

磁场对滤纸上 Zn 电解沉积物形貌的影响

罗成林[†] 杨兵初 戎茂华

(中南大学物理科学与技术学院,长沙 410083)

(2005 年 10 月 28 日收到,2006 年 1 月 14 日收到修改稿)

研究了外加磁场对滤纸上 Zn 分枝状电解沉积物生长形貌的影响.用金相显微镜和原子力显微镜观察 Zn 沉积物的显微结构.发现在非饱和浓度下生长的沉积物生长形貌受电解液浓度和滤纸纤维影响,外加磁场对其形貌的影响不明显.在饱和电解液浓度下获得的沉积物分枝分两层,并且贴近滤纸表面的薄层比其上面离滤纸较远的那一层生长快.在饱和浓度电解液情形下,0.40T 外加磁场使得沉积物分枝发生明显的螺旋状偏转.在实验基础上结合相关理论,认为外加磁场通过霍尔效应影响滤纸上 Zn 分枝状电解沉积物形貌.

关键词:电解沉积,磁场,霍尔效应,生长形态

PACC:8245,6150C,4170

1. 引 言

近年来,人们对薄层电解液中电解沉积物形成的丰富生长形态(包括分形、枝晶、辐射状密枝等)产生了很大的兴趣,部分原因在于希望通过对这些生长形态形成机理的研究,能理解并控制自然界中广泛存在的各种非平衡条件下的生长过程,以获得所需要的产物^[1-7],尤其是特定的晶体生长形态^[8-10].随研究深入,人们发现垂直于电解池平面的磁场使生长出来的电解沉积物分枝产生螺旋状偏转^[11-18].由于这一现象同时具有重大的理论和实际应用价值,磁场作为影响电解沉积物生长形貌的一个重要因素获得了广泛的关注与研究^[19,20].

迄今为止,在磁场对非铁磁性金属电解产物形貌影响机理的研究中,大多数注意力均放在了电极(沉积物)电解液体系中电解液一侧,认为由磁场对电解液中定向运动带电粒子引起的洛伦兹力对流(或磁流体动力学对流)是使沉积物形貌改变的原因^[11,13,14,16,18,20-22],而磁场对电极或沉积物的影响很少考虑或认为可以忽略不计^[12,20];另一方面,尽管有人考虑到了抑制对流情形下(在滤纸上^[11,23]或凝胶里^[8,24])电解沉积物形态的变化情况,但没有考虑同时加上磁场的影响.为弥补这两方面研究的不足,本文设计了在外加磁场作用下在滤纸上电解沉积 Zn

的实验,观察磁场对沉积物形貌的影响,并用霍尔效应定性解释了磁场对沉积物形貌影响的机理.

2. 实 验

实验采用分析纯 ZnSO₄,将 ZnSO₄ 溶于蒸馏水中配成浓度分别为 0.7mol/L,1.2mol/L,3.7mol/L(饱和)的 ZnSO₄ 水溶液.实验装置如图 1 所示,环绕培养皿(直径为 60mm)边缘的细铜丝作为阳极,培养皿中央上方悬挂的细铜丝作为阴极,实验中以滤纸作

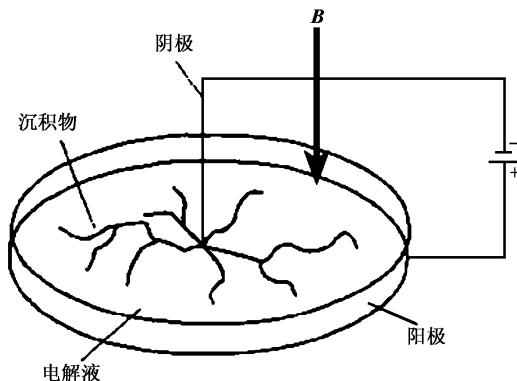


图 1 在滤纸上电解沉积 Zn 实验装置图

为载体进行 Zn 的电沉积.具体操作过程:先把滤纸剪裁成与培养皿同一直径后,放到相应浓度的电解液中浸泡约 3h,然后直接把滤纸放到培养皿中,仔

[†] E-mail: CHILLUO@mail.csu.edu.cn

细调整阴极和阳极,让两者与滤纸各处充分接触.这样既可以保证滤纸在电沉积过程中提供充分的电解液,又使得在滤纸表面上的电解液尽量少.由磁场引起的电解液对流受到有效抑制.在实验过程中,在培养皿底部放置强力大磁铁,获得 0.40T 的均匀磁场.所有实验中,磁感应强度都垂直滤纸表面向下.各个实验过程中保持 18.0V 的恒定外加电压.通电后,分枝状 Zn 沉积物从阴极开始在滤纸表面上生长出来.

用金相显微镜和原子力显微镜(NTMDT, Solver P47)分析最终沉积物生长情况.

3. 结果分析与讨论

3.1. 实验结果

图 2 是三种不同电解液浓度的沉积物图片.

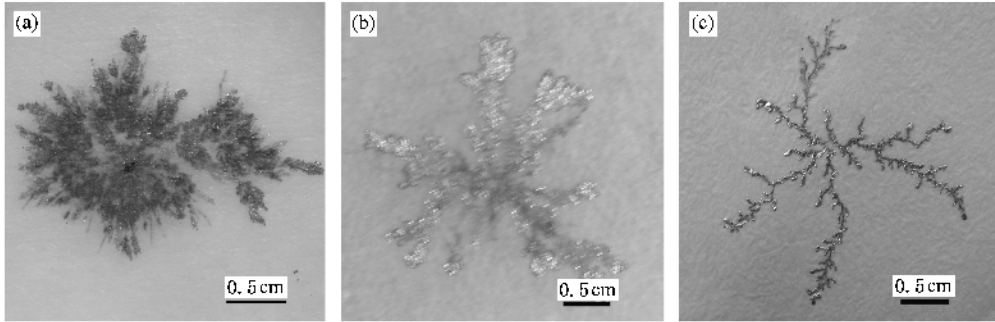


图 2 沉积物宏观形貌图 浓度为(a) 0.7mol/L (b) 1.2mol/L (c) 3.7mol/L

从图 2 可以看出,在电解液未达到饱和之前(0.7mol/L 和 1.2mol/L)尽管随浓度加大,沉积物表面越来越光亮,分枝厚度越来越大,但都没有发生明显偏转.这说明通常电解液中由磁场引起的洛伦兹

力对流在滤纸中已经非常微弱,不能使沉积物分枝发生弯曲.由图 2(c)可看到,电解液达到饱和以后,沉积物分枝发生了明显的螺旋状弯曲,但是,这种弯曲显然是其他原因引起的.

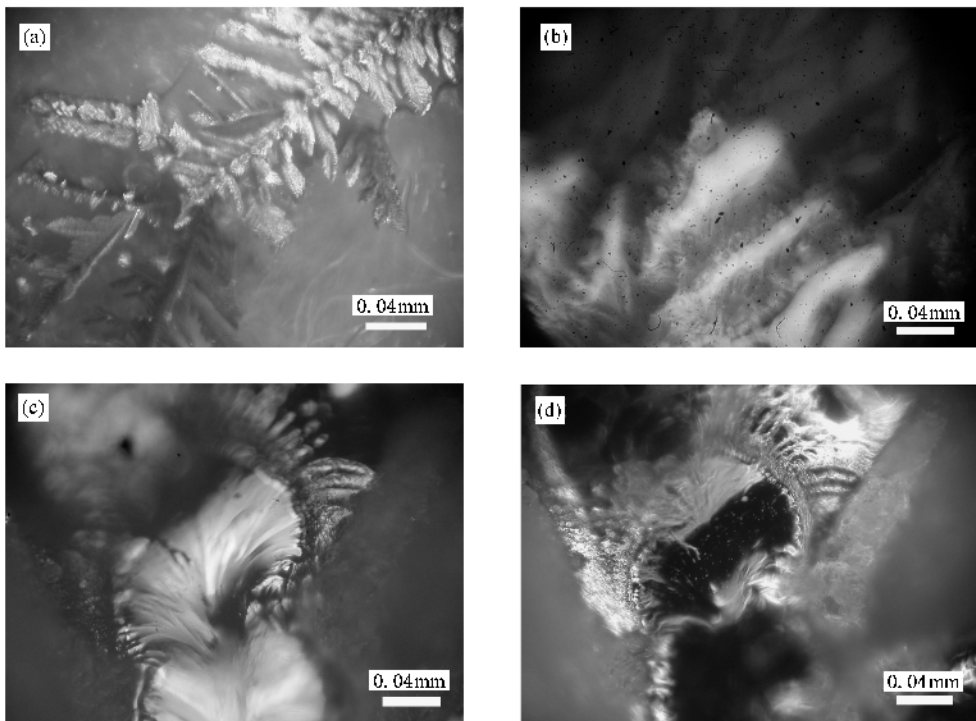


图 3 沉积物金相显微镜形貌图 电解液浓度依次为(a) 0.7mol/L (b) 1.2mol/L (c) 3.7mol/L (d)为(c)对应的暗场图片

图 3 是用金相显微镜对图 2 各沉积物进行观察分析以后获得的图片. 其中图 3(a)–(c) 是金相显微镜明场照片, 按序号分别对应着图 2 的三张图片. 图 3(d) 是与图 3(c) 同一样品同一位置的暗场照片, 目的是更清晰地显示出图 2(c) 对应样品分枝的结构.

从图 3(a) 可以看出, 在低电解液浓度下, 滤纸上沉积物分枝具有明显的分节结构, 并且形状规则, 沉积物是完整枝晶. 这一结论与 Mhiochain 等人在滤纸上做的低浓度电解液沉积结果一致^[11], 但 Mhiochain 等人没有做高浓度的电解沉积实验. 图 3(b) 是在电解液浓度为 1.2 mol/L 条件下实验结果的金相显微镜图片, 白色部分是沉积物, 而色调较暗部分是滤纸. 在图 3(b) 中已发现分枝不具有分节结

构, 表面光滑, 形状不规则; 更重要的是, 分枝是顺着滤纸的凹槽走向生长的, 这表明分枝的生长形貌受到滤纸纤维结构的很大干扰. 图 3(c)–(d) 中沉积物在图中位置由下方向上方生长, 从图中可以看到, 沉积物表面光滑, 分枝分成两层. 从图 3(d) 中看到, 分枝右侧存在薄层, 并且分枝厚层也朝右侧方向弯曲生长, 所以整个分枝向右弯曲生长, 不受滤纸纤维结构影响. 并且在实际生长过程中用肉眼观察也经常发现沉积物先生长出薄层, 然后逐渐增厚的现象. 分层结构并且分枝向着存在薄层那一侧弯曲生长这两个特征是饱和浓度下电解沉积物与其他浓度情况下获得的沉积物最显著的不同之处.

对不同浓度下获得的沉积物表面用原子力显微镜进行分析, 典型结果见图 4.

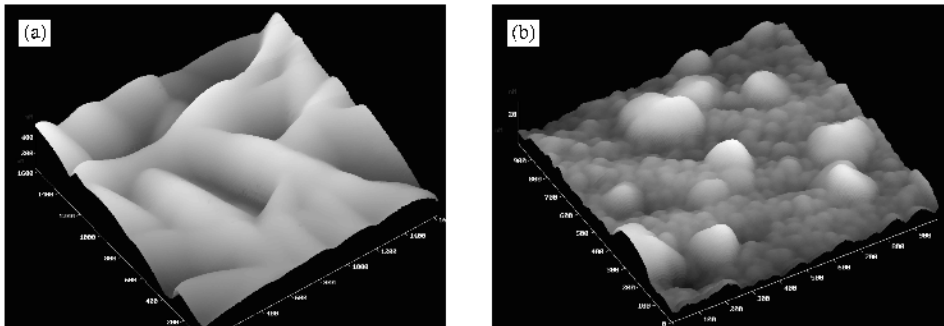


图 4 沉积物原子力显微镜形貌图 (a) 电解液浓度 0.7 mol/L, 扫描范围为 1600 nm × 1600 nm, 样品表面高度起伏为 400 nm (b) 电解液浓度为 3.7 mol/L, 扫描范围 1000 nm × 1000 nm, 样品表面高度起伏为 20 nm

图 4(a) 是对应图 2(a) 样品的微观形貌, 图 4(b) 对应图 2(c) 样品. 至于图 2(b) 样品, 由于对其不同地方分析, 获得的微观形貌在图 4(a) 与图 4(b) 之间变化, 故省略.

从图 4(a) 中可以看出, 在浓度为 0.7 mol/L 中获得的沉积物呈枝杈状, 连续生长, 并且表面两侧光滑, 有晶体解理面特征. 结合图 3(a) 的完整枝晶形态来看, 可以认为在电解液较稀的情况下, 沉积物实际上是在滤纸内的电解液中生长, 其生长机理和过程与在一般的薄层电解液中生长是一样的, 由于滤纸纤维的阻碍, 使得外加磁场引起的洛伦兹力对流受到削弱, 不能使沉积物分枝产生螺旋状偏转. 从图 4(b) 中看到, 在饱和浓度下获得的沉积物表面是颗粒状的, 没有连续生长的迹象, 并且表面高度起伏很小, 与宏观上看到的光滑表面相符合. 在图 4(b) 对应的生长条件下, 由于电解液浓度高, 原子析出速度很高, 成核速度比图 4(a) 对应的生长条件下高许多, 沉积物晶粒生长阶段很短, 所以形成颗粒状形

貌, 而非图 4(a) 中的长条状. 从另一方面也可以看出, 低浓度下沉积物的宏观形貌是由沉积物生长过程中晶粒的形核和生长过程共同决定的, 而在饱和浓度下很大程度是由晶粒的形核过程决定的.

3.2. 分析讨论

Hinds 等人详细考虑了作为典型的非铁磁性金属 Cu 电解沉积过程中, 外加磁场对其影响的因素, 包括顺磁梯度力, 磁场梯度力, 洛伦兹力, 流动电力^[12]. 这四种力都是磁场通过影响电解液一侧的对象起作用. 根据我们的实验结果, 在低浓度下 (0.7 mol/L) 得到的沉积物分枝不弯曲, 可以得知这四种力对滤纸上沉积物形貌改变不起作用. Li^[15], Mogi^[16, 25, 26], Devos^[13, 14] 等人都做过磁场对电解沉积物形貌影响机理的研究, 但都忽略了霍尔效应. 在分析他们的观点以后, 我们认为或者其结论所依据的实验情况不适用于本实验, 或者其涉及到的影响因素弱到可以忽略不计的程度. 因此我们提出用外加

磁场在电解沉积物分枝上产生的霍尔效应来解释我们的实验结果。

3.2.1. 霍尔效应和电化学晶体生长形态理论

霍尔效应是指将导体放在垂直于它的磁场中, 当有电流通过导体时, 在垂直于电流方向和磁场方向上, 导体两侧会产生电位差 $U_{AA'}$, 如图 5 所示。

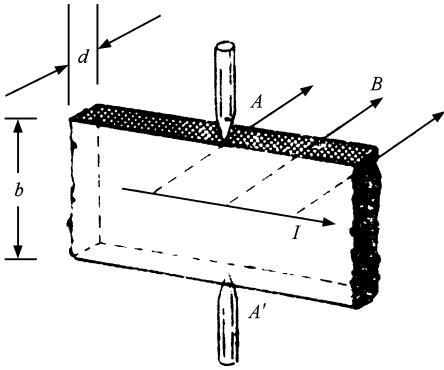


图 5 霍尔效应示意图

电位差 $U_{AA'}$ 与电流强度 I , 磁场强度 B 之间的关系

$$U_{AA'} = \frac{IB}{nqd}, \quad (1)$$

其中 n 为导体的载流子浓度, q 为载流子的带电量, d 为导体在平行于 B 方向上的厚度, b 为导体在垂直于 B 方向上的宽度。当导体为负电荷载流子导电时 $U_{AA'}$ 为负, 当正电荷载流子导电时 $U_{AA'}$ 为正。当 I , B 一定时, $U_{AA'}$ 只与 d 有关, 而与 b 无关。霍尔效应的本质是在导体中运动的载流子受到垂直于它运动方向磁场的洛伦兹力作用而产生的侧向偏聚。

Wang, Fleury 等人的电化学晶体生长形态理论^[9, 27, 28]认为: 电化学沉积过程中, 晶粒在一定位置上形核和长大, 不是一开始就具有最终的大小, 晶粒的形核位置是随机的, 但趋向于阴极表面或早期沉积物的强电场位置, 即低电位位置, 或沉积物前端的高浓度位置。

根据电化学晶体生长形态理论, 当沉积开始一段时间后, 在电极周围生长出电解沉积物的微小分枝。此后, 电子必须从阴极经过分枝流到分枝的顶端才能参与电极反应形成新的沉积物, 如图 6 所示。无外加磁场时沉积物分枝上只有正向电压 V_{CC} , 所以分枝一般不存在弯曲或其他变形现象; 当存在外加磁场(图 6 假设外加磁场垂直纸面向下)时, 电子在分枝中流动必然受到洛伦兹力的作用偏向 A' 侧, 使

A' 侧的电子密度比 A 侧的电子密度高, 造成 A' 侧的电位比 A 侧的电位低, 这使得在分枝上除原先存在的正向电压 V_{CC} 外, 还形成了切向电压 $V_{AA'}$ 。依据 Wang 等人的观点^[9, 27, 28], 随后的形核, 发生在分枝 A' 侧的概率比 A 侧的概率高, 这样累积的结果, 将使分枝畸形生长而不是正常生长。

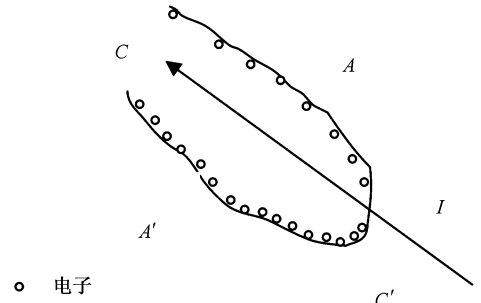


图 6 电解沉积物某个分枝的电子密度分布示意图

3.2.2. 实验结果分析讨论

根据以上实验结果和理论依据, 下面对本文中三种浓度电解液实验中获得的沉积物形貌的形成机理, 特别是磁场对沉积物形貌的影响情况进行分析。

在最低浓度(0.7mol/L)下电解的沉积物, 由于电解液浓度比较稀, 所以生长过程中晶体继续短暂的形核阶段以后, 有一段较长的生长时间, 所以得到了完整的枝晶结构。由于枝晶的形貌主要由生长阶段的生长情况决定, 所以晶体的生长各向异性是影响枝晶形貌的主导因素, 也是影响整个沉积物生长形态和分枝形状的主导因素。在实验浓度(0.7mol/L)下, 滤纸纤维限制了电解液由于洛伦兹力对流引起的整体流动, 实质上是排除了外加磁场对沉积物形貌的影响, 所以得到的沉积物分枝与不加磁场时在薄层电解液中同样实验条件下获得的沉积物分枝一样都是枝晶形态, 宏观上都不弯曲。

在中等浓度(1.2mol/L)下的电解沉积物, 从金相显微镜看到沉积物分枝受滤纸纤维影响, 基本顺着滤纸纤维走向生长; 从原子力显微镜图片看, 是完整的枝晶结构和颗粒状结构随机出现。分析认为, 在滤纸相邻的纤维间空隙蓄存着提供成核与生长所需离子的电解液。这些空隙就像一个个“小水池”, 如果某一“小水池”里面的电解液浓度较高, 到生长前端进入到这一“小水池”时, 就可以连续成核。如果“小水池”内有充分高的浓度提供充足的离子源, 一个晶核形成后, 经过短暂的生长过程, 还没充分生长, 下一个晶核就形成了, 这样就形成了颗粒状的沉积物

形貌,但如果这个“小水池”本身的电解液浓度不高,或者在它相邻的“小水池”形成沉积物时由于扩散和电迁移使电解液浓度降低,到生长前端进入到这个“小水池”以后,不能连续成核只能连续生长,这样就形成了这一区域的枝晶形貌.由于这些“小水池”之间有更小的空隙让整个滤纸的电解液连通起来,所以一个区域的生长会影响到临近区域的电解液浓度分布情况,所以枝晶结构和颗粒状结构随机出现,与区域间相互影响的强度和“小水池”之间的空隙情况有关.但无论如何,作为“池壁”的滤纸纤维本身,除了对电解液本身的流动有阻碍作用外,对电解液中的传质过程也有阻碍作用.在连续生长形成枝晶结构时,离子补充速度并不要求很快就可以维持生长过程连续进行下去,这种影响还不明显,但在连续形核时,要求离子很快补充,否则就停止形核,这种时候,滤纸结构对沉积物的形貌影响就明显了.沉积物一般是顺着滤纸纤维结构的走向生长,这样就形成了图 3(b)的沉积物显微形貌.

在饱和浓度下的电解沉积物,如上所述,在金相显微镜下看到沉积物分层生长,并且厚层是随着薄层的生长通过逐渐增厚的方式生长的,向着薄层弯曲方向弯曲;从原子力显微镜图片看,所有表面都是颗粒状结构.前面两个较低浓度下电解沉积的实验结果证明了电解液中的洛伦兹力对流受到了滤纸纤维的有效阻隔,不足以使沉积物分枝发生弯曲,那为什么在饱和电解液下得到的沉积产物分枝发生了如图 3(c)所示的明显弯曲呢?目前还不清楚在饱和电解液浓度下沉积物以薄层逐渐增厚的方式生长的原因,但可以很容易地看出:由于饱和浓度下电解液中存在充足的离子,使得薄层生长所需的离子源不至于由于滤纸纤维的阻隔而缺少,所以分枝生长不受滤纸结构的影响一直以连续成核的方式生长.在薄层的生长过程中,由于垂直于沉积物和电解电流的外加磁场产生的霍尔效应,使得分枝两侧存在如图 6 所示的切向偏压 V_{AC} ,并且由于分枝薄层厚度 d 很小,这个切向偏压的效果能够显现出来,使得沉积过程中分枝向着侧弯曲生长.由于分枝是以逐渐增厚的方式生长的,后继增厚的厚层并不影响沉积物分枝的弯曲情况,结果形成了如图 3(c)所示的弯曲生长形貌.

尽管流经电解池的总电流强度很容易测定,但是由于各分枝生长并不统一,同一分枝在电解沉积过程中生长速度也时刻变化,所以各分枝的电流大

小分布不均匀,流经分枝的电流大小也是时刻变化^[27,29,30],确定形核时分枝上的电流 I 是一件非常困难的事情,所以本文对外加磁场在沉积物分枝上产生的霍尔偏压没有进行定量计算. Das 等人^[9,30-32]测定了形核时电压的波动范围大约在 10mV 的量级,是非常微小的,霍尔效应引起的偏压如果在这个量级上,应该对沉积物的形核以及生长形态有比较明显的影响.

为何在同样强度的外加磁场下,较低浓度下获得的沉积物分枝不弯曲?初步分析这是由于沉积物厚度不同所致.在电解液浓度较低时,沉积物并非分层生长,一开始就是厚的沉积物分枝,而由(1)式可知,霍尔效应产生的切向电压大小在其他因素相同的条件下,与沉积物分枝在垂直磁场的方向上的厚度成反比关系.限于实验条件,目前测量沉积物生长前端的分枝厚度存在困难.如果把双方都理解为按单层晶粒结构生长,就可以把原子力显微镜下的样品表面高度起伏粗略地定义为分枝厚度,可以看到在饱和浓度下沉积物分枝厚度是非饱和情况下的二十分之一,也就是切向电压比非饱和情况下大二十倍.

4. 结 论

本文分析了存在外加磁场作用下,在滤纸上电解不同浓度电解液获得的分枝状电解沉积物的形貌.依据金相显微镜和原子力显微镜的观察结果,结合电化学晶体生长形态理论及其他相关的磁场对电解沉积物生长形态影响的分析结论对实验结果进行分析,获得如下结论:

1. 在滤纸上沉积的电解物形态和生长方式受电解液浓度影响.在电解液浓度低时,沉积物是连续生长方式形成的枝晶形态;在电解液浓度高时,沉积物是连续成核方式形成的颗粒状形态.
2. 在非饱和浓度下的分枝状电解沉积物,生长形态受晶体生长各向异性及滤纸纤维结构的共同影响.外加磁场引起的洛伦兹力对流受到滤纸纤维的有效阻隔,对沉积物形貌的影响不明显,沉积物分枝不发生弯曲生长现象.
3. 在饱和电解液下的分枝状电解沉积物,由于高的电解液浓度,使滤纸纤维对沉积物宏观生长形态影响不明显,但沉积物分枝仍然发生弯曲生长现象.由于沉积物以薄层逐渐增厚的方式生长,外加磁场可能通过沉积物分枝上产生的霍尔效应偏压使分

枝发生弯曲生长现象.

由于测定分枝厚度和流经分枝上的电流强度存在困难,并且相关文献的数据不完善,如果用于本文实验的估算则存在很大偏差,对外加磁场在电解沉积物分枝上产生的霍尔电压大小进行计算,就只能成为我们下一步工作的目标.滤纸上电解沉积物分枝发生明显弯曲的现象充分表明了霍尔效应对电解

沉积物形貌的影响效果在一定的实验条件下是不可忽略的.外加磁场通过霍尔效应影响电解沉积物形貌的观点,在理论方面,有助于全面理解外加磁场对电解沉积物生长形态的影响,在实用方面,可能对电解生长半导体晶体的生长形态控制有一定的应用价值,因为半导体载流子浓度远比金属锌的要小,磁场在分枝上产生的霍尔电压应该大很多.

- [1] Eba H , Sakurai K 2004 *Journal of Electroanalytical Chemistry* **571** 149
- [2] Gonzalez G , Marshall G , Molina F V , Dengra S , Rosso M 2001 *Journal of The Electrochemical Society* **148** C479
- [3] Lopez-Tomas L , Mach J , Trigueros P P , Mas F , Claret J , Sagues F 1995 *Chaos , Solitons & Fractals* **6** 287
- [4] Wang M , Enkevort W J P V , Ming N B , Bennema P 1994 *Nature* **367** 438
- [5] Matsushita M , Sano M , Hayakawa Y , Honjo H , Sawada Y 1984 *Phys . Rev . Lett .* **53** 286
- [6] Ben-Jacob E , Garik P 1990 *Nature* **343** 523
- [7] Wu F M , Wang Y , Wu Z Q 1996 *Acta Phys . Sin .* **45** 1960(in Chinese)[吴锋民、王 衍、吴自勤 1996 物理学报 **45** 1960]
- [8] Wang M , Liu X Y , Strom Ch S , Bennema P , Enkevort W V , Ming N B 1998 *Phys . Rev . Lett .* **80** 3089
- [9] Fleury V 1997 *Nature* **390** 145
- [10] Rinne L C , Hren J , Fedkiw P S 2002 *Journal of The Electrochemical Society* **149** C150
- [11] Ni Mhiochain T R , Hinds G , Martin A , E Chang Z Y , Lai A , Costiner L , Coey J M D 2004 *Electrochimica Acta* **49** 4813
- [12] Hinds G , Spada F E , Coey J M D , Ni Mhiochain T R , Lyons M E G 2001 *J . Phys . Chem . B* **105** 9487
- [13] Devos O , Aaboubi , Chopart J P , Olivier A 2000 *J . Phys . Chem . A* **104** 1544
- [14] Devos O , Olivier A , Chopart J P , Aaboubi O , Maurin G 1998 *J . Electrochem . Soc .* **145** 401 A135
- [15] Li D Y , Szpunar J A 1997 *Electrochimica Acta* **42** 37 A7
- [16] Mogi I , Kamiko M 1996 *Journal of Crystal Growth* **166** 276
- [17] Mogi I , Kamiko M , Okubo S 1995 *Physica B* **211** 319
- [18] Mogi I , Okubo S , Nakagawa Y 1993 *Journal of Crystal Growth* **128** 258
- [19] Coey J M D , Hinds G 2001 *Journal of Alloy and Compounds* **326** 238
- [20] Fahidy T Z 2001 *Progress in Surface Science* **68** 155
- [21] Bund A , Koehler S , Kuehnlein H H , Plieth W 2003 *Electrochimica Acta* **49** 147
- [22] Leventis N , Chen M G , Gao X R , Canalas M , Zhang P 1998 *J . Phys . Chem . B* **102** 3512
- [23] Chen Sh R , Xie G , Cui H , Ma W H 2002 *the Chinese Journal of Nonferrous Metals* **12** 846(in Chinese)[陈书荣、谢 刚、崔 衡、马文会 2002 中国有色金属学报 **12** 846]
- [24] Bandopadhyay S , Roy S , Chakravorty D 1996 *Solid State Communications* **99** 835
- [25] Mogi I 1996 *Physica B* **396** 398
- [26] Mogi I , Watanabe K , Motokawa M 1998 *Synthetic Metals* **98** 41
- [27] Wang M , Ming N B 1992 *Phys . Rev . A* **45** 2493
- [28] Fleury V , Kaufman J H , Hibbert D B 1994 *Nature* **367** 435
- [29] Zhang K Q , Wang M , Zhong Sh , Chen G X , Ming N B 2000 *Phys . Rev . E* **61** 5512
- [30] Suter R M , Wong P Z 1989 *Phys . Rev . B* **39** 4536
- [31] Das I , Mishra S S 2000 *India Journal of Chemistry* **39A** 1005
- [32] Das I , Singh N , Varshney N , Kumar A 1997 *India Journal of Chemistry* **36A** 920

Influence of magnetic field on the morphology of Zn electrodeposits grown on filter paper

Luo Cheng-Lin[†] Yang Bing-Chu Rong Mao-Hua

(School of Physical Science and Technology , Central South University , Changsha 410083 , China)

(Received 28 October 2005 ; revised manuscript received 14 January 2006)

Abstract

The effect of an applied magnetic field on the growth patterns of Zn electrodeposits on filter paper was investigated using an optical microscope and an atom force microscope. It was found that the concentration of electrolyte and the fibre of filter paper influenced strongly the morphology of Zn electrodeposits obtained in unsaturated electrolyte. No evidence indicated that the magnetic field affected the morphology of electrodeposits obtained in unsaturated electrolyte. The branches of Zn electrodeposits obtained in saturated electrolyte grew in two layers, and the thin layer that adhered to the filter paper grew faster than the thick layer. In the case of saturated electrolyte, the 0.40T magnetic field made the branched electrodeposits grow into a spiral pattern. On the basis of these experimental results and the related theories, it was proposed that the magnetic field influenced the morphologies of the branched Zn electrodeposits grown on filter paper through the Hall effect.

Keywords : electrodeposition , magnetic field , Hall effect , growth pattern

PACC : 8245 , 6150C , 4170

[†] E-mail : CHILLUO@mail.csu.edu.cn