

Li掺杂8-羟基喹啉铝的密度泛函理论研究*

解晓东¹⁾ 郝玉英^{1)†} 章日光²⁾ 王宝俊^{2)‡}

1)(太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

2)(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

(2011年9月5日收到; 2011年11月20日收到修改稿)

采用密度泛函理论研究了Li原子掺杂8-羟基喹啉铝(Alq_3)分子的几何构型、前线分子轨道及电子转移特性。研究结果表明, Li原子掺杂 Alq_3 后, Li原子与 Alq_3 的O,N原子键合, 形成电子转移复合物。Li原子将部分电子转移到 Alq_3 的吡啶环上, 在 Alq_3 的带隙内形成施主能级, 这种n型掺杂结构有效地提高了电子的传输效率; 但过多的Li原子的掺杂会使 Alq_3 分解, 从而减弱其电子传输能力。为使 Alq_3 的电子传输能力达到最高, Li原子的掺杂应保持在2:1左右的比例。

关键词: 掺杂, 电子传输, 密度泛函理论, 有机发光器件

PACS: 72.20.-i, 31.15.es, 78.66.Qn

1 引言

自从有机电致发光器件被Tang等人^[1]设计出来以来, 它便在平板显示领域中, 以其主动发光、低驱动电压、易实现全彩色显示等潜在优势被广泛研究。为了和液晶等其他同类产品竞争, 需要更低的驱动电压和足够长的工作寿命。有效的载流子注入和传输对于降低驱动电压、提高发光效率至关重要。这就要求有机材料具有高的导电性, 并且与电极具有良好的欧姆接触特性。通常在电极和传输层之间插入 $\text{LiF}^{[2-5]}$, $\text{CsF}^{[6]}$, $\text{V}_2\text{O}_5^{[7]}$ 等无机薄层来平衡载流子的注入。有机材料本质是绝缘体, 本身不具有导电的载流子, 为提高载流子的传输, p型^[8-11], n型^[12-14]及p-i-n型^[15,16]掺杂结构被广泛采用。对于一般的有机材料, 电子的注入和传输能力差于空穴。为平衡载流子的注入和传输, 设计高效的电子注入和传输材料是必要的。目前典型的n型掺杂电子传输材料的技术便是将低功函数的金属掺杂在有机材料中^[12-14]。已有研究证明Li

掺杂 Alq_3 ^[12,13]可以有效地提高电子注入和传输, 降低驱动电压。但受实验手段的限制, 目前并不能完全清楚地了解其中的微观机理, 理论计算在这方面却具有独特的优势。Curioni等人^[17,18]利用第一性原理研究了Li, Al, Ca金属阴极层与 Alq_3 形成的界面的物理与化学性质以及Li, Al, Ca单个原子与 Alq_3 分子之间的相互作用、金属-Alq₃络合物的化学键性质和电子结构。Takeuchi等人^[19]对多个Al原子在 Alq_3 有机层上的沉积过程进行了第一性原理动力学模拟, 研究了沉积过程中Al原子与 Alq_3 的相互作用。Yanagisawa^[20]利用密度泛函理论计算了 Alq_3 在Al(111), Al(332)面的吸附态的几何及电子性质, 研究了Al/Alq₃界面偶极子的起源。但目前依然不完全清楚金属原子掺杂有机物后金属与有机物之间的电子转移特性, 不同金属原子掺杂量对有机物几何结构、电子结构的影响, 以及金属掺杂有机物提高电子传输的机理。本文将通过密度泛函理论计算分析 Alq_3 在掺杂Li后的几何结构、电荷转移和分子轨道特性, 研究不同Li金属掺杂量对有机物的几何结构、稳定性以及分子轨

* 国家自然科学基金(批准号: 21071108, 60976018, 20976115)和山西省自然科学基金(批准号: 2008011008, 2010021023-2)资助的课题。

† E-mail: haoyuyinghyy@sina.com

‡ E-mail: wangbaojun@tyut.edu.cn

道的影响, 揭示金属掺杂有机物提高电子传输性能的微观机理.

2 计算方法

所有的计算均采用密度泛函理论中 Becke 三参数交换能泛函和 LYP 关联能泛函的杂化泛函 B3LYP 方法^[21], 在 6-31G* 基组水平上对 Alq₃ 及其与 Li 原子形成的复合物的几何结构和电子结构分别进行计算. 对单独的 Alq₃ 分子采用自旋限制的方法计算, 而对于有 Li 掺杂的体系, 由于具有未配对电子, 采用自旋非限制的方法计算. 计算采用 Gaussian03 量子化学程序包完成.

3 结果与讨论

3.1 几何构型

首先, 我们优化了真空中的 Alq₃ 的经式异构体, 结构如图 1(a) 所示, 它的三个配体分别被命名为 A, B, C, 计算的部分键长如表 2 所示, 与实验所得到的单晶结构数据很好地符合^[22]. 然后, 我们分别研究了 1 个、2 个及 3 个 Li 原子和一个 Alq₃ 分子的反应, 将 Li 原子放置在 Alq₃ 不同的位置分别进行优化, 寻找 Li 原子位于 Alq₃ 不同位置的稳定构型(没有虚频). 在所有得到的稳定构型中, 选取了结合能最大的几个结构进行分析, 如图 1(b) 所示, 对应的结合能及构型参数列于表 1 和表 2 中.

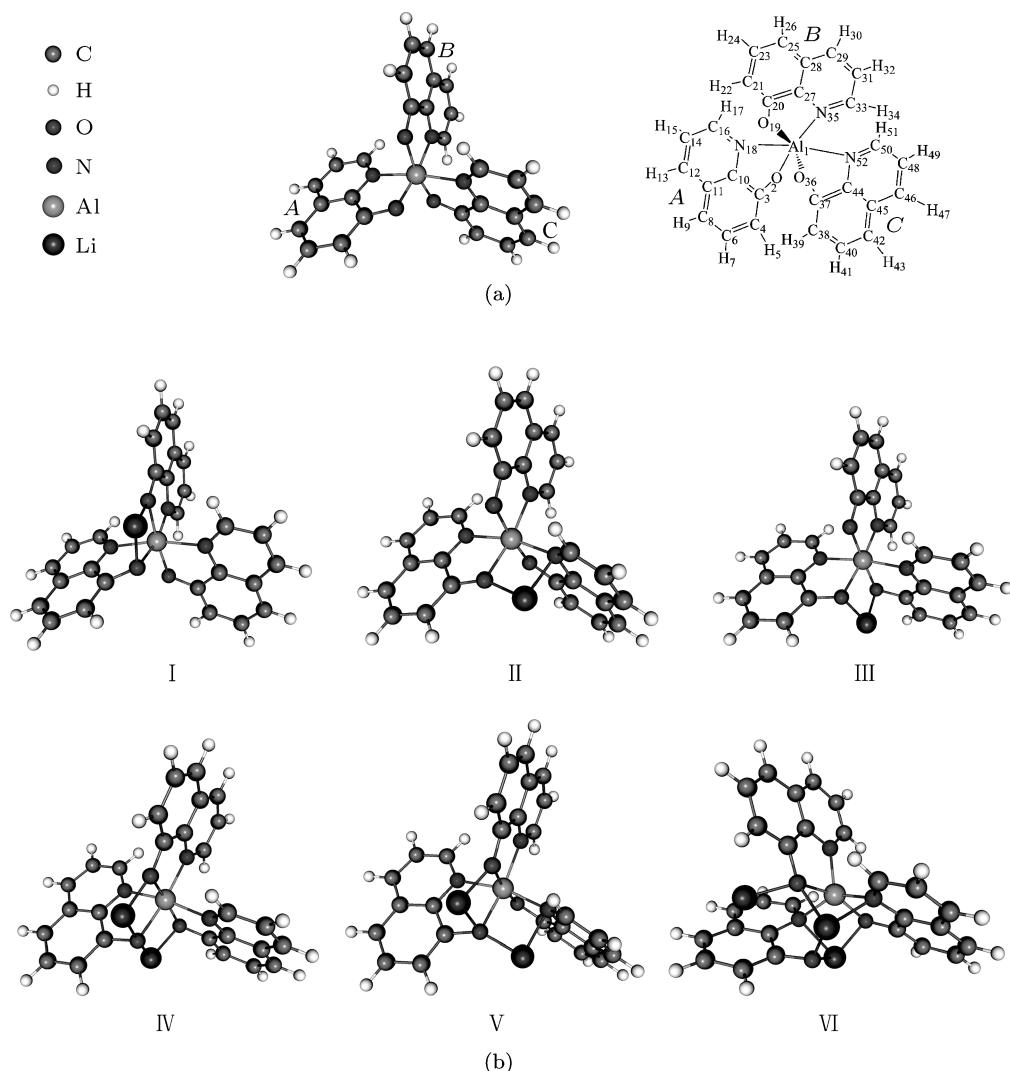


图 1 Alq₃ 及其与 Li 结合形成的复合体的几何结构 (a) Alq₃ 几何结构及原子编号; (b) Alq₃ 与 Li 结合形成的复合体, 其中 I, II 和 III, Li:Alq₃ = 1:1; IV 和 V, Li:Alq₃ = 2:1; VI, Li:Alq₃ = 3:1

表 1 Li 与 Alq₃ 结合形成复合体的结合能

结构	I	II	III	IV	V	VI
结合能 /eV	1.77	1.64	1.63	3.46	3.21	4.99

表 2 Alq₃ 及其与 Li 结合形成的复合体的部分键长 (Å)

	Alq ₃ -DFT	Alq ₃ -Exp ^{a)}	I	II	III	IV	V	VI
Al ₁ -O ₂	1.855	1.850	1.973	1.970	1.965	2.022	2.025	2.627
Al ₁ -N ₁₈	2.084	2.050	2.060	2.093	2.101	1.990	1.974	2.087
Al ₁ -O ₁₉	1.881	1.860	1.961	1.883	1.858	1.941	2.016	1.956
Al ₁ -N ₃₅	2.126	2.087	1.972	2.078	2.031	1.974	2.048	1.894
Al ₁ -O ₃₆	1.884	1.857	1.856	1.856	1.942	1.927	1.849	1.876
Al ₁ -N ₅₂	2.064	2.017	2.052	1.988	1.979	2.023	2.015	1.980

a) Alq₃ 的实验数据取自文献 [22] 中 β 晶体.

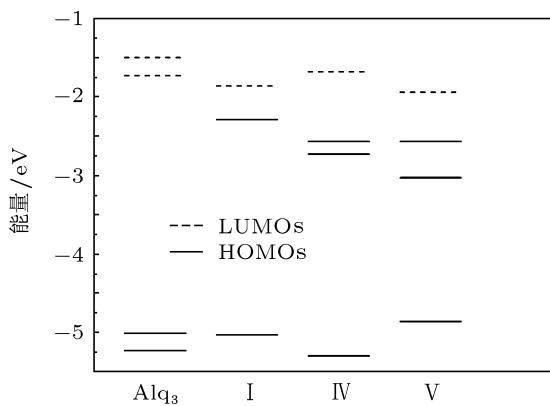
首先分析 Alq₃ 与单个 Li 原子结合的情况. 从图 1 可以看出, Li 原子较易和 Alq₃ 的配体的 O 原子和 N 原子键合. 对于结构 I, Li 原子与 O₂ 及 O₁₉ 键合, 对应的 Al₁-O₂, Al₁-O₁₉ 键分别从 1.855, 1.881 Å 增长到 1.973, 1.961 Å, 而 Al₁-N₃₅ 键从 2.126 Å 减小到 1.972 Å. 结构 II, Li 原子与 O₂ 和 N₅₂ 键合, Al₁-O₂ 键从 1.855 Å 增加到 1.970 Å, Al₁-N₅₂ 键从 2.064 Å 减小到 1.988 Å. 结构 III, Li 原子与 O₂ 和 O₃₆ 键合, Al₁-O₂, Al₁-O₃₆ 键分别从 1.855, 1.884 Å 增长到 1.965, 1.942 Å, 而 Al₁-N₃₅, Al₁-N₅₂ 键分别从 2.126, 2.064 Å 减小到 2.031, 1.979 Å. 上述键长数据分析说明 Li 与 O 原子的键合使得对应的 O 原子与 Al 原子的相互作用变弱, 使 Al 原子与某些 N 原子配位作用变强.

为了进一步分析 Li 原子掺杂对 Alq₃ 稳定性的影响, 我们又研究了 2 个和 3 个 Li 原子与 Alq₃ 结合的情况. 从图 1 和表 2 可以看出, 对于结构 IV 和 V, O₂ 均与两个 Li 结合, Al₁-O₂ 键长分别变为 2.022 Å 和 2.025 Å; 比结构 I, II 和 III 中的 Al₁-O₂ 键长 (1.965—1.973 Å) 进一步变大. 结构 IV 中的 O₁₉, O₃₆ 和结构 V 中的 O₁₉ 和一个 Li 原子结合, 和 Alq₃ 中对应的 Al-O 键相比, 也同样表现出键长变长. 而对于结构 VI, O₂ 周围有三个 Li 原子, 此时 Al₁ 和 O₂ 之间距离变为 2.627 Å, Al₁-O₂ 键断裂. 这说明, Li 的掺杂, 会导致 Alq₃ 的稳定性降低, 当 Li:Alq₃ = 3:1, 或更大时, 会导致 Alq₃ 分解, 这会影响到 Alq₃ 之间的堆积, 进而影响到 Alq₃ 之间的 π - π 相互作用, 从而使得 Alq₃ 的电子传输能力下降. 因此 Li 与 Alq₃ 的掺杂比例应低于 3:1.

3.2 前线分子轨道分析

前线分子轨道特性分析对于了解 Li 掺杂后的电子转移及分布是非常重要的. 以下将讨论单个 Li 原子掺杂中结合能最大的结构 I 和两个 Li 原子掺杂的结构 IV, V 的前线分子轨道能级和电荷密度分布情况.

Alq₃ 与 Li 结合前后分子轨道能级如表 3 及图 2 所示. Alq₃ 的最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 能级分别为 -5.01 eV, -1.73 eV. 结构 I 为一个 Li 原子与 Alq₃ 结合, LUMO 有较小的下降, 但更为明显的是它产生了一个新的被单电子占据的 HOMO 轨道, 新产生的 HOMO 能级为 -2.29 eV, 远离其他的 HOMOs, 而接近 LUMO. 这说明 Li 的掺杂使得 Li 向 Alq₃ 转移了电子, 形成了新的接近 LUMO 的单电子占据轨道, 类似于 n 型无机半导体, 即在带隙中形成了一个施主能级. 结构 VI 和 V 为两个 Li 原子与 Alq₃ 结合, 均产生了两个新的接近 LUMO 的 HOMO 能级, 结构 IV 的两个新的电子占据轨道能级为 -2.57, -2.73 eV; 结构 V 的两个新的电子占据轨道能级为 -2.57, -3.03 eV. 2 个 Li 原子掺杂在带隙中产生了二重施主能级. 施主能级上的电子在电场的诱导下电离, 产生自由载流子, 从而提高了 Alq₃ 的电子传输性能. 由于电子可以从阴极直接注入到施主能级, 注入能垒降低, 从而可以提高器件的电子注入效率, 降低驱动电压. 2 个 Li 原子掺杂 Alq₃ 具有更高的导电性, 所以 Li 与 Alq₃ 的最佳掺杂比例应保持在 2:1 左右, 这与实验结果一致 [13].

图 2 Alq_3 与 Li 结合前后分子轨道能级图

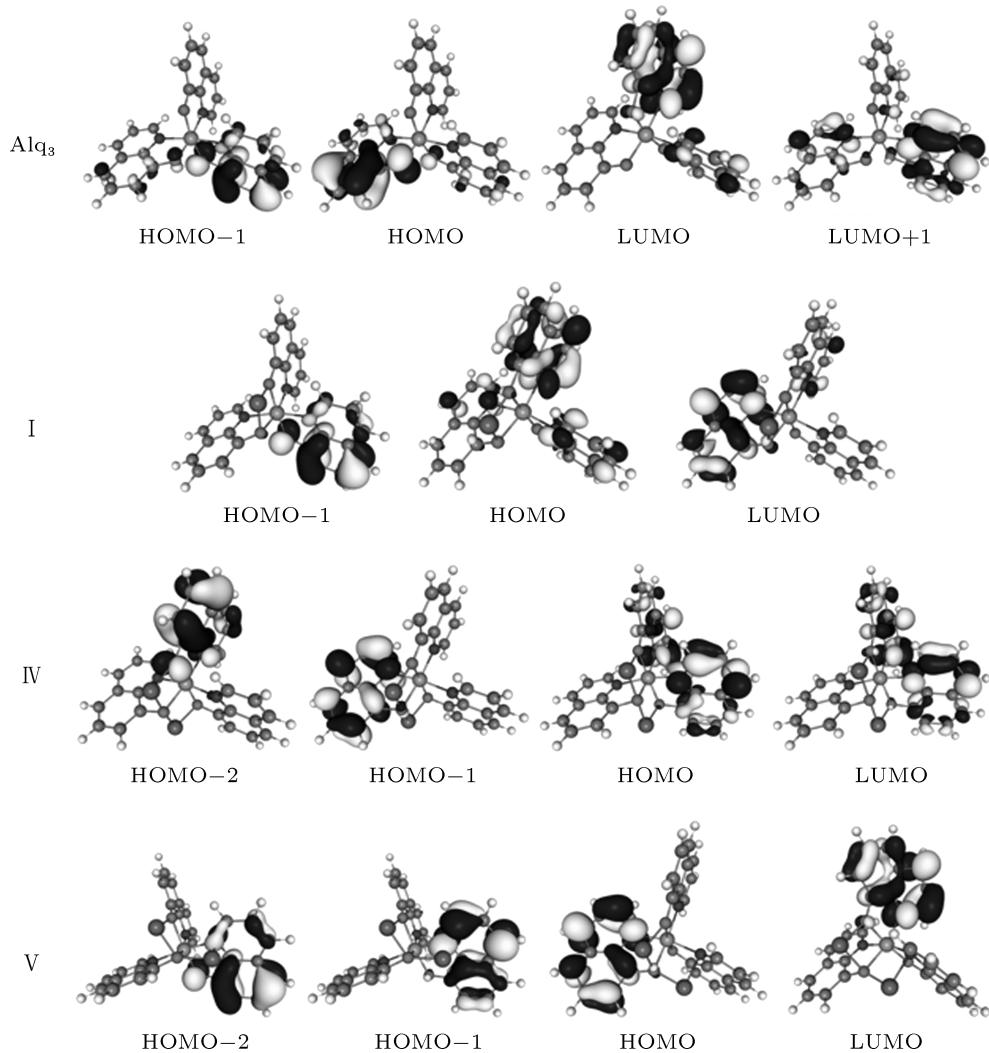
同时, 对 Alq_3 及其与 Li 结合形成的复合体的前线分子轨道的分布进行了研究, 其结果如表 3 及图 3 所示。 Alq_3 的 HOMO 主要分布在 A 配体的苯酚上 (O: 24.6%, 苯: 51.3%), HOMO-1 主要分布在 C 配体的苯酚上 (O: 22.1%, 苯: 52.2%); LUMO 主要分布在 B 配体的吡啶上 (67.3%), LUMO+1 主

要分布在 C 配体的吡啶上 (49.4%)。总之 Alq_3 分子的 HOMOs 在苯酚上分布, 而 LUMOs 在吡啶上分布。对于结构 I, HOMO-1 依然分布在苯酚上 (C 配体 O: 25.0%, 苯: 58.8%), 而 HOMO 却主要分布在了吡啶上 (B 配体吡啶 46.9%), LUMO 依然主要分布在吡啶上 (A 配体吡啶: 60.8%)。对于 2 个 Li 原子掺杂的结构 IV, HOMO-2 依然分布在苯酚上 (B 配体 O: 18.3%, 苯: 59.6%), 而 HOMO-1 分布在了吡啶上 (A 配体吡啶 63.3%), HOMO 也分布在了吡啶上 (C 配体吡啶 41.3%, B 配体吡啶 34.7%), LUMO 依然分布在吡啶上 (B 配体吡啶 40.8%, C 配体吡啶 33.1%)。结构 V 表现出了和结构 IV 相同的性质。这进一步说明 Li 掺杂 Alq_3 后 Li 上的电子转移到了 Alq_3 上, 且转移的电子主要定域在吡啶配体上。结构 I 的 HOMO 以及结构 IV, V 的 HOMO-1, HOMO 能级正是由于 Li 原子到 Alq_3 的电子转移形成的带隙态。正是由于 Li 原子到 Alq_3 的电子转移使相应吡啶环上的 N 原子与 Al 原子的配位作用加强, 配位键长变短。

表 3 Alq_3 与 Li 原子结合前后前线分子轨道能级 (eV) 及分布 (%)

结构	分子轨道	能级	Al	A			B			C			Li ^{a)}
				O	苯	吡啶	O	苯	吡啶	O	苯	吡啶	
	$H - 1^{\text{b})}$	-5.23	0.8	2.6	7.7	2.3	0.4	1.3	3.4	22.1	52.2	15.8	—
Alq_3	H	-5.01	0.7	24.6	51.3	16.2	0.6	0.9	0.7	4.9	6.5	2.3	—
	L	-1.73	0.5	0.1	0.3	1.7	1.6	19.0	67.3	0.3	3.4	12.7	—
	$L + 1$	-1.50	0.5	0.6	6.5	21.9	0.2	2.6	7.8	1.4	15.1	49.4	—
I	$H - 1$	-5.03	1.0	1.0	0.4	0.5	0.1	0.4	3.1	25.	58.8	18.0	0.2
	H	-2.29	1.2	0.3	5.2	14.6	0.8	14.4	46.9	0.3	4.6	16.4	1.1
	L	-1.86	0.9	1.4	21.1	60.8	0.4	4.5	12.1	0.4	0.6	1.8	0.9
	$H - 2$	-5.30	0.5	0.0	0.3	1.5	18.3	59.6	21.5	0.0	0.7	2.6	1.2
IV	$H - 1$	-2.73	0.8	1.4	32.4	63.3	0.6	0.4	0.3	0.6	0.2	0.2	2.4
	H	-2.57	1.9	0.3	0.3	0.9	0.5	10.3	34.7	0.6	13.2	41.3	1.6
	L	-1.68	0.8	0.3	0.2	0.8	0.9	13.6	40.8	0.8	12.2	33.1	0.9
	$H - 2$	-4.86	1.6	0.9	0.3	0.4	0.0	0.3	3.4	21.7	55.6	21.0	2.7
V	$H - 1$	-3.03	1.2	0.7	0.4	0.2	0.0	0.9	3.3	0.8	17.7	74.0	8.9
	H	-2.57	0.4	1.3	29.6	66.4	0.8	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	3.5
	L	-1.94	0.4	0.0	0.4	1.5	1.7	23.7	73.2	0.0	0.4	1.7	2.1

a) 所有 Li 原子轨道分布总和; b) H: HOMO; L: LUMO.

图 3 Alq_3 及其与 Li 结合形成的复合体的前线分子轨道分布图

3.3 电荷转移特性

为验证 Li 向 Alq_3 的电荷转移, 我们又对 Alq_3 与 Li 结合前后的自然键轨道 (NBO) 电荷进行了计算. 将 Alq_3 及其与 Li 结合后各片段电荷 q 和电荷变化量 Δq 列于表 4. 结构 I, Li 向 Alq_3 转移 0.86 e , 其中 0.29 e 被 B 配体的吡啶得到, 0.14 e 被 C 配体的吡啶得到. 结构 IV 中的 2 个 Li 原子向 Alq_3 转移了 1.71 e 的电荷, 绝大部分被各配体的吡啶得到 (A 配体吡啶: 0.38 e , C 配体吡啶 0.27 e , B 配体

吡啶 0.20 e). 结构 V 中的 2 个 Li 原子向 Alq_3 转移了 1.64 e 的电荷, 其中 0.69 e 被 C 配体的吡啶得到, 0.42 e 被 A 配体的吡啶得到. 结合前面的分子轨道的结果, Alq_3 的 LUMOs 分布在各个配体的吡啶上, 而 Li 原子与 Alq_3 结合后, Li 主要向吡啶转移电子, 在接近 LUMO 能级处形成一个或二个单电子占据能级, 即施主能级, 施主能级定域在吡啶环上, 与前面的前线分子轨道分析一致. 但无论是 1:1 摻杂还是 2:1 摻杂, Li 原子到 Alq_3 分子发生的不是完全的电荷转移.

表 4 Alq₃ 及其与 Li 结合后各片段电荷和电荷变化 (e)

结构	Al	A			B			C			Li ^{a)}
		O	苯	吡啶	O	苯	吡啶	O	苯	吡啶	
Alq ₃	<i>q</i>	1.98	-0.83	0.39	-0.15	-0.83	0.37	-0.15	-0.84	0.37	-0.13
	I	<i>q</i>	1.99	-0.92	0.35	-0.17	-0.97	0.28	-0.44	-0.85	0.36
		$\Delta q^b)$	0.01	-0.09	0.04	-0.02	-0.14	0.09	-0.29	-0.01	-0.01
IV	<i>q</i>	1.99	-0.99	0.06	-0.53	-0.95	0.33	-0.35	-0.94	0.27	-0.40
		Δq	0.01	-0.16	-0.33	-0.38	-0.12	-0.04	-0.20	-0.10	-0.27
	V	<i>q</i>	2.00	-0.99	0.13	-0.57	-0.91	0.41	-0.10	-0.87	0.19
		Δq	0.02	-0.16	-0.26	-0.42	-0.08	-0.04	-0.05	-0.03	-0.18
											1.64

a) 所有 Li 原子电荷; b) Δq 为 Alq₃ 与 Li 的复合体片段电荷与 Alq₃ 对应片段电荷之差.

4 结 论

通过密度泛函理论计算发现, Alq₃ 在掺杂 Li 原子后, Li 原子与 Alq₃ 的 O, N 原子结合, 形成电子转移复合物, Li 原子将部分电子转移到 Alq₃ 的吡啶环上, 在 Alq₃ 的带隙内形成施主能级, 形成了类似 n 型无机半导体电子结构, 从而提高了 Alq₃ 的电子传输能力. 但 Li 原子与 O 原子的结合会使对应的 Al-O 键变长, 当 Alq₃ 与 1 和 2 个 Li 原子结合时, 能够保持 Alq₃ 的结构, 所以应会有效地提

高电子传输能力; 由于 Alq₃ 与 2 个 Li 结合比与单个 Li 结合的结构具有更多的 n 型电子, 所以 Alq₃ 与 2 个 Li 结合的结构电子传输能力相对较高. 而当 Alq₃ 与 3 个 Li 原子结合时, 由于 Alq₃ 已明显分解, 这会影响到 Alq₃ 分子之间的堆积方式, 使分子之间的 π - π 相互作用变弱, 电子的迁移率也会随之下降. 综合考虑以上两种因素, 可以得出 Li 与 Alq₃ 保持在 2:1 左右的比例, 可使得电子传输能力达到最高.

- [1] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Hung L S, Tang C W, Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152
- [3] Jabbour G E, Kawabe Y, Shaheen S E, Wang J F, Morrell M M, Kippelen B, Peyghambarian N 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1762
- [4] Liu R, Zhang Y, Lei Y L, Chen P, Zhang Q M, Xiong Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4283 (in Chinese) [刘荣, 张勇, 雷衍连, 陈平, 张巧明, 熊祖洪 2010 物理学报 **59** 4283]
- [5] Jiao Z Q, Wu X M, Hua Y L, Dong M S, Su Y J, Shen L Y, Yin S G 2011 *Chin. Phys. B* **20** 107803
- [6] Chen M H, Lu Y J, Wu C C, Wu C I 2010 *Thin Solid Films* **518** 3942
- [7] Chen P, Zhao L, Duan Y, Cheng G, Zhao Y, Liu S Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097203 (in Chinese) [陈平, 赵理, 段羽, 程刚, 赵毅, 刘式墉 2011 物理学报 **60** 097203]
- [8] Bruder I, Watanabe S, Qu J Q, Müller I B, Kopecek R, Hwang J, Weis J, Langer N 2010 *Org. Electron.* **11** 589
- [9] Zhang D D, Feng J, Chen L, Wang H, Liu Y F, Jin Y, Bai Y, Zhong Y Q, Sum H B 2011 *IEEE J. Quantum. Elect.* **47** 591
- [10] Niu L B, Guan Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4931 (in Chinese) [牛连斌, 关云霞 2009 物理学报 **58** 4931]
- [11] Chen S J, Yu J S, Wen W, Jiang Y D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037202 (in Chinese) [陈苏杰, 于军胜, 文雯, 蒋亚东 2011 物理学报 **60** 037202]
- [12] Kido J, Matsumoto T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2866
- [13] Su S H, Hou C C, Shieh R S, Yokoyama M 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 3193
- [14] Lee J H, Wu M H, Chao C C, Chen H L, Leung M K 2005 *Chem. Phys. Lett.* **416** 234
- [15] Huang J S, Pfeiffer M, Werner A, Blochwitz J, Leo K, Liu S Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 139
- [16] Yook K S, Jeon S O, Min S Y, Lee J Y, Yang H J, Noh T, Kang S K, Lee T W 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1797
- [17] Curioni A, Andreoni W 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 8216
- [18] Curioni A, Andreoni W 2001 *IBM J. Res. Dev.* **45** 101
- [19] Takeuchi K, Yanagisawa S, Morikawa Y 2007 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8** 191
- [20] Yanagisawa S, Morikawa Y 2006 *Chem. Phys. Lett.* **420** 523
- [21] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [22] Brinkmann M, Gadret G, Muccini M, Taliani C, Masciocchi N, Sironi A 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 5147

Lithium-doped tris (8-hydroxyquinoline) aluminum studied by density functional theory*

Xie Xiao-Dong¹⁾ Hao Yu-Ying^{1)†} Zhang Ri-Guang²⁾ Wang Bao-Jun^{2)‡}

1) (College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 5 September 2011; revised manuscript received 20 November 2011)

Abstract

The geometry, the frontier molecular orbital and the charge transfer property of lithium (Li) doped tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) are investigated by the density functional theory (DFT) method. The calculated results show that in the Li-doped Alq_3 system, Li-N and Li-O bonds are formed and Li- Alq_3 electron transfer complexes are obtained. The incomplete electron transfer from Li atoms to the pyridine side of Alq_3 results in donor level in the band gap of Alq_3 , a typical n-type doping formation, which can improve efficiently the electron transport efficiency. However heavy Li doping can induce the dissociation of Alq_3 , which leads to the decline of electron transport ability. When the Li: Alq_3 doping ratio is about 2:1, the Li-doped Alq_3 layer will have a maximal electron transport efficiency.

Keywords: doping, electron transport, density functional theory (DFT), organic light-emitting diodes (OLED)

PACS: 72.20.-i, 31.15.es, 78.66.Qn

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21071108, 60976018, 20976115), and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant Nos. 2008011008, 2010021023-2).

† E-mail: haoyuyinghyy@sina.com

‡ E-mail: wangbaojun@tyut.edu.cn