

H_3BO_3 对 $Y_{1.98}O_3:Eu_{0.01}, Dy_{0.01}$ 红色长余辉发光材料结构和余辉性能的影响*

谢伟¹⁾ 王银海^{2)†} 全军¹⁾ 邹长伟¹⁾ 梁枫¹⁾ 邵乐喜¹⁾

1)(湛江师范学院化学与材料研究中心, 湛江 524048)

2)(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

(2013年2月12日收到; 2013年9月27日收到修改稿)

采用高温固相法制备了发光样品 $Y_{1.98}O_3: Eu_{0.01}^{3+}, Dy_{0.01}^{3+}$. 采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光光谱仪、单光子计数器测试了不同含量的 H_3BO_3 对 $Y_{1.98}O_3: Eu_{0.01}^{3+}, Dy_{0.01}^{3+}$ 物相结构、颗粒形貌、发光性能、余辉性能的影响. 结果表明当 H_3BO_3 含量低于8%(mol)时, 样品可保持 Y_2O_3 晶格结构, 且样品颗粒随 H_3BO_3 的含量增加逐渐增大. 样品光致发光由 Eu^{3+} 离子电子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 跃迁所致, 主峰位于612 nm, 且发光强度随 H_3BO_3 含量的增加呈线性增强. 随着 H_3BO_3 含量的增加, 样品余辉衰减时间逐渐增加, 热释光谱分析表明 H_3BO_3 的加入增加了基质陷阱能级的深度与浓度, 故而导致样品长余辉性能的变化.

关键词: 硼酸, 长余辉, 氧化钇, 陷阱能级

PACS: 61.05.cp, 78.20.-e, 33.50.Dq, 66.30.Ma

DOI: 10.7498/aps.63.016101

1 引言

一直以来, 长余辉发光材料由于其特殊的长余辉特性而受到众多学者关注^[1-5]. 目前长余辉发光材料的研究与应用已经得到了很大进展, 尤其是稀土掺杂的铝酸盐和硅酸盐, 其典型代表是 $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 和 $Sr_2MgSi_2O_7: Eu^{2+}, Dy^{3+}$. 这两种材料经过优化改性, 其余辉时间已经可达到十多个小时, 使得黄绿色长余辉材料和蓝色长余辉材料已经可以实现商用. 在现阶段, 红色长余辉材料的余辉性能依然较弱, 与黄绿色和蓝色发光材料相比, 仍有很大差距, 导致现阶段仍难以实现全色长余辉效果, 故开发具有优秀长余辉特性的红色长余辉材料是摆在各国学者面前的一个重要课题^[6-9]. 近年来, 研究人员从寻找合适的新型基质材料^[6,7]和

提升原有红色长余辉材料的性能^[8,9]两方面入手, 来开展红色长余辉材料的研究. 我们前期制备了 $Y_2O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ 发光材料^[8], 并实现了良好的红色长余辉功能.

在固相法制备发光材料的过程中, 通常会在原料中加入一些助熔剂, 如在制备铝酸盐和硅酸盐时, 一般会加入少许 H_3BO_3 , 且 H_3BO_3 对上述材料的制备过程和产物发光性能有较大影响^[10-12], 且对不同基质材料的影响有所不同, 这其中具体原因尚未见到清晰阐述. 本工作中, 我们尝试在 $Y_2O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ 长余辉发光材料的原料配比中, 添加不同含量的 H_3BO_3 , 系统研究 H_3BO_3 含量的变化对 $Y_2O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ 长余辉发光材料的物相结构, 颗粒微观形貌, 光致发光性能和余辉性能的影响, 并结合热释光谱分析了样品的长余辉性能随 H_3BO_3 的含量变化而变化的内在物理机理.

* 国家自然科学基金(批准号: 21271048, 11304276)和广东省教育厅高校优秀青年创新人才培育项目(批准号: LYM11089)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: carlxw@163.com

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相反应制备发光材料. 首先, 按照 $Y_{1.98}O_3: Eu_{0.01}^{3+}, Dy_{0.01}^{3+}, (H_3BO_3)_x$ ($x = 0, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%$ 和 10% (mol)) 化学计量比称取原料 Y_2O_3 (分析纯), Eu_2O_3 (99.99%), Dy_2O_3 (99.99%) 和 H_3BO_3 (分析纯). 然后, 将上述原料放入玛瑙研钵中研磨 4 h, 使各原料混合均匀后, 再装入刚玉方舟, 放入高温管式炉中, 以 $7^\circ C/min$ 的升温速度升至 $1350^\circ C$ 并保温 4 h, 冷却后取出粉粹, 即得到所需磷光体样品, 全部样品的合成过程在空气中完成.

2.2 样品表征

采用 MSAL-XD-2 型 X 射线衍射仪对所得发光材料进行物相结构分析, $Cu K_{\alpha 1}$ 辐射 ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$), 管压 36 kV, 管流 20 mA. 发光样品的表面微观形貌采用 Philips 公司的 XL-30 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察. 样品的光致发光谱是利用 HITACHI F-7000 荧光光谱仪测试. 用 GSZF-2A 型单光子计数系统测试发光样品的长余辉衰减特性, 测试前用 254 nm 紫外灯激发 5 min. 选择 $1^\circ C/s$ 的升温速率, 在室温至 $300^\circ C$ 焯奈露确段内, 对发光样品采用北京核仪器厂 FJ27A1 型微机热释光剂量计测试热释光谱, 测试前用 254 nm 紫外灯激发 5 min.

3 结果与讨论

3.1 发光粉体的物相分析

所得样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示.

由图 1, 对比掺入不同含量 H_3BO_3 的样品与 Y_2O_3 标准卡片 (No.25-1011) 的衍射峰, 可以发现, 在 H_3BO_3 掺入量达到 8% (mol) 的情况下, 样品的物相结构仍为单相, 与 JCPDS 卡片的 No.25-1011 衍射图谱相符合, 样品为方铁锰矿型体心立方结构的 Y_2O_3 , 晶格常数 $a = 10.60\text{ \AA}$. 当 H_3BO_3 的掺入量达到 10% (mol) 时, 样品的衍射图谱中出现了单斜结构 Y_3BO_6 (No.34-0291) 的衍射峰, 说明此时掺入的 H_3BO_3 分解后产生的 B_2O_3 参与了化学反应:



这表明, 在 Y_2O_3 基质中掺入助熔剂 H_3BO_3 , 其摩尔比含量不能大于 8% , 否则 B_2O_3 会析出, 与 Y_2O_3 基质反应, 这与 Nakamura 的研究结果较为近似 [13]. 由图 1 还可看出, 所有样品的衍射图谱中都没有发现 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 的衍射峰, 并且 Y_2O_3 的衍射峰位置也没有发现明显移动, 表明在样品制备中掺入的微量稀土离子 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 对 Y_2O_3 基质的晶体结构并没有造成明显的影响, 说明 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 已经完全进入了 Y_2O_3 晶格中.

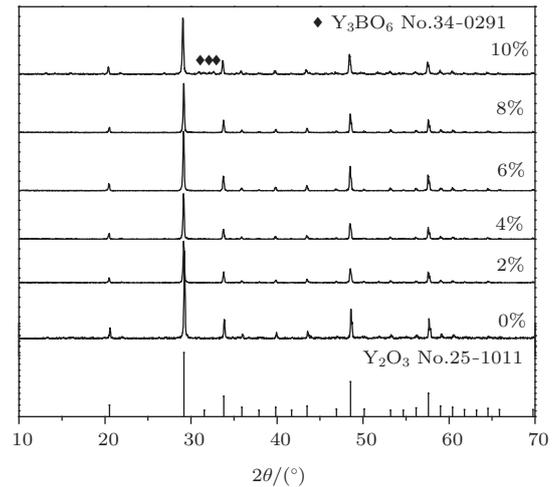


图 1 样品的 X 射线衍射图谱

3.2 发光粉体的荧光光谱分析

图 2 是所有样品在 254 nm 激发波长下的发射光谱. 从中明显看出, 所有样品的发射峰均为在 582 nm, 588 nm, 594 nm, 600 nm 和 612 nm 的线状谱, 为典型的 Eu^{3+} 的 4f 能级跃迁发射, 其中 582 nm 发射峰对应于取代了 C_2 格位上 Y^{3+} 的

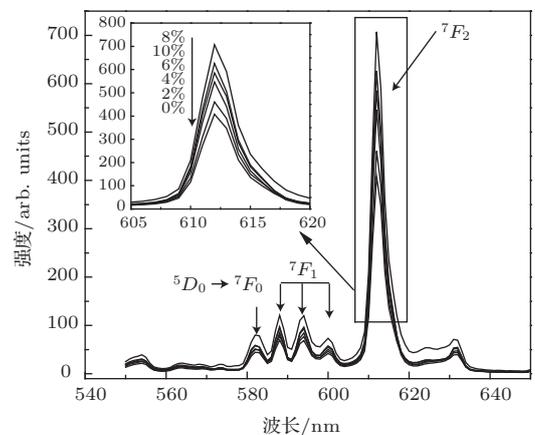


图 2 样品的光致发射光谱

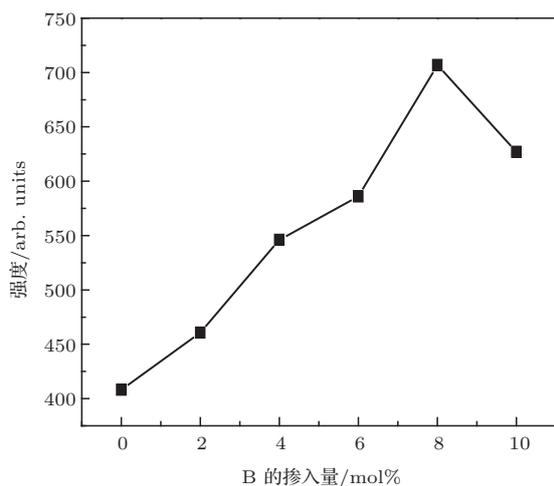


图3 样品的发射强度随掺B量的变化关系

Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F₀跃迁; 588 nm, 594 nm和600 nm的发射来源于Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F₁跃迁(磁偶级跃迁); 图2中主发射主峰位于612 nm, 来源于占据C₂格位的Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F₂的超灵敏跃迁(允许电偶极跃迁)^[8,14,15], 这表明占据C₂格位的Eu在样品中占主导地位. 由图2还可看出, 样品的光谱中没有出现Dy³⁺的发射峰, 说明所有样品中仍以Eu³⁺为唯一的发光中心. 图3是样品发光强度随掺H₃BO₃量的变化曲线. 从中看出, 随着H₃BO₃掺入量的增加, 样品的发光强度逐渐增强, 这可能是由于H₃BO₃在165 °C发生分解, 产生的B₂O₃具有助熔剂的作用, 在固相反应中可以使得Y₂O₃晶粒长大, 并且提高晶粒的完整性, 从而改善样品的发光强度, 而且从图3中可看出发射强度随B含量的增强, 近似为线性关系. 当H₃BO₃的掺入量达到10%时, 该样品的发光强度低于H₃BO₃掺入量为8%的样品, 这可能是由于前者生成了Y₃BO₆物相所致.

3.3 发光粉体的表面形貌分析

图4考察了各样品的微观形貌. 在不掺H₃BO₃的样品中, 颗粒大小均为为0.5—1 μm左右, 边角明显, 结晶较好, 且分散均匀. 在掺入2%的H₃BO₃后, 样品的形貌发生明显变化, 表现为颗粒增大, 相互之间粘连, 聚集, 且没有棱角, 表面光滑圆润. 随着H₃BO₃掺入量的增加, 样品颗粒聚集更加明显, 颗粒也逐渐增大, 堆积紧密. 这种逐渐

聚集的形貌变化说明掺入的H₃BO₃确实起到了助熔剂的作用, 并且圆润光滑的形貌容易吸收外界的激发光, 可获得更高的堆积密度^[10,16], 因而有利于增强发光, 这也是导致样品发光强度随H₃BO₃掺入量增加而增加的一个因素.

3.4 发光粉体的余辉特性

我们用单光子计数系统^[8,16]测量了发光样品的余辉衰减特性, 如图5所示. 由于掺H₃BO₃的量为10%的样品中出现了Y₃BO₆物相, 故没有考察该样品. 由图5可以明显看出, 所有发光样品的余辉衰减过程都是由一个初始的快衰减过程和随后的慢衰减过程组成. 由图可知, 随着掺H₃BO₃量的增加, 样品的余辉初始发光强度逐渐增强, 掺入H₃BO₃量为8%的样品的发光强度最大. 为进一步比较样品余辉特性, 我们对图5中各样品余辉曲线进行双指数函数拟合, 拟合公式为^[8,16]

$$I = I_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

式中, I 表示样品的荧光强度, I_1 和 I_2 是和初始亮度相关的两个常数, t 为时间. τ_1 和 τ_2 分别代表快衰减常数和慢衰减常数, 对余辉衰减时间起主要贡献的是慢衰减常数 τ_2 . 拟合所得结果列于表1.

表1 不同B含量样品余辉特性拟合结果

样品掺B量/(mol)	τ_1/s	τ_2/s
2	13.31	82.97
4	18.22	107.01
6	15.93	131.81
8	20.89	163.83

表1结果显示掺入不同H₃BO₃含量的样品的快衰减常数变化不明显, 说明样品的快衰减过程基本相同. 但是我们可以发现慢衰减常数 τ_2 随着H₃BO₃掺入量的变化有较大变化. 总体上说, 按掺入H₃BO₃的含量对样品的慢衰减常数从大到小排序为8% > 6% > 4% > 2%, 说明对于Y₂O₃:Eu²⁺, Dy³⁺长余辉发光材料, 在保持样品基质为Y₂O₃不变的情况下, 随着掺入H₃BO₃含量的不断增加, 样品余辉衰减时间逐渐增加, 说明可以通过改变H₃BO₃含量的方法来调控样品的余辉衰减特性.

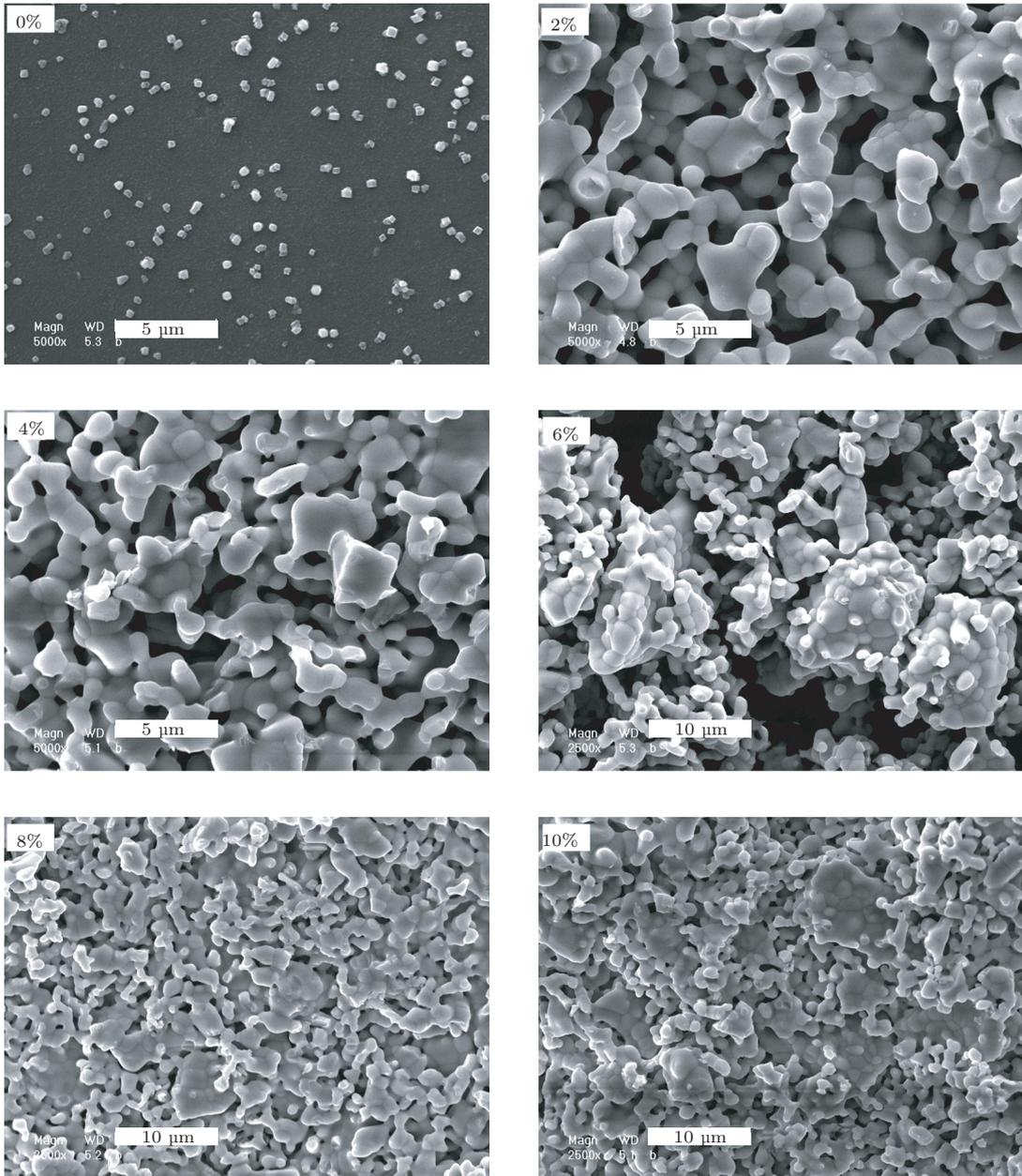


图4 掺入不同含量 H_3BO_3 样品的SEM照片

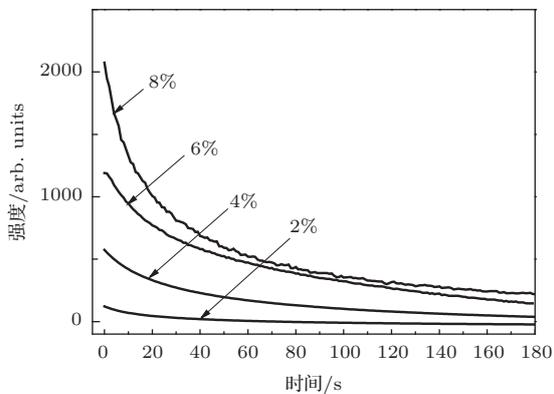


图5 样品的余辉衰减特性

3.5 发光粉体的热释光特性分析

一般来说,长余辉材料的余辉特性取决于基质在外界微小热扰动情况下所释放的电荷情况,它与掺杂的稀土离子所形成的陷阱能级的深度和浓度有很大关系^[16].为了比较掺入不同 H_3BO_3 含量的样品长余辉特性与样品中存在的陷阱能级的关系,我们测试了样品的热释光谱,测量前用 254 nm 紫外灯激发 5 min,激发停止后 10 min 开始测试,测得结果如图 6 所示.从图 6 中发现,样品的热释光谱的峰形基本相近,随着 H_3BO_3 含量的增加,热释光谱的峰位略向高温方向移动,且发光强度逐渐增

强. 为了深入研究样品中陷阱能级的相关性质及其对余辉特性的影响, 我们计算了样品中的陷阱能级深度和初始状态时陷阱中的电荷浓度.

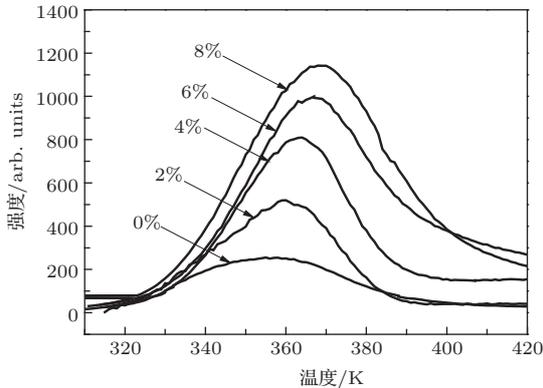


图6 发光体的热释光谱

根据热释光一级动力学方程, 热释光强度 $I(T)$ 是温度 T 的函数^[17,18], 有如下关系:

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \left[\frac{(l-1)s}{\beta} \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) dT + 1\right]^{-l(l-1)}, \quad (2)$$

表2 发光样品的热释峰值, 陷阱能级深度, 初始电荷密度和余辉初始强度

样品掺B量/(mol)	热释峰值 T_m /K	陷阱深度 E_t /eV	浓度 n_0 ($t=0$)	余辉初始强度
0	357	0.714	3950	无余辉
2	360	0.720	7530	最弱
4	364	0.728	10066	较弱
6	366	0.732	11736	次强
8	367	0.734	13838	最强

从表2看出, 样品的陷阱深度均在 0.720—0.730 eV 附近, 随着 H_3BO_3 的掺入量的增加, 略有加深趋势, 说明 H_3BO_3 的添加对陷阱能级深度略有影响, 使得陷阱能够俘获更多的电荷. 根据前期工作^[8], 我们已经知道 $Y_2O_3: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 长余辉材料中的陷阱能级是由 Eu^{3+} 产生, 并且前文的 SEM 照片分析也确认了 H_3BO_3 的掺入有助熔剂的作用, 那么随着 H_3BO_3 的增加, Eu^{3+} 更容易掺入到 Y_2O_3 晶格中去, 不仅形成更多的发光中心, 并且也能够增加陷阱能级的浓度, 从而俘获更多的电荷, 表2 中的初始电荷浓度随掺 H_3BO_3 变

这里 s 是逃逸频率因子, n_0 是时间 $t=0$ 时陷入陷阱的电荷密度, k_B 是玻尔兹曼常数, β 是热比率 (本工作中为 $1^\circ C/s$), l 是动力学级数. E_t 和 n_0 是描述激活中心产生的陷阱的物理特性的重要参量. 实际上, 陷阱深度 E_t 是对应于相应的热释光谱的峰位, 余辉时间对应于陷阱密度 n_0 , 热释光谱的峰强也对应于 n_0 . 在忽略 s 对 T_m (热释光谱峰值对应的温度值, 单位 K) 的影响, 并假设电子逃逸陷阱的频率为 $1/s$ 的情况下, 热激活能即陷阱深度大小可以用 $E_t = T_m/500$ ^[19,20] 来计算, 计算单位是 500 K/eV. 还可以利用热释峰的形状参数, 经过数学演算得到 n_0 的表达式

$$n_0 = \omega \cdot I_m / \beta (2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)), \quad (3)$$

其中, ω, μ_g 是峰形参数, 可以根据热释峰的不对称性获得, $\omega = \delta + \tau$, δ 为峰值温度距高温半高宽的宽度, τ 为峰值温度距低温半高宽的宽度. I_m 为热释光谱的峰强, ω 表示热释峰的半高宽, $\mu_g = \delta/\omega$. 我们计算了掺 H_3BO_3 量为 0%, 2%, 4%, 6% 和 8% 的样品的相关参数, 结果如表2 所示.

化而增加也证明了这一点. 当样品中 B 含量达到 8% (mol) 时, n_0 达到最大. 这与该样品的余辉初始强度最高也相对应.

由图6 还可知, 各样品的热释光峰的强度有较大差别, 表现为随着掺 B 量的增加而逐渐增强. 在本工作中, 热释光测量是在激发光停止 10 min 后开始测量, 此时样品基质陷阱中的电荷已经大部分逃逸出去, 与空穴复合发生长余辉过程, 陷阱中只剩下尚未逃逸的电荷. 由于 B 含量的增加导致了陷阱深度的略微增加和陷阱浓度的增加, 一方面增加俘获的电荷量, 另一方面也会延缓电荷从陷阱中的逃

逸, 即电荷的逃逸会随着B含量的增加而延缓, 故在测量时, 掺B量较多的样品中的剩余的电荷数较多, 从而导致热释光峰强度较高.

4 结 论

1. 高温固相反应制备 $Y_{1.98}O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ 长余辉发光材料, 加入的 H_3BO_3 的摩尔比含量不能大于8%, 否则 B_2O_3 会析出, 与 Y_2O_3 基质生成 Y_3BO_6 结构, 即 H_3BO_3 在 Y_2O_3 中固溶极限为8%(mol). 基质中掺入的微量 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 离子完全进入晶格, 对 Y_2O_3 晶体结构无明显影响. 发光材料的颗粒随 H_3BO_3 的含量增加逐渐聚集, 颗粒也逐渐增大, 堆积紧密, 显示 H_3BO_3 的加入具有助熔剂的效果.

2. 不同 H_3BO_3 含量的 $Y_{1.98}O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ 长余辉发光材料的光致发光峰相同, 均为以 Eu^{3+} 为发光中心的线状谱, 由电子的4f能级跃迁所致; 但发光材料的长余辉性能有较大差别, 随 H_3BO_3 含量的增加, 样品余辉衰减时间逐渐增加.

3. 热释光谱分析表明, 随着 H_3BO_3 含量的增加, $Y_{1.98}O_3: Eu^{3+}, Dy^{3+}$ 长余辉发光材料中的陷阱能级深略有加深, 能够俘获更多的电荷; 并且 H_3BO_3 含量的增加, 使得 Eu^{3+} 更容易进入晶格产生陷阱能级, 增加了陷阱能级浓度, 也有利于俘获更多的电荷, 这两种效果结合起来, 共同导致了样品余辉性能的提升.

参考文献

- [1] Pan Z W, Lu Y Y, Liu F 2012 *Nature Mater.* **11** 58
- [2] Liang Z Q, Zhang J S, Sun J S, Li X P, Cheng L H, Zhong H Y, Fu S B, Tian Y, Chen B J 2013 *Physica B* **412** 36
- [3] Liu Z R, Zhong R X 2013 *J. Alloy Compd.* **556** 6
- [4] Wei D L, Qin L, Huang Y L, Seo H J 2013 *Ceram. Int.* **39** 2383
- [5] Wang Z J, Li P L, Wang G, Yang Z P, Guo Q L, 2008, *Acta Phys. Sin.* **57** 4575 (in Chinese) [王志军, 李盼来, 王刚, 杨志平, 郭庆林 2008 物理学报 **57** 4575]
- [6] Dou X H, Zhao W R, Song E H, Zhou G X, Yi C Y, Zhou M K 2011 *Spectrochimica Acta Part A* **78** 821
- [7] Qi Y, Lian S X, Yu L P, Zhou W, Yin D L 2009 *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **25** 218 (in Chinese)[祁媛, 廉世勋, 余丽萍, 周文, 尹笃林 2009 无机化学学报 **25** 218]
- [8] Xie W, Wang Y H, Hu Y H, Luo L, Wu H Y, Deng L Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3344 (in Chinese)[谢伟, 王银海, 胡义华, 罗莉, 吴浩怡, 邓柳咏 2010 物理学报 **59** 3344]
- [9] Ji T K, Jiang H Y, Chen F 2010 *J. Alloy Compd.* **502** 180
- [10] Ma M X, Zhu D C, Tu M J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6512 (in Chinese)[马明星, 朱达川, 涂铭旌 2009 物理学报 **58** 6512]
- [11] Xue H W, Cui C E, Hao H Z, Huang P 2010 *Journal of Functional Materials and Devices* **16** 81 (in Chinese) [薛红伟, 崔彩娥, 郝虎在, 黄平 2010 功能材料与器件学报 **16** 81]
- [12] Wang Z J, Li P L, Yang Z P, Guo Q L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 047804
- [13] Nakamura A, Nambu N, Saitoh H 2005 *Science and Technology of Advanced Materials* **6** 210
- [14] Wang C N, Zhang W P, Yin M 2009 *J. Alloy Compd.* **474** 180
- [15] Ferrari J L, Pires A M, Davolos M R 2009 *Materials Chemistry and Physics* **113** 587
- [16] Xie W, Wang Y H, Hu Y H, Zhang J, Zou C W, Li D, Shao L X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067801 (in Chinese)[谢伟, 王银海, 胡义华, 张军, 邹长伟, 李达, 邵乐喜 2011 物理学报 **60** 067801]
- [17] Katsumata T, Toyomane S, Tonegawa A, Kanai Y, Kaneyama U 2002 *Journal of Crystal Growth* **361** 237
- [18] Zhang C X, Tang Q, Luo D L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2881 (in Chinese)[张纯祥, 唐强, 罗达玲 2002 物理学报 **51** 2881]
- [19] McKeever S W S, *Thermoluminescence of Solids*. 1985 (Cambridge University Press) p99
- [20] Shalgaonkar C S, Narlikar A V 1972 *Journal of Materials Science* **7** 1465

Effect of H_3BO_3 on structure and long persistence properties of $\text{Y}_{1.98}\text{O}_3:\text{Eu}, \text{Dy}$ red long-afterglow phosphor*

Xie Wei¹⁾ Wang Yin-Hai^{2)†} Quan Jun¹⁾ Zou Chang-Wei¹⁾
Liang Feng¹⁾ Shao Le-Xi¹⁾

1) (Research Center of Chemistry & Materials Science, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China)

2) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(Received 12 February 2013; revised manuscript received 27 September 2013)

Abstract

The phosphor $\text{Y}_{1.98}\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}^{3+}, \text{Dy}_{0.01}^{3+}$ was prepared by high temperature solid reaction method. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM), photoluminescence spectra (PL), and single-photon counter system were used to investigate the structure, morphology, luminescent properties, and decay characteristics of the phosphor $\text{Y}_{1.98}\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}^{3+}, \text{Dy}_{0.01}^{3+}$ which was synthesized with different contents of H_3BO_3 . Results show that the structure of the H_3BO_3 -contained phosphors can keep Y_2O_3 matrix when the content of H_3BO_3 is below 8%(mol), and the particles size of phosphors increases during the addition of H_3BO_3 . The luminescence of phosphors come from the transition of ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ of Eu^{3+} , the main emission peaks at 612 nm and the intensity is increased linearly with the increase of H_3BO_3 content. Phosphors show better afterglow characteristics during the increase of H_3BO_3 . The measurement of thermoluminescence(TL) reveals that the addition of H_3BO_3 increases the trap depth and trap concentration in the host, hence the afterglow characteristics become better.

Keywords: H_3BO_3 , long-afterglow, Y_2O_3 , traps

PACS: 61.05.cp, 78.20.-e, 33.50.Dq, 66.30.Ma

DOI: 10.7498/aps.63.016101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21271048, 11304276), and the Distinguished Young Talents in higher Education of Guangdong (Grant No. LYM11089).

† Corresponding author. E-mail: carlxw@163.com