

用光刺激放电法研究纳米粉末掺杂低密度聚乙烯中陷阱能级*

朱智恩 张冶文[†] 安振连 郑飞虎

(同济大学物理系, 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092)

(2011年7月13日收到; 2011年8月1日收到修改稿)

通过光刺激放电 (PSD) 技术研究了纳米粉末掺杂低密度聚乙烯 (LDPE) 中的陷阱能级. 利用连续扫描法得到了不同掺杂比例的 Al_2O_3 , MgO 纳米粉末掺杂试样以及相同掺杂比例的多种纳米粉末掺杂试样的 PSD 电流谱, 定性地得出了试样陷阱能级的深浅变化. 分步扫描法定量地描述了 LDPE 试样在 Al_2O_3 纳米掺杂前后陷阱能量分布的变化. 结果表明, 掺杂比例大于 0.2% 的 Al_2O_3 纳米粉末掺杂、大于 0.5% 的 MgO 纳米粉末掺杂能够显著地使得 LDPE 陷阱能级变深. 结合纳米掺杂对 LDPE 空间电荷注入影响的相关报道, 可推测纳米掺杂对空间电荷注入的抑制与试样中陷阱能级变深存在密切的关联.

关键词: 低密度聚乙烯, 纳米粉末掺杂, 陷阱能级, 光刺激放电

PACS: 77.84.Jd, 78.20.Jq, 68.55.Ln, 73.63.-b

1 引言

由于低密度聚乙烯 (low density polyethylene, LDPE) 具有优异的电学和机械性能, 广泛用于高压及超高压交流输电电缆. 与交流输电相比, 直流高压输电具有易于电网间的互联、较低的电损以及改善的电网稳定性等优点. 因此, 自 20 世纪 50 年代以来直流高压输电就已成为高压输电中的重要研究课题. 但到目前为止, 它的使用还是存在很多问题. 主要原因是直流高压电场下聚合物绝缘介质中空间电荷的积累, 而积累的空间电荷将会引起介质内部电场的畸变. 如果空间电荷密度足够高, 局部电场甚至可能超过介质的击穿场强, 导致介质破坏^[1].

为尽可能地抑制空间电荷的注入与积累, 已提出很多改进方法和措施, 它们大致可归结为两方面. 一是电极与聚合物间的界面调整, 例如在界面处引入半导体层或能抑制电荷注入的聚合物薄膜^[2,3]. 另一种办法是改变聚合物的体特征, 例如, 对聚合物进行纳米粉末掺杂^[4,5] 或者把不同种类聚合物混合在一起^[6,7]. 在纳米复合物中, 聚合物与纳米

粒子间的相互作用能提高聚合物材料的诸多性能, 如电学、力学、热学以及流变学性能等^[8]. 纳米复合物中的空间电荷分布已被广泛研究, 研究发现有些纳米粉末掺杂能够显著地抑制介质中的空间电荷注入^[9-12], 而有些则对空间电荷注入基本无影响^[11], 但目前还不清楚具体的作用机理. Takada 等人研究了 MgO 纳米掺杂对 LDPE 中空间电荷注入的影响, 他们认为在高电场下, 由于 LDPE 与 MgO 相对介电常数不同而产生的深陷阱是抑制电荷注入的关键^[9,10].

热刺激放电 (TSD) 是研究材料陷阱信息的一个快速而有效的方法, 测量系统相对简单, 已被广泛用于电介质陷阱的研究, 甚至半导体和光导体中电荷储存以及衰减过程的研究. 但 TSD 方法有一个较为明显的缺点, 在给聚合物试样的加热过程中, 由于聚合物链扭结的形成和释放, 另外聚合物主链以及支链不断运动 (湿狗效应)^[13], 这将引起陷阱环境发生变化. 所以, 它不能够反映陷阱的本征信息. 光刺激放电早在 20 世纪 70 年代就被 Brodrigg 等人用于有机材料的研究^[14]. 在光刺激放电 (PSD) 过程中, 试样中的陷阱电荷是在波长均匀连续变化

* 国家自然科学基金 (批准号: 51077101, 50807040) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB724505) 资助的课题.

[†] E-mail: yewen.zhang@tongji.edu.cn

或者等波长的光辐照下脱阱. 与 TSD 相比, 它有一个较为明显的优点: 在 PSD 实验中, 试样温度能被保持在室温或者任意一个设定的温度, 这样试样的陷阱环境能够保持不变, 而得到的陷阱信息也将是陷阱的本征信息. 另外, 由于陷阱环境的变化, 材料 (尤其对于低熔点聚合物材料) 中的深能级陷阱信息一般不能通过 TSD 方法获得^[15], 但 PSD 方法却能测量能量值为 6 eV 以上的深陷阱信息. 近年来, PSD 方法逐渐被接受并用于实验研究中, 一些有意义的结果被不断报道. 例如, Mellinger 等人通过研究发现, 在波长小于 210 nm 的单色光辐照下, 聚丙烯孔洞内的陷阱电荷会被激发脱阱, 并导致了它的压电系数降低^[16]. Camacho González 等人研究了 PET 薄膜的陷阱能级信息, 并认为 PET 中存在 4.1 和 5.2 eV 的深陷阱能级^[17].

本文通过两种光刺激放电测量方法 - 连续扫描与分步扫描, 研究了纳米粉末掺杂 LDPE 中的陷阱能级. 对两种方法所得的结果进行了比较.

2 试样制备与实验方法

2.1 试样制备与充电

本文实验所用的试样为厚度约 140 μm , 直径 6cm 的纳米粉末掺杂低密度聚乙烯 (LDPE) 薄膜. LDPE 原料是美国 Exxon Mobil Chemical 公司生产的 LLDPE 1004 颗粒树脂, 它的密度为 0.918 g/cm^3 , 熔融指数为 2.8 $\text{g}/10 \text{ min}$. SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 纳米粉末由德国 Degussa 公司提供, 粒径分别为 16,

20, 13 nm; BaTiO_3 , MgO 纳米粉末分别来自山东国腾股份有限公司和上海彩誉纳米科技有限公司, 粒径均为 100 nm 左右. 聚乙烯与纳米粉末的复合试样由 Harpro 搅拌仪 (中国, 哈尔滨) 在 150 $^\circ\text{C}$ 下经过熔融混合而成. 搅拌仪有较高的剪切力, 转子的转速为 50 rpm, 每种试样的混合时间为 7 min. 试样的制作过程是首先将混合好的纳米复合物放入 130 $^\circ\text{C}$ 的模板中预热 12 min, 然后在该温度下加压至 15 MPa, 并持续 12 min, 最后在保持压力下冷却至室温.

实验中对所有试样均采用高压接触法充电. 充电前先在试样一面蒸镀铝电极 (约 120 nm), 另一面蒸镀半透明金电极 (约 20 nm). 充电时, 金电极连接电源正极、铝电极连接负极. 充电条件为: 场强 40 kV/mm , 时间 10 min. 充电完毕之后, 为使得试样内部陷阱电荷稳定, 把试样两电极短路并放置约 1 h, 再进行光刺激放电实验.

2.2 PSD 测量系统

图 1 为 PSD 测量系统, 该系统主要由氙灯光源 (DL450-Xe), 单色仪 (DM-201i)、样品室、外电路电流测量的多功能表 (Keithley 6514) 及信号采集与数据处理部分组成. 单色光强度的测量由分束镜和光子探测器完成. 单色仪出射光的带宽调节可通过改变单色仪的入光口和出光口的缝宽实现, 但带宽过窄的单色光势必导致投射到试样上的光强太弱、影响外电路电流测量的精度, 因此在本研究中采用的单色光带宽 $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$.

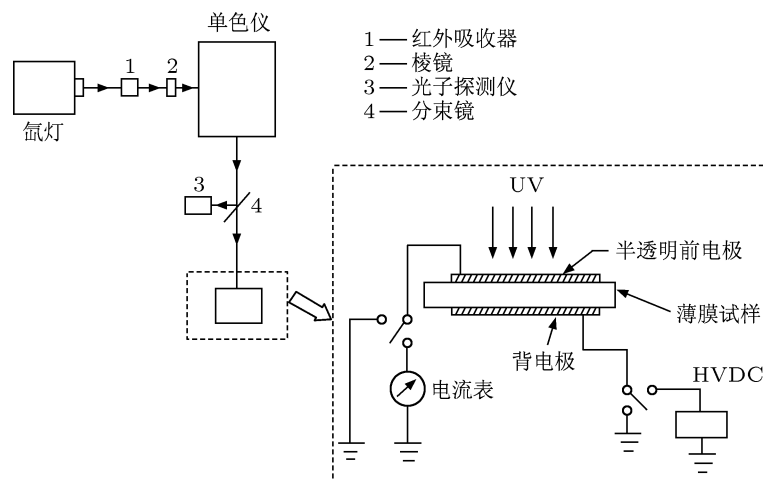


图 1 光刺激放电实验装置

2.3 PSD 实验方法

在连续扫描法中^[17,18], 通过程控设置连续匀速地改变单色仪出射光的波长, 以不同能量的单色光子辐照试样、使被俘获于相应光子能量的陷阱中的电荷脱阱, 并测量相应的外电路电流. 在本文中, 调节单色仪并使得紫外光在波长范围 400—200 nm 内从长到短连续均匀地变化, 变化速率(扫描速率)为 12 nm/min. 同时, 记录外电路电流随时间的变化, 可得出 PSD 电流与波长的关系(即 PSD 电流谱).

在分步扫描法中^[19], 利用波长 $\lambda = 270, 250, 230, 210$ nm 的单色光从长波到短波相继地辐照试样, 并使相应深度陷阱中的电荷相继近乎完全脱阱. 由于 PSD 电流与时间的指数关系, 电流衰减至零是不可能实现的. 因此, 当 PSD 电流衰减至其初始电流值的 20% 时, 即停止此波长单色光辐照, 并认为对应陷阱能带中的电荷几乎完全脱阱. 同时, 陷阱能带 $\Delta E_\lambda \left(\frac{hc}{\lambda + \Delta\lambda/2} \sim \frac{hc}{\lambda - \Delta\lambda/2} \right)$ 中的电荷量与波长 λ 下的 PSD 电流积分存在正比关系

$$Q_\lambda = c \int I_\lambda(t) dt, \quad (1)$$

式中 c 为与波长无关的常数. 这样, 通过对各波长下的 PSD 电流积分, 即可得到相应陷阱能带中俘获电荷的百分比(陷阱能级分布).

3 结果与讨论

3.1 纳米掺杂 LDPE 的连续扫描研究

图 2(a) 显示了不同掺杂比例下的 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样的 PSD 电流谱, 并同时显示了未掺杂 LDPE 试样的 PSD 电流谱作为对比. 因为试样的 PSD 电流大小不但与试样本身、试样电极有关, 甚至还受到充电条件、环境的影响. 为更好地比较图 2(a) 中各试样的陷阱能级分布, 对各曲线的峰值电流进行归一化, 即把曲线中峰值电流设定为 1, 其他电流则根据峰值电流的变化比例而变化, 结果如图 2(b) 所示. 由图可知, 掺杂比例为 0.05 wt% (本文中都为质量百分比) 的 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样与未掺杂 LDPE 试样的归一化 PSD 电流谱几乎重合, 电流产生的起始波长(阈值波长)和峰值电流对应的波长(峰值波长)相同, 均为 278 和 240 nm. 相对于未掺杂 LDPE 试样, 掺杂比例为 0.2% 的 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样的 PSD 电流

谱向短波方向移动、阈值波长及峰值波长明显减小, 约为 72 和 230 nm. 这说明掺杂试样的陷阱明显变深, 在波长 200 nm 处, 由深陷阱电荷脱阱形成的电流甚至超出了未掺杂 LDPE 试样相应电流的两倍. 随着掺杂比例的增加, 0.5%, 1% 的 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样与掺杂比例为 0.2% 的纳米掺杂试样的归一化 PSD 电流谱也几乎重合. 这意味着这两种较高浓度的 Al_2O_3 纳米粉末掺杂也能使得 LDPE 试样陷阱变深, 但相对于掺杂比例为 0.2% 的 Al_2O_3 纳米粉末掺杂, 它们无法进一步提高 LDPE 的陷阱能级.

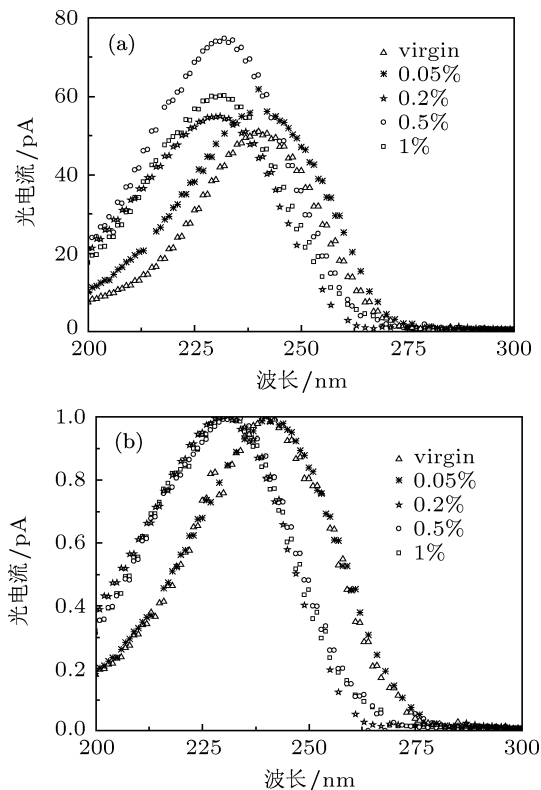


图 2 不同掺杂比例下的 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样 (a) 原始 PSD 电流谱; (b) 归一化 PSD 电流谱

图 3 显示了不同掺杂比例下的 MgO 纳米掺杂 LDPE 试样的归一化 PSD 电流谱. 可以看出, 掺杂比例为 0.05%, 0.2% 的 MgO 纳米掺杂 LDPE 试样与未掺杂 LDPE 试样的归一化 PSD 电流谱是几乎重合的, 意味着这两种掺杂比例下的 MgO 纳米掺杂对 LDPE 陷阱能级无影响. 可以很明显地看出, 0.5% 和 1% 的 MgO 纳米掺杂试样的陷阱均变深, 但 1% 的 MgO 纳米掺杂试样陷阱变深的程度更明显. 同时, 根据阈值波长的变小, 可判断这两种掺杂试样中有少部分的极浅陷阱消失. 由上面的实验结果可知, 掺杂比例大于 0.2% 的 Al_2O_3 纳米粉末掺

杂、大于 0.5% 的 MgO 纳米粉末掺杂能够显著地使得 LDPE 陷阱能级变深.

为此, 还对较高掺杂比例的多种纳米粉末掺杂 LDPE 试样的陷阱能级进行研究. 图 4 显示了掺杂比例为 1% 的 SiO₂, TiO₂, BaTiO₃, MgO, Al₂O₃ 纳米粉末掺杂 LDPE 试样的归一化 PSD 电流谱, 图中同时显示了未掺杂 LDPE 试样的归一化 PSD 电流谱. 由图可知, 除了上面已经提到的 Al₂O₃ 与 MgO 纳米粉末掺杂 LDPE 试样的归一化 PSD 电流谱发生变化外, 其他纳米掺杂 LDPE 试样与未掺杂 LDPE 试样的 PSD 电流谱几乎完全重合, 这表明即使较高掺杂比例的 SiO₂, TiO₂, BaTiO₃ 纳米粉末掺杂都不能改变 LDPE 试样的陷阱能级.

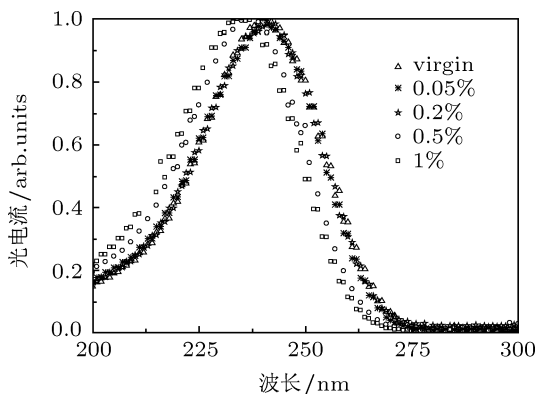


图 3 不同掺杂比例下的 MgO 纳米粉末掺杂 LDPE 试样的归一化 PSD 电流谱

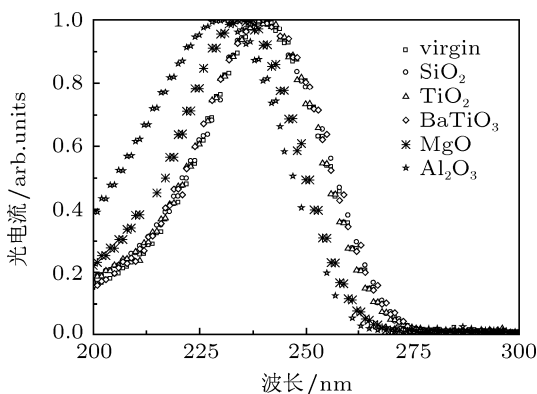


图 4 掺杂比例为 1% 的纳米掺杂 LDPE 试样的归一化 PSD 电流谱

连续扫描实验结果表明, 当 Al₂O₃ 和 MgO 纳米粉末的掺杂比例分别大于 0.2% 和 0.5% 时, 它们能够显著地使得纳米掺杂 LDPE 试样的陷阱变深. 在较高浓度 (1%) 下的多种纳米粉末掺杂中, 仅有 Al₂O₃ 和 MgO 纳米粉末能够使得纳米掺杂 LDPE 试样的陷阱明显变深. Lewis 等人认为, 处于平衡位置的两个粒子之间的距离很有可能小于

分子的旋转半径. 而粒子与分子可形成多但弱的连接, 所以在粒子相互靠近的过程中使得聚乙烯链的构形发生变化, 可能形成较深陷阱点 [20].

3.2 纳米掺杂 LDPE 的分步扫描研究

在连续扫描过程中, 由于某一单能光子的辐照持续时间过短, 位于相应深度陷阱中的诸多电荷不能完全脱阱. 这势必导致这些残留的浅阱俘获电荷被随后的较高能量光子的进一步激发脱阱, 因此导致与较高能量光子辐照对应的光刺激放电电流中存在明显的累积效应, 即该高能光子不仅激发了与之相应深度陷阱中的电荷脱阱, 还引起了众多在前期尚未脱阱的浅阱俘获电荷的进一步脱阱. 因此, 虽然连续扫描法能够快速反映试样的陷阱能级信息, 但这些信息只是半定量的, 无法得出精确的陷阱能级分布. 为得到试样准确的陷阱能级分布信息, 在这里通过分步扫描进行了研究.

如 2.3 节所述, 本方法使用波长 $\lambda = 270, 250, 230, 210$ nm, 带宽 $\Delta\lambda = 20$ nm 的准单色光. 相应波长下的 PSD 电流衰减至其初始电流的 20% 时, 即

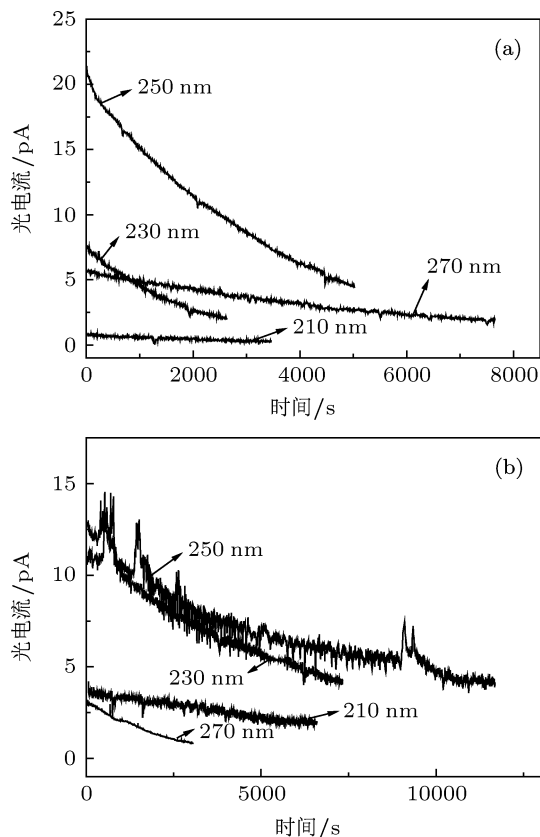


图 5 PSD 电流与时间的关系 (a) 未掺杂 LDPE 试样; (b) 掺杂比例为 0.2% 的 Al₂O₃ 纳米掺杂 LDPE 试样

停止此波长单色光辐照、并认为对应陷阱能带中的电荷几乎完全脱阱. 图 5 显示了未掺杂 LDPE 试样和掺杂比例为 0.2% 的 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样在各波长下的 PSD 电流与时间的关系, 其时间坐标依据相应各波长的放电起始时间. 对试样在各波长下的 PSD 电流积分, 即可得到它们的陷阱能级分布, 如图 6 所示. 从图中可看出, 这两种试样中的陷阱电荷均主要分布于中心能级为 4.97 eV 的陷阱能带 ΔE_{250} 中. 然而, 掺杂试样在浅陷阱能带 ΔE_{270} 中的电荷百分比为 3% 左右、远低于未掺杂 LDPE 试样在此能带中的电荷百分比 (约 30%), 但它在深陷阱能带 ΔE_{230} 和 ΔE_{210} 中的电荷百分比分别为 36.3% 和 8.3%, 远大于未掺杂 LDPE 试样在对应能带中的电荷百分比 (11.7% 和 1.7%).

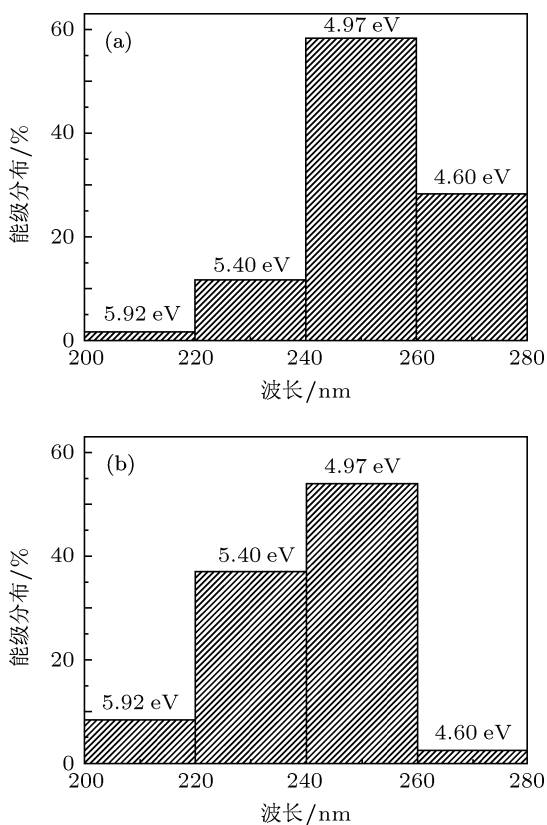


图 6 陷阱能级分布 (a) 未掺杂 LDPE 试样^[19]; (b) 掺杂比例为 0.2% 的 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样

上述的分步扫描实验结果描述了未掺杂 LDPE 试样与掺杂比例为 0.2% 的 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样的陷阱能级分布. 根据各陷阱能带中的电荷百分比数值, 可以知道 Al_2O_3 纳米掺杂极大地降低了 LDPE 中浅陷阱电荷的俘获比例、提高了深陷阱电荷的俘获比例. 它与前面通过连续扫描法得到的结论: Al_2O_3 纳米掺杂能够使得 LDPE 试样陷阱

能级变深是一致的. 通过分步扫描法得到的陷阱能级分布不但能够反映未掺杂 LDPE 试样及 Al_2O_3 纳米掺杂 LDPE 试样的本征陷阱信息, 还可通过它比较 LDPE 试样在 Al_2O_3 纳米掺杂前后各陷阱能带电荷俘获比例的变化. 在上述的分步扫描实验中, 由于实验条件的限制, 仅把试样的陷阱能级分成四个连续的陷阱能带, 且得到两种试样的电荷极大值陷阱能带均为 ΔE_{250} . 而根据 LDPE 试样在掺杂后陷阱能级的变化趋势, 可推测在陷阱能带划分足够窄的情况下, 掺杂试样的最大电荷密度陷阱能带对应的中心能级值将会大于未掺杂 LDPE 试样的相应值.

近年来, 研究发现 SiO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 这几种纳米粉末掺杂对 LDPE 中空间电荷注入的抑制效果并不明显^[11], 但 Al_2O_3 以及较高浓度的 MgO 纳米掺杂能够较为明显地抑制 LDPE 中空间电荷的注入^[9-12]. Takada 等^[9] 计算了在高电场下由于 MgO 纳米粒子和 LDPE 相对介电常数不同而引起的电势分布, 并认为由 MgO 纳米粒子感应产生的深陷阱能级是空间电荷抑制的关键. 上面这些仅直观地描述了纳米掺杂对 LDPE 中空间电荷注入的影响, 或者仅从理论上给予猜测性的解释. 本文通过光刺激放电法从实验上证实: LDPE 试样在 SiO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 纳米掺杂之后陷阱能级基本无变化, 但在 Al_2O_3 以及较高浓度的 MgO 纳米掺杂之后陷阱能级均变深. 不难推测, 空间电荷的注入与电荷陷阱能级之间存在一定的关联, 捕获在试样表层的不易迁移的深陷阱电荷能够削弱电极与试样界面处的电场, 并抑制空间电荷的进一步注入^[21,22].

4 结论

本文通过连续扫描法研究了多种掺杂比例下 (0.05%, 0.2%, 0.5%, 1%) 的 Al_2O_3 , MgO 纳米粉末掺杂以及掺杂比例为 1% 的多种纳米粉末掺杂对 LDPE 试样陷阱能级的影响. 它表明掺杂比例为 0.2%, 0.5%, 1% 的 Al_2O_3 纳米粉末掺杂以及掺杂比例为 0.5%, 1% 的 MgO 纳米粉末掺杂能够使得 LDPE 的陷阱能级明显变深. 分步扫描法研究了掺杂比例为 0.2% 的 Al_2O_3 纳米粉末掺杂对 LDPE 陷阱能级的影响, 其结果表明: Al_2O_3 纳米粉末掺杂能够降低 LDPE 中浅陷阱电荷的俘获比例、并提高深陷阱电荷的俘获比例.

- [1] Zhang Y W, Lewiner J, Alquie C, Hampton N 1997 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **4** 778
- [2] Ditchi T, Alquie C, Favrie J E, Jocteur R 1989 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **24** 403
- [3] Tanaka T 1976 *IEEE Power Engineering Society Meeting* 18
- [4] Pawlowski T, Fleming R J, Lang S B 2006 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **13** 1023
- [5] Murakami Y, Nemoto M, Okuzumi S, Masuda S, Nagao M, Hozumi N, Sekiguchi Y, Murata Y 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 33
- [6] Lin Y, Du W, Tu D M, Zhong W, Du Q 2005 *Polym. Int.* **54** 465
- [7] Wang X, He H Q, Tu D M, Lei C, Du Q G 2008 *Trans. Electr. Insul.* **15** 319
- [8] Chen G, Zhang C, Stevens G 2007 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* 275
- [9] Takada T, Hayase Y, Tanaka Y 2007 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* 417
- [10] Maezawa T, Taima J, Hayase Y, Tanaka Y, Takada T 2007 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* 271
- [11] Hao S J 2008 *MS Thesis* (Shanghai: Tongji University) (in Chinese) [郝淑娟 2008 硕士学位论文 (上海: 同济大学)]
- [12] Wang W Y, Zhang Y W, Niu F Y, Zheng F H 2009 *The 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials* **3** 849
- [13] Kryszewski M, Ulanski J, Jeszka J K, Zielinski M 1982 *Polym. Bull.* **8** 187
- [14] Brodribb J D, Hughes D M, Lewis T J 1972 *Electrets: Charge Storage and Transport in Dielectrics* 177
- [15] Takai Y, Mori K, Mizutani T, Ieda M 1976 *Japanese Journal of Applied Physics* **15** 2341
- [16] Melliner A, Camacho-González F, Gerhard-Multhaupt R 2003 *Applied Physics Letters* **82** 254
- [17] Camacho-González F, Mellinger A, Gerhard-Multhaupt R 2004 *Conference on Solid Dielectrics* 218
- [18] Mellinger A, Singh R, Camacho-González F 2004 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* 498
- [19] Zhu Z E, Zhang Y W, An Z L, Zheng F H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 665 (in Chinese) [朱智恩, 张治文, 安振连, 郑飞虎 2010 物理学报 **59** 665]
- [20] Lewis T J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 202
- [21] An Z L, Yang Q, Xie C, Jiang Y, Zheng F H, Zhang Y W 2009 *Journal of Applied Physics* **105** 064102
- [22] An Z L, Xie C, Jiang Y, Zheng F H, Zhang Y W 2009 *Journal of Applied Physics* **106** 104112

Trap levels in low density polyethylene doped with nanoparticles by photo-stimulated discharge*

Zhu Zhi-En Zhang Ye-Wen[†] An Zhen-Lian Zheng Fei-Hu

(MOE Key Laboratory of Advanced Micro-structure Material, Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 13 July 2011; revised manuscript received 1 August 2011)

Abstract

Trap levels in nanoparticle doped low density polyethylene (LDPE) are investigated by photo-stimulated discharge (PSD). The PSD spectra in MgO/LDPE and Al₂O₃/LDPE nanocomposites with the different mass percentages and different nanocomposites with the same mass percentage are obtained by continuous scanning mode, which can be qualitatively estimate the trap energy distribution. The trap levels in Al₂O₃/LDPE nanocomposite are quantitatively described by step scanning mode. The experimental results indicate that the trap levels in Al₂O₃/LDPE nanocomposites with the Al₂O₃ content of more than 0.2% and MgO/LDPE nanocomposites with the MgO content of more than 0.5% are deeper than those of the virgin LDPE. According to the relevant reports on the effect of nanoparticle doping on space charge injection, it is considered that the suppression of space charge is probably correlated with the deeper trap levels in nanocomposites.

Keywords: low density polyethylene, nano-powder doping, trap levels, photo-stimulated discharge

PACS: 77.84.Jd, 78.20.Jq, 68.55.Ln, 73.63.-b

* Project supported by the Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51077101, 50807040) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB724505).

[†] E-mail: yewen.zhang@tongji.edu.cn