_{n_1} = 0.5 \times$

$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  和  $\mu_{n_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 且  $\mu_n > \mu_p, n_0 < p_0$ , 其他数据与图 1 相同. 在图两侧, 复合效率较低, 而在靠近中间区域, 复合效率最大. 如果把复合区域定义为复合效率最大处的话, 则由图得出, 前者复合区域位于  $x = 280\text{nm}$  处, 后者复合区域位于  $x = 260\text{nm}$  处, 都在中间区域稍偏向阳极区, 当电子迁移率增大时, 复合区域向阳极处移动. 在电子迁移率大于空穴迁移率情况下, 电子输运速度比空穴输运速度快, 故在中间区域稍偏向阳极处, 电子浓度与空穴浓度相当, 复合效率最大, 当电子迁移率增加时, 电子向阳极运动速度远大于空穴向阴极移动速度, 故电子浓度与空穴浓度相当处向阳极移动, 使得电子与空穴复合区域向阳极移动.

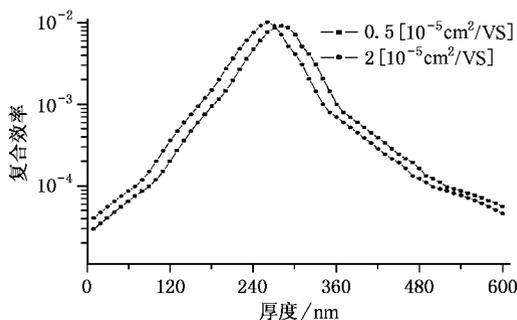


图 3 当  $\mu_n > \mu_p, n_0 < p_0$  时, 复合效率随有机层厚度的变化关系曲线图

在  $\mu_n > \mu_p, n_0 < p_0$  情况下, 器件中总复合效率随电压变化关系如图 4 所示. 图中三条曲线分别代表  $\mu_{n_1} = 0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{n_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 和  $\mu_{n_3} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 当所加电压小于 8V 时, 随着电压升高, 复合效率急剧增加; 所加电压大于 8V 时, 复合效率增加较为缓慢. 由图可知, 在所加电压相同情况下, 电子迁移率越大, 复合效率越大. 这是由于初始时空穴浓度大于电子浓度, 当电子移动速度大于空穴移动速度时, 使多子浓度减少, 少子浓度增加, 这样有利于载流子的注入、传输和复合.

3. 当器件中初始时电子浓度大于空穴浓度, 而电子迁移率小于空穴迁移率时, 取  $\mu_n = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $n_0 = 2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ,  $p_0 = 2 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $F_0 = 10^4 \text{ V}/\text{cm}$ ,  $L = 600\text{nm}$ ,  $\epsilon = 4.8\epsilon_0$ . 图 5 分别画出了三种不同空穴迁移率  $\mu_{p_1} = 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{p_2} = 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{p_3} = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  不相同的情况下电流密度随电压变化关系, 其结果与图 1 相似, 即电流密度随电压

增加而增加,空穴迁移率增大时,电流密度相应增加.

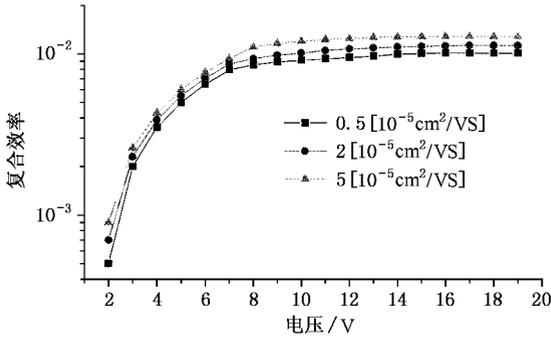


图 4 当  $\mu_n > \mu_p, n_0 < p_0$  时,复合效率随电压变化关系曲线图

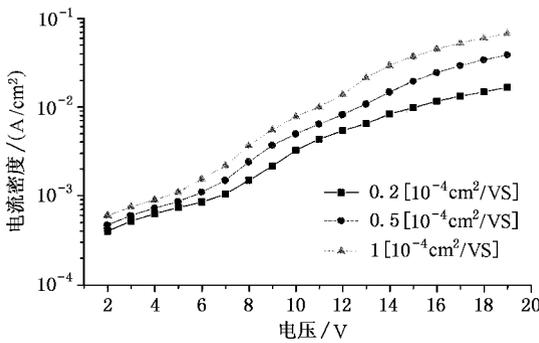


图 5 当  $\mu_n < \mu_p, n_0 > p_0$  时,电流密度随电压变化关系曲线图

图 6 分别绘出了  $\mu_{p1} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{p2} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  其他数据与图 5 相同的情况下器件中

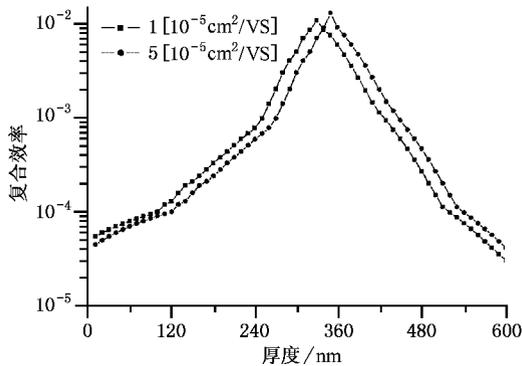


图 6 当  $\mu_n < \mu_p, n_0 > p_0$  时,复合效率随有机层厚度变化关系曲线图

复合效率随有机层厚度变化关系. 两种情况下复合区域分别位于  $x = 320\text{nm}$  与  $x = 350\text{nm}$  处,即复合区域偏向阴极,空穴迁移率增大时,复合区域向阴极移动.

图 7 分别绘出了  $\mu_{p1} = 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{p2} = 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{p3} = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  其他数据与图 5 相同情况下器件中复合效率随所加电压变化关系. 当所加电压小于 11V 时,复合效率随电压急剧增加,当所加电压大于 11V 时,复合效率随电压变化较缓,并且空穴迁移率越大,复合效率越大.

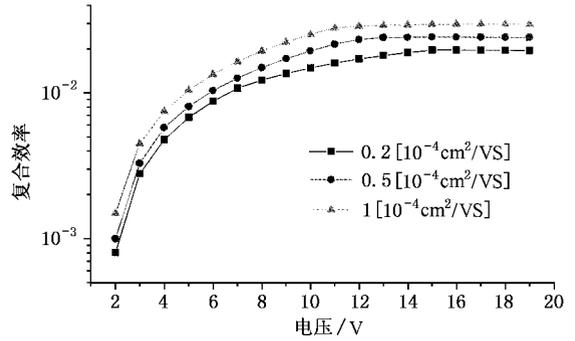


图 7 当  $\mu_n < \mu_p, n_0 > p_0$  时,复合效率随电压变化关系曲线图

后三种图形分析如前所述,这里不再重复.

由图 4 及图 7 可知,单层有机发光二极管的复合效率较低,因此要获得较高发光效率,必须改善器件结构.

### 5. 结 论

单层有机发光二极管的复合效率、复合区域以及电流密度随电压变化关系受有机发光材料载流子迁移率影响较大. 当在器件中占主导地位的载流子具有较低迁移率,而处于次要地位载流子具有较高迁移率时,有利于载流子的注入、传输与复合,并可提高器件发光效率,此结论与文献 [13] 一致.

当空穴迁移率大于电子迁移率时,复合区域偏向阴极,反之,则偏向阳极.

此理论模型未考虑界面效应及隧道电流,进一步研究还在进行.

- [ 1 ] Tang C W *et al* 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [ 2 ] Fowler R H *et al* 1928 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **119** 173
- [ 3 ] Lampert M A *et al* 1970 *Current Injection in Solids* ( New York ) 236
- [ 4 ] Crowell C R *et al* 1966 *Solid State. Electron.* **9** 1035
- [ 5 ] Yang S Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1627 [ in Chinese ] 杨盛谊等 2000 物理学报 **49** 1627 ]
- [ 6 ] Yang S Y *et al* 2000 *Science Bulletin* **45** 824 [ in Chinese ] 杨盛谊等 2000 科学通报 **45** 824 ]
- [ 7 ] Li L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1536 [ in Chinese ] 李 雷等 1998 物理学报 **47** 1536 ]
- [ 8 ] Li H J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2247 [ in Chinese ] 李宏建等 2001 物理学报 **50** 2247 ]
- [ 9 ] Li H J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 430 [ in Chinese ] 李宏建等 2002 物理学报 **51** 430 ]
- [ 10 ] Peng J C *et al* 2001 *J. Hunan University* **28** 23 [ in Chinese ] 彭景翠等 2001 湖南大学学报 **28** 23 ]
- [ 11 ] Liu S S *et al* 2000 *Nonlinear Equations in Physics* ( Beijing : Beijing University Press ) 59 [ in Chinese ] 刘式适等 2000 物理学中的非线性方程 ( 北京 北京大学出版社 ) 第 59 页 ]
- [ 12 ] Lmimouni K *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2437
- [ 13 ] Malliaras G G *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5399

## Effects of carrier mobilities on recombination efficiency in single layer organic diodes \*

Xu Xue-Mei<sup>1,2)</sup> Peng Jing-Cui<sup>1)</sup> Li Hong-Jian<sup>1)</sup> Qu Shu<sup>1)</sup> Luo Xiao-Hua<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Applied Physics ,Hunan University ,Changsha 410082 ,China )*

<sup>2)</sup> *School of Physics Science and Technology ,Central South University ,Changsha 410083 ,China )*

( Received 7 January 2002 ; revised manuscript received 6 March 2002 )

### Abstract

A model for carriers injection ,transport and recombination in single layer organic light emitting diodes was presented. The electric field contribution ,the relationship between current density and the applied voltage ,and the recombination efficiency were obtained by solving the nonlinear Painleve equation. When the majority of carriers had lower mobility ,the carriers were easy to get injection and transport ,and the device efficiency could be improved. If the hole mobility was larger than the electron mobility ,the recombination zone moved towards cathode ,and vice versa.

**Keywords :** single-layer organic diodes , recombination efficiency , mobility

**PACC :** 7860

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province ,China ( Grant No.98JJY2047 ).