

单轴大应变下二维六角氮化硼的结构变化*

李 金 桂 贵 孙立忠[†] 钟建新

(湘潭大学物理系, 量子工程与微纳能源技术湖南省高校重点实验室, 湘潭 411105)

(2010 年 3 月 8 收到; 2010 年 7 月 6 收到修改稿)

采用第一性原理方法研究了二维六角氮化硼(2D h-BN)在单轴大应变下的结构变化. 计算过程中以原胞在垂直和平行于 B—N 键方向的长度 L_x 和 L_y 来描述 2D h-BN 所受到的应变. 结果表明: 在垂直于 B—N 键的方向施加大应变, 当 $L_x \leq 0.3388$ nm 时, 体系处于简单斜方结构; 随着应变的增大, 体系逐渐从简单斜方结构向简单长方结构转变, 当 $L_x \geq 0.3488$ nm 时, 体系处于简单长方结构, 该结构是由交错并排的 BN 链相互作用形成; 随着应变继续增大, 简单长方结构中链之间的作用逐渐减小, 当 $L_x > 0.6$ nm 最终趋向于孤立的 BN 链. 在平行于 B—N 键的方向施加大应变, 体系从最初的简单斜方结构直接转变成交错并排的 BN 链结构, 没有出现长方结构, 当 $L_y > 0.571$ nm 时, 体系最终也趋向于孤立的 BN 链结构.

关键词: 二维六角氮化硼, 单轴应变, 电子结构, 第一性原理方法

PACC: 7115A, 6470K, 7360L

1. 引 言

三维六角氮化硼(3D h-BN)具有类似石墨的层状结构, 层内原子之间进行 sp^2 杂化, 有很强的共价键作用, 层间则呈现弱相互作用^[1], 氮化硼具有很好的热稳定性(熔点大于 3000 K)和化学稳定性^[2, 3], 是宽带隙的半导体材料. 文献[4—6]指出, 3D h-BN 的电子结构使得其发光频率处于深紫外区, 可以应用于深紫外激光器等. 此外, 3D h-BN 还可以用来制备微电子器件^[7]、传感器、平板印刷掩模板^[8]、润滑剂^[9]等, 在真空技术、微电子技术、激光技术、医疗、化学等领域具有广阔的应用前景.

随着科学技术的飞速发展, 低维体系成了当今世界研究的一个热点, 比如低维石墨体系^[10]、一维自旋链^[11]、量子体系畴壁^[12, 13]等引起了人们的极大兴趣. 由于氮化硼材料优良的物理特性, 因而氮化硼纳米材料(如氮化硼纳米管^[14—18]、氮化硼薄膜^[19—21]、氮化硼纳米带^[22, 23]等)得到了广泛的研究. 特别是二维石墨片^[24]的成功制备与广泛研究, 使得具有相同结构的二维六角氮化硼(2D h-BN)片也引起了人们极大的兴趣. 由于 3D h-BN 层与层之

间只存在弱相互作用, 2D h-BN 具有许多和 3D h-BN 相似的优良性质. 2D h-BN 可以应用于超薄单原子层器件, 具有比 3D h-BN 更广泛的应用, 更能满足高集成化的要求. 目前, 人们已经对 2D h-BN 展开了广泛的研究, Novoselov 等^[25]于 2005 年首次获得了 2D h-BN 晶体, 这使得对 2D h-BN 的研究更具有实际意义. 此外, 2D h-BN 是理想的二维体系, 容易理解和控制其物理特性. 如同 3D h-BN, 2D h-BN 属于宽带隙材料, 实现对 2D h-BN 的带隙宽度和性质的有效调控将极大地扩展其在纳米光电子学、纳米电子学和纳米传感器等方面的应用. 在文献[26]中, 我们采用第一性原理方法对 2D h-BN 在不同应变状态下的电子结构进行了研究, 发现应变导致单层 h-BN 的能带宽度和性质发生丰富的变化, 这为调控 2D h-BN 的光电子性质提供了一种有效的方法.

文献[26]的工作主要集中在弹性形变区域内, 既然应变可以调控 2D h-BN 的电子结构, 那么应变调控的范围以及大应变下 2D h-BN 的结构及物理性质的变化显然是实际应用中的一个重要问题. 我们以原胞在垂直和平行于 B—N 键方向的长度 L_x 和 L_y 来描述 2D h-BN 所受到的应变. 根据直观分

* 国家自然科学基金(批准号:10774127, 10874143)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:200805300003, 20070530008)、教育部科技创新工程重大项目培育基金(批准号:708068)和湖南省研究生创新基金(批准号:CX2009B123)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: lzsun@xtu.edu.cn

析,如果沿垂直于 B—N 键的方向施加大应变时,可能会出现 BN 原子对. 然而研究发现,沿垂直于 B—N 键的方向施加大应变时,并没有出现 BN 原子对,而出现了一种新的 2D h-BN 结构,即长方结构;如果沿平行于 B—N 键的方向施加大应变,随应变的增大不会出现长方结构,而是直接变成横向交错并排的 BN 链.

2. 计算方法与模型

本文的计算基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法,使用 VASP 程序包^[27, 28]. 计算过程中,采用投影缀加波(PAW)赝势^[29, 30],局域密度近似(LDA)交换关联能^[31]. 为保证体系总能收敛到 1 meV,截断能取为 650 eV, k 点网格为 $15 \times 15 \times 1$, 弛豫收敛精度为所有原子受力小于 0.1 eV/nm. 为了消除相邻 BN 层之间的相互作用,层间真空层取为 1.5 nm. 为了得到体系在某个方向特定应变下的稳定结构,先固定该方向上应变的大小,通过总能最低来获得另一个方向上的应变大小,从而得到该应变下的稳定结构.

3. 计算结果及分析

3.1. 应变垂直于 B—N 键

对于应变垂直于 B—N 键的体系,计算了 L_x 从 0.3288—0.95 nm 之间的 2D h-BN 结构和电子性质并与标准 BN 链进行了比较. 结果表明,当 L_x 在 0.3288—0.3788 nm 之间,体系会发生结构转变,从简单斜方结构转变为简单长方结构(图 1(c)). 图 2(a) 给出了每个 L_x 下能量随 L_y 的变化关系. 从图 2(a) 可以看到,体系在 L_y 为 0.4 和 0.26 nm 附近各有一个能量极小值,这说明体系在 L_y 为 0.4 和 0.26 nm 附近各有一个稳定结构,分别是简单斜方结构和简单长方结构. 简单斜方结构是从没有应变时的六方结构转变而来,其基矢 a_1 和 a_2 之间的夹角在有应变时不再是 60° . 长方结构是大应变下的一种新结构,水平方向的原子间距比竖直方向的原子间距大. 从图 2(a) 中还可以看到,在 $L_x = 0.3288$ nm 时体系总能的最小值出现在 $L_y = 0.4$ nm 附近,随着 L_x 的增大,体系总能的最小值逐渐向 $L_y = 0.26$ nm 附

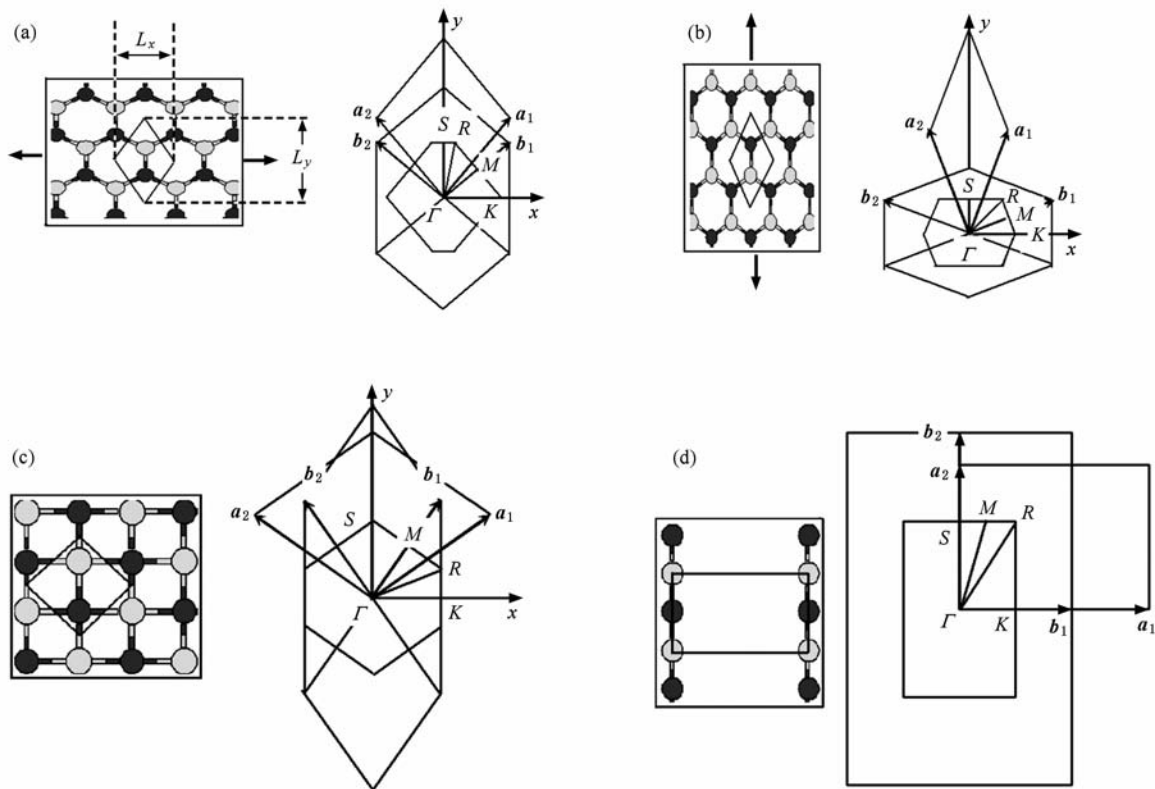


图 1 不同状态的 2D h-BN 的晶体结构、倒格矢和高对称性 k 点(原胞在水平方向和竖直方向的长度分别为 L_x 和 L_y) (a) 应变垂直于 B—N 键方向, (b) 应变平行于 B—N 键方向, (c) 长方结构的 2D h-BN, (d) BN 链

近转移. 这表明随着 L_x 的增大, 体系的稳定结构逐渐从简单斜方结构转变成长方结构.

对于简单长方结构, 我们分析了其结合能 E_c . E_c 可以按照下列公式计算:

$$E_c = -\frac{1}{(x+y)}[E_{\text{tot}}^{\text{BN}} - (xE_{\text{atom}}^{\text{B}} + yE_{\text{atom}}^{\text{N}})], \quad (1)$$

其中 $E_{\text{tot}}^{\text{BN}}$ 是 2D h-BN 的总能, $E_{\text{atom}}^{\text{B}}$ 和 $E_{\text{atom}}^{\text{N}}$ 分别是 B 和 N 的单原子能, x 和 y 分别是原胞中 B 和 N 的原子数. 图 2(b) 展示了长方结构的总能和结合能随 L_x 的变化情况, 其中 $L_x = 1.5$ nm 处是标准 BN 链的总能和结合能. 从图 2(b) 可以看出, 随着 L_x 的增大, 在开始阶段体系的总能先是减小, 从 $L_x = 0.3288$ nm 时的 -15.475 eV 逐渐减小到 $L_x = 0.6$ nm 时的 -17.344 eV, 当 L_x 大于 0.6 nm 后, 体系的总能增大并逐渐接近标准 BN 链. 体系的结合能与总能的

变化相反, $L_x = 0.3288$ nm 时, 体系中原子的平均结合能为 6.09 eV, 在 $L_x = 0.6$ nm 时原子的平均结合能最大, 为 7.025 eV, 这表明 $L_x = 0.6$ nm 时的长方结构最稳定, 和 3D h-BN 的层间距 0.64—0.67 nm 比较接近. 继续增大 L_x , 体系的结合能趋于标准 BN 链的结合能, $L_x = 0.95$ nm 时, 体系中原子的平均结合能为 6.99 eV, BN 链原子的平均结合能为 6.99 eV. 为了比较, 在表 1 中列出了 3D h-BN 和标准 2D h-BN 的结合能. 长方结构 2D h-BN 中原子的平均结合能在 6.09—7.025 eV 之间, 比标准 2D 和 3D h-BN 略小, 但是仍然具有比较大的结合能. 考虑到长方结构是在大应变下的结构, 所以在外作用的情况下是有可能存在的. 但是, 长方结构的结合能和标准链的结合能相差比较小, 表明长方结构的链间相互作用不强, 容易转变成独立的 BN 链.

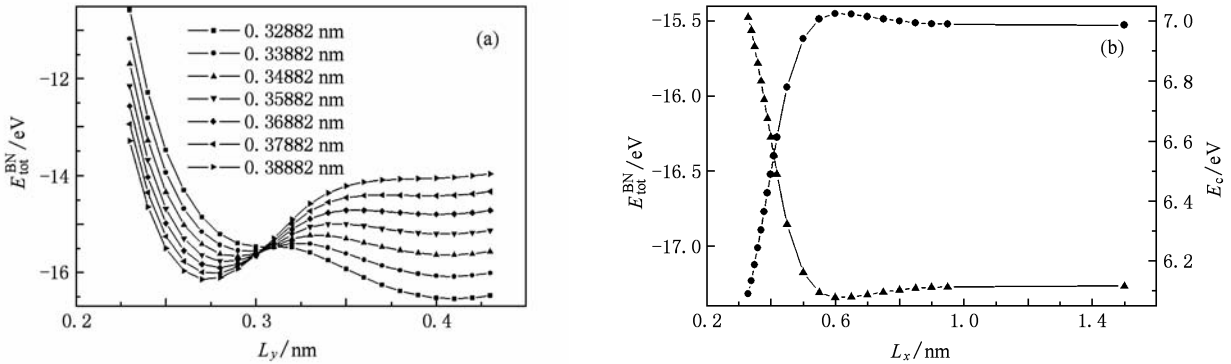


图 2 体系的总能和结合能 (a) 2D h-BN 体系总能 $E_{\text{tot}}^{\text{BN}}$ 随 L_y 的变化, (b) 长方结构 2D h-BN 的总能 $E_{\text{tot}}^{\text{BN}}$ 和原子的平均结合能 E_c 随 L_x 的变化

表 1 3D h-BN 和标准 2D h-BN 的相关晶格常数和结合能

交换关联泛函	赝势	a_0/nm	c/nm	E_c/eV	数据来源
LDA	超软赝势	0.2486	0.6439	8.097	文献[32]
LDA	未知	0.2495	0.6437	8.081	文献[33]
LDA	超软赝势	0.2481	0.6491	7.973	文献[34]
LDA	超软赝势	0.2489	0.6481	8.093	文献[35]
LDA	PAW	0.2500	0.6660	7.989	文献[8]
LDA	PAW	0.2488	15.000	7.981	本文(2D h-BN)

此外, 我们还计算了长方结构及标准 BN 链的能带、态密度(DOS)、电子局域化函数(ELF)^[36], 结果示于图 3, 而 L_y 和带隙 E_g 随 L_x 的变化情况分别示于图 4(a) 和 (b). 对于标准的 BN 链, 链间距取为 1.5 nm, 结构如图 1(d) 所示. 计算发现, BN 链在 S, R, M 点有一致的能带结构, 是直接带隙, 带宽为 4.076 eV, 原子间距为 0.13 nm. 从 ELF 图上可以看到, 当 $L_x = 0.3288$ nm 时, 每个原子周围有 4 个

ELF 极大值(吸引子), 表明此时体系处于共价键作用, 从吸引子的形状可以知道, 键的离子性和纵向的共价作用比横向更强. 随着应变的增大, 横向原子间的吸引子逐渐向 N 原子移动, 原子间的 ELF 逐渐减小, 表明应变增大时横向原子间的共价作用变弱. $L_x = 0.4188$ nm 时, 费米能级附近出现带隙, 而且从 ELF 图上可以看到, 横向原子之间已经不存在吸引子了, 说明此时横向原子之间的作用较弱, 可

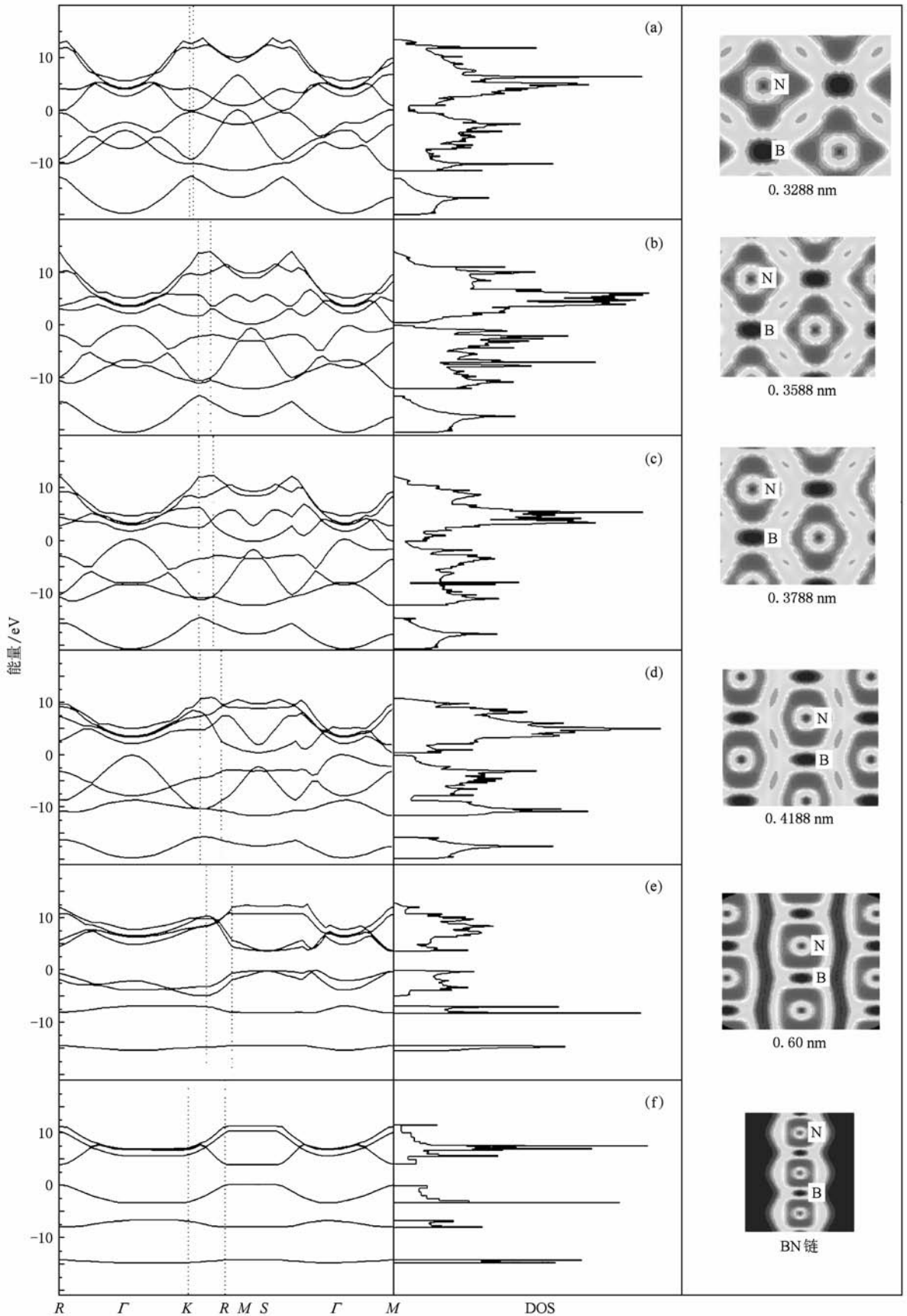


图3 应变垂直于B—N键时2D h-BN的能带结构、DOS和ELF图 (a) $L_x=0.3288$ nm, (b) $L_x=0.3588$ nm, (c) $L_x=0.3788$ nm, (d) $L_x=0.4188$ nm, (e) $L_x=0.60$ nm, (f) BN 链

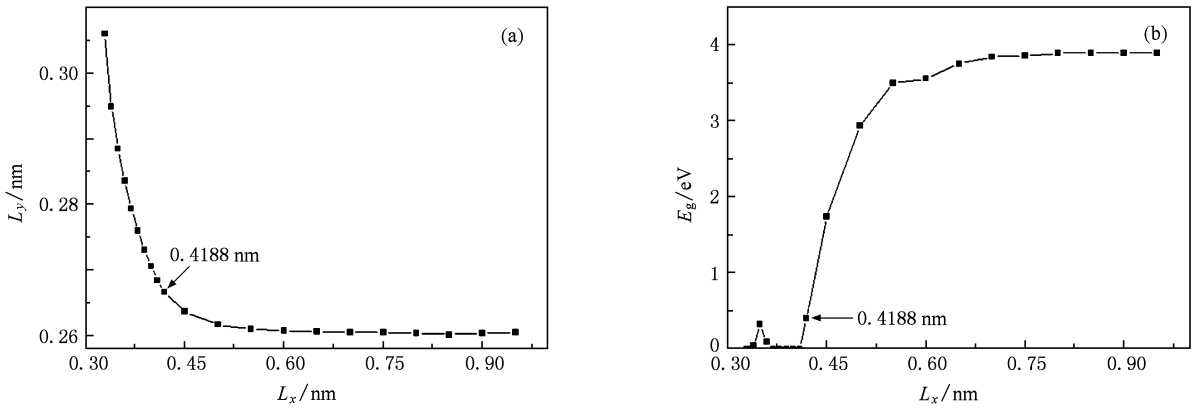


图4 应变垂直于B—N键时 L_y 和带隙 E_g 随 L_x 的变化 (a) L_y 随 L_x 的变化, (b)带隙 E_g 随 L_x 的变化

以认为体系开始形成交错并排的BN链结构. 由于链之间的作用比较强, 所以和标准的BN链比较, 其能带和DOS还有明显的差别. 在 $L_x = 0.6$ nm时, 链之间是弱相互作用, 体系的能带和DOS就明显具有标准的BN链的特征. 图4(a)描述了体系处于长方结构时 L_y 随 L_x 的变化情况. 从图4(a)可以看到, L_x 在0.3288—0.4188 nm之间时, L_y 随 L_x 的增大而迅速减小, 之后缓慢减小并趋于稳定, 达到稳定时 L_y 为0.26 nm, 此时链上的原子间距为0.13 nm, 这和标准的BN链一致. 图4(b)是体系带隙 E_g 随 L_x 的变化情况. 从图4(b)可以看到: L_x 在0.3288—0.4088 nm之间时, 除了0.3388, 0.3488和0.3588 nm有微小的带隙之外, 其余点的带隙 $E_g = 0$. 从0.4188 nm开始, 体系又出现带隙, 其价带顶位于G点, 导带底位于M点, 是带宽为0.398 eV的间接带隙. 随着 L_x 的增大, 带隙也迅速增大. L_x 在0.45—0.70 nm之间时, 价带顶在S点与G点之间, 导带底位于M点, 带宽为1.739—3.847 eV. 在 L_x 为0.75 nm之后, 带隙趋于稳定, 价带顶和导带底都位于M点, 是直接带隙, 带宽为3.854—3.894 eV, 而且在S点和R点有相同的直接带隙, 带宽为4.512—4.169 eV, 向标准BN链接近.

3.2. 应变平行于B—N键

对于沿平行于B—N键方向的大应变, 计算了 L_y 在0.431—0.600 nm之间的2D h-BN结构和电子性质. 图5所示为 $L_y = 0.501, 0.543, 0.571$ nm时的能带、DOS和ELF图, 图6(a)和(b)所示分别为 L_x 和带隙 E_g 随 L_y 的变化. 从图5的ELF图可以看到, 随着 L_y 的增大, 纵向B和N原子之间的吸引子逐渐变长, 而横向B和N原子之间的吸引子基本不

变, 这说明拉伸过程中纵向原子之间的作用减小, 而横向原子之间保持很强的作用. 在大应变阶段, 体系转变成交错并排的BN链结构, 但是在整个过程中并没有双态出现. 从能带和DOS图可以看到, 在 $L_y = 0.571$ nm时, 体系的能带和DOS具有明显的标准BN链的特征. 从图6(a)可以看到, 在较小应变阶段($L_y = 0.431—0.501$ nm), L_x 随 L_y 的增大呈线性减小, 此后 L_x 随 L_y 的增大而逐渐增大, 泊松比由负转变为正, 在大应变阶段 L_x 迅速增大到0.26 nm, 和标准的BN链一致. 从图6(b)可以看到, 带隙在小应变阶段逐渐减小, 在过渡阶段迅速减小, 在大应变阶段增大, 并且逐渐趋于与标准的BN链一致.

对于长方结构的出现, 可以通过应变增大过程中的ELF图(图7)来说明. 对于标准的2D h-BN(图7(a)), 在每个N原子和最近邻的三个B原子间存在一个ELF极大值(吸引子), 表明N与B原子之间存在很强的共价键, 而且根据吸引子的形状可以看到吸引子偏向于N原子, 这体现了键的离子性. 另外, 吸引子位置的对称性也体现了2D h-BN的 sp^2 杂化特性. 当给2D h-BN施加应变时, 体系原子间的作用发生变化. 当沿 L_x 方向施加应变时, 横向原子间的吸引子发生明显的变形. 如 $L_x = 0.3588$ nm时, 高ELF值的区域向六边形中心延伸, 最终连在一起, 这表明随着应变的增大, 横向原子间作用减小, 横向的共价键变弱. 另外, 由于随着应变的增大, 纵向上六边形对角的N和B原子间间距减小(图7(b)), 它们之间的作用增强, 从而引起原子的重新排布和电子的重新分布, 出现了长方结构, 该结构可以看作是交错的相互作用BN链组成. 当沿 L_y 方向施加应变时, 纵向原子间的吸引子发生明显

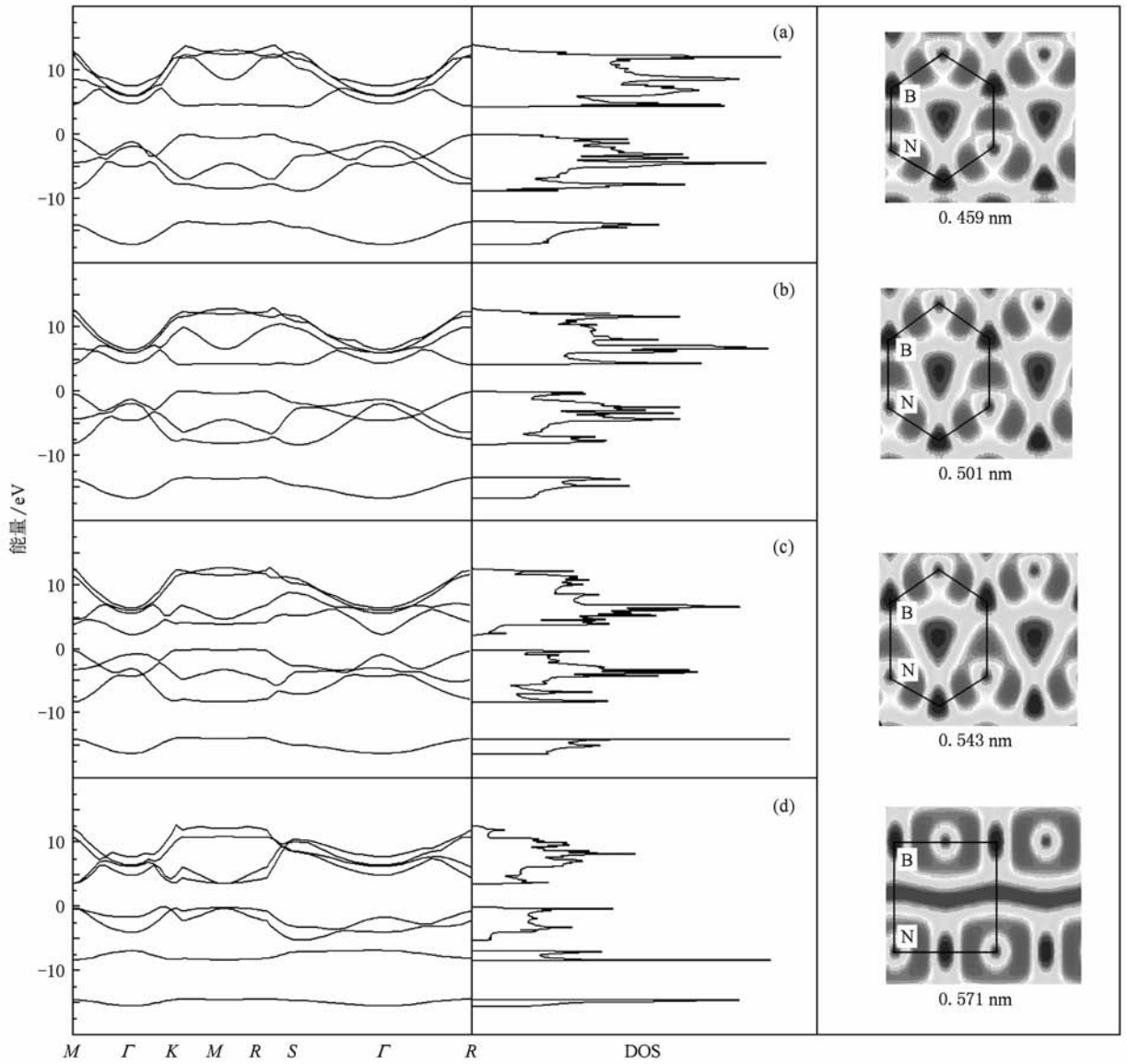


图5 应变平行于B—N键时2D h-BN的能带结构、DOS和ELF图 (a) $L_y = 0.459$ nm, (b) $L_y = 0.501$ nm, (c) $L_y = 0.543$ nm, (d) $L_y = 0.571$ nm

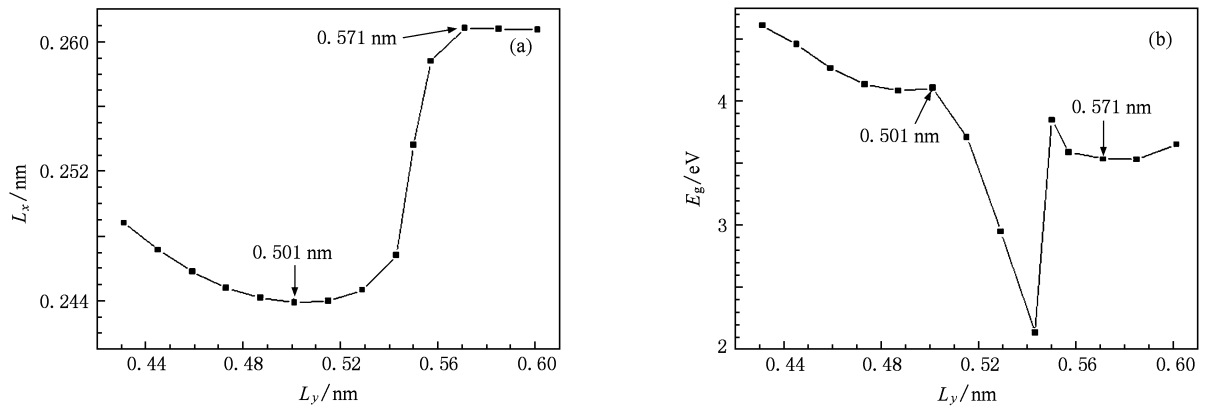


图6 应变平行于B—N键时 L_x 和带隙 E_g 随 L_y 的变化 (a) L_x 随 L_y 的变化, (b) 带隙 E_g 随 L_y 的变化

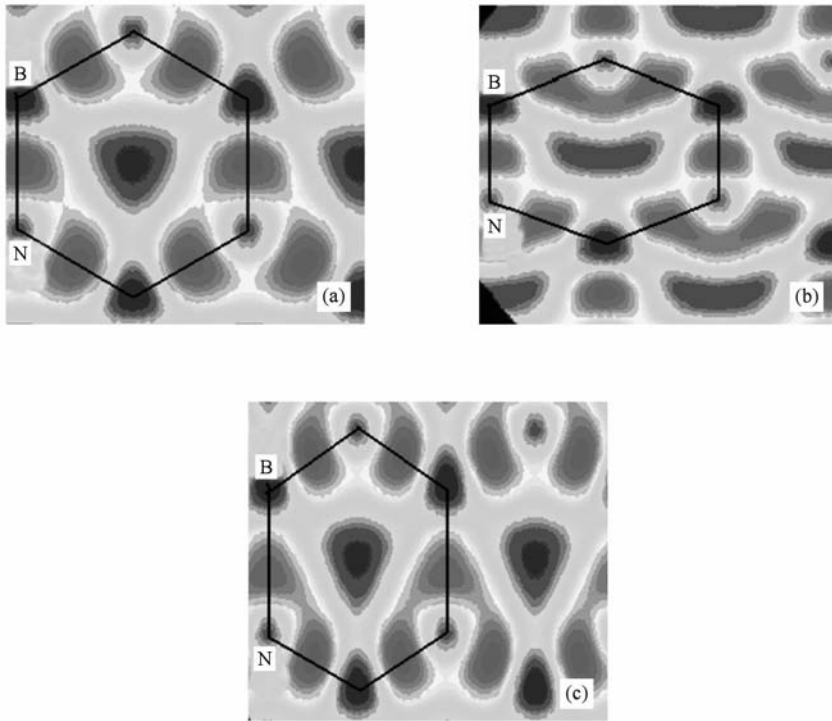


图7 不同2D h-BN结构的ELF图 (a)标准2D h-BN($a = 0.2488$ nm), (b) $L_x = 0.3588$ nm, (c) $L_y = 0.543$ nm

的形变,如 $L_y = 0.543$ nm 时(图7(c)),而横向原子间的吸引子的形变较小,所以在应变增大时纵向原子间的共价键变弱.当应变足够大时,纵向原子分离,与横向原子发生重新排布,形成横向的BN链.由于沿 L_y 方向施加应变时,结构转变发生在 $L_y > 0.5$ nm,所以此时的链间距较大,不会像沿 L_x 施加应变时一样出现长方结构,而是直接转变成了交错并排的BN链结构.

4. 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方

法研究了单原子层2D h-BN膜在单轴大应变下的结构变化.结果表明,在垂直于B—N键的方向施加大应变,当 $L_x \leq 0.3388$ nm时,体系处于简单斜方结构;随着应变的增大,体系逐渐从简单斜方结构向简单长方结构转变,当 $L_x \geq 0.3488$ nm时,体系处于简单长方结构;随应变继续增大,简单长方结构中链之间的作用逐渐减小,当 $L_x > 0.6$ nm时,体系最终趋向于孤立的BN链.在平行于B—N键的方向施加大应变,体系从简单斜方结构直接转变成交错并排的BN链结构,没有出现长方结构,当 $L_y > 0.571$ nm时,体系最终也趋向于孤立的BN链结构.

[1] Yamamura S, Takata M, Sakata M 1997 *J. Phys. Chem. Solids* **58** 177
 [2] Pouch J J, Alterovitz S A 1990 *Synthesis and Properties of Boron Nitride* (Zurich: Trans. Tech.)
 [3] Haubner R, Wilhelm M, Weissenbacher R, Lux B 2002 *Boron Nitrides-Properties, Synthesis and Applications* (Berlin: Springer-Verlag)
 [4] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404

[5] Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O, Taniguchi T 2007 *Science* **317** 932
 [6] Dana S S 1990 *Mater. Sci. Forum* **54—55** 229
 [7] Pauli T K, Bhattacharya P, Bose D N 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 2648
 [8] Ooi N, Rairkar A, Lindsley L, Adams J B 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 97
 [9] Miyoshi K, Buckley D H, Pouch J J, Alterovitz S A, Sliney H E

- 1987 *Surf. Coat. Technol.* **33** 221
- [10] Zhang Y Y, Hu J P, Bernevig B A, Wang X R, Xie X C, Liu W M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 106401
- [11] Li Z D, Li L, Liu W M, Liang J Q, Ziman T 2003 *Phys. Rev. E* **68** 036102
- [12] He P B, Xie X C, Liu W M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 172411
- [13] Liu W M, Wu B, Zhou X, Campbell D K, Chui S T, Niu Q 2002 *Phys. Rev. B* **65** 172416
- [14] Loiseau A, Willaime F, Demoncy N, Hug G, Pascard H 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4737
- [15] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5081
- [16] Guo W, Hu Y B, Zhang Y Y, Du S X, Gao H J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2502
- [17] He K H, Zheng G, Lü T, Chen G, Ji G F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2908 (in Chinese) [何开华、郑广、吕涛、陈刚、姬广富 2006 物理学报 **55** 2908]
- [18] Liu X Y, Wang C Y, Tang Y J, Sun W G, Wu W D, Zhang H Q, Liu M, Yuan L, Xu J J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1126 (in Chinese) [刘秀英、王朝阳、唐永建、孙卫国、吴卫东、张厚琼、刘淼、袁磊、徐嘉靖 2009 物理学报 **58** 1126]
- [19] Deng J X, Zhang X K, Yao Q, Wang X Y, Chen G H, He D Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4013
- [20] Liu Q L, Yu G H, Jiang Y 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1266
- [21] Yang H S, Nie A M, Zhang J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1364 (in Chinese) [杨杭生、聂安民、张健英 2009 物理学报 **58** 1364]
- [22] Park C H, Luoie S G 2008 *Nano Lett.* **8** 2200
- [23] Zhang Z H, Guo W L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075403
- [24] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [25] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 10451
- [26] Li J, Gui G, Zhong J X 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 094311
- [27] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [28] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [29] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [30] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [31] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [32] Kern G, Kresse G, Hafner J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8551
- [33] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [34] Furthmuller J, Hafner J, Kresse G 1994 *Phys. Rev. B* **50** 15606
- [35] Janotti A, Wei S H, Singh D J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 174107
- [36] Yu W J, Lau W M, Chan S P, Liu Z F, Zheng Q Q 2003 *Phys. Rev. B* **67** 014108

Structure transition of two-dimensional hexagonal BN under large uniaxial strain*

Li Jin Gui Gui Sun Li-Zhong[†] Zhong Jian-Xin

(Key Laboratory for Quantum Engineering and Micro-Nano Energy Technology of Institution of Higher Education of Hunan Province, Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 8 March 2010; revised manuscript received 6 July 2010)

Abstract

Using the first-principles method, we have studied the structure transition of two-dimensional hexagonal boron nitride (2D h-BN) under large uniaxial strain. The strain is applied by changing the values of L_x and L_y , which correspond to the lengths of primitive cell in the directions perpendicular and parallel to B—N bonds, respectively. For the large asymmetrical tensile strain perpendicular to B—N bonds, the rhombic structure is stable when $L_x \leq 0.3388$ nm. As the strain increases, the system transforms from the rhombic structure to a rectangular structure consisting of interlaced interacting BN chains, which becomes stable when $L_x \geq 0.3488$ nm. When the strain further increases, the system finally changes into the one comprised of isolated BN chains. For the 2D h-BN with large asymmetrical tensile strain distribution parallel to B—N bonds, there is no stable rectangular structure and the system becomes the one composed of isolated BN chains when $L_y > 0.571$ nm.

Keywords: two-dimensional hexagonal boron nitride, uniaxial strain, electronic structure, first-principles method

PACC: 7115A, 6470K, 7360L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774127, 10874143), the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education, China (Grant Nos. 200805300003, 20070530008), the Cultivation Foundation of the Major Program of Science and Technology Innovation of Ministry of Education, China (Grant No. 708068) and the Innovation Foundation for Postgraduate of Hunan Province, China (Grant No. CX2009B123).

[†] Corresponding author. E-mail: lzsun@xtu.edu.cn