非溶剂掺杂完善自组织机理提升高度区域规则的(3-己基噻吩)有机场效应晶体管器件性能的研究*

田雪雁1)3) 赵谡玲1)† 徐 征1) 姚江峰2) 张福俊1) 徐叙瑢1)

1)(北京交通大学光电子技术研究所,北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室,北京 100044) 2)(北京北旭电子玻璃有限公司(京东方科技集团股份有限公司),北京 100016) 3)(京东方科技集团股份有限公司技术研发中心,北京 100176) (2010年4月5日收到;2010年6月24日收到修改稿)

为了保证在低温加工及溶液制备的情况下,能够提升高度区域规则的聚(3-己基噻吩)(RR-P3HT)有机场效应晶体管(OFET)的器件性能,本文研究了室温下乙醇及乙腈非溶剂的掺杂,及其对高分子自组织机理与导致的RR-P3HT OFET 电学性能的影响. 实验发现,适量进行乙醇及乙腈非溶剂的掺杂,将促进 RR-P3HT 薄膜形成更多期望的微晶粒薄片结构,完善高分子自组织机理,导致 RR-P3HT OFET 电学性能的提升. 实验表明,在 RR-P3HT 溶液中进行 5%乙腈添加后,其器件场效应迁移率的值由原来的 $4.04\times10^{-4}~\mathrm{cm}^2/\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}$ 增加到 $3.39\times10^{-3}~\mathrm{cm}^2/\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}$,RR-P3HT OFET 的场效应迁移率增强了大约 8 倍. 而当乙醇及乙腈非溶剂掺杂浓度过量时,二维微晶粒结构的有序度降低,并且产生了明显的沉淀析出现象,薄膜呈现明显的龟裂现象,这样的沉淀物析出物在导电沟道里将作为缺陷存在,降低了 RR-P3HT OFET 的器件性能.

关键词: 高度区域规则的聚(3-己基噻吩)有机场效应晶体管,非溶剂掺杂,自组织机理,场效应迁移率 **PACS**: 72.80. Le, 73.40.- c, 73.50. Dn, 73.61. Ph

1. 引言

有机场效应晶体管(OFET)的出现和进展在国际上引起了广泛关注,很多大公司和研发机构竞相投入研发,特别是欧美已形成研发联盟.但 OFET 的机械性能及稳定性能都还不是很理想,并且很多OFET 高真空的制作工艺,其复杂性及成本比预计的还要高.因此,开发低成本,具有机械性能好,热稳定性高,空气中性能稳定,以及适合于制备大面积器件,可溶性制备的高性能高分子 OFET,被认为是未来有机电子学及微电子学的重要发展方向之一,及是有机集成器件商业化的重要方向(如应用于有源矩阵显示器、智能卡、无线射频识别标签及大面积传感阵列等)[1-5].而高分子 OFET 长期研究

的目的,是为了现实高载流子迁移率,同时拥有有机半导体低成本、低温加工的能力.相比很多无机薄膜晶体管制造工艺需要达 150—200 ℃以上的制造温度,这就使得适合塑料衬底的低温制造工艺方法成了当前的研究热点^[1,5].

在低温下能够进行薄膜的沉积,并且能够方便地沉积于广泛的基底上,方便电子器件的构建.而在众多的研究方向中,最根本的一个研究角度就是直接从改善高分子溶液性质本身入手,工艺显得简单并且经济,符合将来生产制造.这方面的工作,已经引起了国内外研究小组的重视,比如在过去的研究中,已经开始的溶剂效应研究.溶剂效应对高度区域规则的聚(3-己基噻吩)(RR-P3HT)有机高分子薄膜结构与在其高分子OFET中的电学性能的影响特别大,Bao等人[1]使用四氢呋喃、二甲苯、氯苯、

^{*}国家自然科学基金(批准号:60978060,10974013,10804006,10774013),教育部博士点基金(批准号:20090009110027,20070004024),博士点新教师基金(批准号:20070004031),北京市科技新星计划(批准号:2007A024),北京市自然科学基金(批准号:1102028),国家杰出青年科学基金(批准号:60825407),北京市科委项目(批准号:Z090803044009001)和国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB327705)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: slzhao@ bjtu. edu. cn 或 txysammi@ sina. com

氯仿和四氯乙烯为 RR-P3HT 的溶剂,其认为薄膜的质量与 RR-P3HT 的溶剂选择有很大的关系,导致场效载子迁移率数值不同,其中以使用氯仿可以得到最佳的效果. 之后 Chang 等人研究了不同沸点的溶剂配制 RR-P3HT 的溶液对其高分子 OFET 的影响,其认为溶剂沸点与其蒸发速度是限制高分子结晶化的主要因素[6].

除了考虑溶剂效应中溶剂选择的问题以 外[7,8],目前还需研究如何在低温处理下,直接提高 溶液中高分子链的排列,减少 RR-P3HT 分子链的蜷 曲现象,让高分子的成膜质量直接提高,来提高光 电器件的性能. Kiriy 等人[9],采用增加溶解性较差 的正己烷溶剂添加到溶液中,成功获得了聚噻吩纳 米线;之后 Berson 等人[10]也采用冷却聚(3-己基噻 吩)(P3HT)的饱和溶液,增强了P3HT的有序度,制 备出期望的纳米纤维状的 P3HT. 近期 Park 等人,采 用非溶剂的掺杂(对于 P3HT 分子芬芳基主链或者 烷基侧链来说为非溶剂,溶解性比较差),并且提出 了溶液前驱物(precusor)的概念[11]. P3HT的前驱物 溶液中由于适量的非溶剂掺杂,提高溶液前躯物的 高分子链排列有序度,高分子溶液分子状态从无序 的蜷曲结构转变为更为有序的聚集状态,从而可以 获得较好的薄膜质量.

同样对于复杂的高分子溶液,制备想要的溶液,适合于溶液沉积的低温处理工艺,而沉积后的薄膜的结晶化及取向也更为关键.本文进一步深入研究了室温下乙醇及乙腈非溶剂(对于 RR-P3HT 分子芬芳基主链及烷基侧链来说都为非溶剂,溶解性比较差)的掺杂,控制 RR-P3HT 高分子膜的自组织形成过程,得到更多期望的微晶粒薄片结构,及其导致的 RR-P3HT OFET 电学性能的影响.

2. 实 验

2.1. 器件的制备

器件制作的实验流程如图 1 所示, RR-P3HT OFET 器件结构为底栅顶接触的结构, 如图 2 所示.

实验中采用高掺杂的 p 型硅片 Si(100)(5—10 Ω cm,厚度:510 ± 10 μ m)作为基底及栅极.采用 DHF 清洗技术(HF + H₂O)及标准清洗(RCA 清洗)方法:标准清洗-1(SC-1, NH₄OH + H₂O₂ + H₂O)及标准清洗-2 (SC-2, HCl + H₂O₂ + H₂O),对硅片进

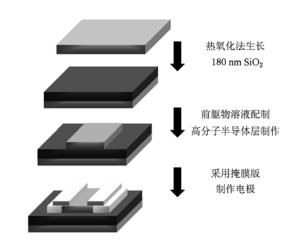


图 1 实验基本流程图

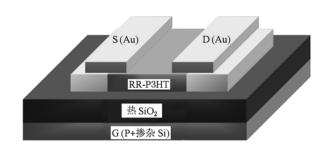


图 2 底栅顶接触的高分子 RR-P3HT OFET 结构示意图

行认真清洗. 每个具体步骤大约 15 min 到 30 min, 并且随后都采用去离子水冲洗杂质,采用氮气吹 干. 将清洗后的晶圆片,采用热氧化法(干氧化法) 制备了 180 nm 的 SiO, 栅绝缘层. 之后在制备好的 热氧化的 180 nm SiO, 上进行高分子半导体层的制 作. 本实验的有机高分子半导体工作层材料选取重 分子量、高 HT 比重及高度区域规则的聚(3-己基噻 盼) (Regioregular poly (3-hexylthiophene), RR-P3HT),购买于美国 Sigma-Aldrich 公司. 此 RR-P3HT 熔点(T_m)为 238 ℃,分子式为(C₁₀H₁₈S)_n,平 均分子量是 $M_n \approx 64000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 头对尾的立体规 则度超过98.5%.实验中配制 RR-P3HT 溶液时,使 用氯仿作为溶剂,溶液浓度为 0.25 wt%. 然后在室 温下把乙腈及乙醇非溶剂(对于 P3HT 分子芬芳基 主链及烷基侧链来说都为非溶剂,溶解性比较差), 以 0 %,5 %,10 %(接乙腈及乙醇相对 RR-P3HT 氯仿溶液的体积比计)的掺杂浓度分别逐渐增加到 RR-P3HT 溶液中. 图 3 为室温下前躯物溶液配制示 意图,前驱物溶液可以通过不同掺杂浓度乙腈及乙 醇往 RR-P3HT 母液中进行掺杂后得到,实验中可以 观察到随着添加的非溶剂的掺杂浓度的增加,溶液

颜色变深. 本实验中采用旋涂法旋涂按不同掺浓度进行掺杂后的前驱物溶液,来得到高分子半导体工作层,旋涂的速度为 2000 r/min(剂量为 20 μl droplets),持续时间为 60 s,即可得到样品(根据乙腈及乙醇的掺杂浓度 0 %,5 %,10 %,其对应薄膜厚度分别大约为 55 nm,80—90 nm,140—150 nm).最后采用掩模板,热蒸发沉积 150 nm 的金作为源漏电极,其沟道宽、长分别为 1000 μm 及 25 μm.

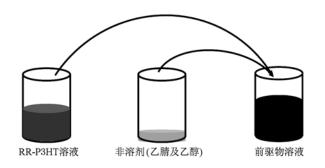


图 3 室温下前躯物溶液配制示意图

2.2. 器件的测试

RR-P3HT OFET 器件电学性能采用半导体分析仪(Keithley 2612)进行测量,并且测试在大气及黑暗环境中进行. 利用 Y-2000 型 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha_1$ 辐射, λ_1 :Cu-1.5406 Å, 驱动:双轴连动,管压:30 kV)对样品的结晶性进行测试.

3. 结果与讨论

3.1. 高分子 OFET 电学性能分析

图 4 给出了不同掺杂浓度乙腈及乙醇掺杂的 RR-P3HT OFET 输出特性曲线(器件输出电流 I_{DS} 与源漏电压 V_{DS} 在不同的栅电压 V_{CS} 的调制下的函数 关系为典型的 p 型晶体管的输出特性曲线),对应的插图部分为其转移特性曲线. 从图 4 (a)—(e)中的输出特性曲线在线性区部分,呈现了 S 形,暗示电极与高分子半导体层之间的接触为肖特基接触,载流子从金属电极注入到有机半导体层的过程要受到注入势垒的限制. 5% 掺杂浓度乙腈掺杂的器件,其输出电流也较其他掺杂条件下处理的器件输出电流大很多.

当 OFET 工作于饱和区时,根据公式[12-15]

$$I_{\rm DS} = \frac{1}{2} (\mu C_{\rm i}) \left(\frac{W}{I}\right) (V_{\rm GS} - V_{\rm T})^2,$$
 (1)

推导可得迁移率μ的表达式为

$$\mu = \frac{2L}{WC_{\rm i}} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{\rm DS}}}{\partial V_{\rm CS}} \right)^2, \tag{2}$$

L 为沟道的长度(25 μ m), W 为沟道的宽度(1000 μ m), W/L = 40; C_i 为栅极绝缘层单位面积的电容(C_i = 10.8 nF/cm²), V_T 为阈值电压, μ 为 RR-P3HT OFET 的场效应迁移率. 即饱和区域 OFET 的场效应迁移率 μ , 可由器件的转移特性曲线 $I_{DS}^{1/2}$ - V_{CS} 的斜率代入到上式得到; 而器件的转移特性特性曲线 $I_{DS}^{1/2}$ - V_{CS} 曲线中,曲线斜率所在直线的延长线在 V_{CS} 轴上的截距即为器件的阈值电压 V_T ; 而开关电流比,是在固定 V_{DS} 下,采用工作在饱和状态时的源漏电流(开态电流)与栅电压为零时源漏电流的比进行估算的. 如此,可以得到以上不同掺杂条件下的 RR-P3HT OFET 器件电学性能参数,详见表 1.

表 1 不同掺杂浓度乙腈及乙醇掺杂的高分子 RR-P3HT OFET 分别工作于饱和区域的场效应迁移率 (μ) ,阈值电压 $(V_{\rm T})$,及开关电流比 $(I_{\rm on}/I_{\rm of})$ 值 $(V_{\rm DS}=-30~{
m V})$

掺杂条件	$\mu/\mathrm{cm}^2/\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}$	$V_{\mathrm{T}}/\mathrm{V}$	$I_{ m on}/I_{ m off}$
0%掺杂浓度	4. 04 × 10 ⁻⁴	-2.52	1. 2 × 10 ²
5% 乙腈	3.39×10^{-3}	5. 5	7.3×10^2
10%乙腈	5.56×10^{-4}	1.6	1.1×10^2
5% 乙醇	4. 30×10^{-4}	2. 7	9.2×10^{2}
10%乙醇	3.90×10^{-4}	5	3.0×10^{2}

在 RR-P3HT 溶液中进行 5% 乙腈添加后,其器件场效应迁移率的值由原来的 4.04×10⁻⁴ cm²/V·s增加到3.39×10⁻³ cm²/V·s, RR-P3HT OFET 的场效应迁移率增强了大约 8 倍;而在 RR-P3HT 溶液中进行 10% 乙腈添加后,其器件场效应迁移率却只为 5.56×10⁻⁴ cm²/V·s,其器件场效应迁移率的值没有进行 5% 乙腈添加后的提升效果.同样,在对RR-P3HT 溶液中进行 0%,5%及 10% 乙醇添加后,其器件的场效应迁移率值变化趋势如同乙腈添加时的变化趋势.在过量添加乙醇(10%的乙醇添加)后,其器件场效应迁移率降低到了 3.90×10⁻⁴ cm²/V·s,器件性能出现下降,并且在 5% 乙醇添加后,其器件场效应迁移率提升也不是很明显.

同时 P3HT OFET 开关电流比的变化也同样,在进行 5% 乙腈或乙醇添加后,可以得到提升,而如果进行 10% 乙腈添加后,其值下降.实验中器件的阈值电压基本上大于零,这主要归咎于高分子材料本身难以纯化的问题及器件制作时部分转接工作及

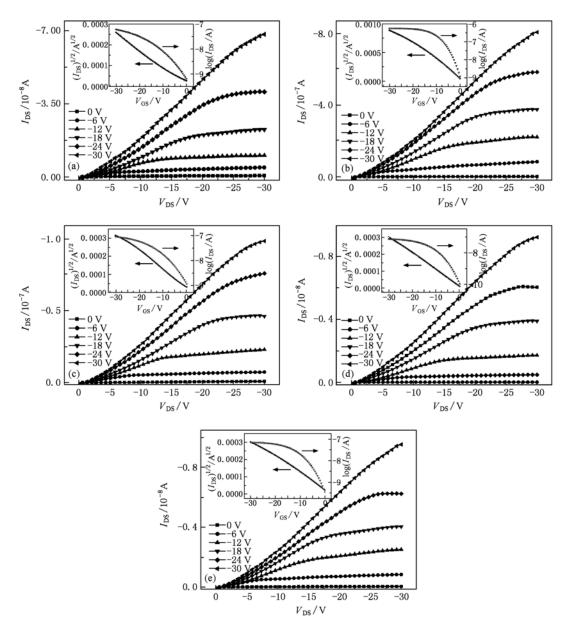


图 4 不同掺杂浓度乙腈及乙醇掺杂的高分子 RR-P3HT OFET 输出及转移特性曲线(对应的插图部分为转移特性曲线, $V_{\rm DS} = -30~\rm V$) (a) 0%掺杂浓度; (b) 5% 乙腈; (c) 10% 乙腈; (d) 5% 乙醇; (e) 10% 乙醇

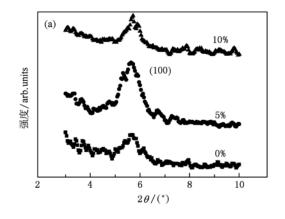
测试曝露于空气中所导致.

3.2. 器件半导体层微晶粒结晶性分析

为了确定 RR-P3HT OFET 器件电学性质与微晶粒结构之间的关系,工作中研究不同掺杂浓度的乙腈及乙醇掺杂的 RR-P3HT 薄膜二维微晶粒结晶度,对热氧化 SiO₂ 基底上旋涂制备的样品进行了XRD 测试(图 5 为对不同掺杂浓度乙腈及乙醇掺杂的 RR-P3HT 薄膜的 XRD 图谱). 测试结果可知,在无乙腈添加时,得到的(100)衍射峰(此峰位对应期望的微晶薄片结构的形成)比较弱;之前的研究表

明^[5,6,16-19],(100) 衍射峰的出现代表着二维微晶粒结构,其噻吩环面垂直于衬底,其分子链内与分子链间(形成的 π - π 堆积方向平行于衬底)都可以传输电荷,在 RR-P3HT OFET 中有利于载流子的传输.于乙腈添加浓度为 5% 时,(100) 衍射峰(2 θ = 5.64 Å,对应的面间距分别为 d = 15.66 Å) 突然增强,说明此条件下 RR-P3HT 半导体层薄膜形成的噻吩环面垂直于衬底、 π - π 堆积方向平行于衬底二维微晶粒薄片结构较多,微晶粒薄片的晶粒结构较好.但随着乙腈添加浓度的增强(10%的掺杂浓度时),(100) 衍射峰强度降低.同样,在 RR-

P3HT 中进行乙醇添加时,(100)衍射峰强度随着 乙醇掺杂浓度的变化更敏感. 对于乙醇添加浓度 为5%时,(100)衍射峰(2θ = 5.80 Å,对应的面间 距分别为 d=15.23 Å) 最强,而进行过量掺杂时, (100) 衍射峰则非常弱,得不到较多的期望的微晶粒薄片结构.



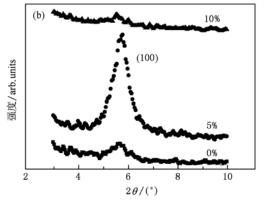


图 5 不同掺杂浓度(0%,5%,及10%)的乙腈及乙醇掺杂的 RR-P3HT 薄膜的 XRD 图谱 (a)乙腈;(b)乙醇

3.3. 器件半导体层表面形态分析

图 6 为不同掺杂浓度乙腈及乙醇掺杂的 RR-

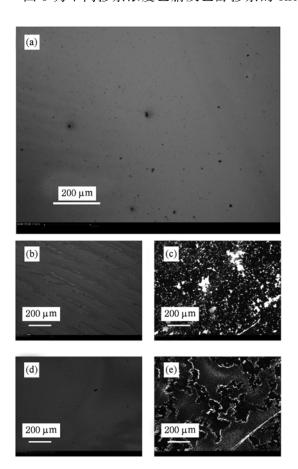


图 6 不同掺杂浓度乙腈及乙醇掺杂的 RR-P3HT 薄膜的偏光显微镜图片 (a) 0% 掺杂浓度;(b) 5% 乙腈;(c) 10% 乙腈;(d) 5% 乙醇;(e) 10% 乙醇

P3HT 薄膜的偏光显微镜图片,从图中可观察到,当 乙腈及乙醇掺杂浓度为 10% 时,产生了明显的沉淀 析出的现象,所制备的薄膜呈现非常明显的龟裂现象并且厚度有所增加. Park 等人[11] 也认为:在随着 乙腈的逐渐添加,出现了罕见的直径为几百纳米圆形的纳米带聚合物. 并且认为,这种的纳米带形貌将减少内部晶粒之间晶界及增大有序传导范围,有 利于 P3HT 导电沟道内电荷载流子的传输. 但是当添加浓度大于 5% 时,P3HT 纳米带不再随着乙醇的掺杂浓度的增大而增大,而是出现 P3HT 大聚结体的形成,最终造成过多的析出物的形成. 这样的沉淀物存在 RR-P3HT OFET 半导体层的沟道里,将作为缺陷而阻碍载流子的传输,导致 RR-P3HT OFET 的器件性能的降低.

4. 结 论

工作中探讨了借助室温非溶剂的掺杂增强 RR-P3HT 溶液的有序性,控制 RR-P3HT 膜的自组织形成过程,得到更多期望的微晶粒薄片结构,提高 RR-P3HT OFET 器件的迁移率.实验结果表明,适量进行乙醇及乙腈非溶剂(对于 P3HT 分子芬芳基主链及烷基侧链来说都为非溶剂,溶解性比较差)的掺杂,将完善 RR-P3HT 自组织机理,导致 RR-P3HT OFET 电学性能的提升.实验表明,在 RR-P3HT 溶液中进行5% 乙腈添加后,其器件场效应迁移率的值由原来的 4.04 × 10⁻⁴ cm²/V·s 增加到3.39 × 10⁻³ cm²/V·s, RR-P3HT OFET 的场效应迁移率增

强了大约 8 倍. 通过 5% 非溶剂的乙腈及乙醇掺杂,相比之前没有掺杂的薄膜,RR-P3HT 半导体层薄膜形成的噻吩环面垂直于衬底,π-π 堆积方向平行于衬底二维微晶粒薄片结构较多,微晶粒薄片的晶粒结构较好,从而提升了 RR-P3HT OFET 的迁移率. 实验发现,在 RR-P3HT 溶液中进行 10% 乙腈添加后,其器件场效应迁移率却只为 5. 56 × 10⁻⁴ cm²/V·s,其器件场效应迁移率的值没有进行 5% 乙腈

添加后的提升效果. 而在过量添加乙醇(10%的乙醇添加)后,其器件场效应迁移率降低到了3.90×10⁻⁴ cm²/V·s,器件性能出现下降. 而当乙腈及乙醇掺杂浓度为10%时,二维微晶粒结构的有序度降低,有沉淀析出现象,薄膜呈现明显的龟裂现象,这样的沉淀物析出物在导电沟道里将作为缺陷存在,降低了RR-P3HT OFET 的器件性能.

- [1] Bao Z, Dodabalapur A, Lovinger A J 1996 Appl. Phys. Lett. 69 4108
- [2] Ong B S, Wu Y, Liu P, Gardner S 2004 J. Am. Chem. Soc. 126 3378
- [3] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H 1998 Science 280 1741
- [4] Tian X Y, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Xu X R, Yuan G C, Li J, Sun Q J 2010 Chin. Phys. B 19 018103
- [5] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, de Leeuw D M 1999 Nature (London) 401 685
- [6] Chang J F, Sun B, Breiby D W, Nielsen M M, Sölling T I, Giles M, McCulloch I, Sirringhaus H 2004 Chem. Mater. 16 4772
- [7] Moulé A J, Meerholz K 2008 Adv. Mater. 20 240
- [8] Yang X, Lu G, Li L 2008 J. Mater. Chem. 18 1984
- [9] Kiriy N, Jähne E, Adler H J, Schneider M, Kiriy A, Gorodyska G, Minko S, Jehnichen D, Simon P, Fokin A A, Stamm M 2003 Nano. Lett. 3 707

- [10] Berson S, Bettignies R D, Bailly S, Guillerez S 2007 Adv. Funct. Mater. 17 1377
- [11] Park Y D, Lee H S, Choi Y J, Kwak D, Cho J H, Lee S, Cho K 2009 Adv. Funct. Mater. 19 1
- [12] Singh T B, Sariciftei N S 2006 Annu. Rev. Mater. Res. 36 199
- [13] Dimitrakopoulos C D, Mascaro D J 2001 IBM J. Res. & Dev. 45
- [14] Tao C L, Zhang X H, Dong M J, Liu Y Y, Sun Shuo, Ou G P, Zhang F J, Zhang H L 2008 Chin. Phys. B 17 281
- [15] Yuan G C, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Jiang W W, Song D D, Zhu H N, Li S Y, Huang J Y, Huang H, Xu X R 2008 Chin. Phys. B 17 1887
- [16] Lan Y K, Huang C 2008 J. Phys. Chem. B 112 14857
- [17] Kim D H, Park Y D, Jang Y, Yang H, Kim Y H, Han J I, Moon D G, Park S, Chang T, Chang C, Joo M, Ryu C Y 2005 Adv. Funct. Mater. 15 77
- [18] Loo Y 2007 AIChE Journal **53** 1066
- [19] Kline R J, Mcgehee M D, Toney M F, 2006 Nature (London) 5 222

Non-solvent addition induced self-organization for enhancement of performance of poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistors*

Tian Xue-Yan¹⁾³⁾ Zhao Su-Ling^{1)†} Xu Zheng ¹⁾ Yao Jiang-Feng²⁾ Zhang Fu-Jun¹⁾ Xu Xu-Rong¹⁾

1) (Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and
Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China)

2) (Beijing Asahi Glass Electronics co., Ltd. (BOE Technology Group), Beijing 100016, China)

3) (Beijing BOE Technology Research Institute, Beijing 100176, China)

(Received 5 April 2010; revised manuscript received 24 June 2010)

Abstract

In order to enhance the performance of poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT) organic field-effect transistors (OFET) by low temperature solution-process of non-solvent addition (acetonitrile and ethanol), the resulting self-organization of polymer semiconductor layer and performance of RR-P3HT OFET are studied in this paper. The results fshow that an appropriate non-solvent addition (acetonitrile and ethanol) promotes the formation of more microcrystalline lamellae and improves the self-organization of polymer semiconductor layer, resulting in electrical properties enhancement of polymer OFET. The results indicate that the field-effect of RR-P3HT OFET with 5% acetonitrile addition can reach 3. 39×10^{-3} cm²/V·s, which is higher by a factor of 8 than that with 0% acetonitrile addition. Encessive non-solvent addition (acetonitrile and ethanol) leads to more precipitates which reduce microcrystalline lamellae and lowers the quality of polymer film, resulting in performance degradation of polymer OFET.

Keywords: regioregular poly (3-hexylthiophene) organic field-effect transistor, non-solvent addition, self-organization, field-effect mobility

PACS: 72.80. Le, 73.40.-c, 73.50. Dn, 73.61. Ph

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978060,10974013,10804006,10774013), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant Nos. 20090009110027, 20070004024), the Research Fund for the Youth Scholars of the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20070004031), the Beijing NOVA Program (Grant No. 2007A024), the Natural Science Foundation of Beijing (Grant No. 1102028), the National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholar (grant No. 60825407), the Beijing Municipal Science & Technology Commission (Grant No. Z090803044009001), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327705).

[†] Corresponding author. E-mail: slzhao@ bjtu. edu. en or txysammi@ sina. com