

## 有机发光二极管的光致磁电导效应\*

焦威<sup>1)</sup> 雷衍连<sup>1)</sup> 张巧明<sup>1)</sup> 刘亚莉<sup>1)</sup> 陈林<sup>1)</sup> 游胤涛<sup>2)</sup> 熊祖洪<sup>1)†</sup>

1) (西南大学物理科学与技术学院, 发光与实时分析教育部重点实验室, 重庆 400715)

2) (复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(2012年1月10日收到; 2012年3月11日收到修改稿)

制备了结构为ITO/CuPc/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al的常规有机发光二极管, 之后对器件采用波长为442 nm和325 nm的激光线进行照射产生激子, 并在小偏压下(保证器件没有开启)对激子的演化过程进行控制, 同时测量器件的光致磁电导(photo-induced magneto-conductance, PIMC). 实验发现, 不同于电注入产生激子的磁电导效应, PIMC在正、反小偏压下表现出明显不同的磁响应结果. 当给器件加上正向小偏压时, 器件的PIMC在0—40 mT范围内迅速上升; 随着磁场的进一步增大, 该PIMC增加缓慢, 并逐渐趋于饱和. 反向小偏压时, 器件的PIMC随着磁场也是先迅速增大(0—40 mT), 但达到最大值后又逐渐减小. 通过分析外加磁场对器件光生载流子微观过程的影响, 采用‘电子-空穴对’模型和超精细相互作用理论对正向偏压下的PIMC进行了解释; 反向偏压下因各有机层的能级关系, 为激子与电荷相互作用提供了必要条件, 运用三重态激子与电荷的反应机制可以解释PIMC出现高场下降的实验现象.

**关键词:** 有机发光二极管, 光生载流子, 高磁场效应, 三重态激子-电荷反应

**PACS:** 73.61Ph, 73.43.Qt

## 1 引言

最近研究表明, 在不包含任何磁性功能层的常规有机发光器件中, 外加磁场可以使其电流和发光发生显著改变<sup>[1]</sup>, 并将这种奇特现象定义为有机磁效应(organic magnetic field effects); 根据器件的电流和发光的磁响应, 分别命名为有机磁电导(organic magnetoconductance, OMC)和有机磁致发光(organic electroluminescence, OMEL). 随着研究的不断深入, 发现因器件结构及测量条件的不同, OMC的数值、线型甚至符号都可以发生改变<sup>[1-20]</sup>. 为揭示这种新奇有机磁电导效应的物理机制, 人们提出了一些理论模型, 如电子-空穴对模型<sup>[1,13]</sup>、激子-电荷反应模型(triplet-charge annihilation, TQA)<sup>[5,13]</sup>和双极化子模型<sup>[16]</sup>等. 前两种模型都涉及到激子的产生: 即电子和空穴分别从器件的阴极和阳极注入, 在电场作用下相向传输,

接着在库仑作用力下相互俘获并最终生成激子, 这就是人们熟知的通过电注入方式产生激子的基本过程. 到目前为止, 文献中报道的OMC现象所涉及的激子, 基本上都是靠外电路注入电荷所产生. 我们知道, 除了电注入方式可以产生激子外, 采用光激发同样可以产生激子, 且在两种方式中激子的演化过程大体上是逆过程, 尽管其中的单重态与三重态的比率有较大的不一样. 一个很自然想到的问题是: 光激发方式所产生的OMC与电注入情况下的OMC有没有不同? 为此, 我们在有机半导体常规器件上, 通过光激发方式产生激子, 并在小偏压下(让器件没有开启, 光电流是暗电流的2个数量级以上)操控由激子演化产生的光电流; 通过外加磁场对这种光电导的影响, 从另外一个角度来研究最近在有机半导体器件中出现的奇特磁现象. 对这种有机光电导的磁响应进行研究, 可望发现一些新的实验现象(正如下文所报道的), 是对电注入方式下有机磁电导效应研究的很好补充, 将有助于进一

\* 重庆市科委自然科学基金(批准号: CSTC, 2010BA6002)、国家自然科学基金(批准号: 10974157)、复旦大学应用表面物理国家重点实验室开放课题(批准号: KL2011.06)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: XDJK2009A001, XDJK2011C041)资助的课题.

† E-mail: zhxiang@swu.edu.cn

步理解在非磁有机半导体器件中出现磁响应的微观机制, 具有较好的研究价值.

## 2 器件制备与测量

本实验制备了结构为 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>(80 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) 的有机发光二极管 (标准器件), 其中 CuPc 的全称为 Copper-phthalocyanine, NPB 的全称为 N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N' diphenyl-benzidine, Alq<sub>3</sub> 的全称为 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(III). 作为对照, 还制备了结构为 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(120 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) 的控制器件. 器件的具体制作过程及各有机功能层的生长参数与参考文献 [17] 一致, 其有效面积为  $1 \times 2 \text{ mm}^2$ . 器件制备好后, 被迅速移入真空闭循环冷却系统的冷头上并进行固定与连线. 冷头被放置在一对电磁铁 (Lakeshore: EM 647) 的磁极之间, 外加磁场平行于样品表面, 电磁铁最大磁场为 1 T, 大小由霍尔探头通过 Lakeshore 421 高斯计直接测量. 采用由我们编写的 Labview 程序控制包括电磁铁、霍尔探头及其控制单元和 Keithley 2400 电源在内的整个测量系统. 其中, Keithley 2400 电源为器件提供较小的偏压并同时测量器件的传导电流. 采用美国 CVI MG 的 He-Gd 激光器作为激子产生的激发光源. 该激光器可通过调节激光头处的滤色片分别产生波长为 325 和 442 nm 的单波长激光束以及两种波长的混合激光束, 激光束通过反射镜和汇聚透镜构成的组件垂直照射器件. 整个测量过程在室温、真空下进行, 测量时外加偏压较小以确保器件没有开启, 一般光电流是暗电流的 2 个数量级以上, 且实验中通过控制偏压和激光强度, 使光电流在  $1 \mu\text{A}$  以内. 直接测量相同小偏压下的暗电流, 在设备的测量精度内没有发现有任何磁效应; 因此, 本文所观察到的所有磁电导效应, 都是光电流在磁场作用下的结果, 即光致磁电导效应 (PIMC).

## 3 结果与讨论

图 1 给出了在正偏压条件下 (即 ITO 为正极, Al 为负极), 标准器件在波长为 325 和 442 nm 的激光照射下的磁电导变化曲线, 即 PIMC. 该 PIMC 的定义式为  $[I(B) - I(0)]/I(0) \times 100\%$ , 其中  $I(B)$  和  $I(0)$  分别表示有、无磁场情况下流过器件的传

导电流. 图中列举的几种电流都是光生载流子在器件小偏压下形成的电流, 因为正如在前面的实验部分所述, 实验中确保小偏压下的暗电流要比光电流低两个数量级, 且在实验精度的范围内, 没有探测到该量级暗电流表现出了磁响应. 从图 1(a) 中可以看出, 在小磁场范围 ( $|B| \leq 40 \text{ mT}$ ), 器件在波长为 325 nm 的激光照射下的 PIMC 均随磁场的增大而快速增加, 即正磁电导效应. 当磁场  $|B| \geq 40 \text{ mT}$  后, 器件的 PIMC 随着磁场的增大而缓慢增加, 并逐渐趋于饱和. PIMC 的值最高可达 6%. 图 1(b) 为器件在波长为 442 nm 的激光照射下的 PIMC 随外加磁场的变化曲线, PIMC 的值最高可达到 8%. 可以看出, 器件在 442 nm 的激光照射下的 PIMC 曲线与在 325 nm 的激光照射下的 PIMC 曲线十分相似. 比较图 1(a) 和 1(b) 可以看出, 在两种不同波长的激光照射下器件的 PIMC 值大致相等, 磁电导线型也基本相同, 表明在确保能够激发电子跃迁的情况下, 这两种激光的波长对磁电导的影响较小.

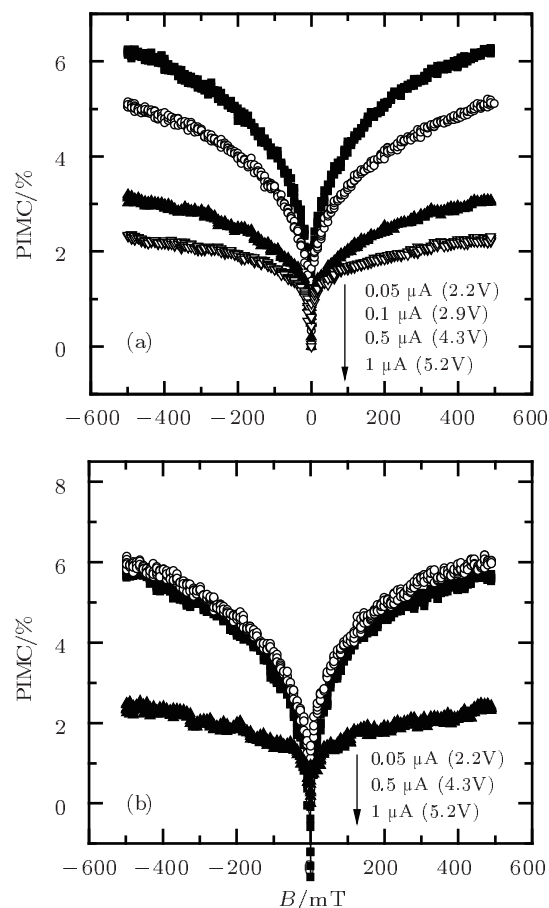


图 1 室温正向小偏压下, 标准器件在波长为 325 (a) 和 442 nm (b) 激光照射下的光致磁电导效应

图 2 给出了在反向小偏压下 (即 ITO 接负极, Al 接正极), 标准器件在波长为 325 和 442 nm 的激光照射下的 PIMC 变化曲线. 图中列举的几种电流同样也都是光生载流子在器件小偏压下形成的电流. 从整体上说, 在两种不同波长的激光照射下器件的 PIMC 值大致相等, 与正偏压条件下的情形相比较, 反偏压下的 PIMC 值相对较小, 最高达 6%. 比较图 1 和图 2 可以发现, 在正、反两种不同的偏压下, 器件 PIMC 线型表现出不同的变化趋势. 在反偏压下, 器件在低场 (0—40 mT) 的 PIMC 迅速增大, 这与正偏压条件下的情形相同. 但器件的 PIMC 在约 40 mT 处达到最大值后, 随着磁场的进一步增大, PIMC 开始缓慢下降. 尽管器件的 PIMC 值始终为正, 即正磁电导效应, 但在大于 40 mT 之后, 该 PIMC 则呈负增长变化, 这种趋势与器件的光电流大小无关. 可以看出, 在正、反偏压下, 器件 PIMC 的低场效应基本相同, 但其高场效应截然不同.

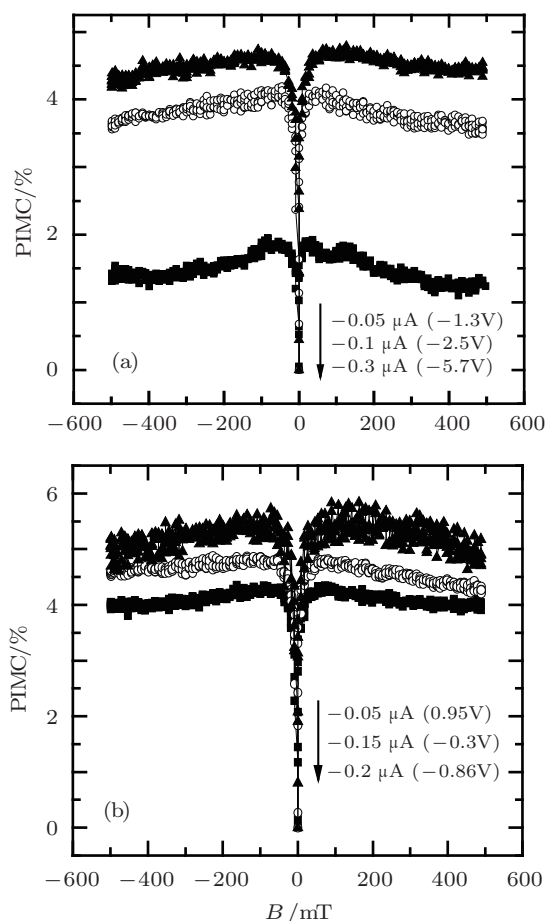


图 2 室温反向小偏压下, 标准器件在波长为 325 nm (a) 和 442 nm (b) 激光照射下的光致磁电导效应

通常, 在电注入过程中, 从阴极注入的电子和

从阳极注入的空穴在电场作用下相向移动, 在库仑引力的作用下, 彼此相互靠近. 其中一部分电子和空穴相互俘获形成分子间电子-空穴对 (又称为极化子对), 随着电子和空穴之间的距离进一步减小, 就会形成分子内电子-空穴对 (即激子)<sup>[21]</sup>, 如图 3(a) 所示 (图中实线箭头表示载流子的主要转化方向, 虚线箭头表示相反的转化过程). 极化子对  $[(PP)^1, (PP)^3]$  和激子  $(S^*, T)$  都包括单重态和三重态两种自旋态. 按照自旋统计原则, 由电注入产生的单重态激子与三重态激子的比例是 1:3<sup>[22]</sup>. 但在激光照射下, 激光能将有机材料分子最高占有分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 上的电子激发到最低未占有分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), 从而形成激子. 一般而言, 由光激发产生的激子都是单重态激子. 可以看出, 在两种不同的激发方式下, 激子的产生方式有较大不同.

光生激子 (包括单重态和三重态) 可通过超快电子转移过程将电子转移给相邻的分子上, 从而形成极化子对 (单重态极化子对和三重态极化子对). 激子和极化子对都能够分离成自由电荷 (如图 3 所示). 但相较于三重态激子 (或三重态极化子对) 而言, 单重态激子 (或单重态极化子对) 的离子性更强, 更容易解离成自由电荷<sup>[13,23]</sup>. 自由电荷在电场的作用下向两边电极移动, 从而形成光电流. 测量时发现, 用激光照射后器件的光电流是无光照条件下暗电流的约  $10^2$  倍, 这表明器件中的激子主要由光激发产生.

单重态极化子对可以通过超精细相互作用发生系间窜越 (intersystem-crossing) 而转化为三重态极化子对<sup>[1]</sup>. 当没有外加磁场时, 这种转化最为有效<sup>[24]</sup>. 对单重态激子而言, 由于单重态激子中电子和空穴的距离较小, 它们之间的自旋交换能较大, 导致单重态激子和三重态激子之间的能级间隔很大, 因此在本实验中采用 mT—T 的磁场量级, 单重态激子不能通过超精细相互作用转化为三重态激子<sup>[13,24]</sup>. 但通过上述分析发现, 单重态激子可以通过超快电子转移过程转化为单重态极化子对, 然后单重态极化子对通过超精细相互作用转化为三重态极化子对, 最后三重态极化子对再转化为三重态激子. 即虽然器件中的激子主要由光激发产生, 而光激发产生的激子又主要是单重态激子, 但是器件中依然有一定数量的三重态激子, 如图 3(b) 所示.

在正向小偏压下 (即 ITO 接正极, Al 接负极),

有机层中光激发产生的电子和空穴分别向 ITO 电极和 Al 电极移动, 由于各功能层的能级排列较匹配, 其中载流子的传输相对平衡, 因此, 超精细相互作用在器件中起主导作用. 超精细相互作用在没有外加磁场时较强, 但在较小的外加磁场下 (0—40 mT), 超精细相互作用减弱, 导致单重态极化子对向三重态极化子对的转化受到抑制<sup>[1,24]</sup>, 从而使

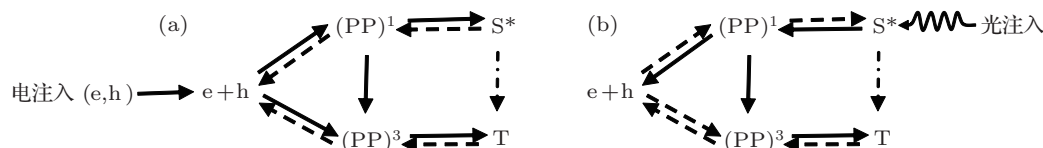


图3 器件电注入过程 (a) 和光注入过程 (b) 中的电子和空穴的演化过程示意图,  $(pp)^1$  和  $*(pp)^3$  分别表示单重态和三重态极化子对,  $S^*$  和  $T$  分别表示单重态和三重态激子

而在反向小偏压下 (即 ITO 接负极, Al 接正极), 电子和空穴在有机层中的传输将不再平衡. 这是因为: 在 ITO/CuPc 界面, ITO 能级与 CuPc 的 HOMO 能级相差不大 (约  $\Delta E \approx 0.4$  eV), 在电场的作用下, CuPc 中激子的空穴被 ITO 收集, 从而使激子解离, 电子向 Al 电极移动. 但由于 CuPc 的 LUMO 能级与 NPB 的 LUMO 能级之间的势垒很大 ( $\Delta E \approx 1.2$  eV), 电子很难从 CuPc 层注入到 NPB 层中, 这使得 CuPc 中有大量的剩余电子. 另外, 由前述可知, 器件中有一定数量的三重态激子, 所以 CuPc 中同时存在一定量的三重态激子和剩余电子, 从而为 TQA 提供了条件. 通常, 三重态激子能与自由载流子进行相互作用, 从而分解成二次载流子贡献到总电流中去, 即  $T + Q \rightarrow e + h + Q$ . 当给器件施加一个外磁场后, 单重态向三重态的转化被抑制, 使得三重态激子的数目减少, 从而抑制了“三重态激子 - 电荷反应”过程. 最终会使反应产物 (二次载流子) 的数目减少, 导致总电流变小. 此即为负的磁电导效应. 因此, 反偏压下器件的总 PIMC 是由 TQA 作用与超精细相互作用叠加的结果. 在较大的磁场 ( $|B| \geq 40$  mT) 作用下, TQA 作用逐渐被抑制<sup>[25]</sup>, 导致器件的传导电流减小. 因此, 反偏压下器件的 PIMC 表现为在低场迅速上升, 在高场缓慢下降, 如图 2 所示.

为了对以上分析进行验证, 我们制备了结构为 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(120 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) 的器件作为对照器件, 并在室温反向小偏压条件下测量了该器件在 325 nm 的激光照射下的磁电导效应, 实验结果如图 4 所示. 由图 4 可

单重态极化子对的数量增多, 使器件中的电子和空穴的数目也增多. 因此, 器件的传导电流在低场迅速增大, PIMC 迅速上升 (如图 1 所示). 随着磁场的进一步增大, 磁场对超精细相互作用的抑制作用逐渐饱和, 从而 PIMC 的增加也逐渐饱和. 因此, 正向小偏压下器件的 PIMC 表现为在低场快速上升, 在高场增加缓慢并逐渐饱和.

知, 对照器件的 PIMC 在低场迅速增大, 在约 40 mT 达到最大值, 然后随着磁场的进一步增大, PIMC 开始缓慢下降, 这与标准器件在反偏压下的 PIMC 线型十分相似. 只是相对于标准器件, 该对照器件 PIMC 的低场值小了 5 倍左右, 这是由于该对照器件中没有功能层 Alq<sub>3</sub>, 使得对照器件中的激子浓度较低, 从而影响了器件低场值的大小. 比较图 2(a) 和图 4 的 PIMC 高场部分可以发现: 1) 两种器件在反向小偏压下其高场部分都出现了下降; 2) 两种器件高场磁电导的值下降幅度都是约 0.8%. 也就是, 该实验结果验证了我们之前的分析, 即器件的总 PIMC 是 TQA 作用与超精细相互作用叠加的结果.

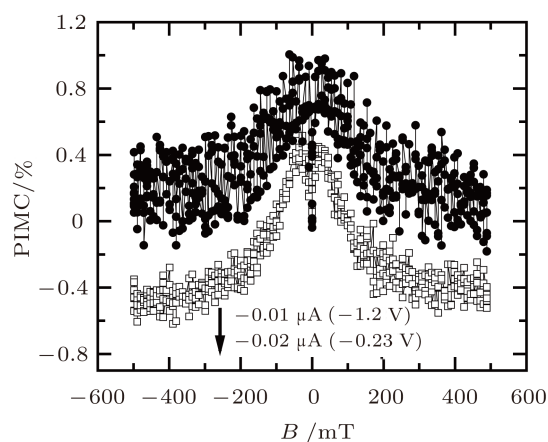


图4 室温反向小偏压下, 对照器件在 325 nm 激光照射下的磁电导效应

综上所述, 在反偏压下, 器件的平衡特性被打破, 从而为 TQA 反应提供了条件. 在这种情况下,

器件中除了超精细相互作用机制以外,还存在 TQA 反应机制. 超精细相互作用对 PIMC 的影响表现为低场迅速上升,在高场逐渐饱和;而 TQA 反应机制使器件的 PIMC 在外磁场作用下逐渐减小. 两种机制综合作用使器件的 PIMC 表现出在低场快速上升而在高场缓慢下降.

## 4 结论

本文制备了结构为 ITO/CuPc/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 的有机半导体器件,并在波长为 325 和 442 nm 的激光照射下测量了器件的光致磁电导效应. 结果发现了器件在正、反偏压下表现出了不同的磁响应.

与传统的测量手段相比较,本实验采用了激光照射这一实验条件,以此研究外加磁场对器件光生载流子微观过程的影响. 从器件在光照下激子的产生方式出发,本文对器件所表现出的奇特磁电导效应进行了分析,认为正向小偏压时,器件的磁电导由超精细相互作用机制能较好的解释;而反向小偏压下,器件中光生载流子不再具有平衡传输特性,从而为三重态激子-电荷反应提供了条件;此时,器件中的磁电导是超精细相互作用机制与三重态激子-电荷反应机制叠加的结果. 本工作拓展了有机磁电导的研究手段,丰富了有机磁效应的实验现象,对正确理解有机发光器件中的磁电导产生机制有一定的参考价值.

- [1] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Marco D P, Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [2] Wang Z, He Z H, Tan X W, Tao M L, Li G Q, Xiong Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2979 (in Chinese) [王振, 何正红, 谭兴文, 陶敏龙, 李国庆, 熊祖洪 2007 物理学报 **56** 2979]
- [3] Odaka H, Okamoto H, Kawasaki M, Tokura Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 123501
- [4] Mermer Ö, Veeraghavan G, Francis T L, Wohlgenannt M 2005 *Solid Communications* **134** 631
- [5] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073710
- [6] Xin L Y, Li C N, Li F, Liu S Y, Hu B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 123306
- [7] Chen P, Lei Y L, Song Q L, Zhang Y, Liu R, Zhang Q M, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 213304
- [8] Chen P, Song Q L, Choy W C H, Ding B F, Liu Y L, Xiong Z H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 143305
- [9] Li F, Xin L Y, Liu S Y, Hu B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 073301
- [10] Mermer Ö, Veeraghavan G, Francis T L, Sheng Y, Nguyen D T, Wohlgenannt M, Köhler A, Al-Suti M K, Khan M S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205202
- [11] Xiong Z H, Wu D, Vardney Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [12] Nguyen T D, Sheng Y, Rybicki J, Wohlgenannt M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235209
- [13] Hu B, Wu Y 2007 *Nature Materials* **6** 985
- [14] Ren J F, Fu J Y, Liu D S, Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3814 (in Chinese) [任俊峰, 付吉永, 刘德胜, 谢士杰 2004 物理学报 **53** 3814]
- [15] Zhang Q M, Lei Y L, Song Q L, Chen P, Zhang Y, Xiong Z H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **98** 243303
- [16] Bobbert P A, Nguyen T D, van Oost F W A, Koopmans B, Wohlgenannt M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 216801
- [17] Zhang Y, Liu R, Leng Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5817 (in Chinese) [张勇, 刘荣, 雷衍连, 陈平, 张巧明, 熊祖洪 2010 物理学报 **59** 5817]
- [18] Lei Y L, Liu R, Zhang Y, Tan X W, Xiong Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1269 (in Chinese) [雷衍连, 刘荣, 张勇, 谭兴文, 熊祖洪 2009 物理学报 **58** 1269]
- [19] Sheng Y, Nguyen T D, Mermer Ö, Wohlgenannt M, Scherf U 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045213
- [20] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, Koopmans B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257201
- [21] Frankevich E L, Lymarev A A, Sokolik I, Karasz F E, Blumstengel S, Baughman R H, Hrbold H H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 9320
- [22] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P, Morley N A, Gibbs M R J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [23] Wohlgenannt M, Vardeny Z V 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** R83
- [24] Ito F, Ikoma T, Akiyama K, Watanabe A, Tero-Kubota S 2005 *J. Phys. Chem.* **109** 8707
- [25] Doubleday Jr C, Turro N J, Wang J F 1989 *Acc. Chem. Res.* **22** 199



# Light-induced magnetoconductance effect in organic light-emitting diodes\*

Jiao Wei<sup>1)</sup> Lei Yan-Lian<sup>1)</sup> Zhang Qiao-Ming<sup>1)</sup> Liu Ya-Li<sup>1)</sup>  
Chen Lin<sup>1)</sup> You Yin-Tao<sup>2)</sup> Xiong Zu-Hong<sup>1)†</sup>

1) (School of Physical Science and Technology, MOE Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, Southwest University, Chongqing 400715, China)

2) (Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory), Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 10 January 2012; revised manuscript received 11 March 2012)

## Abstract

Organic light-emitting diode with a structure of ITO/CuPc/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al is fabricated. The excitons of the device are produced by laser irradiation using two kinds of laser beams which are at 442 nm and 325 nm, and the evolutions of the excitons are controlled by a small bias (which is either positive or negative, and ensures that the device does not turn on). The photo-induced magneto-conductance (PIMC), which is the dark current of the device showing no magnetic response at a small bias, is also measured at the same time. It is found that unlike the magneto-conductance in the electrical injection case, the PIMC presents significantly different results at the positive and negative small bias. The PIMC of the device increases rapidly in a range of 0–40 mT at a small forward bias, then increases slowly with the further increase of magnetic field, and finally becomes saturated gradually. But in the case of small reverse bias, although the PIMC of the device also first increases rapidly with the increase of magnetic field (0–40 mT), but it decreases after its maximum value has been reached. By using a composite model of electron-hole pairs and the theory of hyperfine interaction, the PIMC effect at the forward bias can be explained by analyzing the effects of the applied magnetic field on the micro-processes of the light-generated carrier of the device. When the device is in the case of reverse bias, due to the fact that the relationship of the energy-band of each organic layer provides the necessary conditions for the interactions between exciton and charge, the decrease of PIMC in high magnetic-fields can be attributed to the mechanism of reaction between triplet exciton and charge.

**Keywords:** organic light-emitting diodes, photo-carrier, high-field effect, triplet exciton-charge interaction

**PACS:** 73.61.Ph, 73.43.Qt

\* Project supported by Natural Science Foundation of CQ CSTC, China (Grant No. CSTC, 2010BA6002), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974157), the Open Project Support by State Key Laboratory of Surface Physics and Department of Physics, China (Grant No. KL2011\_06), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. XDJK2009A001, XDJK2011C041).

† E-mail: zhxiong@swu.edu.cn