

Sm-N 共掺杂对锐钛矿相 TiO_2 的电子结构和吸收光谱影响的第一性原理研究*

李聪¹⁾²⁾ 侯清玉^{1)†} 张振铎¹⁾ 赵春旺¹⁾ 张冰²⁾

1) (内蒙古工业大学理学院物理系, 呼和浩特 010051)

2) (牡丹江师范学院理学院物理系, 牡丹江 157012)

(2011年11月20日收到; 2012年2月13日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论框架下的第一性原理平面波超软赝势方法, 建立了 N, Sm 分别单掺杂以及 Sm-N 共掺杂的锐钛矿 TiO_2 超胞模型, 对其态密度、能带结构和吸收光谱进行了计算. 结果表明: N 单掺杂的锐钛矿 TiO_2 的红移效果最强, 但 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO_2 的载流子寿命更长, 且共掺杂形成的体系更加稳定.

关键词: Sm-N 共掺锐钛矿 TiO_2 , 电子结构, 吸收光谱, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 72.20.Ee, 78.20.Ci, 72.20.Jv

1 引言

1972年 Fujishima 和 Honda^[1] 发现受光辐射的 TiO_2 表面能发生水的持续氧化还原, 使得 TiO_2 备受瞩目. TiO_2 具有无毒、廉价、稳定等特性, 其光催化特性也已为许多研究人员在实验上证实^[2-5]. 近年来人们还发现稀土元素具有优异的光、电、磁和催化性能, 其在 TiO_2 改性的研究工作中越来越受到学者的重视. 稀土元素单掺杂 TiO_2 的报道已有很多, Setiawati 和 Kawano^[6] 对 Eu 和 Sm 分别单掺的纳米 TiO_2 的稳定性进行了研究, 发现稀土掺杂后的 TiO_2 晶格被拉伸, 体积变大. Prociow 等^[7] 对 Eu 掺杂 TiO_2 薄膜的光激发进行了探究, 发现掺杂后的体系对可见光的吸收率增加. Bian 等^[8] 报道了稀土掺杂金红石 TiO_2 的带隙和光催化活性的理论计算, 结果表明稀土可以明显改善金红石 TiO_2 的光催化活性.

金属与非金属共掺杂 TiO_2 在稳定性、载流子寿命等方面优于单掺杂 TiO_2 , 因此对金属与非金属共掺杂 TiO_2 的研究越来越受到学者的关注. 在实验方面, Xu 等^[9] 对 Eu-N 共掺杂纳米 TiO_2 增强可

见光响应进行了研究, Ma 等^[10] 报道了 Sm-N 共掺杂 TiO_2 使材料的可见光响应更强. 理论计算方面, 章正杰等^[11] 报道了共掺杂金红石 TiO_2 的电子结构和红外光谱研究, 发现共掺杂后的体系对红外光也有一定的吸收强度. Gao 等^[12] 报道了 Pr-N 共掺杂锐钛矿 TiO_2 的第一性原理研究, 共掺后的 TiO_2 体系电子和空穴复合率降低, 从而使得光催化活性更高.

文献 [13] 指出, 过渡金属与非金属共掺杂时, 两种掺杂物分别为施主杂质与受主杂质, 二者间存在吸引力, 这导致施主能级与导带、受主能级与价带间的排斥力减小, 使得施主能级与受主能级向浅能级移动, 提高了载流子寿命, 这种协同效应增强了材料的光催化性能. 虽然文献 [13] 是以 ZnO 为半导体材料进行研究, 然而协同效应理论在共掺锐钛矿 TiO_2 的研究中已被广泛认可^[12,14-16]. 但是, 我们发现在相同掺杂浓度条件下, 采用第一性原理研究的文献 [12] 中稀土金属 Pr 与 N 共掺杂锐钛矿 TiO_2 的施主能级浅移化趋势, 与文献 [16] 中过渡金属 Fe 与 N 共掺杂锐钛矿 TiO_2 的施主能级浅移化趋势存在明显不同: 稀土离子和非金属共掺杂时产生的施主能级浅移化并不明显. 目前尚无文献

* 国家自然科学基金 (批准号: 11062008)、内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2010MS0801) 和教育部“春晖计划”资助的课题.

† E-mail: by0501119@126.com

对该问题做出明确解释. 本文研究 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的电子结构时, 也同样发现施主能级浅移化趋势不明显, 仍然与文献 [16] 不同. 我们猜测这可能与稀土金属特殊的电子结构有关. 为了解决这个问题, 我们建立了与文献 [12,16] 相同的超胞模型, 同时为了与实验上的吸收光谱相类比, 在与实验研究 [10] 相近的掺杂浓度范围内进行了 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的第一性原理研究. 因为晶体具有周期性, 所以计算浓度不能和实验上完全相同. 本文用第一性原理计算研究了 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的电子结构和吸收光谱, 得到了有意义的结果, 并且解释了上述问题.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

锐钛矿 TiO₂ 由 TiO₆ 八面体共边组成, 对称性很高 (*I*₄₁/*amd*). 计算采用的模型为纯 (1 × 1 × 1) 单胞; (2 × 2 × 1) Ti_{0.9375}N_{0.0625} 超胞, N 掺杂原子分数为 2.08 at%; (2 × 2 × 1) Ti_{0.9375}Sm_{0.0625}O₂ 超胞 Sm 掺杂原子分数为 2.08 at%; (2 × 2 × 1) Ti_{0.9375}Sm_{0.0625}O_{1.9375}N_{0.0625} 超胞 N 掺杂原子分数为 2.08 at%, Sm 掺杂原子分数为 2.08 at%(如图 1).

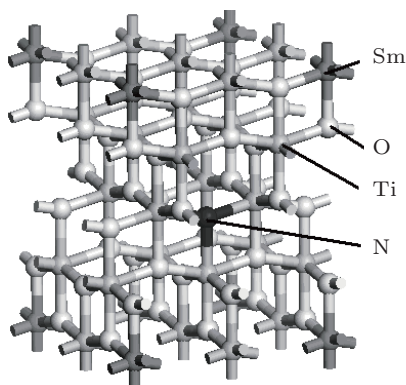


图 1 2 × 2 × 1 Sm-N 共掺杂 TiO₂ 超胞模型

2.2 计算方法

本文使用 CASTEP(MS 5.5) 软件中的密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的平面波超软赝势方法 (ultrasoft pseudopotentials, USP)^[17-20]. 电子采用非自旋极化处理, 能量截断半径设为 430 eV. 超胞在布里渊区选取的 *k* 点分别是 7 × 7 × 3 (1 × 1 × 1 单胞), 2 × 2 × 2 (2 × 2 × 1 超胞). 公差偏移量为 0.0001 nm, 内应力小于 0.5 GPa, 平面波能量收敛于 1 × 10⁻⁵ eV/atom, 原子受力小于 0.3 eV/nm. Ti, O, N, Sm 原子的价电子组态分别为: Ti-3s²3p⁶3d²4s², O-2s²2p⁴, N-2s²2p³, Sm-4f⁶5s²5p⁶6s². 几何优化后, 对各个模型进行能带分布、总态密度、分态密度以及吸收光谱计算.

3 计算结果分析

3.1 几何结构优化

纯 TiO₂ 单胞几何优化后得到的晶格常数为 *a* = 0.37542 nm, *b* = 0.37542 nm, *c* = 0.97304 nm. 这与文献 [21] 实验上得到的数据非常接近, *c/a* 比值误差小于 2%, 说明我们的计算精度是可靠的.

形成能常被用来分析杂质掺杂的难易程度, 本文中其计算公式如下 [22]:

$$E_f = E_{\text{TiO}_2:\text{D}} - E_{\text{TiO}_2} - m(E_{\text{Sm}} - E_{\text{Ti}}) - \frac{1}{2}n(E_{\text{N}_2} - E_{\text{O}_2}), \quad (1)$$

其中 $E_{\text{TiO}_2:\text{D}}$ 为掺杂后体系的总能量, E_{TiO_2} 表示未掺杂的相应 TiO₂ 超胞体系总能量, E_{Sm} , E_{Ti} , E_{N_2} , E_{O_2} 分别表示 Sm, Ti, N, O 四种元素的分子能量, *m* 和 *n* 分别表示 Sm 与 N 替代 Ti 与 O 掺杂的原子个数.

表 1 纯的、N 掺杂、Sm 掺杂与 Sm-N 共掺杂几何优化后锐钛矿 TiO₂ 的物理参数

	形成能 <i>E_f</i> /eV	键长 /Å			净电荷 / <i>e</i>				TiO ₆ 八面体偶极矩 /10 ⁻³⁰ C·m	体系总能量 /eV
		Ti—O	N—O	Ti—N	Ti	O	N	Sm		
纯 TiO ₂	—	1.930	—	—	1.280	-0.640	—	—	0	-42704
N 掺杂	1.975	1.949	2.705	1.941	1.263	-0.662	-0.610	—	0.0929	-39534
Sm 掺杂	1.684	2.206	—	—	1.282	-0.661	—	1.560	0.3190	-40304
Sm-N 共掺杂	2.326	2.340	2.609	1.939	1.253	-0.663	-0.510	1.490	0.5571	-40512

由表 1 给出的计算结果可知, 相对于 Sm 或 N 单掺杂的情况, Sm-N 共掺杂时需要较大的能量, 但其形成后体系总能量低于单掺杂体系总能量, 所以共掺杂结构更稳定. 表 1 中还给出了几何优化后各元素间的键长和 Mulliken 电荷分析得到的各元素的平均电荷量. 由键长变化可以看出, N, Sm 掺杂 TiO_2 使得 Ti—O 间键长增大, Ti—N 键、Sm—O 键的键长也都大于纯 TiO_2 的 Ti—O 键长. 从量子化学理论知道, 这是因为 N, Sm 的离子半径分别大于 O, Ti 的离子半径, 所以 Sm 或 N 掺入锐钛矿 TiO_2 会拉伸 TiO_2 晶格, 而 Sm-N 共掺杂会使晶格体积进一步膨胀. 由于掺杂后的体系发生晶格畸变, 原子的电荷量与原子间键长均发生变化, 这使得 TiO_6 八面体的正负电荷中心不再重合而产生了内部偶极矩^[23]. 根据 Sato 等^[24] 的报道, 这种内部偶极矩产生的内部局域电场有利于光生空穴-电子对的分离, 即有利于提高空穴和电子的寿命, 这与下面能带结构分析结果相一致. 并且提高了光催化

剂的光催化活性.

从 N 单掺杂和 Sm-N 共掺杂的两个 N—O 键长可以看出, 共掺杂的 N—O 键长小于单掺杂 N—O 键长, 这表明与 N 单掺杂情况相比, 共掺杂时 N 的 2p 电子态更靠近 O 的 2p 电子态, 这也与下面能带结构分析结果相一致.

3.2 能带结构分析

图 2(a)—(d) 给出了各个模型计算后得到的能带分布. 图 2 (a) 中纯锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度为 2.28 eV, 小于实验值 3.2 eV, 这是 GGA 近似带来的影响^[25]. 由于本文是对相对值的比较, 因此 GGA 近似带来的误差不影响计算结果的讨论. 由图 2(b), (c) 可知, N 掺杂锐钛矿 TiO_2 后价带与导带均下移, 导带下移多于价带, 而产生的杂质能级位于价带顶附近且与价带顶发生简并, 产生带尾效应, 最终禁带宽度变窄为 1.725 eV. 这将使 TiO_2 产生

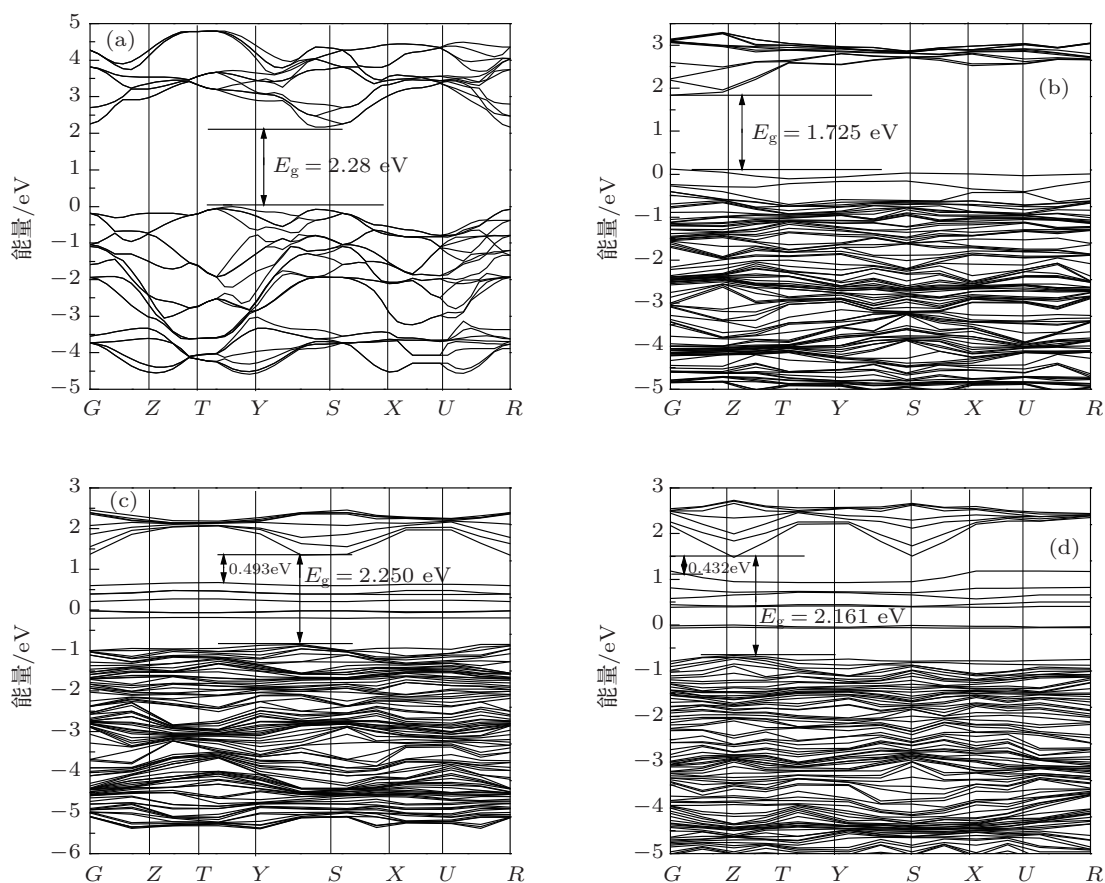


图 2 掺杂前后锐钛矿 TiO_2 能带结构分布 (a) 纯 TiO_2 ; (b) N 掺杂; (c) Sm 掺杂; (d) Sm-N 共掺杂

红移效应,这与文献 [26] 的实验结果的变化趋势相一致. 而 Sm 掺杂锐钛矿 TiO_2 产生的杂质能级处于禁带中间位置,杂质能级顶距导带底 0.493 eV,此时 TiO_2 的禁带宽度为 2.250 eV,与纯锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度相比无明显变化. 图 2(d) 表明 Sm-N 共掺杂时的禁带宽度为 2.161 eV,体系中产生两部分杂质能级,与图 2(b) 对比可见,共掺杂时 N 掺杂产生的杂质能级与价带顶简并程度更高,这与表 1 中共掺杂情况下 N—O 键更短的变化趋势一致. 另一方面,共掺杂情况下 Sm 掺杂产生的杂质能级距导带底的距离为 0.432 eV,略小于 0.493 eV. 以上结果表明,Sm-N 共掺杂对比于 Sm 或 N 单掺杂,施主能级与受主能级均向浅能级略微移动. 虽然我们发现共掺杂下 Sm 产生的施主能级浅移化趋势不明显,但是不影响电子和空穴的分离. 根据文献 [27] 的报道,共掺杂下形成的施主能级可以俘获电子,使电

子和空穴不易复合,有利于载流子的寿命.

3.3 态密度分析

为了进一步研究 Sm-N 共掺杂对锐钛矿 TiO_2 电子结构的影响,我们给出计算得到的各体系总态密度图与分态密度图(如图 3(a)—(d)),费米能级均为能量零点. 从图 3 看到,每个体系中导带主要由 Ti 的 3d 态贡献,价带主要由 O 的 2p 态贡献. N 单掺杂时(如图 3(b)),N 的 2p 态在费米能级附近形成一层电子态,与 O 的 2p 态相连,构成价带顶,同时 N 的 2p 态与 Ti 的 3d 态杂化,产生关联作用 [28],使得导带下移,两种效应共同作用减小了禁带宽度. Sm 单掺杂时(如图 3(c)),Sm 的 4f 态在禁带区域形成杂质能级. 虽然 Sm 掺杂使得导带与价带同时下移,但禁带宽度几乎没有变化.

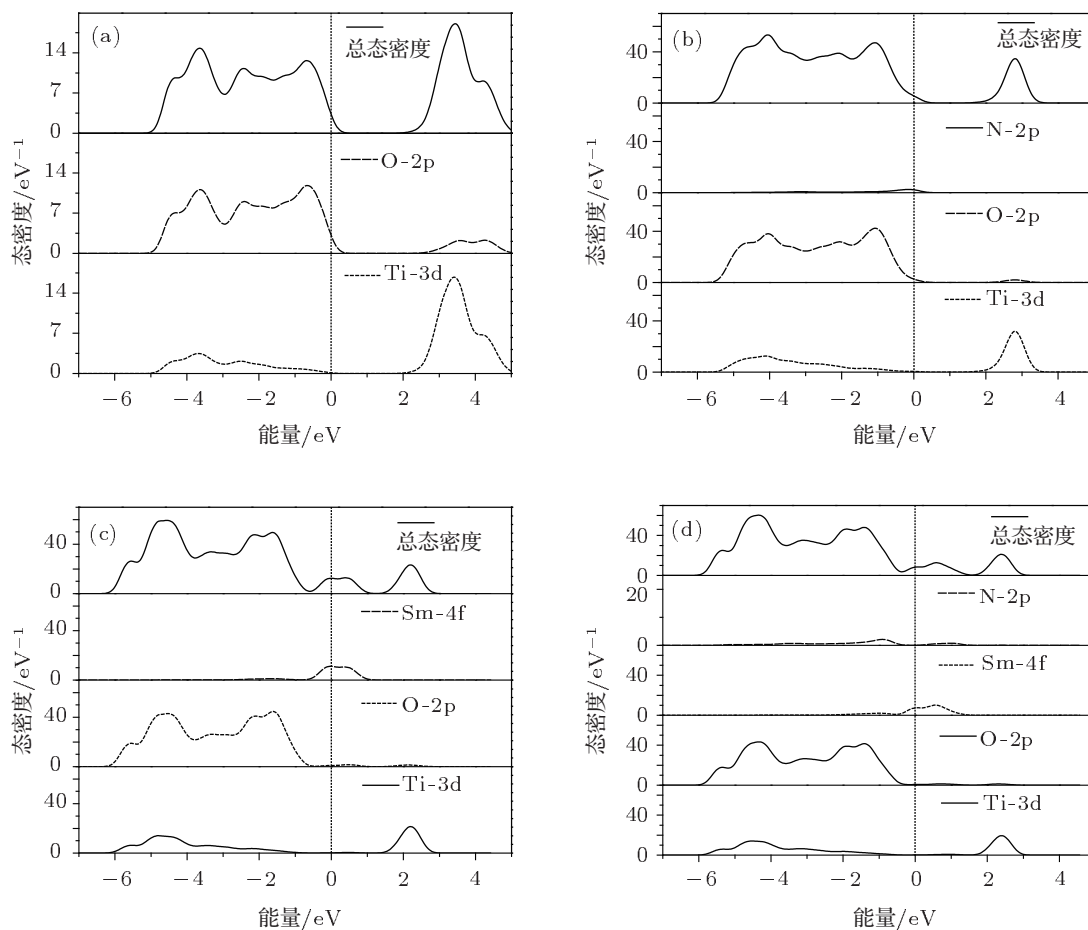


图 3 各体系的总态密度和分态密度 (a) 纯的 TiO_2 ; (b) N 掺 TiO_2 ; (c) Sm 掺 TiO_2 ; (d) Sm-N 共掺 TiO_2

从图 3(d) 可以看出,Sm-N 共掺杂时,价带主要由 O 的 2p 态贡献,Ti 的 3d 态与 Sm 的 4f 态对价带

也有微弱贡献,它们与 O 的 2p 态杂化耦合,使价带下移,而 N 的 2p 态在价带顶部与 O 的 2p 态杂化,

产生带尾效应, 形成新的价带顶. 同时 N 原子 2p 轨道的电子与 Ti 的 3d 态电子发生关联作用, 使得导带下移. 另一方面, Sm 作为施主离子, 与受主离子 N 相互吸引, 形成“受主-施主-受主”的复合体, 使得施主能级与受主能级均浅移化^[13]. 因此, 共掺杂时 N 掺杂产生的受主能级与 O 构成的价带顶简并化比 N 单掺杂时更明显, 而 Sm 掺杂产生的施主能级略微向导带靠近. 正因为 Sm 掺杂产生的施主能级略微靠近了 Ti 构成的导带, 使得 Sm-Ti 间排斥力增加, 而使得 Ti 的 3d 态构成的导带略微上移. 由图 3(a)—3(d) 可见, Sm-N 共掺杂时的导带与 Sm 单掺杂时的导带相比略微上移, 这种导带上移效应减弱了因 N 的掺杂导致的导带下降, 因此 Sm-N 共掺杂时锐钛矿 TiO₂ 的禁带宽度 (2.161 eV) 大于 N 单掺杂时锐钛矿 TiO₂ 的禁带宽度 (1.725 eV).

3.4 存在问题的分析

文献 [16] 中以过渡金属 Fe 与 N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 进行研究, Fe 在掺杂中起主要作用的 3d 态电子外层只有 4s² 层电子, 而稀土元素 Sm 在掺杂中起主要作用的 4f 态电子外层则存在 5s²5p⁶6s² 电子态, 远远多于过渡金属 Fe, 因此稀土金属 Sm 的 4f 态受到了很强的屏蔽作用. 我们认为, 正是这种稀土金属特殊的电子结构引起的屏蔽作用, 导致 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的施主能级与 Fe-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的施主能级相比, 浅移化趋势不明显. 我们同样认为文献 [12] Pr-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 产生的施主能级浅移化趋势不明显亦与稀土元素 Pr 特殊的 4f 态电子外层存在 5s²5p⁶6s² 电子态引起的屏蔽作用有关.

3.5 吸收光谱分析

计算得到的吸收光谱如图 4. 从图 4 中可以看出, Sm 单掺杂时, 虽然禁带宽度变化不明显, 但得到的吸收光谱仍发生一定红移, 这是因为 Sm 掺杂产生的杂质能级使得价带中的电子可以进行分级跃迁, 即先吸收较小能量的光子从价带跃迁至杂质能级, 再从杂质能级跃迁至导带, 从而使 TiO₂ 对太阳光的吸收强度增加, 这与文献 [29] 的实验结果相一致.

N 单掺杂使 TiO₂ 的禁带变窄, 发生红移现象, 这与文献 [26] 的实验结果变化趋势相一致. 与其他两个掺杂体系相比 N 单掺杂体系的禁带最窄, 因此 N 单掺杂时吸收光谱红移最明显.

Sm-N 共掺杂时, N 的掺入使 TiO₂ 的禁带变窄, 但 Sm 的掺入使禁带略微变宽, 因此吸收光谱红移效果不如 N 单掺杂的情况. 计算得到的吸收光谱与文献 [10] 得到的实验结果相一致.

虽然 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的吸收光谱红移程度不如 N 单掺杂的情况, 但从表 1 得到的结果可知, Sm-N 共掺杂形成的体系比 Sm 或 N 单掺杂形成的体系稳定. 而且 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 载流子的寿命好于 Sm 或 N 单掺杂的情况. 这对稀土与非金属共掺杂锐钛矿 TiO₂ 光催化剂的制备具有一定的参考价值.

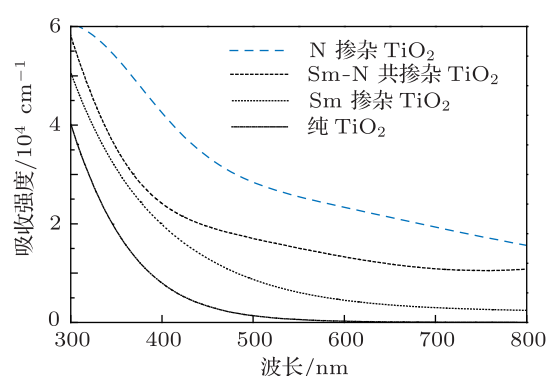


图 4 纯的、N 掺杂、Sm 掺杂、Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的吸收光谱分布

4 结论

本文采用第一性原理计算了纯的、Sm 和 N 分别单掺杂以及 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的晶体结构、电子结构和光学性质的影响, 研究了 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 对其光催化可见光效应以及离子间的协同作用机理. 计算结果表明: 掺杂后的体系发生晶格畸变, 原子的电荷量与原子间键长均发生变化, 这使得 TiO₆ 八面体的正负电荷中心不再重合而产生了内部偶极矩. 这种内部偶极矩产生的内部局域电场有利于光生空穴-电子对的分离, 即有利于提高空穴和电子的寿命. 电子结构分析表明, Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 的施主能级和受主能级浅移化趋势不明显, 但是协同作用明显. Sm, N 分别单掺杂以及 Sm-N 共掺杂锐钛矿 TiO₂ 均使其禁带宽度变窄, 吸收光谱发生红移现象, 其中 N 单掺杂下的吸收光谱红移最好, 但 Sm-N 共掺杂时锐钛矿 TiO₂ 的载流子寿命更长, 且共掺杂形成的体系更加稳定. 综合分析比较计算结果, Sm-N 共掺杂对锐钛矿 TiO₂ 光催化剂的制备比 Sm 或 N 单掺杂对锐钛矿 TiO₂ 光催化剂的制备更好.

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Sanjinès R, Tang H, Berger H, Gozzo F, Margaritondo G, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2945
- [3] Tang H, Prassid K, Sanjinès R, Schmid P E, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [4] Forro L, Chauvet O, Emin D, Zuppiroli L 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 633
- [5] Keith M G, James R C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1284
- [6] Setiawati E, Kawano K 2008 *J. Alloy. Compd.* **451** 293
- [7] Prociow E L, Domaradzki J, Podhorodecki A, Borkowska A, Kaczmarek D, Misiewicz J 2007 *Thin Solid Films* **515** 6344
- [8] Bian L, Song M X, Zhou T L, Zhao X Y, Dai Q Q 2009 *J. Rare Earths* **27** 461
- [9] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, Yuan C W 2008 *J. Colloid Interf. Sci.* **328** 447
- [10] Ma Y F, Zhang J L, Tian B Z, Chen F, Wang L Z 2010 *J. Hazard. Mater.* **182** 386
- [11] Zhang Z J, Meng D W, Wu X L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037802 (in Chinese) [章正杰, 孟大维, 吴秀玲 2011 物理学报 **60** 037802]
- [12] Gao P, Wu J, Liu Q J, Zhou W F 2011 *Chin. Phys. B* **19** 087103
- [13] Yamamoto T, Katayama H 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 166
- [14] Gao P, Zhang X J, Zhou W F, Wu J, Liu Q J 2010 *J. Semiconduct.* **31** 3
- [15] Huang D G, Liao S J, Zhou W B, Quan S Q, Liu L, He Z J, Wan J B 2009 *J. Phys. Chem. Solids* **70** 853
- [16] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军, 高攀, 柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [17] Ska K Z 2001 *Thin Solid Films* **391** 229
- [18] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
- [19] Marlo M 2000 *J. Phys. Rev. B* **62** 2899
- [20] Yanfa Y, AL-Jassim M M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085204:1
- [21] Burdett J K, Hughbanks T 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [22] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404
- [23] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3760 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 张瑾 2008 物理学报 **57** 3760]
- [24] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7970
- [25] Perdew J P, Mel L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [26] Wu P G, Ma C H, Shang J K 2005 *Appl. Phys. A* **81** 1411
- [27] Wei H Y, Wu Y S, Lun N 2004 *Mater. Lett.* **39** 1305
- [28] Xu L, Tang C Q, Dai L, Tang D H, Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 戴磊, 唐代海, 马新国 2007 物理学报 **56** 1048]
- [29] Liang C H, Li F B, Liu C S, Lv J L, Wang X G 2009 *Dyes Pigments* **76** 477

First-principles study on the electronic structures and absorption spectra of Sm-N codoped anatase TiO₂ *

Li Cong¹⁾²⁾ Hou Qing-Yu^{1)†} Zhang Zhen-Duo¹⁾
Zhao Chun-Wang¹⁾ Zhang Bing²⁾

1) (College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

2) (Department of Physics, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China)

(Received 20 November 2011; revised manuscript received 13 February 2012)

Abstract

Based on first principles within density-functional theory, we establish three models of N doped anatase TiO₂, Sm doped anatase TiO₂ and Sm-N codoped anatase TiO₂ by using the plane-wave ultrasoft pseudopotential method. We calculate their densities of states, band structures and absorption spectra. Their results show that although the N doped anatase TiO₂ takes the best redshift, the Sm-N codoped anatase TiO₂ makes better lifespans of electron and the Sm-N codoped anatase TiO₂ is more stable.

Keywords: Sm-N codoped anatase TiO₂, electronic structure, absorption spectrum, first-principles

PACS: 71.15.Mb, 72.20.Ee, 78.20.Ci, 72.20.Jv

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11062008), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2010MS0801), and the “Spring Sunshine” Project of Ministry of Education of China.

† E-mail: by0501119@126.com