

铈掺杂氧化铝薄膜的蓝紫色发光特性*

廖国进¹⁾ 闫绍峰¹⁾ 巴德纯^{2)†}

1) 辽宁工业大学机械工程与自动化学院, 锦州 121001)

2) 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110004)

(2008 年 1 月 2 日收到, 2008 年 4 月 24 日收到修改稿)

应用中频反应磁控溅射技术制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ 的非晶薄膜. X 射线光电子谱(XPS)检测显示薄膜中有 Ce^{3+} 生成. 这些薄膜的光致发光峰是在 374 nm 附近, 它来自于 Ce^{3+} 离子的 $5d^1$ 激发态向基态 $4f^1$ 的两个劈裂能级的跃迁. 发光强度强烈地依赖于薄膜的掺杂浓度, 但发光峰位置不随掺杂浓度而变化. Ce^{3+} 含量和薄膜的化学成分是通过 X 射线散射能谱(EDS)测量的. 薄膜试样的晶体结构应用 X 射线衍射分析. 俄歇电子谱用于对薄膜材料的化学组分进行定性分析. 发射蓝紫色光的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ 非晶薄膜在平板显示等领域有着广泛的潜在应用前景.

关键词: 光致发光, Al_2O_3 , 薄膜, 稀土元素

PACC: 7855H, 6770, 6115H, 7840

1. 引言

近几年以来, 稀土元素掺杂磷光发光研究因为在诸如发光材料^[1-3]、激光^[4-6]、光纤放大器^[4,6]、高密度光存储^[4,6]和电致发光显示器件^[2,3]等领域有广泛的潜在应用前景, 而得到广泛的关注. 其中, 稀土掺杂的薄膜发光材料又因其在平板显示中的诱人的应用前景格外引人瞩目^[2]. 然而, 这方面材料的开发速度较为缓慢. 到目前为止, 只有 Zn, Ca 和 Sr 的硫化物和硒化物是公认的高效发光基质材料. 虽然, 在硫化物发光机理材料方面取得了巨大的进步, 但是它的发光寿命退化因素限制了它的实际应用优势. 与传统的硫基发光材料相比, 氧基发光材料如氧化铝已经证明是潜在的薄膜发光材料, 这主要是因为, 它的高的透明, 优异的化学和热稳定性, 和相对高的发光亮度^[2,7].

许多种薄膜沉积技术如射频磁控溅射、化学气相沉积、脉冲激光沉积、原子外延生长和溶胶凝胶方法等都被应用于发光薄膜材料的制备. 其中, 中频反应磁控溅射技术是相对成本较低、适合于大批量生产的成熟技术^[8-10]. 它已经在薄膜生产中得到广泛应用. 本文主要介绍采用中频反应磁控溅射技术制备的,

掺铈氧化铝薄膜的发光性能.

2. 实验过程

溅射源是两个相同的、被悬浮安装的纯铝和金属铈复合的孪生靶, 其长为 270 mm 宽为 70 mm, 厚度为 5 mm. 靶材为 99.99% 的高纯铝. 实验时在抛光的铝靶表面刻蚀区上对称粘贴分布了若干直径为 5 mm、高为 2 mm 的 99.99% 的高纯金属铈片. 金属铈片与铝靶表面保持物理接触, 不发生化学反应. 通过调节金属铈片的数目可改变薄膜的掺铈浓度. 也就是通过调节纯铝和金属铈片相对面积比来调节薄膜中的铈离子掺杂量. 薄膜制备参数见表 1.

表 1 中频反应磁控溅射制备 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜的工作参数

靶材(复合靶)纯度/%	99.99
靶尺寸/mm	270 × 70
工作气体 Ar 纯度/%	99.999
反应气体 O_2 纯度/%	99.999
氩气流率/sccm	58
氧气流率/sccm	12
基片材料	玻璃
溅射基础压强/Pa	$< 3 \times 10^{-3}$
溅射总气压/Pa	2.0×10^{-1}
功率/W	600
靶基距/mm	70
工作温度	室温
溅射时间/min	90

* 国家自然科学基金(批准号 50376067)资助的课题.

† 通讯联系人.

发光膜的各种性能通过不同的表征手段表达出来.薄膜的晶体结构是用 X 射线衍射(XRD)检测的,所用仪器是日本理学 D/max-rA 旋转阳极 X 射线双晶衍射仪;X 射线能量散射谱(EDS)是用日立电子公司 JSM-6301F Sanning Microscope with link -ISLS300 EDS System 来探测 Ce^{3+} 含量及薄膜材料的化学成分;X 射线光电子谱和俄歇电子谱(XPS/AES)检测是采用法国 RIBER 公司生产的 LAS-3000 表面分析系统;发光膜的激发谱和发光谱检测是采用德国 OPTON 公司的 DMR-22 自动记录光谱光度计和北京第二光学仪器厂生产的 WFZ900-D4UV-VIS 可见紫外分光光度计获得的.

表 2 不同沉积条件的薄膜试样和用 EDS 法测量的薄膜化学成分

试样	沉积条件		化学成分 at%		
	O ₂ /%	面积比例	O	Al	Ce
AOC15	20	0.59	69.21	30.59	0.2
AOC16	20	1.25	68.10	31.47	0.44
AOC17	20	2.36	67.93	31.31	0.76
AOC18	20	3.38	66.17	32.65	1.18
AOC19	20	7.21	66.74	31.73	1.63
AOC20	20	10.3	66.65	31.11	2.24

试样 AOC18 的 AES 谱如图 1 所示.其中 Al 和 O 峰的相对强度比率接近氧化铝的标准比率.总的来说,所有试样的 Al、O 和 Ce 的相对 AES 峰比率都较理想的符合制备条件.AES 谱中存在碳峰,这是沉积后在空气中被污染的缘故.薄膜的晶体结构是通过 XRD 来研究的.所有试样都展现出很宽的衍射带,没有表现出任何晶体结构,是典型的非晶体材料.Taya^[11]的研究表明:反应磁控溅射制备的 Al₂O₃ 薄膜晶体结构取决于制备薄膜的基片温度和沉积粒子的能量等参数,只有当基片温度超过 500℃,并且沉积粒子能量较高时,才可能得到晶态氧化铝薄膜.本实验基片处在自然温升状态,因此得到非晶 Al₂O₃ 薄膜是合理的.

薄膜中掺杂的铈离子的主要 3d 特征 XPS 谱如图 2 所示,根据 Martinez^[12]的研究结果,在 885.8 eV 和 904.2 eV 附近的两个峰分别是三价铈离子的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰.898.04 eV 和 882.4 eV 附近的两个峰分别是四价铈离子的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 峰.图中在 914 eV 附近 Ce₂O₃ 有一个伴峰,属于光电子能量损失峰^[13,14].这个伴峰是由稀土氧化物中的未成对电子跃迁引起的.铈原子在氧化环境下,可以生成 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 离子,Ce³⁺ 有一个 4f 层电子而 Ce⁴⁺ 的 4f 层是空的.对

3. 结果和讨论

所有样品都是在室温下,使用纯铝和金属铈复合靶沉积的.掺杂金属铈占靶总面积的比例和用 EDS 测定的化学成分简述于表 2.试样 AOC15—AOC20 是在溅射气氛中氧分压占 20%,分别在纯铝和金属铈不同相对溅射面积比的条件下沉积的;所有研究试样中氧和铝的原子百分率比接近 3 比 2.EDS 测定的铈含量基本正比于金属铈和纯铝的相对面积比.此外,掺杂浓度对薄膜的透射谱、膜厚和表面形貌的影响很小.

于光电子能量损失峰来说,在 Ce3d 内核发生电离作用时,一个价带电子从 O2p 被激发到比价带高^[15]的空 4f 轨道上.这就在 Ce 3d 内核上产生了接近于 1 的正电荷,这个跃迁的结果就直接导致了对产生 Ce⁴⁺ 离子的屏蔽^[14].因此在图 2 中 Ce³⁺ 峰的强度远大于 Ce⁴⁺ 对应峰的强度.

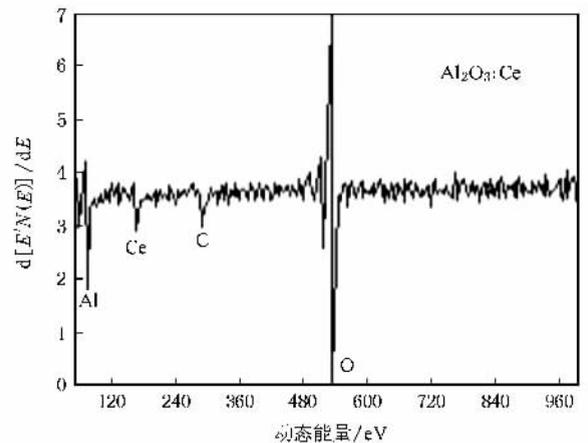


图 1 Al₂O₃:Ce 薄膜试样 AOC18 的俄歇电子谱

铈掺杂的氧化铝薄膜,在 320 nm 的紫外光激发下,有非对称的蓝紫色宽带发光谱.图 3 是 Al₂O₃:

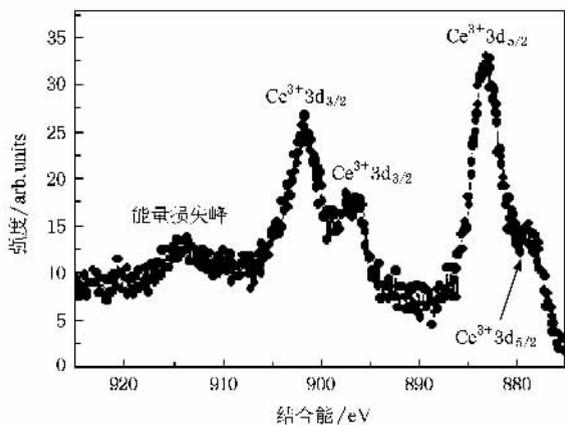


图2 掺杂氧化铝薄膜中 Ce 的 3d XPS 谱

CeCl_3 薄膜^[6]和 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜的发光谱对比图. 由图 3 可以明显看出: 在铈元素掺杂比例几乎相同的条件下, 用金属铝铈复合靶制备的(AOC16)薄膜的发光谱明显变窄, 表现出两个发射峰, 峰位分别在 375 nm 和 406 nm 附近. 这两个发射峰之间的能量差是 2036 cm^{-1} . 从发光理论上已知, Ce^{3+} 产生的光致发光谱带有双峰结构, 是因为在自旋轨道相互作用下 $4f^1$ 基态能级发生劈裂, 并且 Ce^{3+} 的基态劈裂能级差在 2000 cm^{-1} 左右^[17]. 在目前研究中我们也同样观察到如图 3 所示的双峰结构特点. 两个发光峰的能级差与 Ce^{3+} 的基态劈裂能级差非常符合. 因此可以证明金属铝铈复合靶反应溅射沉积的薄膜中存在部分 Ce^{3+} 发光中心, 图 3 所示的两个发光峰分别对应于 Ce^{3+} 的两个宇称允许跃迁(即 $2D(5d) \rightarrow 2F_{5/2}(4f)$ 和 $2D(5d) \rightarrow 2F_{7/2}(4f)$). 正是独立的 Ce^{3+} 离子发光中心存在才导致了 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜较 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜的光致发光谱窄. 这与上文 XPS 的检测结果是相一致的. 而在常温下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜中, 生成了类似于氯化铈分子的集合体, 该薄膜的发光是源于集合体中的铈离子退激跃迁, 因而 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜的发光峰与氯化铈粉末的非对称宽带发光峰很相似^[16,18]. 因为 Ce^{3+} 没有 4f 层电子的保护作用, 5d 电子跃迁很容易受基质晶场影响. 铈离子在有无氯元素存在的条件下, 所处的晶场环境不同, 致使两个宇称允许跃迁发生变化, 导致两条谱线有较大差异. 钟国柱^[18]在 $\text{SrS}:\text{CeCl}_3$ 材料的光谱中也观察到了明显的随着独立的 Ce^{3+} 离子发光中心增加, 发光光谱出现窄化和强度增强现象. 另一方面, 本实验 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜的光致发光谱形状与 Keiko^[20]在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单

晶注入 Ce^{3+} 离子后得到的 PL 谱很相似. 因为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜是非晶态, 发光峰比单晶的宽, 并且跃迁的劈裂程度也不像在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶中那样清晰^[21].

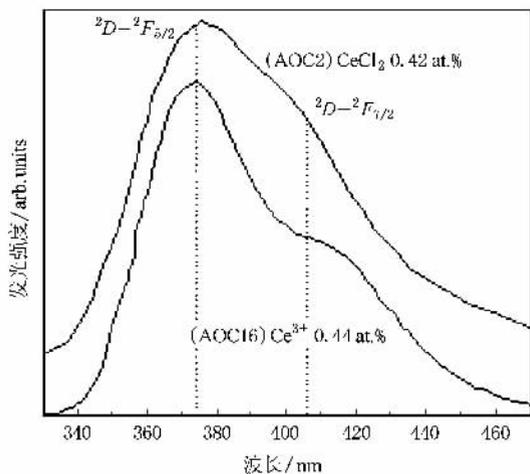


图3 氧化铝薄膜中分别掺杂 CeCl_3 和 Ce^{3+} 的光致发光谱对比

图 4 是不同 Ce^{3+} 离子浓度条件下的光致发光谱对比图. 如图所示, 首先 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜的光致发光强度随 Ce^{3+} 离子的浓度增加, 呈现先上升后下降的趋势, AOC18 试样的发光强度最高. 这是因为开始在 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜基质中 Ce^{3+} 离子很少, 发光较弱; 随着 Ce^{3+} 离子浓度增加, PL 发光强度不断提高, 当浓度达到一定值时, 就发生浓度猝灭现象, 因而随着浓度增加发光强度反而下降. 这种浓度猝灭现象已经在很多其他基质中被多次报道过^[18,22,23]. 其次, 在发光谱形状上掺杂不同浓度的试样的发光峰都很相似, 都出现了不同程度的窄化现象. 第三, 各个掺杂浓度的试样的发光峰位几乎没有变化, 没有出现类似 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜的 PL 谱峰位随掺杂浓度提高而红移的现象. Keiko^[20]在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶注入不同剂量的 Ce^{3+} 离子后得到的 PL 谱, 同样没有观察到随铈离子浓度的增加发光峰位红移的现象. 徐光青等人^[24]对掺 Ce^{3+} 离子的 SiO_2 材料进行氯化处理, 发现氯化处理不仅可以提高发光强度, 而且使发光和激发波长发生明显蓝移. 他们认为氯元素的引入改变了 SiO_2 基质的配位场, 从而导致 Ce^{3+} 离子发光性能改变. 这说明 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜的发光峰随掺杂浓度红移可能与薄膜中的氯元素有关. 其具体的发光随浓度红移的机理有待于进一步研究.

图 5 是试样 AOC17 对应于 374 nm 发光的激发

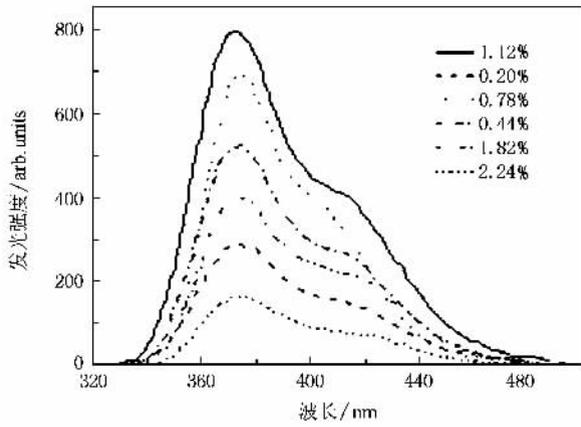


图 4 不同掺杂浓度的 Al₂O₃:Ce 薄膜光致发光谱

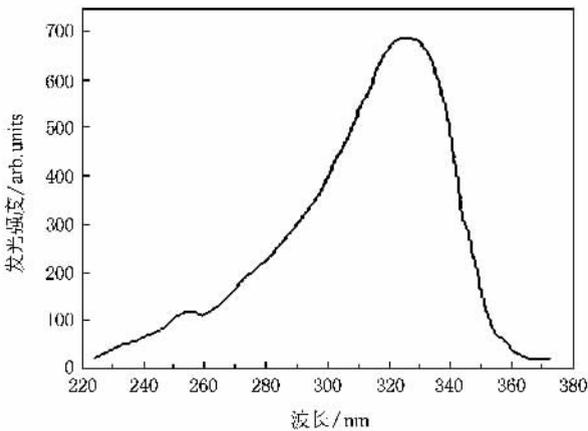


图 5 薄膜试样 AOC17 对应于 λ_{em} = 374 nm 发光的激发谱

谱. 如图所示, 激发谱呈现为非对称的宽带激发峰, 波峰位置在 325 nm 附近. 把这个激发谱与文献 [16, 18, 25] 的激发谱相比较, 可以发现这个激发峰与 Al₂O₃:CeCl₃ 薄膜激发谱的 325 nm 低能激发峰很相似, 而在 Al₂O₃:CeCl₃ 薄膜的高能激发峰 255 nm 处只有很微弱的吸收. 由于靶材纯度不够或在真空室内被污染等原因, 可能在薄膜引入微量氯元素. 因而在薄膜中可能形成微量的类似氯化铈分子的原子团. 255 nm 激发峰是对应于该原子团中的 Ce³⁺ 的激发^[16, 18], 325 nm 激发峰对应于单独铈离子的激发^[25]. 因为这两种铈离子在基质中所处的晶场条件不同, 引起氧化铝晶场对发光效应的影响不同. 因为铈离子 5D—4F 能量跃迁受晶场条件变化影响非常显著, 致使掺杂铈离子在不同晶场强度的基质材料中的发光范围可以从紫外拓展到红光^[26, 27]. 这说明在 Al₂O₃:Ce 薄膜中 Ce³⁺ 的发光机理不同于 Al₂O₃:

CeCl₃ 薄膜, 而是单独的 Ce³⁺ 离子的电子从 5d—4f 跃迁而发光^[28—30].

图 6 是 Al₂O₃:CeCl₃ 薄膜^[16]和 Al₂O₃:Ce 薄膜发光强度对铈掺杂浓度的曲线图. 如图所示, Al₂O₃:Ce 薄膜试样, 首先, 发光强度随掺杂铈浓度增加而迅速增加, 这主要是因为随着铈掺杂浓度的增加, 薄膜中的发光中心离子的数目逐渐增多. 当达到最大值后 (1 at. %) 随浓度增加发光强度又迅速衰减. 这种发光强度随掺杂铈浓度的变化规律, 与文献 [18, 22, 23] 所述一致. 主要是因为薄膜中随掺杂铈浓度继续增加, 当发光中心离子的相互距离减小到超过某个阈值时, 发光中心离子之间的相互作用愈来愈明显, 发生猝灭现象, 即发生了浓度猝灭^[17]. Al₂O₃:Ce 薄膜的光致发光强度随 Ce³⁺ 离子浓度变化的规律, 与 Keiko^[20]在 Al₂O₃ 单晶体中离子注入 Ce³⁺ 离子后得到的 PL 谱强度随 Ce³⁺ 离子浓度变化的规律相似. 此外, Al₂O₃:Ce 薄膜试样发光强度随铈掺杂浓度的变化规律基本上与 Al₂O₃:CeCl₃ 薄膜试样组的一致. 只是发光强度略强于 Al₂O₃:CeCl₃ 试样, 从 AOC15—AOC20 试样的光谱形状推知, 几乎不含 Cl 元素的 Al₂O₃:Ce 薄膜存在 Ce³⁺ 离子发光中心, 从而使薄膜的光致发光谱变窄, 而发光性能变好. 可见, Cl-离子的存在直接影响发光中心的性能. 但是文献 [24] 提到氯元素的引入, 引起掺 Ce³⁺ 离子的 SiO₂ 材料提高了发光强度, 而且使发光和激发谱发生明显蓝移. 而在我们的实验中, Al₂O₃:Ce 薄膜试样发光强度都略略强于 Al₂O₃:CeCl₃ 试样的发光强度, 并且随着氯元素增加相应的发光峰有红移趋势, 这说明氯元素处在不同基质中, 对铈离子跃迁的作用效果是不同的.

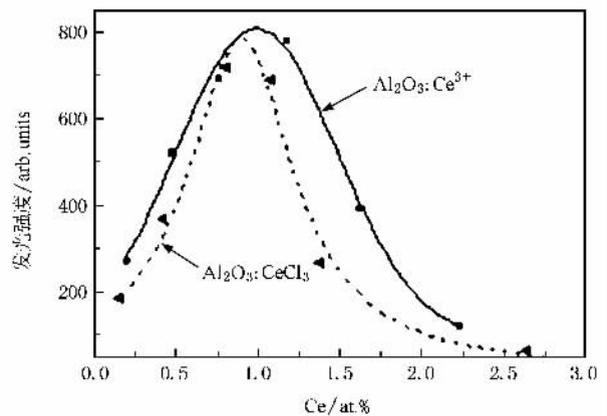


图 6 光致发光强度和 Ce 浓度(EDS 检测)关系图

4. 结 论

1. 采用中频磁控溅射技术, 在如表 1 所示参数条件下, 制备了不同掺杂比例的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜. XRD 检测表明在室温下沉积的所有试样都是非晶形态的. EDS 测定的 Ce 含量基本上正比于金属铈和纯铝的相对面积比, 并且所有研究试样中氧和铝的原子百分率比接近 3 比 2.

2. 该发光薄膜的发光强度与铈元素的掺杂量

有强烈的依赖关系. 在 320 nm 紫外光激发下, 薄膜的发光强度先随 Ce 元素浓度升高而升高, 在浓度 1 at. % 时达到最大值后, 发光强度随 Ce 元素掺杂浓度的升高而降低. 发光峰位随浓度增加没有变化.

3. 由 XPS 谱可知, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 薄膜中有三价铈离子生成. 该蓝紫色发光带是源于 Ce^{3+} 离子从 $^3D_{3/2}$ 激发态向劈裂基态能级 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的退激跃迁(即 $^2D(5d) \rightarrow ^2F_{5/2}(4f)$ 和 $^2D(5d) \rightarrow ^2F_{7/2}(4f)$). 这种发光特性在需要纯三基色(红、绿、蓝)发光的平板显示领域有很大的应用价值.

- [1] Reisfeld R, Jorgensen C K 1992 *Optical properties of colorants or luminescent species in sol-gel glasses Structure and Bonding* (Berlin: Springer) p207
- [2] Busta H H 2001 *Field emission flat displays Vacuum Microelectronics* (New York: Wiley-Interscience) p289
- [3] Ono Y A 1993 *Encyclopedia of Applied Physics* (Weinheim: VCH) p295
- [4] Reisfeld R, Jorgensen C K 1977 *Lasers and Excited States of Rare Earths* (Berlin: Springer) p1
- [5] Blasse G, Grabmaier B C 1994 *Luminescent Materials* (Berlin: Springer) p214
- [6] Gan F X 1992 *Optical and Spectroscopic Properties of Glass* (Berlin: Springer) p209
- [7] Ouyang X, Kitai A H, Xiao T 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 3229
- [8] Kirchhoff V, Kopte, Winkler T 1998 *Surface and Coatings Technology* **98** 828
- [9] Belkind, Zhao Z, Scholl R 2003 *Surface and Coatings Technology* **163-164** 695
- [10] Rettich T, Wiedemuth P 1997 *Journal of Non-Crystalline Solids* **218** 50
- [11] Taya B K, Zhao Z W, D H C 2006 *Materials Science and Engineering* **R52** 1
- [12] Martinez-Martinez R, Garcia-Hipolito M, Huerta L, Rickards J, Caldino U, Falcony C 2006 *Thin Solid Films* **515** 607
- [13] Wolf-Dieter S, Clemens L, Iseael N 1981 *Physical review B* **24** 5422
- [14] Signorelli A J, Hayes R G 1973 *Physical Review B* **8** 81
- [15] Wertheim M, Campagna G K 1978 *Solid State Communications* **26** 553
- [16] Ba D C, Liao G J, Wen L S, Liu S M, Yan S F 2006 *Chinese journal of Vacuum Science and Technology* **26** 421 (in chinese)[巴德纯、廖国进、闻立时、刘斯明、阎邵峰 2006 真空科学与技术学报 **26** 421]
- [17] Shun J Y, Du H Y, Hu W X 2003 *Solid luminescent materials* (Beijing: Chemical industry press) p97 (in Chinese)[孙家跃、杜海燕、胡文祥 2003 固体发光材料(北京: 化学工业出版社)第 97 页]
- [18] Falcony C, Garcya M, Ortiz A, Miranda O, Grandilla I, Soto G, Cota-Ariza L, Farias M H, Alonso J C 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 2860
- [19] Compiler Group of Chinese Luminescence 1992 *The improvement of Chinese Luminescence* (Beijing: Science and technology press) p271 (in Chinese)[中国发光学进展编委会 1992 中国发光学进展(北京: 科学技术出版社)第 271 页]
- [20] Keiko A, Hiroshi T, Keiichi T, Masava L 2001 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Reseach B* **175-177** 580
- [21] Nehru L C, Marimuthu K, Jayachandran M, Lu C H, Jagannathan R 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2599
- [22] Poort S H M, Blasse G 1997 *Journal of Luminescence* **72-74** 247
- [23] Rakov N, Maciel G S 2004 *Chemical Physics Letters* **400** 553
- [24] Xu G Q, Zheng Z X, Tang W M 2006 *Acta Optica Sinia* **26** 707 (in Chinese)[徐光青、郑治祥、汤文明 2006 光学学报 **26** 707]
- [25] Martinez-Martinez R, Garcia-Hipolito M, Ramos-Brito F, LHernandez-Pozos J, Caldino U, Falcony C 2005 *J. Phys. : Condens Matter* **17** 3647
- [26] Jia D D 2006 *Journal of Luminescence* **117** 170
- [27] Dorenbos P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15650
- [28] Nikifor R, Glauco S M 2004 *Chemical Physics Letters* **400** 553
- [29] Jia D, Wang X J, Jia W, Yenl W M 2003 *Journal of Applied Physics* **93** 148
- [30] Pustovarov V A, Shulgin B V, Smirnov S A, Zinin E I 1998 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **405** 396

The blue luminescence of cerium doped aluminum oxide thin film^{*}

Liao Guo-Jin¹⁾ Yan Shao-Feng¹⁾ Ba De-Chun^{2)†}

¹⁾ *Faculty of Mechanical Engineering and Automation, Liaoning University of technology, Jinzhou 121001, China*

²⁾ *Faculty of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110004, China*

(Received 2 January 2008 ; revised manuscript received 24 April 2008)

Abstract

Amorphous aluminum oxide thin films doped with cerium have been deposited by middle frequency reactive magnetron sputtering. There exist Ce^{3+} ions in the $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ thin films as shown by XPS measurement. The photoluminescence emission from these films show peaks around 374 nm which are associated with 5d to 4f transitions of Ce^{3+} ions. The intensity of these peaks is strongly dependent on the amount of cerium incorporated in the films. The presence of cerium as well as the stoichiometry of these films have been determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements. It is proposed that the light emission observed is generated by luminescence centers associated with trivalent ionic cerium impurities. The crystalline structure of the sample was analysed by X-ray diffraction (XRD). Auger electron spectroscopy has been used to estimate the stoichiometry of the films. This luminescence feature is advantageous for display techniques which require a purer blue emission.

Keywords : photoluminescence , Al_2O_3 , thin films , rare earth

PACC : 7855H , 6770 , 6115H , 7840

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50376067).

[†] Corresponding author.