

四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的结构稳定性和电子结构的第一性原理研究*

刘士余^{1)†} 余大书¹⁾ 吕跃凯¹⁾ 李德军¹⁾ 曹茂盛²⁾

1) (天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300387)

2) (北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

(2013年3月26日收到; 2013年5月30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超胞方法和虚晶近似方法, 在局域密度近似和广义梯度近似下, 对四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的能量和原子结构以及电子结构进行了系统的研究. 计算结果表明三种 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 相的能量差别较小, 这与实验上它们之间容易发生相转化是一致的. 进一步发现单斜相的能量比四方相和正交相低, 说明单斜相结构更加稳定, 并且理论计算的结构参数与实验值符合得很好. 电子结构结果也表明单斜相的键合作用比四方相和正交相键合作用更强, 进一步说明单斜相结构更加稳定.

关键词: 铌酸钾钠, 四方相, 单斜相, 密度泛函理论

PACS: 71.20.-b, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.177102

1 引言

锆钛酸铅 (PZT) 基陶瓷由于具有很高的机械耦合系数、良好的热释电效果、较高的居里温度和压电系数等优异性能, 已经被广泛地应用到换能器、滤波器、超声马达、传感器和驱动器等电子元件中^[1-5]. 然而由于 PZT 陶瓷中氧化铅的质量分数约为 60%, 高温下铅极易挥发, 这会对环境和人体造成很大的危害. 因此, 研究和开发无铅压电陶瓷是一项迫切亟待解决的且具有重大社会和经济意义的课题. 在无铅压电陶瓷中, 铌酸钾钠 (KNN) 基无铅压电陶瓷由于具有优良的压电性能被认为最有可能代替传统的 PZT 压电材料^[6]. $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 可以看成是由 $KNbO_3$ 和 $NaNbO_3$ 组成的连续固溶体, 具有 ABO_3 钙钛矿型晶体结构. 有趣的是, 在组分 $x = 0.5$ 附近 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 的压电系数和机电耦合系数均呈现极大值, 因而具有十分重要的研究价值和应用价值^[6,7].

实验上, KNN 基陶瓷表现出高压电性能的机理研究受到了人们的广泛关注, 并成为目前的研究热点^[6-18]. 在室温下, 最初人们认为 $x = 0.5$ 附近 KNN 具有两个不同的晶体结构的正交相的准同型相界 (MPB)^[8]. 而最近人们发现 $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ 体系在 $x = 0.5$ 附近存在单斜相, 因此应该是典型的单斜相和正交相的 MPB^[10,11], 这表明纯 KNN 陶瓷性能的提高被认为与 PZT 中三方和四方相 MPB 附近性能提高具有相似的机理, 即可以在外场作用下 MPB 可以获得更大的应变和更高的剩余极化强度. 此外, 最近人们还发现通过掺杂改性得到的 KNN 基陶瓷的性能提升则被认为是一种多型相界 (PPB)^[12], 而非与 PZT 陶瓷中类似的 MPB. KNN 基陶瓷 PPB 的特征是正交和四方相变温度移到了室温附近, 使得室温的 KNN 基陶瓷处于两相共存状态, 从而获得高的压电性能.

理论上, 第一性原理方法已经广泛的应用于材料的结构和性能计算^[19-24]. 为了更好地研究和开发 KNN 陶瓷, 就需要从理论上了解 MPB 和 PPB

* 国家自然科学基金 (批准号: 11104203, 11075116, 51272176, 51072024, 51132002) 和天津师范大学引进人才基金 (批准号: 5RL100) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: buaasyliu@sohu.com

这两种相界 ($x = 0.5$) 附近的晶体结构和稳定性以及电子性质, 这样才能更好地掌握其性能. 在这两种相界附近, KNN 固溶体有四方和正交以及单斜三种相结构. 据我们所知, 不同结构 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的稳定性以及电子结构性质还没有进行系统的研究. 因此, 本文采用第一性原理超原胞方法和虚晶近似方法系统的研究了四方和正交以及单斜 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 固溶体的结构稳定性和电子结构特征.

2 计算方法与模型

本文的第一性原理超原胞和虚晶近似计算采用了基于密度泛函理论下的 CASTEP 软件包 [25,26]. 电子和电子相互作用的交换关联能函数采用了局域密度近似 (LDA) 的 CA-PZ 泛函 [27,28] 和广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 泛函 [29]. 电子与离子实之间的相互作用势采用了超软赝势 (USP) [30]. 电子波函数以平面波为基展开, 平面波截止能量经收敛测试选取为 400 eV. 对于虚晶近似 (VCA) 方法 [19,20], 四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 采用了初级原胞模型, K 原子和 Na 原子以 1:1 比例混合后占据在同一个原子位置. 而对于超原胞 (SC) 方法, 我们是将两个初级原胞沿 [001] 方向叠加构建而成的, K 和 Na 原子占据不同的位置, 如图 1 所示. $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的初级原胞和超原胞模型的布里渊区 (BZ) 积分采用了 Monkhorst-Pack 的特殊 K 点方法, 分别采用了 $8 \times 8 \times 8$ 和 $8 \times 8 \times 4$ 网格. 在自洽计算过程中, 能量收敛精度为 5.0×10^{-6} eV/atom, 各原子间相互作用力应小于 0.01 eV/Å, 内应力应低于 0.01 GPa.

3 结果与讨论

3.1 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的结构和稳定性

在局域密度近似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA) 下, 采用超原胞方法和虚晶近似方法, 对四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 进行几何结构优化, 得到了优化之后的晶格常数和键长. 表 1 和表 2 及表 3 分别列出了四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的结构参数的理论计算值和可用的实验值 [9-11]. 从表 1 和表 2 及表 3 可以看出, 超原胞方法和虚晶近似方法的计算得到的结构参数值基本是一致的, 而且超原胞方法还可以给出 K 原子和 Na 原子之间的差别. 进一步的, 我们分别把 LDA 和 GGA 两种方法计算的四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的晶格参数与可用的实验值进行比较 [9-11], 可以发现用 GGA 方法计算得出的结果比 LDA 的方法总体上更接近实验值. 因此, GGA 方法得到的结构参数与实验值符合得更好, 这也验证了 GGA 方法的合理性和准确性.

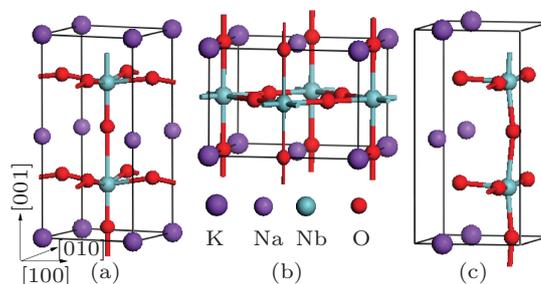


图 1 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的晶体结构图 (a) 四方相; (b) 正交相; (c) 单斜相

表 1 四方相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 结构参数的理论计算值和实验值

	超原胞方法		虚晶近似方法		实验值
	LDA	GGA	LDA	GGA	
$a/\text{Å}$	3.919	3.966	3.845	3.905	—
$c/\text{Å}$	3.978	4.134	4.052	4.288	—
c/a	1.015	1.042	1.054	1.098	—
K/Na-O/Å	2.713/2.601	2.769/2.602	2.050	2.135	—
Nb-O1/Å	1.859	1.833	1.780	1.771	—
Nb-O2/Å	1.965	1.994	1.964	1.999	—

表 2 正交相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 结构参数的理论计算值和实验值^[9]

	超原胞方法		虚晶近似方法		实验值
	LDA	GGA	LDA	GGA	
$a/\text{Å}$	3.933	3.996	3.966	4.066	4.00
$c/\text{Å}$	3.932	3.994	3.785	3.867	3.94
$\beta/(\text{°})$	90.000	90.000	94.483	94.042	90.34
K/Na-O/ Å	2.781/2.773	2.826/2.814	2.314	2.403	—
Nb-O1/ Å	1.966	1.998	1.837	1.843	—
Nb-O2/ Å	1.967	1.998	1.934	1.976	—

表 3 单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 结构参数的理论计算值和实验值^[10,11]

	超原胞方法		虚晶近似方法		实验值
	LDA	GGA	LDA	GGA	
$a/\text{Å}$	3.978	4.084	3.845	3.906	4.0046
$b/\text{Å}$	3.913	3.956	3.844	3.905	3.9446
$c/\text{Å}$	3.928	4.032	4.051	4.269	4.0020
$\beta/(\text{°})$	90.208	90.511	90.010	90.179	90.3327
K/Na-O/ Å	2.683/2.549	2.725/2.614	2.045	2.105	—
Nb-O1/ Å	1.865	1.858	1.780	1.773	—
Nb-O2/ Å	1.904	1.875	1.962	1.998	—

表 4 四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的能量差

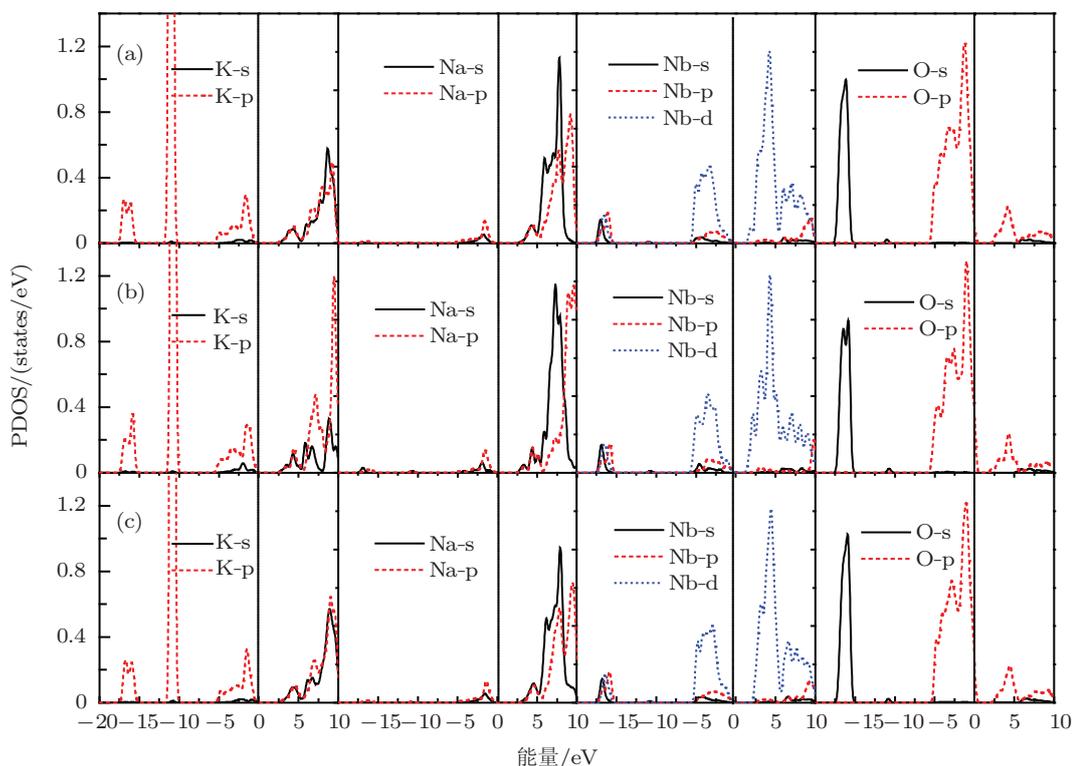
	超原胞方法		虚晶近似方法	
	LDA	GGA	LDA	GGA
$E_{\text{Orth}}-E_{P4mm}/\text{eV}$	0.027	0.090	0.135	0.070
$E_{Pm}-E_{P4mm}/\text{eV}$	-0.012	-0.023	-0.0001	-0.002

为了比较三种 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 相结构的稳定性情况,我们还计算的它们之间的两相能量差,列于表 4. 从表 4 可以看出,在局域密度近似和广义梯度近似下的超原胞方法和虚晶近似方法的计算结果都是基本一致的,即三种 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 相的能量差别较小,这与实验上它们之间容易发生相平衡和相转化是一致的^[8-10]. 从表 4 还可以看出,单斜相的能量最低,四方相的能量次之,正交相的能量最高. 这表明单斜相结构最稳定,四方相次之,正交相最不稳定. 进一步地,比较表 1, 表 2 和表 3 中的三种 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 相的键长值可以看出,单斜相的大多数 K/Na-O 和 Nb-O 键长都是最短的,四方相的键长次之,正交相的键长最长. 这也表明单斜相结构是最稳定. 这也将被接下来的电子结构分析结果所进一步证实. 由于采用超原胞模型和 GGA 方

法得到的结构参数比较准确,下面我们就用 GGA 进一步计算它们的电子态密度,电荷密度和能带结构,分析它们的电子结构性质.

3.2 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的电子态密度

图 2(a), (b), (c) 分别是四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的各原子轨道电子态密度图. 通过分析每个原子的投影态密度 (PDOS), 我们可以得知每个原子在 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 中的轨道杂化作用. 由图 2 可以看出,在费米能级以下的电子态主要集中在两个能量区域,即 -5 eV 至 0 eV 和 -17 eV 附近,它们主要具有 p-d 杂化, s-p 杂化和 s-d 轨道杂化特征. 在 -5 eV 至 0 eV 价带范围内,主要由 O 的 2p 电子和 Nb 的 4d 电子以及少量的 K/Na 的 s 和 p 电子构成,这表明该区域主要是 O 原子和 Nb 原子之间的很强的 p-d 共价作用. 在 -17 eV 附近主要分布着 O 的 2s 电子和 K 的 3p 电子及 Nb 的 s, p, d 电子构成,这些表明 O 原子和 K 原子之间也具有一定的 s-p 轨道杂化. 比较同在 A 位的 K 原子和 Na 原子,我们还可以看出 K 和 O 之间的轨道杂化作用比 Na 和 O 之间的杂化要强一些.


 图2 四方相 (a) 和正交相 (b) 以及单斜相 (c) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的 K, Na, Nb, O 的轨道态密度图

比较图 2 中三种 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 相的电子态密度图, 我们可以发现四方相和单斜相的态密度比较接近, 而正交相的态密度有些不同. 与四方相和单斜相相比, 我们可以明显的看出正交相中在 -5 eV 至 0 eV 范围内 Nb 的 4d 电子和在 -17 eV 附近 O 的 2s 电子的态密度峰都劈裂成两个峰, 而四方相和单斜相在这两个能量区间的态密度趋于平缓, 并且在低能级处的态密度分布比重多一些, 这说明四方相和单斜相的 O 和 Nb 的 p-d 杂化以及 O 和 K 的 s-p 杂化作用更强一些. 因此, 这说明四方相和单斜相结构比正交相更稳定, 与上述能量的分析结果相一致.

3.3 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的电荷密度

图 3 和图 4 分别给出了四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的电荷密度和差分电荷密度图. 从图 3 的电荷密度图可以看出, 三种 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 相的 Nb 与 O 之间的电子云都表现出明显的方向性和很大的重叠, 说明它们之间存在共价键作用, 这与前面的电子态密度的分析结果是一致的. 从图 4 的差分电荷密度图可以看出, 在 O 原子周围形成了

电子的聚集区, 而在金属原子 (K/Na/Nb) 周围形成了电子的损失区, 说明电子从金属原子转移给氧原子, 它们之间形成了典型的离子键. 此外, 从图 3 和图 4 都可以看出 K 与 O 之间的作用比 Na 与 O 之间的作用稍微强一点, 也与前面态密度的分析结果相一致. 对比三种相下的 K/Na 与 O 的作用, 我们从图 3 和图 4 还可以发现单斜相中 K/Na-O 之间的键合作用比四方相和正交相 K/Na-O 的键合作用更突出. 这说明单斜相比四方相和正交相更加稳定, 这与上述能量和键长的分析结果也是一致的.

3.4 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的能带结构

图 5(a), (b) 和 (c) 分别给出了四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的能带结构图. 从图 5 可以看出, 四方和正交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 带隙分别是 1.524, 1.577 和 2.135 eV. 比较三种相的带隙宽度可以看出, 单斜相的带隙是最大的, 正交相和四方相的带隙相差不大. 比较图 5(a), (b) 和 (c) 还可以看出, 四方相和正交相能带的弥散性比单斜相的弥散性要稍强一些, 说明四方相和正交相的电子态具有更自由的特征^[19]. 因此, 与单斜相相比, 四方

相和正交相的低能量处的电子就稍不稳定,即单斜相比四方相和正交相结构更稳定. 换个角度而言,从图 5 可以看出单斜相的能带比四方和正交相的

能带更加平坦一些,这也说明单斜相的离子化合物特征更加突出,亦即单斜相更加稳定,与前面的分析相一致.

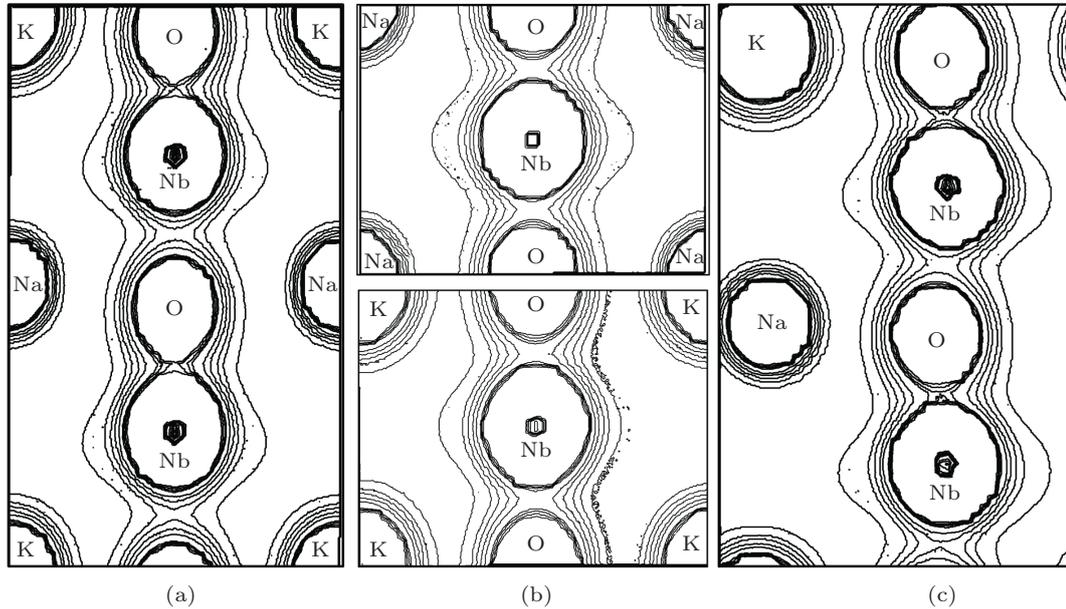


图 3 四方相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 在 (110) 面上的 (a) 电荷密度图和正交相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 在 (100) 面上的 (b) 电荷密度图以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 在 (110) 面上的 (c) 电荷密度图

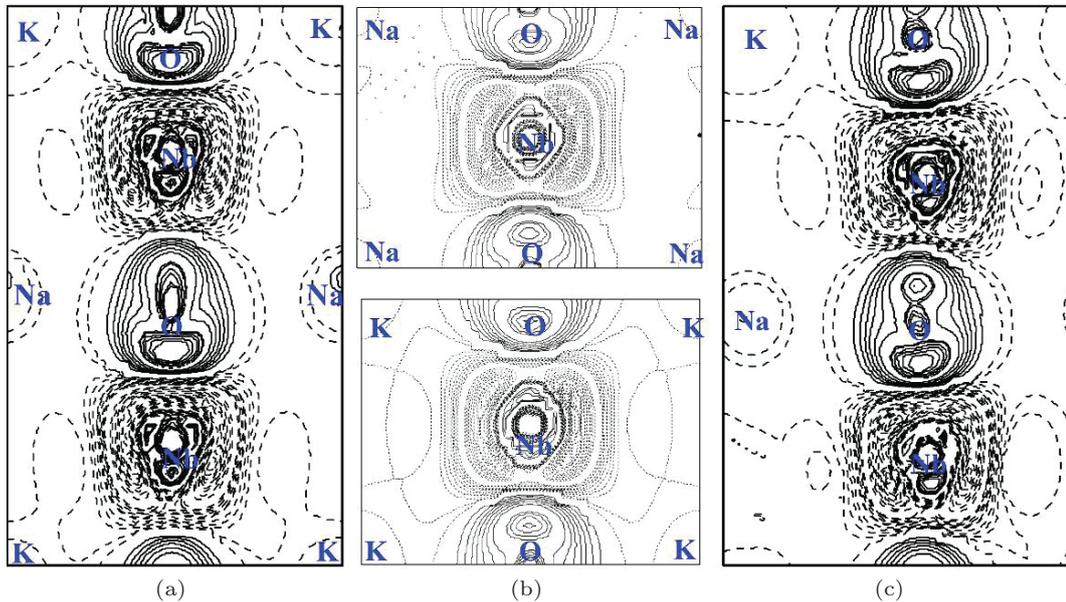


图 4 四方相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 在 (110) 面上的 (a) 差分电荷密度图和正交相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 在 (100) 面上的 (b) 差分电荷密度图以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 在 (110) 面上的 (c) 差分电荷密度图

4 结论

基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法,利用超原胞模型和虚晶近似模型,在局域密度近似和广义梯度近似下计算了四方和正

交以及单斜相 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 固溶体的能量、结构和电子性质. 超原胞模型和虚晶近似模型计算得到的结果基本是一致的. 能量结果表明这三种 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 相结构的能量差别较小,这与实验上它们之间容易发生相平衡和相转化是一致的. 而

且通过三种相的能量对比,我们还发现单斜相结构最稳定,四方相次之,正交相最不稳定.我们还计算了三种 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 相的电子结构,包括态密度,电荷密度,差分电荷密度和能带结构.电子结构结果表明电子结构结果也表明单斜相的键合作用比

四方相和正交相键合作用更强.此外,利用广义梯度近似计算的单斜相结构参数与实验值符合得更好,这些结果都一致的说明了 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 单斜相结构更加稳定,可以为以后的实验研究提供了一定的理论基础和依据.

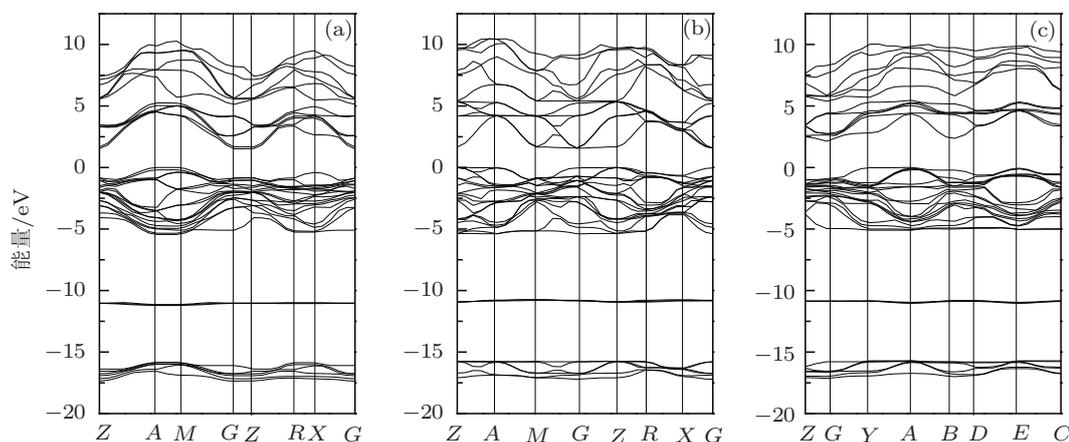


图5 四方相 (a) 和正交相 (b) 以及单斜相 (c) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 的能带结构图

- [1] Cohen R E 1992 *Nature* (London) **358** 136
- [2] Lin H B, Cao M S, Yuan J, Wang D W, Zhao Q L, Wang F C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4323
- [3] Wang D W, Zhang D Q, Yuan J, Zhao Q L, Liu H M, Wang Z Y, Cao M S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2596
- [4] Wang D W, Jin H B, Yuan J, Wen B L, Zhao Q L, Zhang D Q, Cao M S 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 047701
- [5] Wang D W, Cao M S, Yuan J, Zhao Q L, Li H B, Zhang D Q, Agathopoulos S 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 647
- [6] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature* (London) **432** 84
- [7] Zhang D Q, Qin Z C, Yang X Y, Zhu H B, Cao M S 2011 *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **57** 31
- [8] Ahtee M, Glazer A M 1976 *Acta Crystallogr: Sect A* **32** 434
- [9] Wu L, Zhang J L, Wang C L, Li J C 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 084116
- [10] Dai Y J, Zhang X W, Chen K P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 042905
- [11] Tellier J, Malic B, Dkhil B, Jenko D, Cilensek J, Kosec M 2009 *Solid State Sci.* **11** 320
- [12] Dai Y J, Zhang X W, Zhou G Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 362903
- [13] Zhao J B, Du H L, Qu S B, Zhang H M, Xu Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107701 (in Chinese) [赵静波, 杜红亮, 屈绍波, 张红梅, 徐卓 2011 物理学报 **60** 107701]
- [14] Zhao J B, Du H L, Qu S B, Zhang H M, Xu Z 2011 *Chin. Phys. B* **20** 067701
- [15] Wang B K, Tian X X, Xu Z, Qu S B, Li Z R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 197703 (in Chinese) [王斌科, 田晓霞, 徐卓, 屈绍波, 李振荣 2012 物理学报 **61** 197703]
- [16] Chen C, Jiang X P, Wei W, Li X H, Wei H B, Song F S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107704 (in Chinese) [陈超, 江向平, 卫巍, 李小红, 魏红斌, 宋福生 2011 物理学报 **60** 107704]
- [17] Ming B Q, Wang J F, Zang G Z, Wang C M, Gai Z G, Du J, Zheng L M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5962 (in Chinese) [明保全, 王矜奉, 臧国忠, 王春明, 盖志刚, 杜鹃, 郑立梅 2008 物理学报 **57** 5962]
- [18] Song X P, Zhang Y G, Luo X J, Xu L F, Cao W Q, Yang C P 2011 *Acta Phys. Sin.* **58** 4980 (in Chinese) [宋学平, 张永光, 罗晓婧, 徐玲芳, 曹万强, 杨昌平 2009 物理学报 **58** 4980]
- [19] Shao Q S, Liu S Y, Zhao H, Yu D S, Cao M S 2013 *Acta Phys. Sin.* **61** 047103 (in Chinese) [邵庆生, 刘士余, 赵辉, 余大书, 曹茂盛 2013 物理学报 **61** 047103]
- [20] Liu S Y, Yu D S, Lü Y K, Li D J, Li Y, Cao M S 2012 *Chin. Phys. B* **22** 017702
- [21] Liu S Y, Shang J X, Wang F H, Liu S, Zhang Y, Xu H B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 085414
- [22] Lu Z S, Ma D W, Zhang J, Xu G L, Yang Z X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 047505
- [23] Li M, Zhang J Y, Zhang Y, Wang T M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 067302
- [24] Wang Y J, Wang C Y, Wang S Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 036810
- [25] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [26] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmatkaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum. Chem.* **77** 895
- [27] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [28] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [29] Perdew J P, Wang Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800
- [30] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892

First-principles study of structural stability and electronic properties of tetragonal and orthorhombic as well as monoclinic $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3^*$

Liu Shi-Yu^{1)†} Yu Da-Shu¹⁾ Lü Yue-Kai¹⁾ Li De-Jun¹⁾ Cao Mao-Sheng²⁾

1) (College of Physics and Electronic Information, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 26 March 2013; revised manuscript received 30 May 2013)

Abstract

The energetic stability, structural and electronic properties of tetragonal, orthorhombic, as well as monoclinic $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ are systematically studied using first-principles supercell model and virtual crystal approximation based on density functional theory with local density approximation and generalized gradient approximation. Our calculated results show that the total energy differences among the three $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ phases are small, which are well consistent with the easy phase equilibrium at the phase boundary in the experiments. Furthermore, we also find that the total energy of the monoclinic phase is lower than that of the other two phases, which suggests that the monoclinic structure is energetically more stable than the others. Moreover, the calculated structural parameters are in good agreement with experimental values. In addition, the electronic structure results show that the bonding interaction in the monoclinic structure is stronger than that in the other structures, also indicating that the monoclinic structure is the most stable one.

Keywords: KNN, tetragonal phase, monoclinic phase, density functional theory

PACS: 71.20.-b, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.177102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104203, 11075116, 51272176, 51072024, 51132002), and the Foundation of Introduction of Talent of Tianjin Normal University (Grant No. 5RL100).

† Corresponding author. E-mail: buaasyliu@sohu.com