

CuS 纳米粒子在太赫兹波段的 光电性质研究 *

杨玉平¹⁾† 冯 帅¹⁾ 冯 辉²⁾ 潘学聪²⁾ 王义全¹⁾ 王文忠¹⁾

1)(中央民族大学理学院,北京 100081)

2)(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家重点实验室,光学物理重点实验室,北京 100190)

(2010年2月8日收到;2010年3月20日收到修改稿)

利用太赫兹(THz)时域光谱技术测量了 CuS 纳米粒子与聚乙烯粉末混合体系在 THz 波段的光谱响应,然后采用有效介质理论计算得出纯 CuS 纳米粒子在该波段的吸收系数、复介电常数和复电导率等光学常数,并且分别运用 Lorentz 色散理论和 Durde-Smith 模型对该材料的复介电常数和复电导率进行理论上的模拟计算,所得结果与实验符合很好,最后还得到了晶格振动频率、载流子散射时间等 THz 重要参数。研究结果对揭示 CuS 纳米结构的材料性能、物理效应和潜在应用等方面具有重要参考价值。

关键词: 太赫兹, CuS 纳米粒子, Lorentz 理论, Drude-Smith 模型

PACS: 78.20.Ci, 73.63.Bd

1. 引言

半导体纳米粒子由于具有既不同于体材料又不同于单个分子的独特电学、光学和化学等性质而得到了广泛的重视。其中 CuS 纳米材料是一种重要的光电导材料,具有优良的物化性质,现已被应用于太阳辐射吸收器^[1]、锂离子二次电池阴极材料^[2]、聚合物表面的导电层、光学过滤器、室温下的氨基传感器^[3]等领域。另外,它还是一种具有高电导率的 n 型无机半导体材料,显示出较强的金属传导性,将它的纳米颗粒掺杂到聚合物中可以改善载流子的传输^[4],并且 CuS 还会在 1.6 K 时转变成超导材料^[5]。因此,通过对 CuS 纳米结构的可控设计合成、成分和结构等性能的分析,研究材料的光、磁和电学等性质已成为目前研究的一个热点。

研究 CuS 纳米粒子的低频光电性质可以清楚地理解它们在红外区的介电常数和电导率及其受光学振动模式的影响,为探索更广泛的应用领域提供物理基础。目前,国内外研究人员大多采用拉曼光谱和傅里叶变换红外光谱对 CuS 纳米粒子在 100

cm^{-1} 以上频率的光学响应模式进行了大量研究^[6-9]。但是,受以上测量技术光谱范围的限制,人们对 CuS 纳米粒子在波数低于 100 cm^{-1} (0—3 THz) 范围内的光学性质了解却很少。该波段包含有许多重要的共振现象并且直接影响到材料的光电特性,比如声子共振、激子的内部跃迁等。太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)由于其非接触性、相干性和瞬时性成为研究半导体纳米材料的有力工具。近年来,THz-TDS 在研究 ZnO, ZnS, CdS, PbSe 等材料的纳米粒子、纳米线、量子点等微型结构的光电性能和光电转换特性方面取得了一系列成果^[10-14]。

本文的主要工作是对在室温条件下采用表面活性剂辅助液相方法^[15]合成的 CuS 纳米粒子进行了太赫兹($1 \text{ THz} = 33 \text{ cm}^{-1}$)时域光谱的研究,发现由于 CuS 纳米粒子分布的不均匀性和材料本身的吸收率极高,THz 光谱测量的信噪比和材料光学参数的有效提取受到严重的影响。因此,我们采用与聚乙烯粉末混合压片的方法及其有效介质理论进一步提取和研究 CuS 纳米颗粒在该波段的光学常数,并根据介电常数和电导率随频率的变化规律,对该纳米结构中电介质的色散性质和载流子的

* 国家民委科研基金(批准号:09ZY012)、国家自然科学基金(批准号:10904176)和教育部“211 工程”和“985 工程”资助的课题。

† E-mail: ypyang_cun@126.com

导电行为进行定性的分析,从而在实验和理论上加深对 CuS 纳米材料的认识.

2. 实验

2.1. 样品制备

我们利用表面活性剂 CTAB(阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵),通过液相合成法制备出 CuS 纳米晶,具体步骤如下:将 171 mg 的 $\text{CuCl}_2 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$ 和 200 mg 的 CTAB 溶于 100 mL H_2O 中;将 140 mg 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL H_2O 中,并在搅拌情况下滴加到前溶液中. 将得到的黑色悬浊液过滤、用去离子水反复洗涤、室温干燥即得到 CuS 纳米粉末. 根据 X 射线粉末衍射(XRD)图(图 1(a))可以看出合成的纳米晶是由具有六方相结构的单一相 CuS 组成,其空间群为 $P63/\text{mm}$,晶格常数为 $a = 0.59362 \text{ nm}$ 和 $c = 1.634 \text{ nm}$. 由透射电镜图(TEM)图 1(b)可知,样品具有球形的形貌,但是尺寸并不均匀,平均直径约为 13 nm.

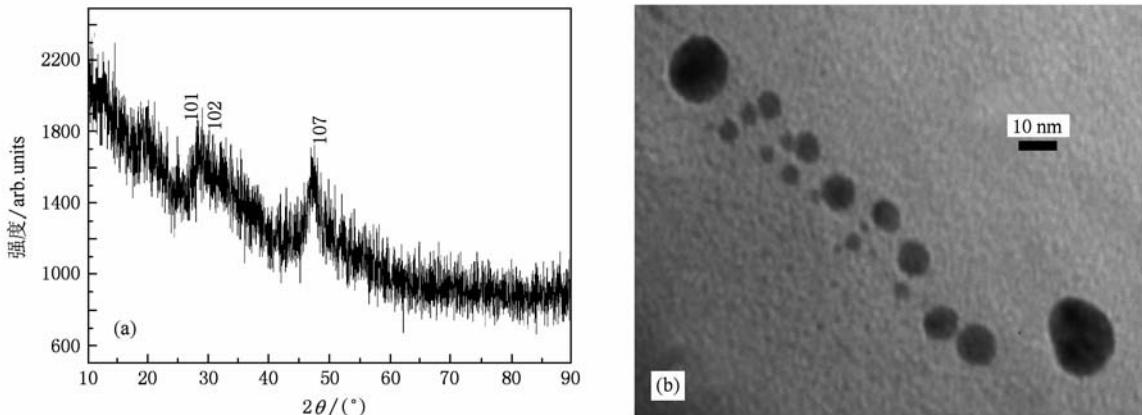


图 1 CuS 纳米粒子的 X 射线衍射图和透射电镜图 (a) XRD 图,(b) TEM 图

由于 CuS 纳米粒子的高吸收率和不均匀性,实验中将制备的 CuS 粒子和聚乙烯粉末按 1:5 的比例混合均匀后,用压片机在 20 MPa 左右的压力下压制成厚度为 1.2 mm 的薄片,作为样品 1 ($\text{CuS} + \text{PE}$). 由于聚乙烯材料对太赫兹信号的吸收很小,粉末压片方法不但稀释了 CuS 粉末的高吸收率,提高了信噪比,同时也保证了测量的稳定性. 另外,压片应保证结构均匀,两平面保持平行. 采用同样的方法制作了一片纯聚乙烯粉末的压片,作为样品 2 (PE).

2.2. 实验装置

采用标准的太赫兹时域光谱系统测量 THz 波通过 CuS 纳米样品的透射特性^[16]. 中心波长为 800 nm,重复频率为 82 MHz,脉宽为 100 fs,平均功率为 760 mW 的掺钛蓝宝石激光器作为激发光源;THz 脉冲的产生和探测是由 $\langle 110 \rangle$ 晶向的 ZnTe 晶体来实现的. 飞秒激光脉冲经分束棱镜(CBS)被分为两束,一束作为产生 THz 脉冲的抽运光,另一束作为探测 THz 脉冲的探测光. 抽运光经过斩波器调制后激发 $\langle 110 \rangle$ 晶向的 ZnTe 晶体,通过光整流机理产生太赫

兹电磁辐射脉冲. 探测光束和产生的太赫兹电磁脉冲共线经过 $\langle 110 \rangle$ 晶向的电光晶体 ZnTe. 太赫兹电磁辐射脉冲的电场通过线性电光效应调制电光晶体 ZnTe 的折射率椭球,使探测脉冲的偏振态发生改变,通过偏振检测即可得到正比于太赫兹电场的电信号. 延迟装置通过改变探测光与产生光间的光程差,使探测光在不同的时刻对 THz 脉冲的电场强度进行取样测量,最后获得 THz 脉冲电场强度的时域波形. 实验过程中为了降低空气中水分对 THz 波的吸收,太赫兹辐射信号的产生和探测部分全部置于真空箱中.

3. 光学常数的提取方法

3.1. 平板介质模型

测量样品可以看成是由致密的纳米半导体材料和聚乙烯粉末组成的混合系统. 当纳米粒子和聚乙烯粉末的线度远小于入射波的波长(0.3 mm)时,可将其视为均匀的各向同性介质,该混合介质在

THz 波段的光学参数的提取在弱吸收情况下可以采用 Dorney 等^[17]提出的平板介质模型。此时, 样品的折射率 $n(\omega)$, 消光系数 $\kappa(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的计算公式为

$$n(\omega) = \frac{\varphi(\omega)c}{\omega d} + 1, \quad (1a)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \frac{4n(\omega)}{A(\omega)[n(\omega) + 1]^2}, \quad (1b)$$

其中 c 为光速, d 为样品厚度, ω 为信号的角频率, $A(\omega)$ 和 $\varphi(\omega)$ 分别为样品信号和参考信号傅里叶变换频谱比值的振幅和相位。

它们和介电常数、电导率的关系如下:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_r + i\varepsilon_i, \varepsilon_r = n^2 - \kappa^2, \varepsilon_i = 2n\kappa, \quad (2)$$

$$\hat{\sigma} = \sigma_r + i\sigma_i, \sigma_r = \varepsilon_0\omega\varepsilon_i, \\ \sigma_i = \varepsilon_0\omega(1 - \varepsilon_r), \quad (3)$$

本实验中, 根据(1)–(3)式, 可以分别获得复合介质和聚乙烯压片的介电常数。

3.2. 有效介质理论

有效介质理论是研究复合介质整体介电常数的一种主要理论, 它是把整个混合介质看成一种介质, 具有一个有效介电常数, 从而通过每种组分的介电常数来研究复合介质的有效介电常数; 或者已知有效介质和其中一种组分的介电常数, 根据反有效介质理论计算出另外一种未知组分的介电常数。常用的有效介质理论有(maxwell-garnett MG)理论^[18]和 Bruggeman(BG)自洽理论^[19], 两种理论都起源于 clausius-mossotti 理论, 并采取一定的近似条件得到的。其中 MG 理论适用于相 1 和相 2 的体积因子相对悬殊的情况, 而 BG 理论适用于相 1 和相 2 的体积因子可以比拟的情况。本文采用的是 BG 理论, 该理论是 Bruggeman^[19]于 1935 年提出的聚集势近似模型, 习惯上称为 BR 理论或有效介质理论。根据有效介质理论, 混合介质、CuS 纳米粒子和聚乙烯粉末的介电常数(ε_{eff} , ε_{CuS} 和 ε_{PE})满足如下关系:

$$f \frac{\varepsilon_{CuS} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{CuS} + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_{PE} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{PE} + 2\varepsilon_{eff}} = 0, \quad (4)$$

其中 f 是 CuS 纳米粒子所占的体积比。已知复合介质和聚乙烯压片的介电常数以及 CuS 纳米粒子和聚乙烯粉末两种组分的比例, 根据(4)式可以获得纯 CuS 纳米粒子的复介电常数, 根据(1)–(3)式可以进一步获得纯 CuS 纳米粒子的折射率、吸收系数和电导率等光学常数。

4. 结果与讨论

图 2(a) 为 THz 波穿过自由空间(Reference), 样品 1(CuS + PE) 和样品 2(PE) 的时域电场波形。由于测试样品的吸收较小, 主脉冲和反射脉冲可以分离开, 为了消除 THz 光在样品中的多次反射以及样品的标准具效应, 我们剪除了时域信号的反射信号, 并将剩下的部分取平均求出其直流成分, 然后剪去直流分量, 再在主脉冲后面插值补零达到 1024 个的数据点, 以保证光谱的分辨率。同样, 在参考信号中主峰附近选择同样的宽度, 进行同样的操作。可以看出, 透过聚乙烯介质的样品信号相对于参考信号大约有 1.54 ps 的延迟, 这是由于样品的折射率所导致的附加光程差所引起的; 而脉冲的形状和振幅变化并不大。相比之下, 透过混合介质的样品信号的脉冲形状和振幅则发生了明显的变化, 振幅衰减为原来的 23.5%, 这是因为 THz 电磁辐射脉冲通过样品后, 携带有 CuS 纳米粒子的色散信息和吸收信息。其中色散对应着折射率的变化, 而吸收对应着振幅的变化。将时域波形经快速傅里叶变换(FFT)后成频域, 相应的振幅谱如图 2(b) 所示。可以看出该实验系统的有效光谱范围是 0.2–1.5 THz。聚乙烯样品由于对 THz 辐射具有较弱的吸收和色散, 其振幅谱和参考信号相比变化很小。相反, 由于混合介质内部的吸收以及表面的反射较强, 其振幅谱相对于参考信号在不同的频率位置发生了明显的减弱和变形。

图 3–5 为利用(1)–(4)式分别计算得出的纯 CuS 纳米粒子在 0.2–1.5 THz 范围内的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 、复介电常数和复电导率曲线。从图 3(a) 的吸收系数图谱可以看出纯 CuS 纳米粒子在 0.2–1.5 THz 范围内对太赫兹辐射的吸收系数较大, 这主要是由于 CuS 是一种具有高导电率的 n 型无机半导体材料, 载流子对 THz 辐射具有较强的吸收特性, 并且吸收系数随着频率的增加而增加。因此, CuS 半导体材料显示出较强的金属传导性, 将它的纳米颗粒掺杂到聚合物中有可能改善载流子的传输。另外, 在以上研究范围内并没有观察到明显的吸收峰, 预示着 CuS 纳米粒子的折射率在该波段内无明显的改变。这一预言在图 3(b) 的折射率图谱中得到验证, 纯 CuS 纳米粒子在 0.2–1.5 THz 范围内的折射率大约为 2.5, 并且随着频率的

增加是单调递减的.

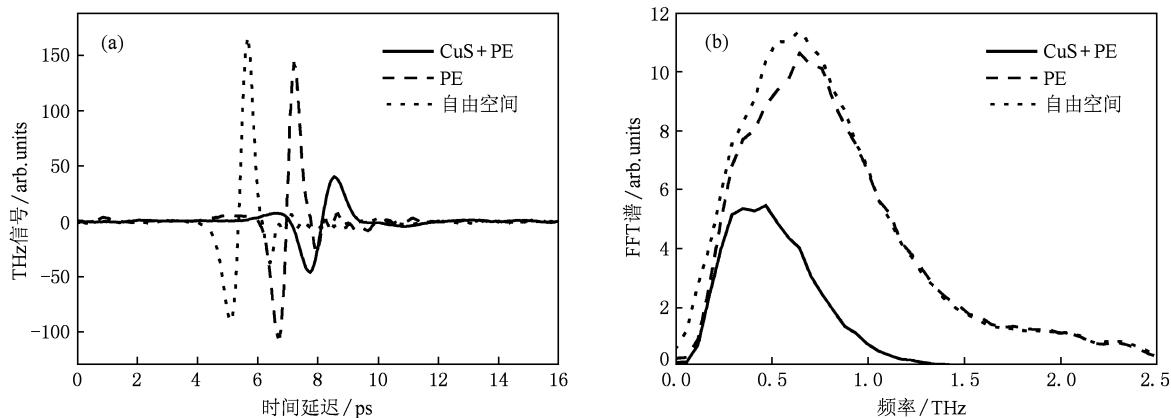


图2 穿过自由空间、聚乙烯粉末和复合介质的透射太赫兹时域波形和傅里叶频谱图 (a) THz 时域波形图,(b) FFT 频谱图

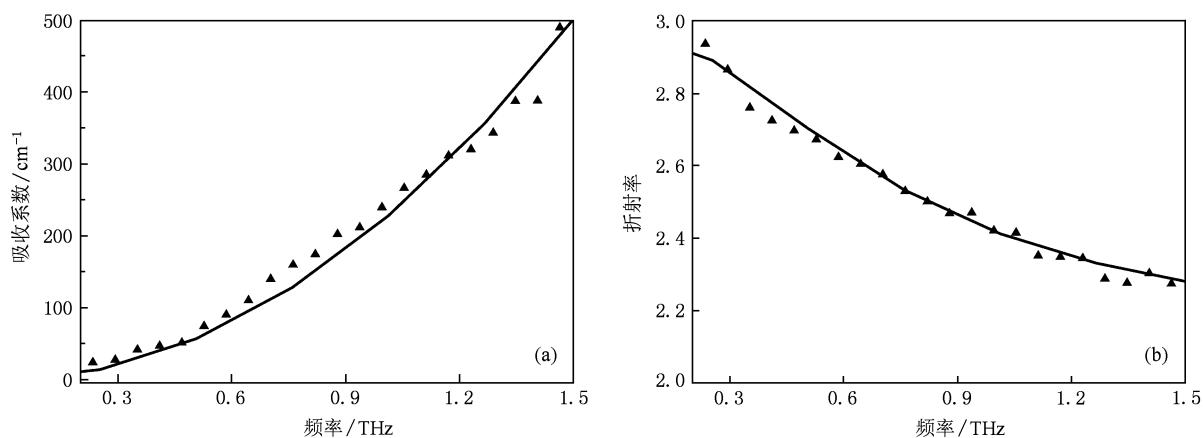


图3 纯 CuS 纳米粒子的吸收系数和折射率谱图 (a) 吸收系数图,(b) 折射率图

图4给出的是纯CuS纳米粒子在0.2—1.5 THz范围内的复介电常数.可以看出,CuS纳米粒子的介电常数的实部在4.5—8.5范围内,并且随着频率的增加都是单调递减的.但是,介电常数的虚部则在1.3—3.5范围内,并且随着频率的增加单调递增.通常,金属和半导体的介电性能可以用Drude-Lorentz模型来讨论.在Drude-Lorentz模型中,复介电常数表达为^[20]

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_p\omega} + \sum_j \frac{S_j \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega}, \quad (5)$$

其中, ε_∞ 为高频介电常数;第二项是Drude项,它表征了非局域传导部分的贡献; ω_p 和 Γ_p 是等离子频率和电荷弛豫率.局域电荷的贡献由第三项的Lorentz振荡项来描述,式中 ω_{TOj} , Γ_j 和 S_j 分别是中心频率、峰宽和振荡强度.在CuS纳米粒子中,我们

仅考虑局域电荷的贡献,并且第三项的求和中只取一个共振吸收对其的影响,此时(5)式可以简化为Lorentz色散模型

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{st}\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (6)$$

图4中的实线为当 $\varepsilon_\infty = 3.59$, $\varepsilon_{st} = 6.01$, $\omega_{TO}/2\pi = (4.70 \pm 0.3)$ THz, $\Gamma/2\pi = (31.53 \pm 0.5)$ THz时的Lorentz理论曲线,可以发现实验数据和理论非常符合.图3中的实线为根据同一组拟合参数用(1),(2)和(6)式计算得到的纯CuS纳米粒子在0.2—1.5 THz范围内的吸收曲线和折射率曲线.可以看出,理论曲线和实验结果符合得很好.值得注意的是,根据(6)式拟合得出的 ω_{TO} 值,预示着CuS纳米粒子在4.70 THz附近存在一个较强的横向光学声子共振吸收,这一拟合值与利用远红外傅里叶变换光谱测量值4.43 THz(147.54 cm^{-1})非常

接近,如图 4 中的插图所示. 证明了这一快速 THz

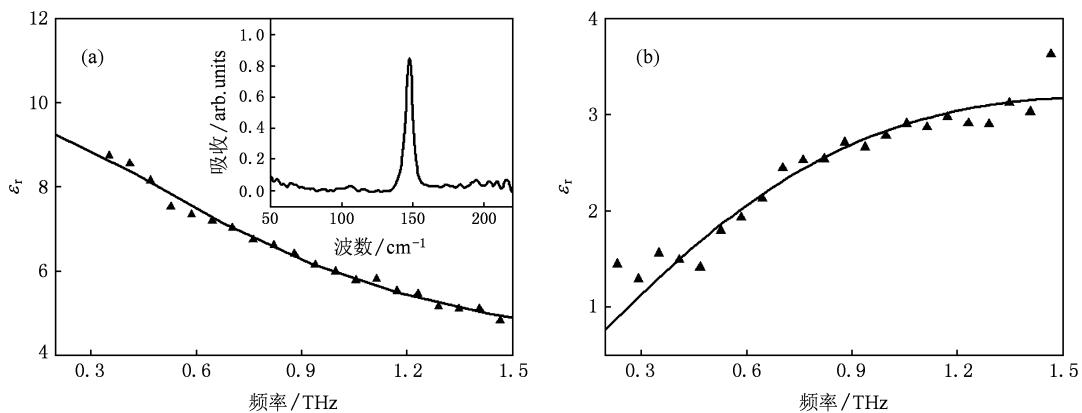


图 4 纯 CuS 纳米粒子复介电常数随频率变化图 (a) 为实部, 内插图为 CuS 纳米粒子的远红外傅里叶变换光谱; (b) 为虚部

图 5 给出的是纯 CuS 纳米粒子在 0.2—1.5 THz 范围内的复电导率. 可以看出, CuS 纳米粒子的电导率与经典 Drude 理论完全不符合. 根据 Drude 理论, $\sigma_r(\omega)$ 在 $\omega = 0$ 时取最大值, 并且随频率的增加而快速减小至 0; 而 $\sigma_i(\omega)$ 在 $\omega = 0$ 处取正的极小值, 随着频率的增加而增大. 而实验结果显示: σ_r 随着频率的增加而单调增加; σ_i 取负值, 并且随频率的增加而减小.

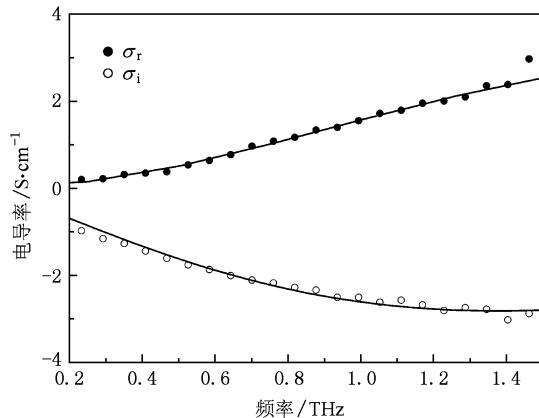
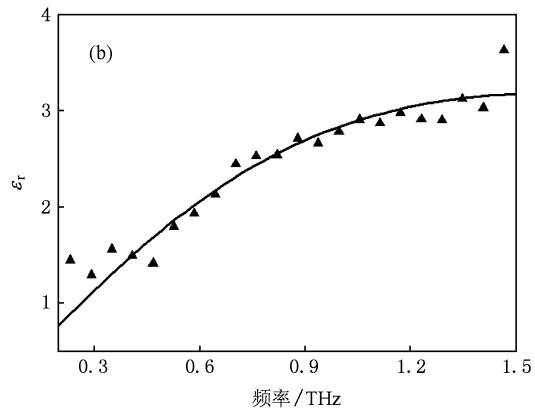


图 5 纯 CuS 纳米粒子复电导率的实部 (σ_r) 和虚部 (σ_i)

这是因为在纳米结构中, 载流子被局限在很小的范围内, 使得电子和界面的散射作用增强, 同时电子和空穴间的库仑作用也增强. 从而导致电子发生反向散射, 这时电子的导电行为由经典 Drude 模型转换为 Drude-Smith 模型. 该模型是 Smith^[21] 于 2001 年引入一个速度参数持续因子 c 来描述微观系统的恢复力或反向散射现象, 对经典 Drude 模型进一步修正的结果, 电导率可以表示为

光学参数评价方法的有效性和合理性.



$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{n^* e^2 \tau / m^*}{(1 - i\omega\tau)} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{(1 - i\omega\tau)^n} \right], \quad (7)$$

式中 n^* 为电子密度, m^* 为电子有效质量, τ 表征散射时间. c_n 为速度持续因子, 代表对经典 Drude 模型引入的修正部分, 一般只考虑它的一级修正. 当 $c_1 = 0$ 时, (7) 式可转变为经典 Drude 模型; 而 $c_1 = -1$ 代表所有载流子全部反向, 一般情况下因子 c_1 取值在 0—-1 之间.

根据(7)式对实验数据进行拟合, 发现实验数据和 Drude-Smith 理论非常符合. 同时, 拟合得出参数 $\tau = 64.3$ fs, $c_1 = -0.996$. 一般来说, 纳米粒子尺寸越小, 反向散射的比例就越大, c_1 就越接近 -1; 同时, 电子被局域得越厉害, 载流子复合就越快, 散射时间就越短. 在我们的拟合中, 速度持续因子 c_1 的拟合数值很接近 -1, 说明我们合成出来的 CuS 纳米粒子的尺寸(约 13 nm)很小, 远小于电子的平均自由程, 此时载流子被局域在很小的范围内, 并且受界面的限制, 几乎全部发生反向散射. 同时, 散射时间很短, 只有 64.3 fs. 以上这些光学参数的获得显示出 THz-TDS 技术在测试纳米材料的光电性能方面的强大功能.

5. 结 论

我们利用太赫兹时域光谱技术测量了 CuS 纳米粒子与聚乙烯粉末混合体系在太赫兹波段的光谱响应, 并采用有效介质理论计算出纯 CuS 纳米粒子在该波段的吸收系数、复介电常数和复电导率等光学常数. 实验发现其吸收系数、折射率和介电常数随入射光频率的变化规律与 Lorentz 理论符合得

很好,并进一步预测出纯 CuS 纳米粒子的横向光学声子频率在 4.7 THz 附近。同时,由于 CuS 纳米粒子中的载流子被局域在很小的范围内,使得电子和空穴间的库仑作用和边界的反向散射效应增强,从而导致纳米材料的导电行为由典型的 Drude 模型转换

为 Drude-Smith 模型,并根据模拟结果得出载流子的散射时间为 64 fs。研究获得了 CuS 纳米颗粒在太赫兹波段与光电性质相关的重要数据,对 CuS 纳米结构的可控性设计、成分和结构等性能的研究具有重要参考价值。

-
- [1] Liu G, Schulmeyer T, Brotz J, Klein A, Jaegermann W 2003 *Thin. Solid. Films* **431** 477
 - [2] Chen J, Deng S Z, Xu N S, Wang S, Wen X, Yang S, Yang C, Wang J, Ge W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3620
 - [3] Bushkova O V, Andreev O L, Batalov N N, Shkerin S N, Kuznetsov M V, Tyutyunnik A P, Koryakova O V, Song E H, Chung H J 2002 *J. Power Source* **157** 477
 - [4] Jin H, Hou Y B, Tang A W, Meng X G, Teng F 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 693
 - [5] Zhang W X, Wen X G, Yang S H 2003 *Langmuir* **19** 4420
 - [6] Ewen J S, Franz G, Brett A S, Thomas W H 1991 *Langmuir* **7** 2917
 - [7] Grijalva H, Inoue M, Boggavarapu S, Calvert P 1996 *J. Mater. Chem.* **6** 1157
 - [8] Artemyev M V, Gurin V S, Yumashev K V, Prokoshin P V, Maljarevich A M 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 7028
 - [9] Brell M C, Torres-Martinez G L, McNulty J C, Mehra R K, Zhang J Z 2000 *Pure Appl. Chem.* **72** 101
 - [10] Han J, Zhu Z, Ray S, Azad A K, Zhang W, He M, Li S, Zhao Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 031107
 - [11] Han J, Zhang W, Chen W, Thamizhmani L, Azad A K, Zhu Z 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 1989.
 - [12] Murphy J E, Beard M C, Nozik A J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 25455
 - [13] Baxter J B, Schmuttenmaer C A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 25229
 - [14] Xu X, Song L, Shi Y, Yang Y, Xie S, Wang L 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 298
 - [15] Wang W Z, Liu Z, Liu Y, Xu C, Zhang C, Wang G 2003 *Appl. Phys. A* **76** 417
 - [16] Chen H, Qu Y, Peng W X, Kuang T Y, Li L B 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 074701
 - [17] Dorney T D, Bataniuk R G, Mittleman D M 2001 *J. Opt. Soc. Am. A* **18** 1562
 - [18] Maxwell – Garnett J C 1906 *Philos. Trans. R. Soc.* **205** 237
 - [19] Bruggeman D A G. 1935 *Ann. Phys.* **416** 636
 - [20] Balkanski M 1972 *Optical Properties of Solids* (New York: North – Holland) Chap 8
 - [21] Smith N V 2001 *Phys. Rev. B* **64** 155106

Optical and electrical properties of CuS nanoparticles in terahertz frequency^{*}

Yang Yu-Ping^{1)†} Feng Shuai¹⁾ Feng Hui²⁾ Pan Xue-Cong²⁾ Wang Yi-Quan¹⁾ Wang Wen-Zhong¹⁾

1) (School of Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

2) (Key Laboratory of Optical Physics, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics,

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 8 February 2010; revised manuscript received 20 March 2010)

Abstract

The spectral response of the mixture composed of CuS nanoparticles and polyethylene powder was measured by the terahertz time – domain spectroscopy (THz-TDS). The low-frequency optical properties of pure CuS nanoparticles, including absorption coefficient, complex dielectric constants as well as conductivity, were calculated by the effective medium theory. The Lorentz theory of dielectric response and the Drude-Smith model of conductivity provide good fits on the measured dielectric function as well as conductivity, respectively. In addition, some terahertz optical properties, such as the frequency of the lattice vibration and the time constant for the carrier scattering, are also obtained by the fitting. Our investigation could help to reveal the material properties in the terahertz range and to find out the promising physical effect for special application.

Keywords: terahertz, CuS nanoparticles, Lorentz theory, Drude-Smith model

PACS: 78.20. Ci, 73.63. Bd

* Project supported by the Research Foundation of the State Ethnic Affairs Commission of China (Grant No. 09ZY012), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904176), and the “985 Project” and “211 Project” of Ministry of Education of China.

† E-mail: ypyang_cun@126.com