

高压下金红石相 TiO_2 的晶界电学性质*王春杰¹⁾ 王月^{2)†} 高春晓³⁾

1) (渤海大学工学院, 锦州 121013)

2) (渤海大学新能源学院, 锦州 121013)

3) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2019年4月26日收到; 2019年7月29日收到修改稿)

应用电化学阻抗谱法研究了高压下金红石相 TiO_2 的晶粒和晶界电学性质. 随着压力的升高, TiO_2 的电阻降低, 在相变区域内 (11.5 GPa 附近), 表现出了无规则的变化. 通过对阻抗谱的测量发现, 在较低的压力下 (常压到 11.5 GPa 范围内), TiO_2 的晶界特性不明显. 但是随着压力 (大于 11.5 GPa) 的升高, 相变后 TiO_2 的晶界特性变得显著. 这说明压力作用下晶粒和晶界的行为与 TiO_2 相结构的转变有着密切的联系. 通过计算得到, 当压力高于 25.2 GPa 时, TiO_2 的晶粒边界空间电荷势稳定存在, 其值约为 30 mV. 分析表明高压下 TiO_2 晶界空间电荷势来源于静电相互作用和弹性相互作用两部分共同作用的影响.

关键词: 高压, TiO_2 , 阻抗谱, 晶粒边界**PACS:** 64.70.-p, 72.80.-r**DOI:** 10.7498/aps.68.20190630

1 引言

在环境压力下, TiO_2 存在三种不同的相结构: 金红石相、锐钛矿相和板钛矿相. 在自然界中, TiO_2 主要以金红石相存在, 金红石相 TiO_2 是天然岩石的主要成分之一, 与二氧化硅有着相同的结构. 研究表明, 金红石相 TiO_2 在高压下相结构等行为变化与地幔中某些矿物质的行为变化非常接近, 这使得金红石相 TiO_2 高压下的性质变化在地球科学研究领域有着十分重要的研究价值^[1-3].

到目前为止, 对 TiO_2 高压下性质变化的研究方法包括高压 X-光散射技术^[4,5]、高压 Raman 光谱技术^[6-9] 以及相关的理论模拟工作^[9,10] 等. 高压电学实验技术与地球物理理论计算相结合, 为研究地球内部物质的性能变化提供了可选择的方法. 同

时作为其他研究方法的补充手段, 可以获得地球内部物质的各种物理状态等信息, 从而进一步了解地幔的相关性质. 在过去几十年里, 地球内部物质的电学性质研究主要集中在高压电阻率的测量、高压霍尔效应测量、高压阻抗谱的测量等^[11-14]. 其中交流阻抗谱技术能够从不同角度例如材料的晶界、极化现象, 以及频率或时域等方面评价并区分材料的电学性能. 通过对 TiO_2 测量阻抗谱的拟合, 可以得到 TiO_2 晶界电阻、势垒、晶界空间电荷势等一系列参数, 对以后的高压地学研究提供一定的参考数据. 通过对材料晶界性质的测量和分析, 可以获得材料在高压环境下的众多性质信息. 金红石结构 TiO_2 高压下的相变次序与地幔中丰富的物质 (例如 SiO_2) 相类似, 但是有着相对较低的相变压力点^[15-17]. TiO_2 的晶界电学性质研究可对地球科学领域提供一定的理论依据, 因此有着深远的意义.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11404032, 11404034)、辽宁省科技厅项目 (批准号: 20170540014, 20170540009) 和辽宁省教育厅项目 (批准号: LJ2019013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangsuiyue@foxmail.com

本文主要利用阻抗谱法对金红石相 TiO_2 高压下电学性质的变化进行了系统研究. 得到了高压下 TiO_2 的晶粒和晶界电阻随压力的变化关系, 研究了高压下 TiO_2 的界面变化行为. 通过系列实验对空间电荷势的变化进行了深入的分析. 结果表明: 高压下金红石相 TiO_2 的电学性质变化与结构相变有着密切相关的联系, 高压下晶界空间电荷势主要来自于静电相互作用和弹性相互作用两方面的贡献.

2 实验

本文研究用金红石相多晶 TiO_2 (Alfa Aesar 公司, 纯度 99.9%) 进行高压原位阻抗谱测量. 利用金刚石对顶砧装置 (DAC, Mao-Bell 型) 产生高压. 实验中所用金刚石砧面直径为 $425\ \mu\text{m}$. 采用预压缩的 T301 不锈钢片作为封压垫片, 初始厚度和预压后厚度分别为 $250\ \mu\text{m}$ 和 $40\text{--}50\ \mu\text{m}$. 在垫片压痕中心处钻一个直径为 $150\ \mu\text{m}$ 的小孔, 作为样品室. 以红宝石荧光法对压力进行校准和标识, 实验中并不添加任何传压介质. 阻抗谱的测量采用两极法, 其测量方法和电极构造详见文献 [18]. 图 1 给出了金刚石对顶砧表面电路结构以及剖面设计图. 首先采用射频磁控溅射法在压砧上沉积一层 Mo 薄膜 (厚度为 $0.3\ \mu\text{m}$) 作为电极. 采用同样的方法在垫片表面制备一层 Al_2O_3 薄膜 (厚度为 $0.5\ \mu\text{m}$) 以提高其绝缘性, 再用化学法去掉金刚石砧面中央

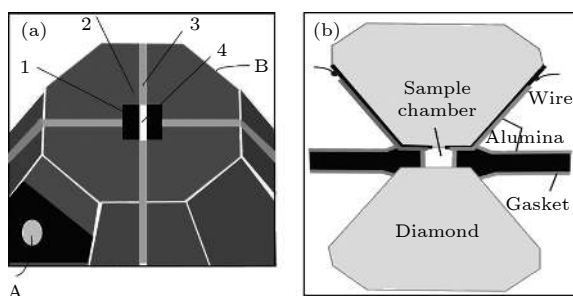


图 1 (a) 金刚石砧面上微电路结构示意图, 1-钼电极, 2-在钼膜上沉积的 Al_2O_3 绝缘层, 3-沉积到金刚石砧面上的 Al_2O_3 , 4-裸露的金刚石砧面, A 和 B 为微电路的接触端; (b) 金刚石对顶砧的剖面示意图

Fig. 1. (a) The configuration of a complete microcircuit on a diamond anvil: 1-the Mo electrodes, 2-the Al_2O_3 layer deposited on the Mo film, 3-the Al_2O_3 layer deposited on the diamond anvil, 4-exposed diamond anvil, A and B are the contact ends of the microcircuit; (b) the cross section of the designed diamond-anvil-cell.

的 Al_2O_3 , 形成探测窗口. 阻抗谱测量采用 Solartron 1260 阻抗谱测试仪连接 1296 介电分析仪, 实验中所采用的交流信号的输出频率在 $10\ \text{MHz}\text{--}0.1\ \text{Hz}$ 范围内, 交流电压信号的幅值保持为 $0.1\ \text{V}$. 将仪器与计算机相连, 由计算机自动完成测量并通过计算给出最后数值. 在实验过程中, 为减小测量误差应尽可能保持室内环境稳定.

3 结果和讨论

金红石相 TiO_2 在 $0\text{--}11.5\ \text{GPa}$ 的压力范围内阻抗谱的变化如图 2 所示. 在低压条件下, 金红石相 TiO_2 的阻抗谱为规则的半圆形, 这与之前在常压下的测量结果一致 [19]. 当压力从 $1.4\ \text{GPa}$ 逐渐升高到 $11.5\ \text{GPa}$, 在此范围内阻抗谱图形仍为规则半圆形, 但是半圆的大小尺寸却随压力的增加而变小. 这个现象说明, 在 $1.4\text{--}11.5\ \text{GPa}$ 压力范围内, 金红石相 TiO_2 材料的电子运输机制并没有发生改变, 半圆尺寸的减小是由于体系中体电阻逐渐减小导致的. 此外, 在阻抗谱的测量过程中并没有观察到任何与晶界相关的信息, 意味着晶界中并不存在肖托基势垒, 即载流子的聚集仅发生在空间电荷区. 这一现象与常压下纯相金红石 TiO_2 的平衡热动力学空间电荷计算的结果一致 [20]. 由于金红石相 TiO_2 在 $12\ \text{GPa}$ 之前没有结构相变, 在这个压力范围内, 电子运输等性质不发生变化归因于 TiO_2 始终处于同一相结构 (金红石相) [21,22], 而体电阻的减小则是由于压力的增加导致带隙收缩的结果.

据文献报道, TiO_2 从金红石相转变为斜锆石相发生在 $12\ \text{GPa}$ 附近压力点 [21,22]. 因此, 本文对 TiO_2 在高压环境中阻抗谱的变化行为也进行了测试, 以便观察相变对材料电学性能的影响. 图 3 是在 $12.7\text{--}39.9\ \text{GPa}$ 压力范围内 TiO_2 阻抗谱随压力的变化关系. 在测量结果中观察到一个非常有趣的现象. 在所测压力范围内, 低于 $12.7\ \text{GPa}$ 时, 图形仍为规则的半圆; 而当高于这个压力点时, 阻抗谱图形原来规则的半圆出现了扭曲, 表现出两个重叠的半圆.

结合图 3, 在高频区的第一个半圆来自于体的贡献, 而在低频区的第二个半圆则归因于晶界的贡献. 造成这种现象的原因是体弛豫时间一般比晶界弛豫时间要短, 即 $\tau_b < \tau_{gb}$ [23]. 此时 TiO_2 自身的导

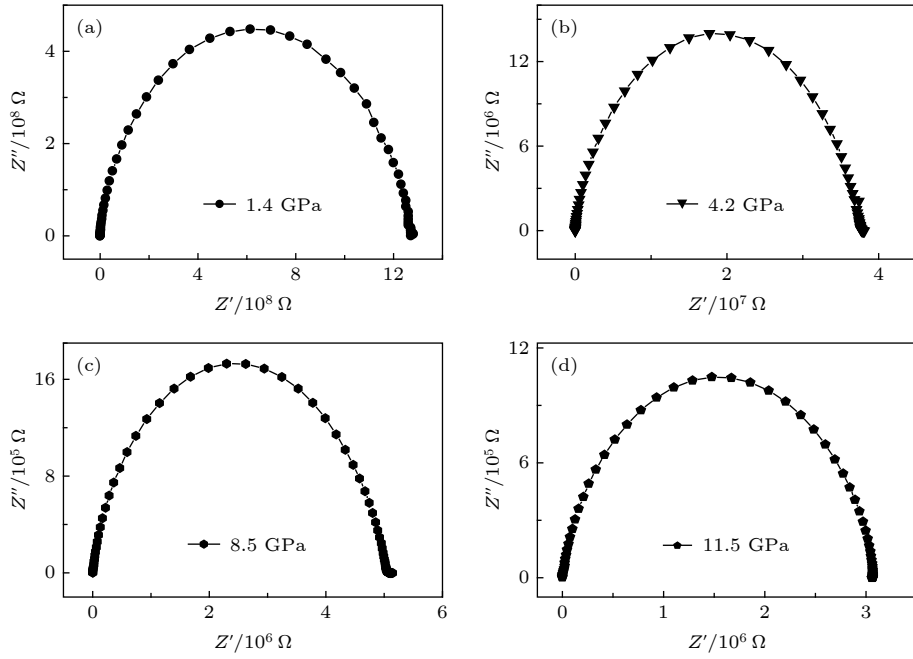


图 2 金红石相 TiO₂ 在 0—12 GPa 压力范围内阻抗谱变化示意图 (a) 1.4 GPa; (b) 4.2 GPa; (c) 8.5 GPa; (d) 11.5 GPa
 Fig. 2. The impedance spectra of TiO₂ measured within 0—12 GPa in DAC: (a) 1.4 GPa; (b) 4.2 GPa; (c) 8.5 GPa; (d) 11.5 GPa.

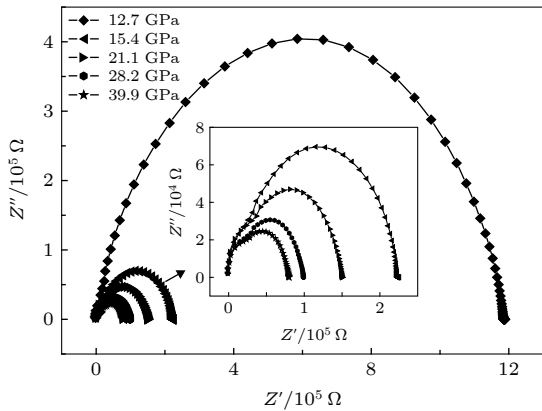


图 3 TiO₂ 在高压环境下 (12.7—39.9 GPa) 测量的阻抗谱变化曲线
 Fig. 3. The impedance spectra of TiO₂ measured under high pressure (12.7—39.9 GPa).

电机制已经发生了改变, 在空间电荷区已存在载流子的积聚. 与图 2 低压范围内的情况相比, 高压范围内不仅观察到了晶粒的弛豫过程, 同时也观察到了晶界的弛豫过程, 这可能是由于在高压相变过程中, 有新的晶格缺陷产生.

为了进一步研究压力作用下 TiO₂ 的导电机理, 给出了 TiO₂ 的晶粒和晶界总电阻随压力的变化关系曲线, 如图 4 所示. 由图中可以看出, 在所测压力范围内, 电阻存在两个不连续变化点, 分别出现在 11.5 和 15.4 GPa 处, 这与早期高压结构相变结果相符合 [21,22]. 金红石相 TiO₂ 在 12 GPa 附

近观察到了斜锆石结构的特征峰, 此峰在 15 GPa 附近峰强达到最大. 在图 4 中, 12.7 GPa 附近电阻的瞬间增大对应着由金红石结构到斜锆石结构相变的发生, 相变的发生引起新的界面能出现, 使体系的总能量增加, 阻碍了载流子的运动, 因此出现了电阻随压力的升高而瞬间增大的现象, 这和图 3 中出现了代表晶界电阻的半圆弧结果相一致. 在 11.5—15.4 GPa 范围内, 电阻的迅速下降主要归因于随着新相形成后, 界面能逐渐减小, 使载流子的输运越来越容易; 同时, 相变的发生也导致空间电荷区聚集了大量的载流子, 使得电阻在 15.4—25.2 GPa 压力范围内变化有起伏波动, 此时金红石相和斜锆

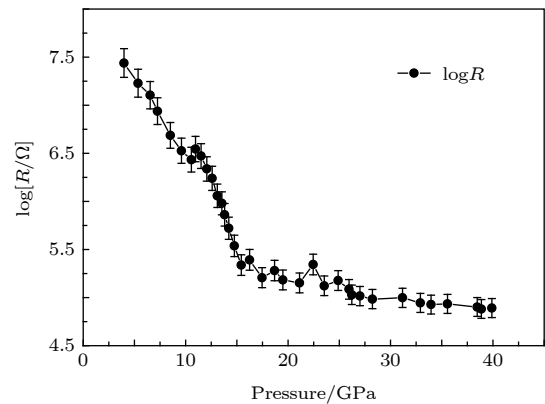


图 4 TiO₂ 总电阻随压力的变化关系
 Fig. 4. The change of resistance of TiO₂ as a function of pressure.

石相两相共存. 随着所施压力的继续升高, 高于 25.2 GPa 后, TiO_2 电阻随压力的变化趋向于平和、缓慢, 此时金红石结构 TiO_2 全部转变为斜锆石结构, 并没有新的相变发生, 体系导电机理不再发生变化. 电阻的减小是由于所施压强导致的带隙变小的结果.

在纯净的 TiO_2 体系中, 缺陷浓度主要取决于肖托基机制^[24,25]. 势差可以通过如下公式进行计算:

$$e\phi_\infty = \frac{1}{6} [g_{\text{VTi}} - g_{\text{Vo}}], \quad (1)$$

其中 g_{VTi} 和 g_{Vo} 为本征缺陷形成能, ϕ_∞ 是势垒高度. 由 (1) 式可知, 若忽略焓对自由能的影响, 缺陷形成能将与温度无关, 则势垒高度也与温度无关. 依据上述讨论, 在低压范围内 (低于 12.7 GPa), 金红石相 TiO_2 由于只有晶粒信息, ϕ_∞ 为 0, 即 g_{VTi} 和 g_{Vo} 可看作近似相等. 当压力高于 12.7 GPa 时, 代表晶界信息半圆的出现意味着电子聚集在空间电荷区. 根据上述公式可知, 此时 g_{VTi} 和 g_{Vo} 不再相等. 本征缺陷形成能的变化可由结构相变进行解释. 我们知道, 结构相变的发生将导致体系离子间相互作用随之改变. 在 12 GPa 附近发生了由金红石相到斜锆石相的结构相变, 在相变的过程中 Ti—O 键相互作用变强. 此外, 材料在压力作用下均会向有序结构转变. 在 TiO_2 中, Ti—Ti 键和 O—O 键之间的相互作用也分别会发生相应改变使体系达到稳定的有序结构. 但是 Ti 和 O 的压缩速率不同, 导致在相变过程中的本征缺陷形成能 g_{VTi} 和 g_{Vo} 也发生不同改变. 相变后, ϕ_∞ 不再为 0, 这意味着晶界势垒的存在, 即在斜锆石结构出现后, 出现了晶粒边界阻塞, 这很好地解释了在图 3 中观察到的阻抗谱半圆图形出现了扭曲的现象.

为了进一步研究金红石相 TiO_2 的高压导电机理, 对其高压下晶界电阻的空间电荷势进行了研究. 空间电荷的阻抗取决于载流子的漂移和扩散, 关系如下^[26]:

$$\frac{\rho_{\text{gb}}}{\rho_{\text{bulk}}} = \frac{\exp[e\phi/(kT)]}{2e\phi/(kT)}, \quad (2)$$

其中 ϕ 为晶粒边界空间电荷势, k 为玻尔兹曼常数, e 为元素电荷, T 为温度 (300 K). 依据 (2) 式, 空间电荷势 ϕ 和压力之间的对应关系如图 5 所示. 在 12.7—25.2 GPa 范围内, 空间电荷势随压力的改变呈现出无规则变化. 基于前面研究可知, 在此范围内金红石相和斜锆石相共存, 且斜锆石结构并

不稳定, 存在肖托基缺陷, 使晶界发生变化. 然而, 当实施压力高于 25.2 GPa 时, 空间电荷势数值是大小约为 30 mV 的常数, 说明此时 TiO_2 电运输性质保持不变, TiO_2 结构为稳定的新相结构. 这与前面讨论晶界电阻随压力变化的压力点相一致. 综合上述结果可知, TiO_2 的电运输性质与相结构转变密切相关.

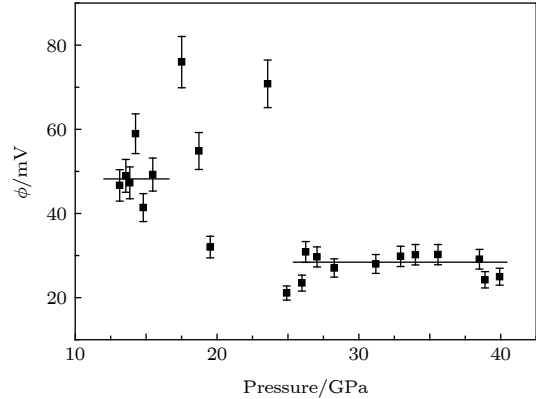


图 5 TiO_2 晶界空间电荷势 (ϕ) 随压力的变化关系

Fig. 5. The change of space charge potential (ϕ) of TiO_2 as a function of pressure.

对于离子导体而言, 一般情况下仅考虑电荷点缺陷和空间分布静电场之间的相互作用. 由于没有非本征缺陷的影响, 静电模型可以用来描述纯净 TiO_2 样品中的缺陷化学. Ikeda 和 Chiang^[25] 讨论了常压高温环境下 (1300 °C) 纯净 TiO_2 样品空间电荷聚集情况, 其研究结果同样在低压下没有观察到晶界阻塞效应. 但是, 静电相互作用是在以空间电荷区没有或者只有少量的电子聚集为前提的, 这与我们所述高压下阻抗谱的研究结果相矛盾, 即在斜锆石结构下存在肖托基势垒. 这主要是因为静电模型没有考虑到弹性相互作用的影响. 弹性相互作用能 U_0 与离子半径 r 、离子半径失配 Δr 、体弹模量 B 和剪切模量 μ 有关, 可以表示成如下关系式^[27,28]:

$$U_0 = \frac{6\pi r^3 (\Delta r/r)^2 B}{1 + 3B/(4\mu)}, \quad (3)$$

其中体弹模量 B 和剪切模量 μ 是温度的函数, TiO_2 相关数据取文献^[29] 中的数值, (3) 式可以写成如下形式:

$$U_0 = \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 \left(3.45 - \frac{T}{1700}\right) \text{eV}. \quad (4)$$

考虑静电模型在纯净 TiO_2 的常压常温条件下的情况, 即在金红石相结构中, U_0 的值为 0, 即 Δr 为 0.

而在压力的作用下, TiO_2 发生结构相变, 由金红石相转变为斜锆石相结构, 导致 TiO_2 的晶格常数和晶体体积发生改变, 和初始相金红石结构相差较大^[9,21], 显然此时 Δr 不为零, 即 U_0 不为零. 所以在高压下的弹性相互作用能不可忽略. 因此可得出结论, 高压下晶粒空间电荷势是静电相互作用和弹性相互作用共同作用的结果.

综上所述, TiO_2 高压下的导电机理与相结构转变有着密切的联系. 高压下的晶粒边界空间电荷势主要来源于静电相互作用和弹性相互作用两部分共同作用的影响.

4 结 论

本文研究了高压下金红石相 TiO_2 的阻抗谱随压力的变化关系, 对了解材料不同结构的缺陷化学性质提供了有力依据. 在低压范围内 (约为 0—11.5 GPa) 金红石相 TiO_2 不存在晶粒边界信号, 电子仅聚集在空间电荷区. 随着压力的增加, 在 11.5 GPa 附近发生了由金红石相到斜锆石相的结构相变, 晶界信号随之出现. 在压力作用下阻抗谱形状的扭曲是因为 TiO_2 电输运性质发生变化的结果. 通过研究晶界和晶粒电阻以及空间电荷势随压力变化可知, 斜锆石相 TiO_2 在高于 25.2 GPa 后才达到稳定状态, 并且空间电荷势不再随压力变化而改变, 大约为 30 mV, TiO_2 的电输运性质变化与结构相变密不可分. 进一步分析表明晶粒边界空间电荷势是静电相互作用和弹性相互作用两方面共同影响的结果.

参考文献

- [1] Langlet M, Burgos M, Coutier C, Jimenez C, Morant C, Manso M 2001 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22** 139
- [2] Dubrovinsky L S, Dubrovinskaja N A, Swamy V, Muscat J, Harrison N M, Ahuja R, Holm B, Johansson B 2001 *Nature* **410** 653
- [3] Goresy A E, Chen M, Dubrovinsky L, Gillet P, Graup G 2001 *Science* **293** 1467
- [4] Hiroshi K, Monami Y, Meiko K, Yoshiyuki I, Daisuke M, Masak A 2018 *Phys. Chem. Miner.* **45** 963
- [5] Arlt T, Bermejo M, Blanco M A, Gerward L, Jiang J Z, Staun O, Recio J M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14414
- [6] Dong Z H, Xiao F P, Zhao A K, Liu L J, Tsun-Kong S A, Song Y 2016 *RSC Adv.* **6** 76142
- [7] Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, Caruso R A, Shchukin D G, Muddle B C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184302
- [8] Navrotsky A 2003 *Geochem. Trans.* **4** 34
- [9] Mei Z G, Wang Y, Shang S L, Liu Z K 2011 *Inorg. Chem.* **50** 6996
- [10] Varghese S, Muddle B C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 035502
- [11] Zhang G, Wu B, Wang J, Zhang H, Liu H, Zhang J, Liu C, Gu G, Tian L, Ma Y, Gao C 2017 *Sci. Rep.* **7** 2656
- [12] Li Y, Gao Y, Han Y, Liu C L, Peng G, Wang Q L, Ke F, Ma Y Z, Gao C X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 142103
- [13] Qu T J, Liu C L, Yan H C, Han Y H, Wang Q L, Liu X Z, Ma Y Z, Gao C X 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 062105
- [14] Wang Y, Zhang F X, Wang C J, Gao C X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 216401 (in Chinese) [王月, 张凤霞, 王春杰, 高春晓 2014 物理学报 **63** 216401]
- [15] Ohsaka T, Yamaoka S, Shimomura O 1979 *Solid State Commun.* **30** 345
- [16] Lagarec K, Desgreniers S 1995 *Solid State Commun.* **94** 519
- [17] Olse J S, Gerward L, Jiang J 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **60** 229
- [18] Wang Q, Liu C, Han Y, Gao C, Ma Y 2016 *Rev. Sci. Instrum.* **87** 123904
- [19] Wang Q L, Varghese O, Grimes C A, Dickey E C 2007 *Solid State Ionics* **178** 187
- [20] Wang Q, Lian G D, Dickey E C 2004 *Acta Mater.* **52** 809
- [21] Al-Khatatbeh Y, Lee K M, Kiefer B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134114
- [22] Sato H, Endo S, Sugiyama M, Kikegawa T, Shimomura O, Kusaba K 1991 *Science* **251** 78
- [23] Cao C N, Zhang J Q 2002 *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p21 (in Chinese) [曹楚南, 张鉴清 2002 电化学阻抗谱导论 (典藏版 1) (北京: 科学出版社)第21页]
- [24] Kliewer K, Koehler J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1226
- [25] Ikeda J A S, Chiang Y M 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 2437
- [26] Fleig J, Rodewald S, Maier J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2372
- [27] Eshelby J D 1956 *Solid. State. Phys.* **3** 79
- [28] Yan M F, Cannon R M, Bowen H K 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 764
- [29] Yan M F, Rhodes W W 1987 *Materials Science Research* (Vol. 21) (US: Springer) p519

Grain boundary electrical characteristics for rutile TiO₂ under pressure*

Wang Chun-Jie¹⁾ Wang Yue^{2)†} Gao Chun-Xiao³⁾

1) (*College of Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

2) (*College of New Energy, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

3) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 26 April 2019; revised manuscript received 29 July 2019)

Abstract

In this paper, the grain and grain boundary characteristics of pure rutile TiO₂ under pressure are investigated by electrochemical impedance spectroscopy equipped with diamond anvil cell (DAC). Only one semi-circle can be detected under each pressure in a range of 1.4–11.5 GPa. With the pressure increasing, the shape of semi-circle is unchanged, while the size of semi-circle gradually decreases, which can be attributed to the decrease of bulk resistance due to the reduction of band gap under pressure. The absence of grain boundary characteristic in the impedance spectra signifying that Schottky barrier is not present at the grain boundaries. With further increasing pressure, an interesting phenomenon can be observed above 12.7 GPa. The shape of semi-circle is distorted, and exhibits two overlapping semi-circles. The first semi-circle (high frequency) originates from the contribution of bulk, and the second one (low frequency) can be ascribed to the effect of grain boundary. The occurrence of grain boundary semicircle indicates that the aggregation of space charges at the grain boundary. In this case, the phase transformation from rutile to baddeleyite structure occurs, the electric transport mechanism is changed, and new lattice defects are formed. Also, two discontinuous points (11.5 and 15.4 GPa) can be detected in the resistance curve. The remarkable change of resistance occurs at 12.7 GPa which is corresponding to the phase transition from rutile to baddeleyite phase. The occurrence of phase transition leads the new interfacial energy to occur, the total energy of system to increase, and the movement of carriers to impede. Thus, the resistance increases significantly, and the maximum value occurs at 15 GPa. Further analysis indicates that the space charge potential is modified with pressure increasing, implying that the electrical transport properties of TiO₂ are related closely to phase transition. With the pressure increasing from 12.7 to 25.2 GPa, the irregular change of space charge potential can be attributed to the rutile and baddeleyite phase coexisting. When the pressure is higher than 25.2 GPa, the space charge potential is a constant (about 30 mV). According to the investigations, the TiO₂ grain boundary space charge potential under pressure is mainly contributed from two parts: the electrostatic interaction and the elastic interaction.

Keywords: high pressure, TiO₂, impedance spectroscopy, grain boundary

PACS: 64.70.-p, 72.80.-r

DOI: 10.7498/aps.68.20190630

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11404032, 11404034), the Foundation of the Science and Technology Department of Liaoning Province, China (Grant Nos. 20170540014, 20170540009), and the Foundation of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LJ2019013).

† Corresponding author. E-mail: wangsuiyue@foxmail.com