AgIn 共掺杂(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物的合成 及热电传输性能*

刘海君 鄢永高 唐新峰* 尹玲玲 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室,武汉 430070)

摘要: 用高温熔融法合成了 Ag 和 In 共掺的单相 n 型 $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te 化合物,研究了(AgIn)掺杂量 x 对 $(Ag-In)_x Pb_{1-2x}$ Te $(x = 0.01 \sim 0.05)$ 物相组成及热电性能的影响.结果表明:掺杂量 $x \leq 0.04$ 时得到单相四元化合物, x = 0.05 时样品中出现了组成为 AgInTe₂ 第二相; $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te 化合物的 Seebeck 系数随着 x 增加而增大,电导率随着掺杂量 x 增加而降低;化合物的热导率随着掺杂量 x 增大而减小;当 x = 0.01 时, $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te 化合物的热电性能指数值最大,在 800K 时达到 1.1.

关键词: (AgIn)_x Pb_{1-2x} Te; 合成; 热电性能
 PACC: 7430F; 7215; 8120
 中图分类号: TN304.2
 文献标识码: A
 文章编号: 0253-4177(2007)05-0705-06

1 引言

近年来,随着能源危机日趋严重,高性能热电转 换材料的研究引起了人们高度重视[1~3].高性能块 体热电材料的研究和开发是其在热电发电和热电致 冷方面获得实际应用的重要基础.最近,Hsu等 人^[4,5]报道了其对 AgPb_mSbTe_{m+2}系列化合物的研 究结果,当 m = 10 和 18 时,热电性能指数 ZT 值分 别达到了1和2左右,这是迄今为止块体热电材料 中报道的最好数据.之后,AgPb_mSbTe_{m+2}化合物立 即引起了广泛的研究兴趣,人们对其进行了大量的 研究.对这类化合物组成与性能的研究表明[6~11], m 的值即化合物中 AgSb 的总含量及 AgSb 的相对 含量对化合物的热电传输性能有重要影响.对这类 化合物的晶体结构的研究表明^[12], AgPb_mSbTe_{m+2} 类化合物并非单相固溶体,而是存在富含 AgSb 的 纳米尺度的第二相.对该类化合物的能带结构的计 算表明^[13~15],AgSb纳米第二相的形成改变了化合 物 Fermi 能级附近的电子态密度,提高了该化合物 的热电性能.

 $AgPb_m SbTe_{m+2}$ 化合物具有 NaCl的晶体结构, 其中 Ag, Pb 和 Sb 分别为 + 1, + 2 和 + 3 价,占据 Na 的结晶学位置,Te 为 - 2 价,占据 Cl 的位置,这 种化合物可看作是 Ag 和 Sb 对 PbTe 中 Pb 的置换 所得到.理论计算表明^[16],由于 Ag 和 Sb 取代 Pb 之后分别成为正电和负电中心,在库仑力的作用下, Ag和Sb采用最近邻分布而不是均匀分布时系统的 形成能最低,Ag和Sb的这种最近邻分布形成了 AgSb纳米量子点.根据化学键合理论,凡是取代Pb 后形成正电中心的原子和取代Pb后形成负电中心 的原子都有可能形成类似于AgSb纳米量子点.因 此,探讨其他原子在PbTe中形成纳米量子点的可 能性将有助于深入理解这种量子点的形成机理,同 时也为热电材料性能的优化提供了更有效的途径.

然而,迄今为止,利用 Ag 和 Sb 以外的其他元 素对 Pb 的置换来获得具有类似结构化合物的研究 尚未见报道. In 常用于 PbTe 掺杂^[17],取代 Pb 形成 施主掺杂,其原子半径与 Sb 和 Pb 相近,因此,本研 究在 AgPb_mSbTe_{m+2}化合物的基础上采用氧化价与 Sb 相同,原子尺寸与 Sb 相近的 In 代替 Sb 原子,首 次研究了(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 这种化合物的合成以及 掺杂量 x 对化合物热电传输特性的影响规律.

2 实验

起始原料使用 Ag 粉(3N), Pb 粒(5N), Te 粉 (5N)和 In 粒(5N), 按化学式(AgIn)_x Pb_{1-2x} Te(x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05)称量后置于石墨坩 埚中, 再放入石英管内抽至 1×10⁻³ Pa, 于真空下密 封.密封后的石英玻璃管置于熔融炉内以 4K/min 的速率升温到 1173K, 在 1173K 下保温 8h, 再以

^{*} 国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号:50310353)和高等学校科技创新工程重大项目培育(批准号:705035)资助项目

^{*} 通信作者.Email:tangxf@mail.whut.edu.cn 2006-10-29 收到,2006-11-28 定稿

第28卷

0.4K/min的速率缓慢冷却至室温,最后得到致密度为99%以上的块体材料.

试样的相组成通过粉末 X 射线衍射法(CuK_α) 确定,微观相组成采用电子探针(JXA8800)测定;室 温下霍尔系数 $R_{\rm H}$ 、电阻率 ρ 及载流子浓度 n 用 van der Pauw 方法在霍尔效应测量系统(Accent, HL5500PC)上同时测得;电导率及 Seebeck 系数在 热电性能测试系统(ZEM-1)上同时测得;使用激光 微扰法(TC-7000)测试试样的热容($C_{\rm p}$)和热扩散系 数(λ),热导率通过公式: $\kappa = C_{\rm p}\lambda d(d$ 为密度)计算, 测试温度在 300~800K.

3 结果与讨论

3.1 (AgIn)_xPb_{1-2x}Te的结构

图 1 是采用高温熔融缓慢冷却的方法合成的化 合物的 XRD 谱线及其晶格常数.从图中可以看出, 所得到的样品均为单相,并且随着 x 的增大,衍射 峰向 d 值减小的方向偏移.图 1 中右上角插图 为(AgIn)_xPb_{1-2x}Te化合物的晶格常数随 x 的变化 关系图,从图中可以看出,随着 x 的增大,晶格常数 逐 渐 变 小.这 是 因 为 Ag 和 In 元 素 的 离子半径都比Pb元素的离子半径小所引起的.





图 1 反应产物的 XRD 谱线及其晶格常数 Fig. 1 XRD pattern and cell parameter of (Ag-In), Pb₁₋₂, Te compounds

说明 Ag 和 In 置换了 PbTe 晶格中 Pb 原子的位置, 晶格常数随 x 的变化存在的一定的非线性主要是 由于样品实际组成在一定程度上偏离名义组成以及 测量过程中存在一定的误差所致.图 2 (a)和(b)为 x = 0.04 和 x = 0.05 时, (AgIn)_x Pb_{1-2x} Te 背散射 电子像,图 2 (c)和(d)为相应的 EDS 成分分 析 结果.从图2中可以看出,当x = 0.04时得到的是





图 2 (a) x = 0.04 反应产物的背散射电子像;(b) x = 0.05 反应产物的背散射电子像;(c) x = 0.04 反应产物 EDS 谱线;(d) x = 0.05 反 应产物中第二相对应 EDS 谱线

Fig.2 (a) BSE photo of x = 0.04 sample; (b) BSE photo of x = 0.05 sample; (c) EDS spectra of x = 0.04 sample; (d) EDS spectra of second phrase in x = 0.05 sample

单相的化合物,与 XRD 测试结果一致,组成元素分 布均匀,无明显的第二相存在,而当x = 0.05时样 品中则出现了第二相(图中深色部分),EDS 分析表 明第二相的组成为 $AgInTe_2$,由于第二相 $AgInTe_2$ 含量较少,所以在 XRD 的图谱中并未出现其衍射 峰. 另外对于 x = 0.01, 0.02, 0.03 的样品背散射电 子像和 EDS 分析的结果表明,它们都是单相的化合 物.

3.2 (AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物的电性能

图 3 为(AgIn)置换量 x 和温度 T 对(Ag- $In)_x Pb_{1-2x}$ Te 化合物电导率 σ 的影响. 从置换量 x 对电导率的影响来看:电导率随着 x 的增加而降 低.为了进一步说明置换量 x 对电导率的影响,我 们通过样品霍尔效应测量得到常温时的载流子浓度 和迁移率.



图 3 组成和温度对(AgIn)xPb1-2xTe化合物电导率的影响 Fig. 3 Dependence of electrical conductivity for (Ag- $In)_x$ Pb_{1-2x}Te compounds on substitution fraction x and temperature

	Table 1 Characteristics at room temperature and nominal of $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te compounds					
试样编号	名义组成	电阻率	霍尔系数	载流子浓度	载流子迁移率	
		$\rho/(m\Omega \cdot cm)$	$R_{\rm H}/({ m cm^3/ m C})$	$n/10^{18}{ m cm}^{-3}$	$\mu_{ m H}/(m cm^2/(V \cdot s))$	
1	$(AgIn)_{0.01}Pb_{0.98}Te$	2.78	-1.39	4.52	497.38	
2	$(AgIn)_{0.02}Pb_{0.96}Te$	4.25	-1.42	4.12	364.07	
3	$(AgIn)_{0.03}Pb_{0.94}Te$	5.56	-1.74	3.60	312.25	
4	$(AgIn)_{0.04} Pb_{0.92} Te$	6.29	-1.73	3.62	274.51	
5	$(AgIn)_{0.05}$ Pb _{0.00} Te	32 40	-2.12	3 24	65 70	

表1 化合物(AgIn), Pb_{1-2x} Te 的名义组成和某些室温特性

表1所示为 $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te化合物的名义组 成,室温下的电阻率 ρ ,霍尔系数 $R_{\rm H}$,载流子浓度 n 和载流子迁移率μ_H.从表中可以看出随着 x 的增 大,化合物的载流子浓度并没有发生很大的变化,因 为等量的 +1 价 Ag 和 +3 价 In 对 +2 价 Pb 的置 换,形成等电子化合物,不同组成样品的载流子浓度 表现出的差别可能是由于在样品的合成过程中存在 着某一组分的微量挥发或是偏析,使得样品的实际 组成与名义组成之间有一定的偏差,造成了样品载 流子浓度的差别.但是, $(AgIn)_{x}Pb_{1-2x}$ Te 化合物的 载流子迁移率却发生了较大的变化,随着 x 的增 大,载流子迁移率大幅度的下降,对于 $x = 0.01 \sim$ 0.04 的样品载流子迁移率随着 x 的增加而降低.其 原因可能是随着 Ag 和 In 置换量的增大,晶格畸变 增大,晶格对载流子的散射作用增强,导致载流子迁 移率下降,而对于 x = 0.05 的样品,载流子迁移率 相比于其他样品大幅度降低,原因可能是由于样品 中出现了组成为 AgInTe₂ 的第二相,第二相对于载 流子的散射降低了样品的载流子迁移率.综合上述 关于载流子浓度和迁移率的分析,以及电导率公式 $\sigma = \mu_{\rm H} ne$,所以(AgIn), Pb₁₋₂, Te 化合物的电导率随 着置换量 x 的增加而降低.从温度 T 对电导率的影 响来看,当 $x \leq 0.04$ 时,化合物的电导率随着温度

的增加先减小后增加即先呈现金属导电特性(dσ/ dT < 0),而后为半导体导电特性($d\sigma/dT > 0$).而对 于 x = 0.05 的样品则在整个温度范围内表现出半 导体导电特征,即电导率随着温度的增加而增加.

图 4 为 (AgIn) 置换量 x 和温度 T 对 (Ag-In)_xPb_{1-2x}Te 化合物 Seebeck 系数 α 的影响. 从图 中可以看出,通过(AgIn)对 Pb 的置换,在测试温度 范围内,所有试样的 Seebeck 系数均为负值,即 (Ag-In)_x Pb_{1-2x} Te 化合物表现为 n 型传导, 与霍尔 效应测量的结果一致.所有试样的 Seebeck 系数 α 的绝对值均随温度的升高呈现出先增大后减小的趋 势,在 700K 左右达到最大值. Seebeck 系数 α 的绝 对值高温时减小的原因是由于高温本征激发的影 响,此时的 Seebeck 系数可以表示为 $\alpha = (\alpha_e \sigma_e + \alpha_e \sigma_e)$ $(\alpha_h \sigma_h)/(\sigma_e + \sigma_h)$,其中 $\alpha_e, \sigma_e, \alpha_h$ 和 σ_h 分别为电子和 空穴对于 Seebeck 系数和电导率的贡献,由于 α_e 和 αh 的符号相反,所以 Seebeck 系数绝对值在高温部 分降低.从x与 Seebeck 系数 α 的相互关系可以看 出,化合物的 Seebeck 系数 α 随着 x 的增大而逐渐 增大,与电导率的变化结果呈现出相反的趋势.图4 中右上角的插图为二元 PbTe 的 Seebeck 系数 α 随 温度的变化关系,从图中可以看出,在 300~650K 的温度范围内 Seebeck 系数为正值,而在 650~

800K 的温度范围内 Seebeck 系数为负值,即随温度的升高,在某一温度点传导类型从 p 型向 n 型转变, Miller 等人^[18]也报道了相同的研究结果,表明二元 PbTe 化合物的电传导接近于本征态传导.由此可以 看出,(AgIn)对 Pb 的置换,有效地改变了 PbTe 的 传导类型.



图 4 组成和温度对(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物 Seebeck 系数 的影响

Fig. 4 Dependence of Seebeck coefficient for (Ag-In)_x Pb_{1-2x} Te compounds on substitution fraction x and temperature

3.3 (AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物的热性能

图 5 为(AgIn)置换量 x 和温度 T 对(Ag- $In)_{x}Pb_{1-2x}Te 化合物热导率的影响. 从图中可以看$ 出,所有样品的热导率都随着温度的升高而降低, 700K 以后热导率变化很小. 从置换量 x 对(Ag-In)_xPb_{1-2x}Te 化合物热导率的影响可以看出,随着 置换量的增加, $(AgIn)_{x}Pb_{1-2x}$ Te 化合物热导率降 低.一方面,由于 x 的增加导致电导率降低,从而降 低了热导率的载流子部分.另一方面,由于掺杂原子 置换量的增加,体系的原子质量波动增大,原子质量 波动会增加对声子的散射,使化合物的晶格热导率 降低,从而降低了总体热导率.图 5 中的插图为 x =0.04 时化合物(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物晶格热导 率与文献中报道的 PbTe 晶格热导率的比较. 材料 的热导率κ由声子热导率κ_L(即晶格部分)和载流子 热导率 $\kappa_{\rm c}$ (即电子部分)两部分组成,如下所示: $\kappa =$ $\kappa_{\rm L} + \kappa_{\rm C} \cdot \kappa_{\rm C}$ 根据 Wiedemann-Franz 定律计算: $\kappa_{\rm C}$ = $L_{\sigma}T(L)$ 为洛伦兹常量, σ 为电导率, T 为绝对温 度). 电导率使用实测的数据, 洛伦兹常量 $L = L_0$ $(K_{\rm B}/e)^2$, $L_0 = 2(对于半导体)^{[19]}$. 通过比较(Ag-In), Pb₁₋₂, Te 和 PbTe 的晶格热导率可以看出, Ag-In 对 PbTe 中 Pb 原子的置换有效地降低了晶格热 导率.



图 5 组成和温度对 $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te 化合物热导率的影响 Fig. 5 Dependence of thermal conductivity for $(Ag-In)_x Pb_{1-2x}$ Te compounds on substitution fraction *x* and temperature

3.4 (AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物的热电性能指数(ZT 值)

根据实测的电导率 σ ,Seebeck 系数 α 及热导率 κ ,按 ZT = $\alpha^2 \sigma T/\kappa$ 计算了 n 型(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化 合物的无量纲热电性能指数 ZT 值.图 6 为(AgIn) 置换量 x 和温度 T 对(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物 ZT 值的影响.从图中可以看出,(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合 物的 ZT 值随着温度的增大而增大.当 x = 0.01 时, 化合物(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 的 ZT 值在 800K 时达到 最大,为 1.1.虽然 x = 0.05 的样品具有很大的赛贝 克系数 α 及低热导率 κ ,但是由于其电导率 σ 也很 低,所以导致较低的 ZT 值.需要指出的是,在本文的 研究中所有样品的名义组成都是满足化学计量比的, 这也导致样品的电导率普遍不高,通过化学计量比的 偏移,如组成为(Ag_{1-y}In)_xPb_{1-2x}Te 化合物可以通过 改变 Ag 的含量来进行载流子浓度的调节,优化功率 因子 $\alpha^2 \sigma$,有望进一步提高化合物的 ZT 值.



图 6 组成和温度对 $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te 化合物的 ZT 值的影响 Fig. 6 Dependence of ZT for $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te compounds on substitution fraction x and temperature

4 结论

用高温熔融法制备了单相 n 型的(Ag-In)_xPb_{1-2x}Te 化合物,研究了(AgIn)置换量 x 对 (AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物热电性能的影响规律,得 到了如下结论:

(1)在四元体系(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 中,掺杂量 x ≤0.04时得到单相四元化合物,x = 0.05时样品中 出现了组成为 AgInTe₂的第二相.

(2)与二元的 PbTe 相比,通过(AgIn)对 Pb 的 置换得到了整个温度区间为 n 型传导的(Ag-In)_xPb_{1-2x}Te 化合物.Seebeck 系数随着 x 的增加 而增大,其中(AgIn)_{0.05} Pb_{0.90} Te 在 700K 左右达到 了 310μ V/K,为所有样品中最大.(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物电导率 σ 随着置换量 x 增加而降低.

(3)(AgIn)_xPb_{1-2x}Te 化合物的热导率随着温 度升高而降低;随着置换量 *x* 增大(AgIn)_xPb_{1-2x}-Te 化合物热导率降低.

(4)当 *x* = 0.01 时,(AgIn)_{0.01} Pb_{0.98} Te 化合物 的 ZT 值在 800K 时达到最大(1.1).

参考文献

- [1] Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, et al. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. Science, 2002, 297;2229
- [2] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. Nature, 2001, 413(10), 597
- [3] Wang Kun, Tang Xinfeng, Zhang Qingjie. Thermoelectric properties of p-type rare-earth element cerium-filled skutter-udite CeyFexCo_{4-x}Sb₁₂. Chinese Journal of Semiconductors, 2006,27(6):1020(in Chinese)[王昆,唐新峰,张清杰.稀土 元素 Ce 填充 p 型方钴矿化合物的热电性能.半导体学报, 2006,27(6):1020]
- Hsu K F, Loo S, Chen W, et al. Thermoelectric properties of the cubic AgPb₁₀ SbTe₂₀. Mater Res Soc Symp Proc, 2004, 793; S6.3.1
- [5] Hsu K F, Loo S, Guo F, et al. Cubic AgPb_mSbTe_{m+2} bulk thermoelectric materials with high figure of merit. Science,

2004,303.818

- $\begin{bmatrix} 6 \end{bmatrix}$ Sootsman J, Pcionek R, Kong H J, et al. Phase segregation and thermoelectric properties of AgPb_mSbTe_{m+2} (m = 2, 4, 6, and 8). Mater Res Soc Symp Proc, 2006, 886; F08-05.1
- Kosuga A, Kurosaki K, Uno M, et al. Thermoelectric properties of stoichiometric Ag_{1-x} Pb₁₈ SbTe₂₀ (x = 0, 0. 1, 0. 2). J
 Alloy Compd, 2004, 391:288
- [8] Kosuga A, Uno M, Kurosaki K, et al. Thermoelectric properties of Ag_{1-x} Pb₁₈SbTe₂₀ (x = 0, 0. 1, 0. 3). J Alloy Compd, 2004,387:52
- $\begin{bmatrix} 9 \end{bmatrix}$ Kosuga A, Uno M, Kurosaki K, et al. Electrical properties of Ag_{1-x} Pb₁₈SbTe₂₀ (x = 0, 0, 1, 0, 3). J Alloy Compd, 2004, 386, 315
- [10] Kosuga A, Kurosaki K, Muta H, et al. Thermoelectric properties of p-type $(AgSbTe_2)_x (Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te)_{1-x} (x = 0.05, 0.09, 0.2). J$ Alloy Compd, 2005, 391:288
- [11] Kosuga A, Kurosaki K, Muta H, et al. Thermoelectric properties of n-type Ag-Pb-Sb-Te compound. 24nd International Conference on Thermoelectric, 2005;45
- [12] Quarez E, Hsu K F, Pcionek R, et al. Nanostructuring, compositional fluctuations, and atomic ordering in the thermoelectric materials $AgPb_m SbTe_{m+2}$. The Myth of Solid Solutions. J AM CHEM SOC, 2005, 127:9177
- Bilc D, Mahanti S D, Hsu K F, et al Resonant states in the electronic structure of the high performance thermoelectrics AgPb_mSbTe_{m+2}: The role of Ag-Sb microstructures. Phys Rev Lett, 2004, 93:146403-1
- [14] Bilc D I, Mahanti S D, Kanatzidis M G, et al. Electronic structure of (AgSb)_x Pb_{n-2x} Te_n. Mater Res Soc Symp Proc, 2004,793;S8.27.1
- [15] Hoang K, Mahanti S D, Androulakis J, et al. Electronic structure of AgPb_m SbTe_{m+2} compounds-implications on thermoelectric properties. Matet Res Soc Symp Proc, 2006, 886; F05-06.1
- [16] Hazama H, Mizutani U, Asahi R. First-principles calculations of Ag-Sb nanodot formation in the thermoelectric Ag- $Pb_m SbTe_{m+2}$ (m = 6.14.30). Phys Rev B.2006.73:115108
- Gelbstein Y, Dashevsky Z, Dariel M P. High performance ntype PbTe-based materials for thermoelectric applications. Physics B,2005,363,196
- [18] Miller E, Komarek K, Cadoff I. Interrelation of electronic properties and defect equilibria in PbTe. J Appl Phys, 1961, 32,11
- [19] Wang H, Li J F, Nan C W, et al. High-performance Ag_{0.8}-Pb_{18+x} SbTe₂₀ thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. Appl Phys Lett,2006,88:092104

Synthesis and Thermoelectric Properties of AgIn Codoped (AgIn)_xPb_{1-2x}Te Compounds^{*}

Liu Haijun, Yan Yonggao, Tang Xinfeng[†], Yin Lingling, and Zhang Qingjie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Single-phase n-type $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te compounds were synthesized using the melting reaction method. Influences of (AgIn) substituting for Pb on the constituent phases and thermoelectric properties of the $(AgIn)_x Pb_{1-2x} Te(x = 0.01 \sim 0.05)$ were investigated. Results indicate that single phase compound is obtained when the (AgIn) substitution fraction $x \leq 0.04$. However, the second phase $(AgInTe_2)$ was observed in the sample with x = 0.05. The Seebeck coefficient increases gradually with the increasing of the (AgIn) substitution fraction x, and the electrical conductivity of the compounds decreases with the increasing of x. Thermal conductivity decreases with the increasing of x. In all of the n-type $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te compounds, $(AgIn)_{0.01} Pb_{0.98}$ Te compound has the greatest ZT value, reaching 1.1 at 800K.

Key words: $(AgIn)_x Pb_{1-2x}$ Te; synthesis; thermoelectric properties PACC: 7430F; 7215; 8120 Article ID: 0253-4177(2007)05-0705-06

^{*} Project supported by the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (No. 50310353) and the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project of the Ministry of Education of China (No. 705035)

[†] Corresponding author. Email: tangxf@mail. whut.edu.cn Received 29 October 2006, revised manuscript received 28 November 2006