

氧空位缺陷对 PbTiO_3 铁电薄膜漏电流的调控

余彦超 张蔚曦 王应 罗开武 江小蔚

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO_3 ferroelectric thin film

She Yan-Chao Zhang Wei-Xi Wang Ying Luo Kai-Wu Jiang Xiao-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 187701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181130

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铈镁交替掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜高调谐性能

High tunable dielectric properties of Ce and Mg alternately doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ films

物理学报.2016, 65(14): 147701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.147701>

界面极化注极聚丙烯薄膜驻极体的电荷存储特性研究

Study on charge storage characteristics of PP film electret charged by interface polarization method

物理学报.2015, 64(23): 237702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237702>

Co 含量对 $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 样品多铁性的影响

Effects of Co-doping on multiferroic properties of $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ ceramics

物理学报.2015, 64(21): 217701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217701>

Si 掺杂 HfO_2 薄膜的铁电和反铁电性质

Ferroelectric and antiferroelectric properties of Si-doped HfO_2 thin films

物理学报.2014, 63(11): 117703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117703>

铁电薄膜漏电流的应变调控

Strain control of the leakage current of the ferroelectric thin films

物理学报 2013, 62(6): 067701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.067701>

氧空位缺陷对PbTiO₃铁电薄膜漏电流的调控*余彦超¹⁾ 张蔚曦^{1)†} 王应¹⁾ 罗开武¹⁾ 江小蔚²⁾

1) (铜仁学院物理与电子工程系, 铜仁 554300)

2) (湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

(2018年6月10日收到; 2018年8月2日收到修改稿)

基于非平衡格林函数及密度泛函理论第一性原理计算方法, 计算了Fe, Al, V和Cu四种阳离子掺杂对氧空位缺陷引起的PbTiO₃铁电薄膜漏电流的调控. 研究表明: Fe和Al离子掺杂将会增大由其中氧空位缺陷导致的铁电薄膜的漏电流, 而Cu和V离子掺杂对该漏电流的大小具有明显抑制作用. 这是因为Cu和V掺杂对氧空位缺陷有明显的钉扎作用. 相比于半径更大的Cu离子, 由于V的离子半径更小, 且更接近于PbTiO₃铁电薄膜中Ti的离子半径, 可以预言V离子更可能被掺杂进入薄膜, 从而抑制氧空位缺陷引起的漏电流. 研究结果对铁电薄膜器件的电学性能控制和优化有一定的理论指导意义.

关键词: 铁电薄膜, 氧缺陷, 漏电流, 第一性原理

PACS: 77.55.-g, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.67.20181130

1 引言

基于铁电材料的铁电存储器具有读写速度快、抗疲劳性能好及能耗低等优点, 被认为是新型信息存储器备选之一^[1,2]. 相比于块体材料, 铁电薄膜性能更优良、更易向实用化方向发展, 因此引起了物理、化学、材料等学科的关注^[3-8]. 研究表明: 能被薄膜极化、畴壁、晶格缺陷等调控的漏电流极大地影响着薄膜的电学性质^[9-16]. 传统认为增加薄膜厚度或者加入新的薄膜层如氧化镁层等将大幅降低漏电流, 但这又不利于器件的小型化(特别是纳米级器件制备). 研究发现, 实验条件对薄膜结构特征调控最显著的就是以氧空位缺陷为代表的薄膜晶格缺陷. 而在铁电薄膜中氧空位缺陷将直接影响铁电材料的局域极化强度和方向, 进而改善漏电流. Jia和Urban^[13]利用透射电子显微镜观察到钛酸钡(BaTiO₃)薄膜中存在32%的氧空位缺陷. 通过掺杂改变薄膜晶粒大小和形貌来有效地抑制氧空位, 进而提高漏电流特性, 为不显著增大薄膜厚

度而改善漏电流性能提供了思路. 基于此, 本文重点探究杂质元素和氧缺陷空位对漏电流的耦合调控, 即研究Cu, Fe, Al和V四种金属阳离子掺杂对PbTiO₃(PTO)铁电薄膜中因氧空位缺陷引起的漏电流性质的影响.

2 计算方法与模型

本文采用基于密度泛函理论的VASP软件包来实现Pt/PTO/Pt界面结构优化. 计算中, 采用投影缀加波法描述离子和电子之间的相互作用, 而交换关联函数采用广义梯度近似下的Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE)泛函^[17,18]. 图1为弛豫后的PTO铁电薄膜结构模型. 平面波截断能为450 eV. 采用6 × 6 × 1 Monkhorst-Pack *K*点网格^[19,20]. 结构优化的收敛标准为所有原子间Hellmann-Feynman力均小于0.005 eV/Å. 为防止层与层间的相互作用, PTO超包为 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 8$, 即 ab 平面内是 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的超包; 而在 c 方向上, 采用

* 国家自然科学基金(批准号: 11747168, 11604246)、贵州省教育厅科研项目(批准号: KY[2015]384, KY[2015]446, KY[2017]053)、贵州省科技厅联合基金项目(批准号: LH[2015]7228)和铜仁学院博士启动课题项目(批准号: trxyDH1529)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangwxx@sina.com

15 Å真空层. 模拟计算前, 先对界面进行了优化, 以避免界面造成计算结果的不正确. 本文主要采用基于密度泛函理论结合非平衡格林函数的Atomistix Toolkit (ATK 2008.10) [21] 软件来模拟其漏电流特性. 基组采用的是双ζ极化, 交换关联泛函同样采用GGA-PBE泛函 [18], 截断能量取150 Ry. 对简约布里渊区采用8×8×100的K点取样.

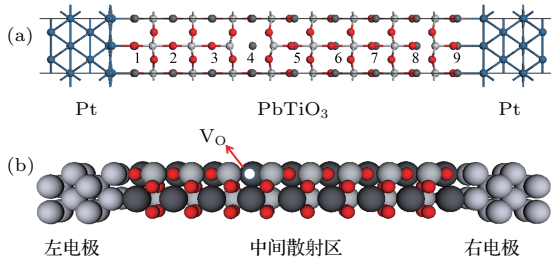


图1 Pt/PTO/Pt的结构示意图(中间区域中黑色球、灰色球和红色球分别表示Pb, Ti和O原子) (a) VASP弛豫的模型; (b) ATK中的计算模型

Fig. 1. Structure diagram of Pt/PTO/Pt. The black balls, gray balls and red balls respectively denote lead atoms, titanium atoms and oxygen atoms in the middle region: (a) VASP relaxation model; (b) the calculation model in ATK.

3 结果与讨论

3.1 氧空位缺陷对漏电流的影响

氧空位缺陷在铁电薄膜中的分布情况显然对漏电流会有影响, 所以首先探讨氧空位缺陷的分布规律. 如图1(a)所示, 沿PTO铁电薄膜生长方向分别选取了用V_{O1}—V_{O9}表示的9种不同位置的氧空位缺陷. 图1(a)亦给出了V_{O4}的原子结构模型. 定义各种位置氧空位缺陷的形成能为

$$E_{V_O} = E_{(defect)} + \frac{1}{2}E_{O_2} - E_{(perfect)}, \quad (1)$$

其中, $E_{(defect)}$ 和 $E_{(perfect)}$ 分别表示含氧空位缺陷和完美PTO薄膜的总能量, E_{O_2} 为氧气分子的总能量. 图2给出了不同位置氧空位缺陷与其形成能之间的关系. 一般而言, 形成能越低的体系将越稳定 [22,23]. 可以看出, 氧空位缺陷在薄膜中间位置的形成功能较高, 随着氧空位缺陷向界面处靠近其形成能逐渐降低. 这表明氧空位缺陷比较容易向铁电薄膜界面处扩散. 这一结论与Scott等 [24] 在实验上报道的结果完全一致.

根据上述结果, 本文进一步研究了不同位置的氧空位缺陷对漏电流的影响, 其模型如图1(b)所示. 根据结构的对称性, 本文仅给出了氧空位缺

陷处在V_{O1}—V_{O4}时薄膜漏电流变化, 如图3所示. 结果表明, 由于氧空位缺陷的引入, PTO铁电薄膜的漏电流大幅增加. 而氧空位缺陷分布在薄膜中间位置时, 漏电流增加的幅度最小. 这主要是由于氧空位缺陷作为施主中心, 提供了大量的载流子. 而中间位置的氧空位缺陷形成能较高, 难以稳定存在于中间区域.

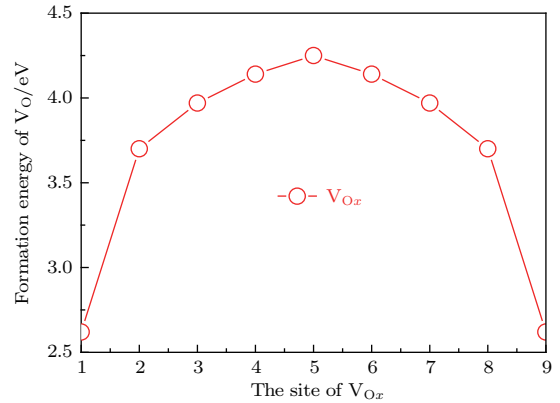


图2 氧空位缺陷位置与形成能的关系(1和9分别代表离界面最近的氧空位缺陷位置)
Fig. 2. Formation energy of oxygen vacancy defects in different positions. The labels of 1 and 9 respectively denote the nearest positions of oxygen vacancy defects to the interface.

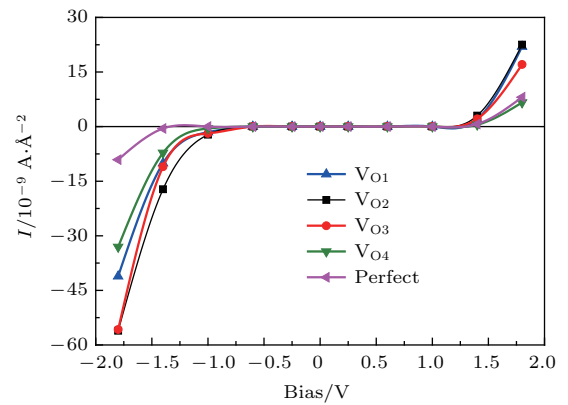


图3 不同位置V_O的I-V曲线(蓝色、黑色、红色和绿色曲线分别表示氧空位从界面到薄膜中间的I-V曲线, 粉红色曲线表示无氧空位缺陷的I-V曲线)
Fig. 3. The I-V curves of V_O in different positions. Blue, black, red and green curves respectively denote the I-V curves of oxygen vacancy defects from interface to the middle of the thin film. The pink curve denotes the I-V curve of no oxygen vacancy.

3.2 阳离子掺杂对氧缺陷引起的漏电流的抑制

3.1节讨论了氧空位缺陷引入了电子载流子从而导致漏电流的增大. 而铁电薄膜中掺杂阳离子

同样可能改变体系载流子浓度, 进而影响漏电流大小. 接下来本文探讨以 Cu, Fe, Al 和 V 等四种阳离子掺杂调控因氧空位缺陷引起的铁电薄膜漏电流的大小. 首先有必要说明的是 Fe, Al, V 和 Cu 四种阳离子与 Ti 相比较, 其价态、原子半径大小相近, 因此它们对 Ti 的替换是更可能的选择 [14,25]. 本文也分别计算了上述阳离子替换中间位置的 Ti 和阳离子嵌入氧空位系统的总能量, 发现阳离子替换中间位置 Ti 的能量比嵌入氧空位的能量低 0.64—1.39 eV. 所以本文中主要讨论 Fe, Al, V 和 Cu 对 Ti 的替位作用. 如图 4 所示, 可以发现由于阳离子掺杂增加了薄膜内载流子浓度, 进而使得铁电薄膜的漏电流大幅增加.

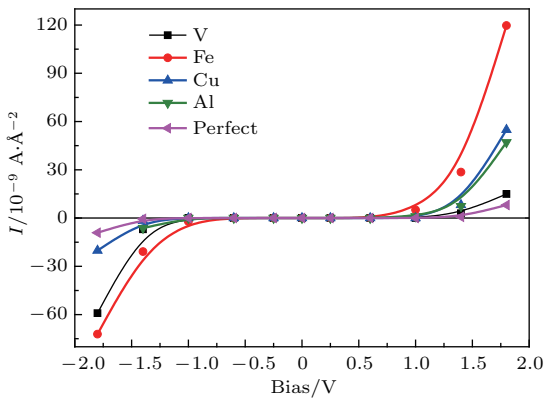


图 4 单纯阳离子掺杂对漏电流的影响 (黑色、红色、蓝色和绿色曲线分别表示 V, Fe, Cu 和 Al 掺杂到薄膜正中间的 I-V 曲线, 粉红色曲线表示无阳离子掺杂的薄膜的 I-V 曲线)

Fig. 4. Influence of only cation doping on leakage current. Black, red, blue and green curves respectively denote the I-V curves of adding V, Fe, Cu and Al to the middle of the thin film. The pink curve denotes the I-V curve of thin film of no cation doping.

随后根据 (1) 式, 计算相应的形成能, 来探究阳离子掺杂对氧空位缺陷分布的影响. 如图 5 所示, 考虑掺入 Cu, Fe, Al 和 V 四种阳离子分别替代中间区域的 Ti 原子的情况下氧空位缺陷在不同位置的形成能以避免界面效应的影响. 以图中椭圆虚线圈出部分为例, 可以看出, 与纯净的 PTO 铁电薄膜的氧空位缺陷形成能相对比, 氧空位出现在掺杂附近时, 其形成能出现了明显的变化. Fe 掺杂时, 氧空位在其附近的形成能升高; Al 掺杂时, 氧空位的能量没有明显变化; 而 Cu 和 V 掺杂时, 氧空位的能量在杂质附近的能量明显变小. 从能量上来看, Fe 掺杂对氧空位有排斥作用, 而 Cu 和 V 对氧空位有吸引作用, 即意味着 +2 价的 Cu 离子和 V 离子掺杂替

换掉 +3 价的 Ti 离子后形成阳离子空位, 从而和氧空位缺陷导致的阴离子空位产生库仑吸引作用, 即 Cu 和 V 能够俘获在其附近的氧空位.

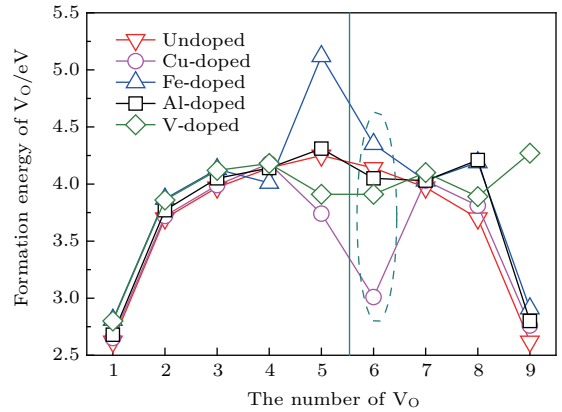


图 5 不同位置的氧空位缺陷在 Cu, Fe, Al 和 V 阳离子掺杂下的形成能, 直线位置即为薄膜正中间位置

Fig. 5. Formation energies of different oxygen vacancy defects with different cation doping.

前面的研究表明, 在 Cu 和 V 离子掺杂的情况下, 氧空位不会从中间区域扩散到铁电薄膜的界面处, 而 Fe 和 Al 离子掺杂时, 氧空位依然会从中间区域扩散到铁电薄膜的界面处. 这是由于氧空位在铁电体中会形成施主中心, Cu 和 V 是 P 型掺杂, 对氧空位有吸引作用, 正好中和了施主电子, 同时俘获迁移的氧空位, 形成钉扎效应, 从而避免迁移到界面处. Fe 和 Al 是 N 型掺杂, 对氧空位有排斥作用, 所以依然会从中间区域扩散到铁电薄膜的界面处.

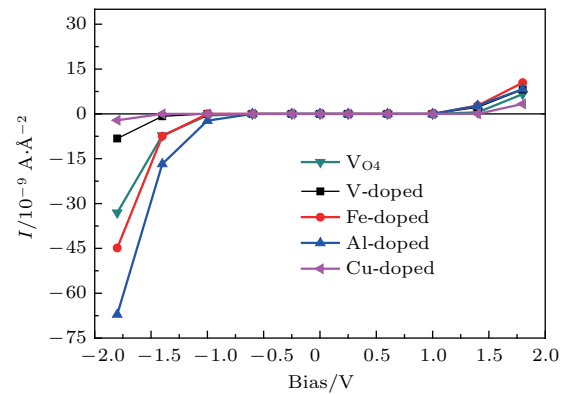


图 6 掺杂对含氧空位缺陷的薄膜漏电流的影响 (绿色曲线表示无掺杂含氧空位缺陷薄膜的 I-V 曲线; 黑色、红色、蓝色和粉红色分别表示掺杂 V, Fe, Al 和 Cu 含氧空位缺陷薄膜的 I-V 曲线)

Fig. 6. Influence of doping on the leakage current of PTO thin film. The green curve denotes the I-V curve of oxygen vacancy defect thin film with no doping. The black, red, blue and pink curves respectively denote the I-V curves of oxygen vacancy defect thin films with V, Fe, Al and Cu doping.

接下来主要讨论氧空位缺陷在掺入的Cu, Fe, Al和V四种阳离子附近(图5中蓝色椭圆框内的位置)铁电薄膜的漏电流特性,如图6所示.与纯净的PTO铁电薄膜中的氧空位缺陷导致的漏电流相比,可以发现Fe, Al掺杂时,铁电薄膜的漏电流明显增大.这主要是由于Fe, Al掺杂是N型掺杂,主要依赖电子导电,Fe, Al掺杂增加了体系的电子浓度,从而增加了其漏电流.与之相对Cu和V掺杂时,薄膜的漏电流相对于无阳离子掺杂时大幅降低.这主要是由于Cu, V在体系中是P型掺杂,表现为空穴载流子.这将复合由氧空位缺陷所导致的电子载流子,使体系中的载流子浓度大幅降低,进

而有效地降低了体系的漏电流.

进一步计算了没有氧空位和掺杂的PTO薄膜,6号位置有氧空位但无掺杂的PTO薄膜,以及V, Fe, Al和Cu四种阳离子替换铁电薄膜中间位置的Ti、氧空位在6号位置等体系的能带结构(如图7所示).通过分析能带结构,发现没有任何掺杂和氧空位时铁电薄膜是绝缘的(如图7(a)所示);当6号位置有一个氧空位时,体系变成电子掺杂的半导体,相对于完美体系的漏电流增大(如图7(b)所示);从图7(c)和图7(d)可以看出,当Cu和V替换Ti时薄膜是P型掺杂,且由于Cu掺杂体系的空穴载流子比V掺杂体系空穴载流子少,主要增加了空

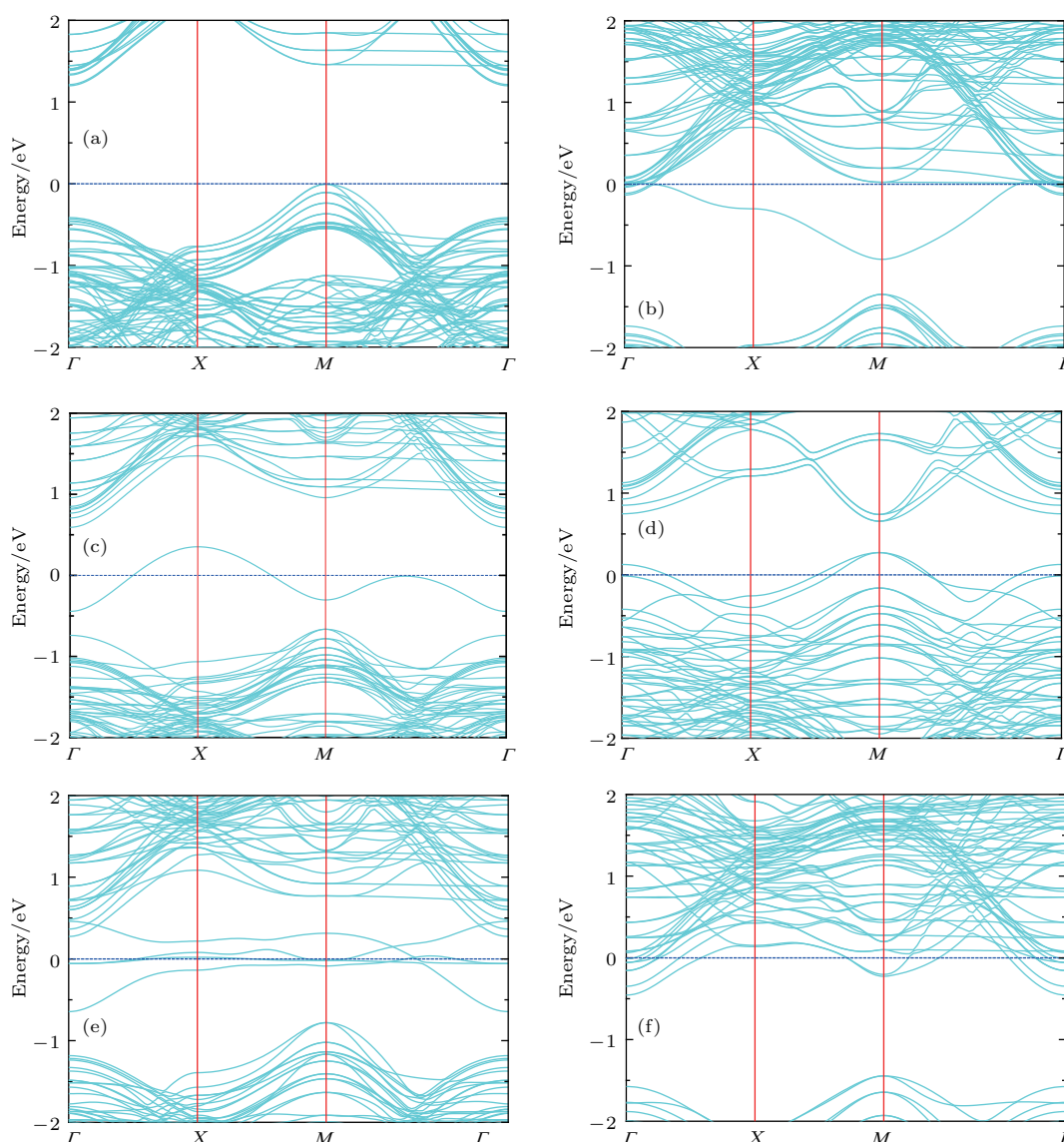


图7 (a) 完美的铁电薄膜的能带结构; (b) 6号位置有一个氧空位时的薄膜能带结构; (c)—(f) 分别是Cu, V, Fe和Al替换PTO铁电薄膜中间位置的Ti和氧空位在6号位置的能带结构

Fig. 7. (a) Band structure of the perfect PTO ferroelectric thin film; (b) band structure of the thin film with an oxygen vacancy in six location; (c)—(f) band structure of PTO thin films with Ti replaced by Cu, V, Fe and Al and oxygen vacancy in six location.

穴载流子, 将复合氧空位缺陷所导致的电子载流子, 从而使得体系的载流子浓度大幅降低, 进而降低了体系的漏电流. 而对于Fe和Al替换Ti时, 薄膜为N型掺杂, 如图7(e)和图7(f)所示, Al掺杂体系的电子载流子比Fe掺杂体系的电子载流子多, 原本铁电薄膜氧空位依赖电子导电, Fe和Al掺杂增加了体系的电子浓度, 进而增加了其漏电流.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论结合非平衡格林函数的第一性原理方法, 系统研究了PTO铁电薄膜中由于氧空位缺陷与阳离子掺杂引起的漏电流特性. 结果表明: 无阳离子掺杂时氧空位缺陷难以在薄膜中间区域集中, 且越靠近薄膜中间区域, 氧空位缺陷对漏电流的影响越小. 阳离子掺杂将增加薄膜内载流子浓度, 使得铁电薄膜的漏电流增加. 在探究掺杂阳离子与氧空位缺陷对铁电薄膜漏电流的耦合影响时发现, 在固定掺杂阳离子的位置情况下, Fe和Al掺杂进一步增加氧空位缺陷在铁电薄膜的电子载流子, 从而薄膜内漏电流显著提高; 而Cu和V掺杂对氧空位缺陷有明显的钉扎作用, 并且能有效复合由氧空位缺陷所导致的电子载流子, 从而有效抑制氧空位缺陷引起的漏电流; 由于V的离子半径相对于Cu更接近于Ti的离子半径, 因此V更容易实现掺杂来抑制氧空位缺陷引起的漏电流. 这一结论对铁电薄膜器件的设计及其应用有着重大的意义.

参考文献

- [1] Scott J F, de Araujo C A P 1989 *Science* **246** 1400
- [2] Wen J H, Yang Q, Can J X, Zhou Y C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 067701 (in Chinese) [文娟辉, 杨琼, 曹觉先, 周益春 2013 物理学报 **62** 067701]
- [3] Morozovska A N, Eliseev E A, Morozovsky N V, Kalinin S V 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195413
- [4] Huang F, Chen X, Liang X, Qin J, Zhang Y, Huang T, Wang Z, Peng B, Zhou P, Lu H, Zhang L, Deng L, Liu M, Liu Q, Tian H, Bi L 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 3486
- [5] de Luca G, Rossell M D, Schaab J, Viart N, Fiebig M, Trassin M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605145
- [6] Saremi S, Xu R, Dedon L R, Mundy J A, Hsu S 2016 *Adv. Mater.* **28** 10750
- [7] Chen L, Yang Y, Gui Z G, Sando D, Bibes M, Meng X K, Bellaiche L 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 267602
- [8] Jo J Y, Han H S, Yoon J G, Song T K, Kim S H, Noh T W 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 267602
- [9] Sudhama C, Campbell A, Maniar P, Jones R, Moazzami R, Mogab C, Lee J 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1014
- [10] Velez J P, Duan C G, Belashchenko K D, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 137201
- [11] Tsymbal E Y, Kohlstedt H 2006 *Science* **313** 181
- [12] Wang H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1265 (in Chinese) [王华 2004 物理学报 **53** 1265]
- [13] Jia C, Urban K 2004 *Science* **303** 2001
- [14] Erhart P, Eichel R, Träskelin P, Albe K 2007 *Phys. Rev. B* **76** 174116
- [15] Park C, Chadi D 1998 *Phys. Rev. B* **57** 13961
- [16] Li J J, Yu J, Li J, Wang M, Li Y B, Wu Y Y, Gao J X, Wang Y B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1302 (in Chinese) [李建军, 于军, 李佳, 王梦, 李玉斌, 吴云翼, 高俊雄, 王耘波 2010 物理学报 **59** 1302]
- [17] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Chadi D, Cohen M L 1973 *Phys. Rev. B* **8** 5747
- [20] Baldereschi A 1973 *Phys. Rev. B* **7** 5212
- [21] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [22] Li Z B, Wang X, Jia L C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203103 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 贾礼超 2013 物理学报 **62** 203103]
- [23] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Kresse G, Janotti A, van de Walle C 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 253
- [24] Scott J, Araujo A, Melnick B, McMillan L, Zuleeg R 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 382
- [25] Pöykkö S, Chadi D J 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1231

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO₃ ferroelectric thin film*

She Yan-Chao¹⁾ Zhang Wei-Xi^{1)†} Wang Ying¹⁾ Luo Kai-Wu¹⁾ Jiang Xiao-Wei²⁾

1) (Department of Physics and Electronic Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

2) (School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 10 June 2018; revised manuscript received 2 August 2018)

Abstract

Ferroelectric (FE) materials have been extensively applied to the multifunctional electronic devices, particularly the FE memories due to their excellent physical properties. The FE memory is a kind of nonvolatile memory device, and it could overcome the shortcomings of the traditional memory. But the development of the FE memory is very slow due to the FE failure problem. However, with the continuous decrease of the thickness of FE thin film, when it reaches microns or nanometers in magnitude, the leakage current is the main cause of the FE failure of FE thin film. The leakage current of FE thin film is directly related to whether the FE memory is applicable, and it has been the hot spot of scientific researches. There are still a lot of factors influencing the FE memory leakage current except for the thickness of the film, such as interface, processing temperature, defect, domain wall, etc. Of these factors, the defect and domain wall are the most common and the most probable. In this paper, the first-principle calculation method through combining the density function theory with the nonequilibrium Green's function is used to systematically study the influence of oxygen vacancy defect on the leakage current of the FE thin film. The doping with four kinds of Cu, Al, V, and Fe cations is used to regulate and control the leakage current of the FE thin PbTiO₃ film caused by the oxygen vacancy defects.

We investigate the leakage current induced by oxygen vacancies in PbTiO₃ films, and the doped PbTiO₃ thin FE films having oxygen vacancies. It is found that Fe and Al doping will increase the leakage current of oxygen vacancy defects of FE thin films, while the Cu and V doping significantly reduce the leakage current of oxygen vacancy defects of FE thin films. This is because the Cu and V doping have obvious pinning effect on oxygen vacancy defect. In addition, we find that the oxygen vacancies are pinned by Cu and V atoms due to the fact that the formation energy of oxygen vacancies can be remarkably reduced. So Cu and V doping in PbTiO₃ not only induce the leakage current but also improve the fatigue resistance of the FE thin film induced by oxygen vacancies. Moreover, since the ionic radius of V is closer to the ionic radius of Ti than the ionic radius of Cu, V is easier to implement doping to suppress the leakage current caused by the oxygen vacancy defects. These conclusions are of important theoretical significance and application value for improving the performance of FE thin films and their FE memories.

Keywords: ferroelectric thin films, oxygen defect, leakage current, first-principle

PACS: 77.55.-g, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.67.20181130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11747168, 11604246), the Natural Science Foundation of Education Department of Guizhou Province, China (Grant Nos. KY[2015]384, KY[2015]446, KY[2017]053), the Natural Science Foundation of Science and Technology Agency of Guizhou Province, China (Grant No. LH[2015]7228), and the Science Research Foundation of Tongren University, China (Grant No. trxyDH1529).

† Corresponding author. E-mail: zhangwwxx@sina.com