

不同比例的 MEH-PPV 与 PCBM 共混体系 光电池性能研究*

於黄忠^{1)†} 彭俊彪²⁾ 周晓明¹⁾

1) 华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640)

2) 华南理工大学高分子光电材料及器件研究所, 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

(2007 年 7 月 14 日收到, 2007 年 10 月 30 日收到修改稿)

以 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene)) 为电子给体材料 (donor, D), PCBM (1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-1-phenyl-(6,6)-C₆₀) 为电子受体材料 (acceptor, A), 制成了不同比例的共混体系太阳电池. 从不同比例的 D/A 材料共混体系的原子力图、光荧光谱、器件的单电荷传输的暗导 $J-V$ 图、太阳电池的光敏图及器件双电荷传输的光、暗导 $J-V$ 图方面, 详细分析了不同比例的 D/A 材料对器件性能影响. 得出了当 D/A 材料比例为 1:4 时, 器件中活性层能形成良好的互穿网络, 光生激子能有效地分离, 被分离的电荷能有效地传输, 太阳电池的性能最好. 其光电池在 100 mW/cm² 强度光照下, 其开路电压 V_{oc} 为 0.8 V, 短路电流密度 J_{sc} 为 3.47 mA/cm², 填充因子 FF 为 55.9%, 能量转换效率 η 为 1.55%.

关键词: 太阳能电池, 聚合物, 性能

PACC: 8630J, 7360F, 7220J

1. 引言

20 世纪 90 年代, 有机共混体系中光诱导电荷转移现象的发现及本体异质结结构的建立^[1,2], 使得有机太阳电池性能大幅度提高, 有机共混体系的太阳电池得到了人们广泛的研究. 在众多有机材料中, MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene)) 作为发光材料是一种最有前途工业化的材料. 作为太阳电池材料, MEH-PPV 和 PCBM (1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-1-phenyl-(6,6)-C₆₀) 由于具有优良的半导体光电性能, 良好的溶解性及相互能级较好的匹配同样受到人们的关注^[3-6]. 人们研究了溶剂^[7]及活性层表面^[8]对器件的影响, 并取得了较好的能量转换效率. 在 MEH-PPV 与 PCBM 共混体系中, MEH-PPV 作为电荷给体材料又能吸收太阳光, 而仅仅作为电子受体材料的 PCBM 却要 80% 的质重比例才能使器件的性能最佳.

本实验选用 MEH-PPV 与 PCBM 为原料, 研究了

电子给体/受体 (donor/acceptor, 简称 D/A) 材料的比例对太阳电池性能的影响, 分析了其物理机理. 这些结果对于理解影响太阳电池性能的因素, 进一步提高器件的性能, 分析其内部机理有一定的意义.

2. 实验过程

2.1. 原料

聚合物光电池材料首先要有适当的 HOMO 与 LUMO 能隙, 使其吸收光谱与太阳光相匹配, 其能级分布与受体材料的能级相吻合, 以便有良好的吸收光谱及优良的器件性能, 再具有较高的迁移率和良好的溶解性. 本实验选取用本实验室合成高分子量 MEH-PPV 为电子给体材料, 其能隙为 2.1 eV, 及本实验室合成 PCBM 为电子受体材料, PCBM 是 C₆₀ 的衍生物, 是通过在 C₆₀ 的球形枝链上接一长支链而得到, 由于长支链的存在, 使得 PCBM 的溶解性较 C₆₀

* 国家重点基础研究发展规划 (973) 批准号 2002CB613405), 国家自然科学基金 (批准号: 90201023), 华南理工大学自然科学基金 (批准号: E5040910) 资助的课题.

† E-mail: hzhyu@scut.edu.cn

有了很大的改善,也增加了 MEH-PPV 与 PCBM 之间的互溶性,易于形成良好的互穿网络结构.虽然 PCBM 增加了支链,使 C_{60} 的分子结构发生了微小的变化,但是由于 C_{60} 的大空间球体结构,使得 C_{60} 及其衍生物 PCBM 的 LUMO 和 HOMO 能级仍然基本相同.PCBM 由于具有较大的电子亲和势和良好的溶解性,使其成为优良的受体材料.它们的结构如图 1 所示.

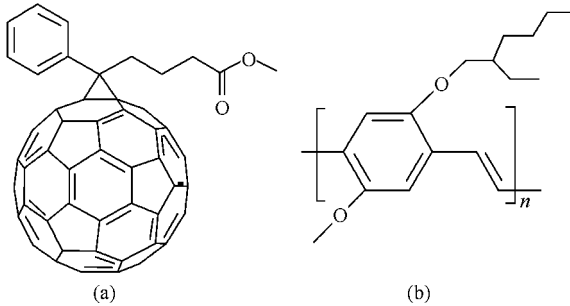


图 1 PCBM (a) 和 MEH-PPV (b) 化学结构

2.2. 器件的制备

2.2.1. 溶液的制备

先将 MEH-PPV 与 PCBM 分别按 0.5% 和 2% 分开溶于有机溶剂中,常温搅拌 8 h 后,再将溶解的 MEH-PPV 与 PCBM 溶液按不同的重量比例共混,再搅拌几小时.

2.2.2. 高分子固体薄膜光电池的制备工艺

在超净室中分别用去离子水,丙酮,洗液,再用去离子水,异丙醇超声氧化铟锡膜(ITO)玻璃各 10 min,放入烘箱中 80 °C 烘干,然后将 ITO 表面氧气等离子体中处理 4 min,并在 ITO 表面旋涂一层 40 nm 厚的 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulphonic acid)),放入真空烘箱中 80 °C 烘干,再将涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 放入氮气充手套箱中,旋涂 100 nm 厚的有机活性层,最后在真空度为 3×10^{-4} Pa 的气压下,分别蒸镀 1 nm 厚的 LiF 和 100 nm 厚 Al 电极,最后在氮气环境下用聚碳酸酯密封好太阳能电池.

2.2.3. 器件性能测试仪器

活性层的膜厚用美国 Tencor 公司生产 Alpha-500 表面轮廓测厚仪测试.原子力(AFM)图用美国 Digital 公司生产 NanoScope NS3A 仪器测出.光致荧光光谱用 Oriel 公司 Instaspec 4CC 光谱仪测定. AM1.5 的模拟太阳光源用 Oriel 公司的 100 W 氙灯

提供.光电池器件的 $J-V$ 特性用 Keithley 公司的 236 电压-电流源测试.光电灵敏度用由氙灯,斩波器,滤光片,电动单色仪,锁相放大器,微型计算机组成的实验装置测得.

2.2.4. 器件性能的计算

填充因子 FF 定义为光电池提供最大功率与 $I_{sc} \times V_{oc}$ 之比,即 $FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{I_m V_m}{V_{oc} I_{sc}}$,其中 I_m, V_m 分别为对应最大功率的电流和电压, V_{oc}, I_{sc} 为开路电压、短路电流.

光电池的能量转换效率 η 为最大输出功率 P_{max} 与入射的光照强度 P_{in} 之比,即

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}$$

光敏是器件对不同波长光的响应程度,是将各个波长下光电池测量的电信号强度 V_{Dvice} 除以基准光电池测量电信号强度 V_{Si} ,再乘以基准硅光电池的标准

数值 PS_{Si} ,即 $PS = PS_{Si} \times \frac{V_{Dvice}}{V_{Si}}$.

3. 结果与讨论

3.1. 不同比例 D/A 材料的原子力图

活性层的表面形貌对器件的性能有较大的影响,良好的表面形貌能产生有效的电荷分离及电荷传输.Shaneen 等人^[7],Gang 等人^[9]都发现不同溶剂及不同的热处理能明显改变活性层表面的形貌,良好的活性层表面形貌能大幅度地提高器件的性能.图 2 为不同比例的 MEH-PPV 与 PCBM 系列的原子力图($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$),图 2(a)(c)(e)(g)(i)分别是比例为 1:1,1:2,1:3,1:4,1:5 的表面形貌图,图 2(b)(d)(f)(h)(j)为其对应的相分离图.从图 2 中可知当 MEH-PPV 与 PCBM 比例为 1:1 时表面形貌较为光滑,几乎没有相分离,随着给体与受体材料比例的增加,图 2 中平均表面粗糙度增加,分别为 0.368, 0.445, 0.786, 0.953, 1.378 nm.从相分离图中可知其对应的相分离越来越明显.这是因为 PCBM 含量较少时,PCBM 充分溶解在 MEH-PPV 溶液中,此时表面形貌较为光滑,相分离不明显,不能形成 PCBM 互穿网络,电荷的传输能力差,器件的性能不高.随着 PCBM 的增加,MEH-PPV 与 PCBM 出现微相分离,表面形貌粗糙度增加,两相分离明显.当给体与受体材

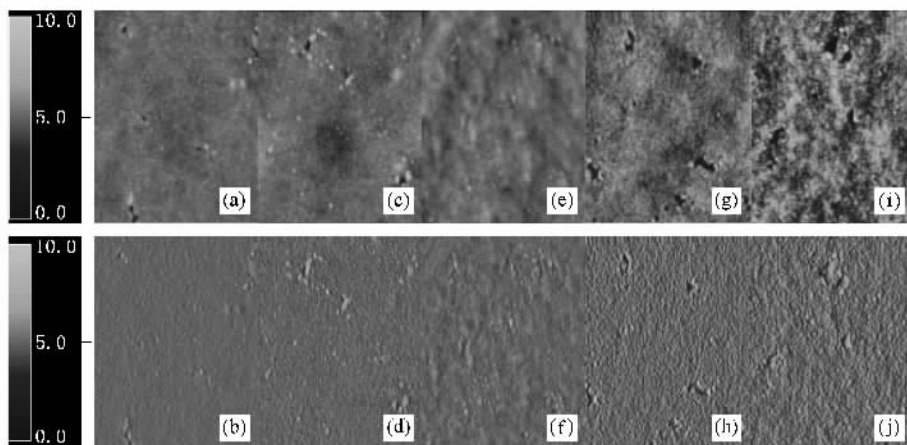


图 2 不同比例的 MEH-PPV 和 PCBM 共混体系的原子力表面图及相分离图

料的比例为 1:4 时,这种适当的微相分离的表面有利于光生激子的分离及传输,器件性能会大幅度提高.当 PCBM 含量再高时,PCBM 会团聚,使活性层表面粗糙度过大,给体与受体材料相分离明显,过高的相分离增大了活性层中光生激子复合,器件的性能下降.

3.2. 不同比例 D/A 材料光致发光图

太阳能电池的性能主要由以下几个过程决定,首先活性层要能够吸收较宽波长的太阳光并产生光生激子,光生激子要能够有效地分离成正、负电荷,被分离成的正、负电荷还要能够快速地在活性层的互穿网络中传输,再电极要能有效地收集电荷.

光致发光是活性层在某一频率光的激发下,形成光生激子,光生激子再复合发出光的现象.在发光器件中由活性层光致发光图可以推测活性层材料的发光效率高,在光电池器件中活性层的光致发光强度越低,说明活性层中的光生激子能有效地分离.图 3 为不同比例的 MEH-PPV 与 PCBM 系列 PL 谱图.从图 3 中可以得知,纯 MEH-PPV 的 PL 峰在 577 nm 处最强,对应其能隙约为 2.1 eV.随着给体与受体材料比例的增加,PL 峰下降,当 D/A 比例为 1:4 时,PL 峰明显下降.这说明给体材料 MEH-PPV 与受体材料 PCBM 之间发生了荧光猝灭,光生激子在共混体系中没有被复合发光,而是被分离成电子与空穴在各自的互穿网络内传输.当 D/A 比例为 1:5 时,PL 峰最小,但此时由于共混体系中 MEH-PPV 含量太少,不能有效地吸收太阳光,而使短路电流下降,从而器件性能下降.

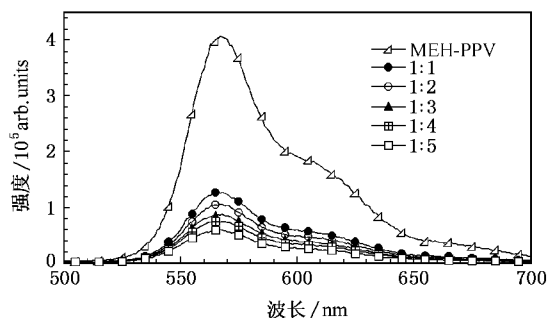
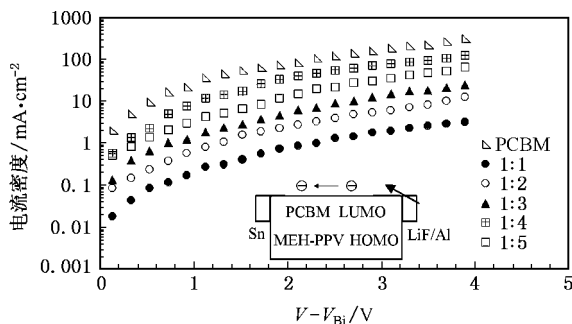


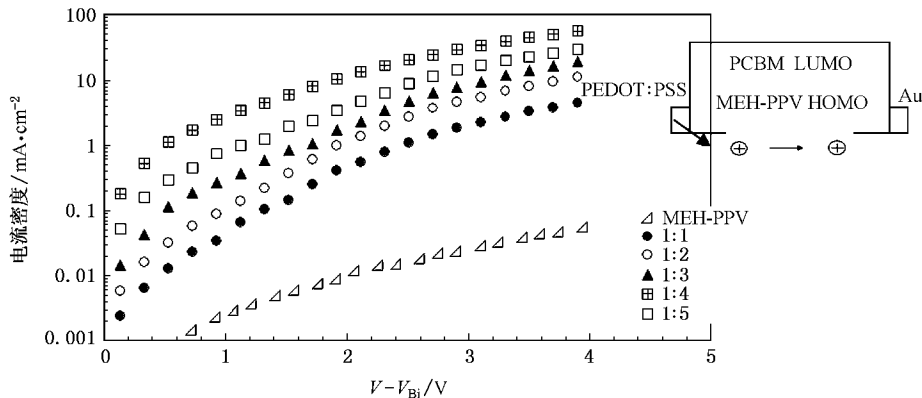
图 3 不同比例 D/A 材料的 PL 图

3.3. 不同比例 D/A 材料单电荷传输

被分离的电荷能够快速、平衡地在活性层中传输是高性能光电池的保证.研究电荷在活性层中传输是理解共混型结构太阳能电池性能改变的关键.目前研究电荷传输的方法主要有渡越飞行时间技术^[10,11](TOF),场效应管测试^[12],空间电荷限制(SCL)测量等.本实验中采用 SCL 测量技术测量器件中单电荷传输.图 4 是器件单电子传输的暗导 $J-V$ 图,为了保证器件中单电子传输,器件的结构采用为 ITO/Si(40 nm)/Active layer/LiF/Al.在 ITO 与活性层中蒸上一层锡(Sn),锡的功函数为 4.4 eV,它们的能级图为图 4 中的插图.在图 4 中横座标为施加电压减去器件内建电压,由于锡的功函数比 ITO 要低,能够阻挡空穴的注入,而 LiF/Al 与活性层形成欧姆接触,有利于电子的输入.从图 4 中可知,在相同的电压下随着 PCBM 含量的增加,器件的电流密度增大,纯 PCBM 的器件电流密度最大,D/A 材料比例为 1:4 时,电流密度次之.这进一步说明了纯 PCBM 传

图4 不同比例 D/A 材料的单电子传输 $J-V$ 图

输电子的能力强.当 PCBM 与 MEH-PPV 共混后,活性层电子的传输能力下降, D/A 材料比例较低时, PCBM 分散于 MEH-PPV 的成分中,不能形成互穿传输网络,电荷的传输能力低,对应电流密度低.而且随着 PCBM 的增加,两种共混材料微相分离出现,互穿传输网络建立,电荷传输能力增强.当 D/A 材料比例为 1:4 时,适当的微相分离建立,器件电流密度增大. D/A 材料比例再增加时,过大的微相分离,不利电荷的传输.这些信息与上面共混体系的原子力

图5 不同比例 D/A 材料的单空穴传输 $J-V$ 图

3.4. 不同比例 D/A 材料暗导和光导 $J-V$ 图

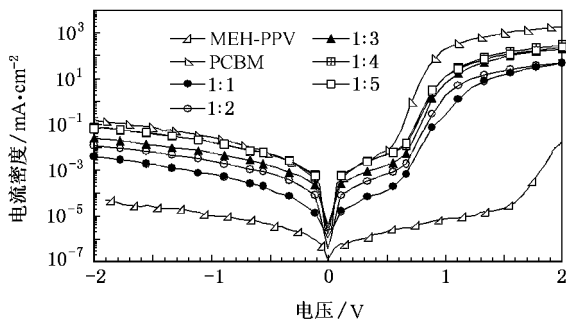
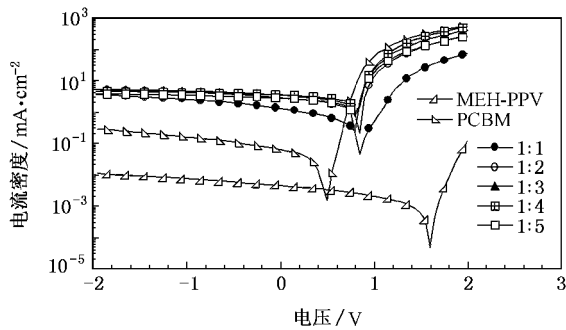
图 6 和图 7 是不同比例 D/A 材料光电池的暗导及光导 $J-V$ 特性曲线.从图 6 中可知每个太阳能器件的暗导 $J-V$ 曲线可分为三个部分,在低电压时,线段几乎对称,具有欧姆接触的性能,存在很小的电流,该电流为通过光电池的漏电流,由光电池中的并联电阻 R_p 决定.随着电压的增大,电流成指数形式增长,具有二极管的特性,此时电流是由空间电荷限制决定.电压继续增大,由于隧道效应和空间电荷的受限输运,电流的增长幅度开始下降^[15],此时电流

图反映的信息一致.

图 5 为单空穴传输器件的暗导 $J-V$ 图,本器件采用的结构为 ITO/PEDOT:PSS/Active layer/Au,在 ITO 与活性层中插入 PEDOT:PSS 层有利于空穴的注入,高功函数金 Au(5.1 eV)作电极阻挡了电子的注入.从图 5 中可知,在相同电压下,纯 MEH-PPV 器件的电流密度最小,随着 PCBM 的加入,器件的电流密度增加,当 D/A 材料比例为 1:4 时,器件的电流密度最大.这些说明了 D/A 材料比例为 1:4 时,器件中空穴传输性能最好,这也进一步说明了 D/A 材料比例为 1:4 时,共混体系中互穿网络的形成有利于电荷的传输,这也是此时器件性能最佳的重要原因之一.图 5 中还能得出,在聚合物 MEH-PPV 中加入 PCBM 有利于空穴的传输.这与其他的共轭高分子不同,大部分高分子体系,例如聚噻吩 poly(3-hexyithiophene) (P3HT)系列高分子加入了 PCBM 后,由于高分子链被 PCBM 插入,从而使其传输电荷能力下降^[13].而在 MEH-PPV 中加 PCBM 其导电能力与其他情况相反,这是因为 PCBM 的加入有利于 MEH-PPV 中链的连接,使得 MEHPPV 链连接更加紧密有利于电荷的传输^[14].

与电压关系又成线性关系,由光电池串联电阻 R_s 决定.从暗导图中可知随着 PCBM 份量的增加,器件电流也随着增大.从光导图中可知,不同比例器件的开路电压不同,纯 MEH-PPV 器件光导串联电阻、并联电阻最大,纯 PCBM 器件串联电阻最小.这些说明了 PCBM 有助于电子的传输,而且 PCBM 传输电子的能力高于 MEH-PPV 传输空穴的能力,这与文献^[16]相一致.

表 1 为不同比例的 MEH-PPV 与 PCBM 共混为活性层器件的性能,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/LiF/Al,从表 1 中可知随着 PCBM 的

图 6 不同比例 D/A 材料的器件暗导 J - V 图图 7 不同比例 D/A 材料的器件光导 J - V 图

份量的增加,器件开路电压减少,纯 MEH-PPV 器件的开路电压最大为 1.6 V, D/A 材料比例为 1:4 时,开路电压为 0.8 V. 在有机聚合物光电池中开路电压受多方面因素的确定,与给体材料的 HOMO^[17]和受体材料的 LUMO^[18]能级有关,与 D/A 材料的比例,器件的结构及电极材料的功函数^[19-22]等因素有关. 表 1 中器件的开路电压随 D/A 比例的不同而变化现象也说明了器件的开路电压与 D/A 材料的比例有关. 表 1 中器件短路电流密度随着 PCBM 的增加,数值也增大,当给体材料与受体材料比例为 1:4 时,短路电流密度最大为 3.47 mA/cm²,比例再增大时,短路电流密度下降,在纯 MEH-PPV 和 PCBM 为活性层器件中,短路电流很少,能量转换效率很低. 这是由于光生激子的扩散距离只有十几个纳米,在纯 MEH-PPV 器件中不能够有效地分离,复合较大,而纯 PCBM 器件由于吸收太阳光能力差,故纯活性层器件的性能很低. 其他器件加入受体材料 PCBM 后,由于给体材料 MEH-PPV 与受体材料 PCBM 互溶,形成良好的互穿网络结构. 这种结构中增大了 D/A 界面面积,每个 D/A 接触形成一个异质结,同时 D/A 网络是双连续结构,整个复合体可被视为一个大的本体异质结. 当 D/A 比例为 1:4 时,这种共混体系形成

良好的微相分离,从而形成良好的双连续网络结构. 受光照时,MEH-PPV 吸收太阳光,在体内产生光生激子,光生激子扩散到 D/A 异质处,由于 D/A 材料不同的电子亲和势,使得光激子在 D/A 异质结处快速分离,被分离的电子与空穴分别在 PCBM 和 MEH-PPV 相中运输到相应电极上. 这样光生激子能有效地分离并能快速地传输,复合概率大为降低,光电流明显增大,能量转换效率极大地提高. D/A 比例太高或太低,都不能形成良好的互穿网络,限制了器件的性能.

表 1 不同比例 D/A 材料器件的性能

比例	V_{OC}/V	$I_{SC}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$FF/\%$	$\eta/\%$
MEH-PPV	1.6	0.0031	28.9	0.0015
1:1	0.85	1.29	32.1	0.35
1:2	0.85	2.89	41.0	1.02
1:3	0.8	3.42	47.3	1.30
1:4	0.8	3.47	55.9	1.55
1:5	0.8	2.73	51.1	1.12
PCBM	0.5	0.063	32.8	0.01

3.5. 不同比例 D/A 材料器件光敏

对于有机固体薄膜光电池来说,不同的聚合物具有一定的光谱响应范围,在不同的波长光照下,聚合物太阳能的光电灵敏度与聚合物吸收特性密切相关. 有机固体薄膜光电池的响应取决于材料的禁带宽度 E_g ,而短波区的响应则还受材料表面反射损失的影响. 而且光电池的光电灵敏度直接影响着光电池的能量转换效率. 只有光电池光电灵敏度较高的部分基本符合太阳光谱中功率较大的波长,它的能量转换效率才会较高. 图 8 为不同比例 D/A 材料器件的光电灵敏度,从图 8 中可知 MEH-PPV 与 PCBM 共混体系太阳电池光敏峰大约在 317 和 518 nm 处,这些区域可能分别是由 PCBM 和 MEH-PPV 的能隙

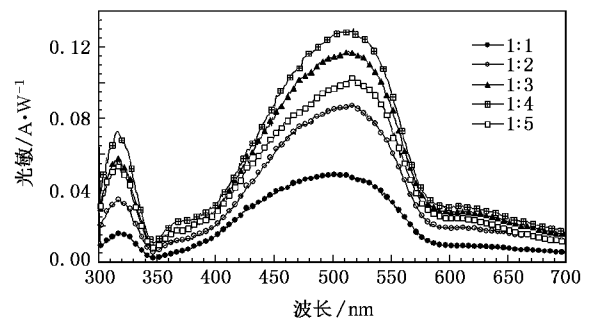


图 8 不同比例 D/A 材料器件的光敏曲线

引起的.当 D/A 比例为 1:4 时,太阳电池光电灵敏度最大,对应强度为 0.072,0.133 A/W,较大的光电灵敏度说明了器件在 518 nm 附近有较大的响应,从而有较好的器件性能.

4. 结 论

本文从活性层表面形貌、电荷的分离及电荷的

传输等方面,分析了不同比例 D/A 材料的太阳电池性能变化的原因.研究发现共混体系中 PCBM 的增加,活性层表面的粗糙度增大,光荧光谱下降,电子和空穴的传输能力提高.特别是 PCBM 的加入,增大了 MEH-PPV 传输电荷的能力,得出当 D/A 材料比例为 1:4 时,器件中活性层能形成良好的互穿网络,光生激子能有效地分离,被分离的电荷能有效地传输,太阳电池的性能最好.

- [1] Sariciftci N S , Smilowitz L , Heeger A J 1992 *Science* **258** 1474
- [2] Yu G , Gao J 1995 *Science* **270** 1789
- [3] Shi Q M , Hou Y B , Lu J , Jin H , Li Y B , Li Y , Sun X , Liu J 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 950
- [4] Huang W B , Peng J B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2974 (in Chinese)
[黄文波、彭俊彪 2007 物理学报 **56** 2974]
- [5] Dong X Y , Zheng L P , Cao Y 2003 *Synth. Met.* **135** 823
- [6] Zhou Y H , Yang Z F , Wu W C , Xia H J , Wen S P , Tian W J 2007 *Chin. Phys.* **16** 2136
- [7] Shaheen S E , Brabec C J , Sariciftci N S Padinger F , Fromherz T , Hummelen J C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 841
- [8] Duren J K J , Yang X , Loos J , Lieuwma C W T , Sieval A B , Hummelen J C , Janssen R A J 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 425
- [9] Gang I , Vishal S , Yan Y 2005 *J Appl. Phys.* **98** 0437041
- [10] Choulis S A , Nelson J , Kim Y , 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3812
- [11] Pacios R , Nelson J , Bradley D D C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4764
- [12] Sirringhaus H , Brown P J , Friend R H , Nielsen M M , Bechgaard K , Langeveld B M W , Spiering A J H , Janssen R A J , Meijer E W , Herwig P , Leeuw D M 1999 *Nature* **401** 685
- [13] Mihailetchi V D , Xie H , Boer B D , Popescu L M , Hummelen J C , Blom P W M , Koster L J A 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 699
- [14] Tuladhar S M , Poplavsky D , Choulis S A , Durrant J R , Bradley D D C , Nelson J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1171
- [15] Braun D , Heeger A J 1991 *J. Electron. Mater.* **20** 945
- [16] Mihailetchi V D , Duren J K J , Blom P W M , Hummelen J C , Janssen R A J , Kroon J M , Rispens M T , Verhees W J H , Wienk M M 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 43
- [17] Abay G M S , Mats R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 9
- [18] Deng X Y , Zheng L P , Yang C H , Li Y F , Yu G , Cao Y 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 3451
- [19] Snaith H J , Greenham N C , Friend R H 2004 *Adv. Mater.* **16** 1640
- [20] Liu J , Shi Y , Yang Y 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 6
- [21] Hoppe H , Niggemann M , Winder C , Kraut J , Hiesgen R , Hinsch A , Meissner D , Sariciftci N S 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 1005
- [22] Kim Y , Choulis S A , Nelson J , Bradley D D C , Cook S , Durrant J R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 063502

The performance of solar cell based on blends of MEH-PPV and PCBM of various compositions^{*}

Yu Huang-Zhong^{1,2)†} Peng Jun-Biao²⁾ Zhou Xiao-Ming¹⁾

¹⁾ Physics Science & Technology College South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

²⁾ Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 14 July 2007 ; revised manuscript received 30 October 2007)

Abstract

The solar cells based on the blend of MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene) as the donor and PCBM(1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-1-phenyl-(6,6)C₆₁) as the acceptor are fabricated. We analyzed the influence of composition on the performance of the device by measurements of atomic force microscopy, photoluminescence spectroscopy, dark current density-voltage (*J-V*) curve of charge-only device, wavelength response of photoconductivity and *J-V* curve. The highest efficiency is achieved at the 1:4 (MEHPPV :PCBM) weight ratio. The good performance is attributed to reasons such as the optimized interpenetrating network, effective charge separation and rapid charges transport in bicontinuous path. We obtained an open circuit voltage of 0.8 V, short circuit current density of 3.47 mA/cm² and fill factor of 55.9% under 100 mW/cm² Air-Mass 1.5 solar simulator illumination, yielding a 1.55% power conversion efficiency.

Keywords : solar cell, polymer, performance

PACC : 8630J, 7360F, 7220J

^{*} Project supported by the National ' 973 ' Project of China (Grant No. 2002CB613405) the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90201023) and the Natural Science Foundation of South China University of Technology (Grant No. E5040910)

[†] E-mail: hzhyu@scut.edu.cn