

# Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 稀磁半导体薄膜的结构研究\*

孙 玉<sup>1)2)</sup> 孙治湖<sup>1)</sup> 朱三元<sup>1)2)</sup> 史同飞<sup>1)2)</sup>  
叶 剑<sup>1)</sup> 潘志云<sup>1)</sup> 刘文汉<sup>2)</sup> 韦世强<sup>1)†</sup>

1) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2007 年 1 月 23 日收到, 2007 年 2 月 25 日收到修改稿)

利用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线吸收精细结构(XAFS)方法研究了磁控共溅射方法制备的 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 薄膜样品的结构随掺杂磁性原子 Mn 含量的变化规律. XRD 结果表明, 在 Mn 的含量较低(7.0%)的 Mn<sub>0.07</sub>Ge<sub>0.93</sub> 样品中, 只能观察到对应于多晶 Ge 的 XRD 衍射峰, 而对 Mn 含量较高(25.0%, 36.0%)的 Mn<sub>0.25</sub>Ge<sub>0.75</sub> 和 Mn<sub>0.36</sub>Ge<sub>0.64</sub> 样品则明显出现 Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 相的衍射峰, 且 Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 的比例随着 Mn 的含量升高而增加. XAFS 结果表明, 对于 Mn<sub>0.07</sub>Ge<sub>0.93</sub> 样品, Mn 主要以替代位的形式存在, 占 75% 左右的比例. 在 Mn<sub>0.25</sub>Ge<sub>0.75</sub> 和 Mn<sub>0.36</sub>Ge<sub>0.64</sub> 的样品中, 除了一小部分的 Mn 原子以替代位的形式存在之外, 大部分 Mn 原子以 Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 化合物的形式存在.

关键词: 磁控溅射, XRD, XAFS, Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 稀磁半导体薄膜

PACC: 7550S, 6110, 6155

## 1. 引 言

稀磁性半导体(diluted magnetic semiconductor, DMS)是在半导体中掺杂低浓度的过渡金属离子(TM)而生成的磁性材料. 由于稀磁性半导体材料是实现自旋电子学器件的重要材料, 因此受到了人们的广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 通过改变磁性杂质离子浓度和生长条件可以有效控制它们的光电、磁光、光吸收和输运特性, 尤其是往 IV 族半导体 Si, Ge 等材料中掺入磁性过渡金属原子 Mn, Co 等所形成的 IV 族稀磁半导体, 由于其具有较高的居里温度、良好的电子传输性能并且与目前成熟的 Si 基半导体工艺相兼容, 从而越来越引起人们的重视. 理论预期 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 稀磁半导体的居里温度有可能达到 400 K<sup>[3,4]</sup>. 目前已有许多关于 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 稀磁半导体磁性的实验报道, 例如 Park 等人使用分子束外延(MBE)方法制备出 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 稀磁半导体薄膜, 其居里温度  $T_C$  随着 Mn 含量的增加而从 25 K 增大到 116 K<sup>[5]</sup>. 用磁控溅射方法制备的具有室温铁磁性的 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 薄膜也有报道<sup>[6]</sup>.

Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 稀磁半导体的磁学和电学性质都强烈依赖于 Mn 原子的含量及其在晶格中的存在形式(包括替位 Mn, 间隙 Mn, MnGe 化合物, Mn 的团簇等), 升高其居里温度的重要途径是提高替位 Mn 原子浓度及载流子浓度<sup>[7]</sup>. 但实验上掺入太大浓度的 Mn 原子将会导致很大的外延应力、出现相分离而不稳定, 而且掺入的 Mn 原子只有一小部分对铁磁有序起作用. 因此对于 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 稀磁半导体薄膜的磁性来源还存在很大争论: 大多数实验结果表明 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 合金的磁性响应主要来源于 Mn 富集区的分离相<sup>[8,9]</sup>, 仅有少数研究认为是由 Mn 的有效掺杂所引起<sup>[5,10]</sup>. 因此了解 Mn 原子在稀磁半导体晶格中的各种存在形式(位置和分布)、局域原子结构和电子结构及其对稀磁半导体磁学和电学性质的影响规律, 是当前需要解决的重要问题. 为此需要详细地研究 Mn 原子在 Ge 晶格中的具体结构及其随掺杂浓度的变化规律. X 射线吸收精细结构(XAFS)技术, 因其仅依赖于中心原子的短程有序结构, 是一种测量特定原子的近邻配位原子种类、距离、配位数和无序度等有用的局域结构信息的有力手段, 非常适合于研究 TM 掺杂原子在 Ge 晶格中的结构环境.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10404023, 10635060)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: sqwei@ustc.edu.cn

本文利用 X 射线衍射(XRD)和 XAFS 技术研究了磁控溅射方法制备的  $Mn_xGe_{1-x}$  薄膜样品中掺杂 Mn 原子周围的局域原子结构随着其掺杂浓度  $x$  的变化规律. 通过研究 Mn 原子的局域结构变化, 确定 Mn 原子的掺入对其晶格的影响.

## 2. 实验方法

采用磁控溅射共沉积方法在 7.62 cm 的 Si(100) 衬底上制备  $Mn_xGe_{1-x}$  薄膜<sup>[1]</sup>. Ge(99.99%) 靶、Si(99.99%) 靶和 Mn(99.9%) 靶的直径均为 8 cm, 靶与衬底的距离为 5 cm 且都与其成 45° 角倾斜. 溅射前 Si 片先放在酒精中用超声波进行清洗, 再用去离子水清洗. 溅射  $Mn_xGe_{1-x}$  前, 先在 780°C 下在 Si(100) 衬底上生长约 20 nm 厚的 Si 缓冲层, 然后降温至 650°C, 在此温度下开启 Ge 靶和 Mn 靶共溅射, 溅射时间为 3 h. Mn 靶采用直流源溅射, Ge 靶和 Si 靶均采用射频源进行溅射. Ge 靶的功率固定在 30W, 改变 Mn 靶共溅射时的功率来调节样品中 Mn 原子的成分  $x$ . 溅射室的本底真空度为  $6 \times 10^{-6}$  Pa, 溅射时高纯 Ar 气的工作气压为 0.5 Pa, Si(100) 衬底基片以 5 r/min 的速率旋转.

改变 Mn 靶溅射时的功率制备了三个  $Mn_xGe_{1-x}$  薄膜样品, 经 X 射线荧光光谱(XFS)分析, 三个样品中 Mn 的含量分别为 7.0%, 25.0% 和 36.0%. 使用 XRD 进行样品的物相分析, 所用光源为 Cu 的  $K\alpha$  线.

样品 Mn 的 K 边 XAFS 谱是在日本高能物理研究所光子工厂(KEK-PF, Japan)的 BL-13B 光束线站采集. KEK 的储存环电子能量为 2.5 GeV, 高亮度光源由磁场强度为 1.5 T 的 27 极 Wiggler 磁铁插入件产生. 单色器为固定出口的 Si(111) 平面双晶, 运用 100 元高纯 Ge 固体探测器收集 Mn 的 K 边荧光 XAFS 信号. 使用 Cr 箔滤波片消除由弹性散射产生的本底噪声, 并且对每个通道, 通过选择探测器的能量窗口来采集 Mn 的荧光信号.

## 3. 结果与讨论

掺杂 Mn 的含量分别为  $x = 7.0\%$ ,  $25.0\%$ ,  $36.0\%$  的  $Mn_xGe_{1-x}$  薄膜样品的 XRD 谱如图 1 所示. 从图中可以看出, 对于 Mn 的含量较低的  $Mn_{0.07}Ge_{0.93}$  样品, 只能观察到  $2\theta$  位于  $27.4^\circ$ ,  $45.2^\circ$ ,  $53.9^\circ$  的分别

对应于 Ge(111), Ge(220) 和 Ge(311) 的三个衍射峰, 没有观察到 Mn 的金属和化合物物相的衍射峰. 而对 Mn 的含量较高的两个样品  $Mn_{0.25}Ge_{0.75}$  和  $Mn_{0.36}Ge_{0.64}$ , 除了上述 Ge 的三个衍射峰外, 又分别在  $35.4^\circ$ ,  $42.2^\circ$ ,  $44.0^\circ$  处出现了对应于  $Ge_3Mn_5$  的(002)(211)和(112)的三个衍射峰. 并且随着 Mn 的含量升高,  $Ge_3Mn_5$  衍射峰有明显的增强, 表明样品中的  $Ge_3Mn_5$  物相所占的比例明显增加, 这一结果与文献[6]的结果相一致.

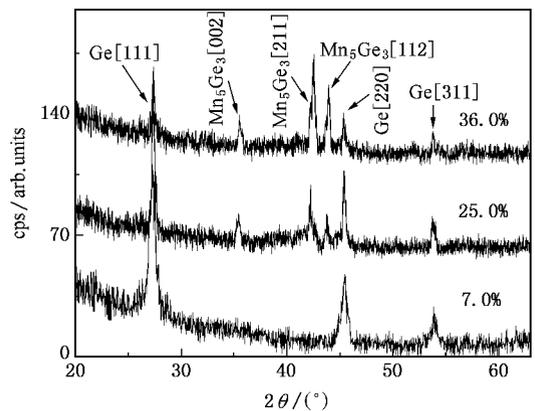


图 1  $Mn_xGe_{1-x}$  样品的 XRD 曲线

图 2 是  $Mn_xGe_{1-x}$  薄膜样品、 $Ge_3Mn_5$  标样和用 FEFF8 软件包理论计算得到的替代位 Mn K 边的近边吸收谱(XANES).  $Ge_3Mn_5$  和替代位 Mn 的 XANES 谱具有明显不同的特征, 前者在边后 0—90 eV 的能量范围内出现四个吸收峰 A, B, C, D, 而后者除了有一个尖锐的白线峰 A 以外, 在边后 0—90 eV 的能量范围内只有三个吸收峰, 并且在吸收边处出现一个肩峰 E. 对于  $Mn_{0.07}Ge_{0.93}$  薄膜样品, 其 XANES 谱白线峰 A 也较尖锐, 且其边后振荡结构和吸收边的肩峰都具有类似于替代位 Mn 的 XANES 谱的特征, 表明此样品中 Mn 原子主要以替位式 Mn 原子为主. 随着  $Mn_xGe_{1-x}$  中 Mn 含量的增加, A 峰的强度逐渐变低, B, C 和 D 峰的强度逐渐增强, XANES 谱更接近于  $Ge_3Mn_5$  标样. 结合 XRD 结果, 我们认为在  $Mn_xGe_{1-x}$  薄膜样品中 Mn 原子主要有两种存在形式, 一是 Mn 原子占据 Ge 晶格的替代位, 二是 Mn 原子与 Ge 原子生成  $Ge_3Mn_5$  化合物. 在 Mn 含量较低的  $Mn_{0.07}Ge_{0.93}$  样品中, 其存在形式主要以替代位为主; 而随着 Mn 的含量的提高, 实际进入 Ge 晶格的 Mn 原子数量有限, 大部分作为第二相  $Ge_3Mn_5$  析出. 其原因

在于 Mn 在 Ge 中的溶解度比较低,当 Mn 浓度过大时容易形成分离相<sup>[13]</sup>.

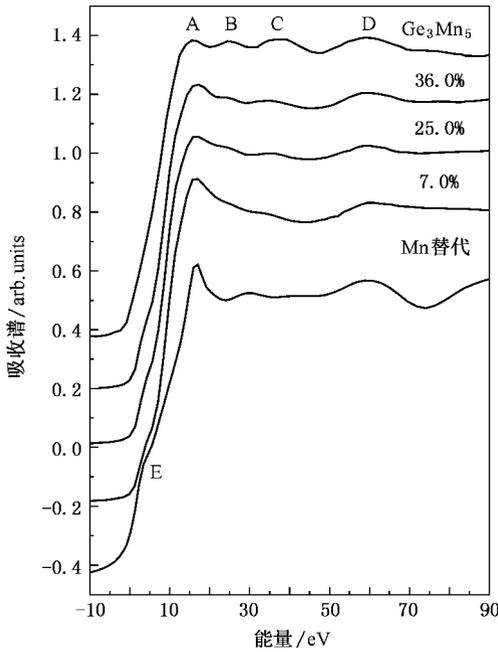


图2 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>, Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 样品和 Mn 替代位理论计算的 X 射线近边吸收谱(Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 的实验谱来自文献 [12])

图3为晶态 Ge(c-Ge)的 Ge K 边、Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 和 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 薄膜样品中 Mn K 边的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)的振荡函数  $k^3\chi(k)$  和在 3—14 Å<sup>-1</sup> 范围内进行傅里叶变换(FT)所得到的径向结构函数(RSF),其中内插小图为其  $k^3\chi(k)$  函数.c-Ge 的 RSF 有三个峰的中心位于 2.2, 3.7 和 4.4 Å 处,分别对应于其前三个 Ge-Ge 近邻配位壳层.Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 化合物的 RSF 则在 2.2 和 2.6 Å 处出现一个双峰结构,其中第一个峰对应于键长为 2.5 Å 的最近邻 Mn-Ge 配位壳层,第二个峰对应于距离为 3.0 Å 的次近邻 Mn-Mn 配位壳层.对于不同 Mn 浓度的 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 薄膜样品,RSF 主峰位置没有明显变化,但峰的强度逐渐增强,表明随着 Mn 含量的增加其键长变化不大,峰强增加的原因在于 Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 含量的增加.另外从图上没有发现 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 样品中存在 Mn-O 配位峰,再结合 XRD 结果,我们可以排除 Mn 的氧化物的存在.

Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 的结构比较复杂<sup>[14]</sup>,其晶体结构是 D<sub>8h</sub> 六角形结构,Mn 原子具有两种不同的位置 Mn1 和 Mn2,其原子个数比为 2:3.其近邻原子分布为 Mn1 原子近邻有 2 个 Mn1 原子在 2.52 Å,6 个 Ge 原子在

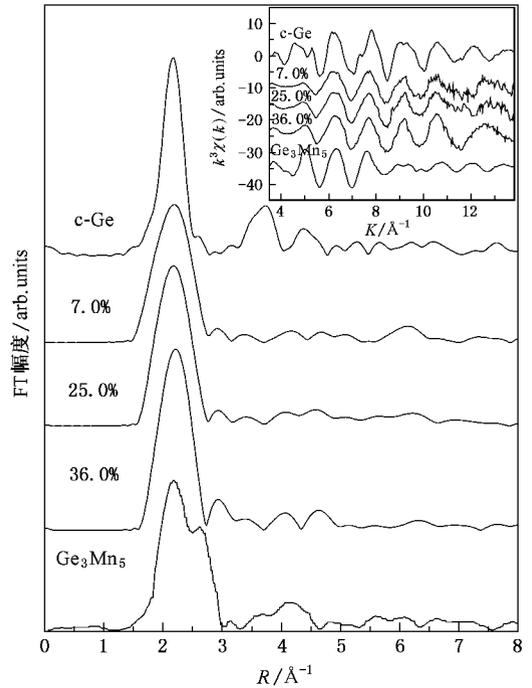


图3 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 样品及参照样品 c-Ge, Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 的径向结构函数,内插小图为其  $k^3\chi(k)$  函数(Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 的实验谱来自文献 [12])

2.55 Å, 6 个 Mn 原子在 3.05 Å, Mn2 原子周围有 2 个 Ge 原子在 2.45 Å, 1 个 Ge 原子在 2.58 Å 和 2 个 Ge 原子在 2.71 Å 处.为了获得 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 样品中 Mn 原子周围的局域结构信息,我们利用 USTCXAFS3.0 软件包<sup>[15]</sup>对 Mn 最近邻配位峰考虑 Mn-Mn 和 Mn-Ge 双壳层(因 Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> 有两种类型的 Mn 原子,在拟合时,几种键长相近的 Mn-Ge 配位壳层作为一个壳层处理,2.53 Å 的 Mn-Mn 配位占的比例小,只考虑在 3.05 Å 的 Mn-Mn 配位壳层用于拟合)<sup>[12]</sup>,通过最小

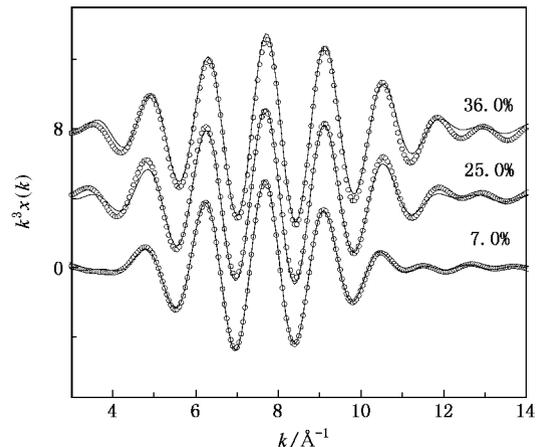


图4 Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> 样品最近邻配位壳层的拟合结果

二乘法进行参数拟合<sup>[16]</sup>. 拟合所需的散射振幅和相移函数由 FEFF8.2 软件包计算获得. 图 4 为获得的

理论拟合曲线与实验曲线的比较, 可见二者符合较好, 所得到的结构参数如表 1 所示.

表 1  $Mn_xGe_{1-x}$  样品的 Mn 边拟合结果

样品/%	配位壳层	$N$	$R/\text{\AA}$	$\sigma^2/\text{\AA}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$
7.0	Mn-Ge	$4.0 \pm 0.4$	$2.50 \pm 0.01$	$0.0080 \pm 0.0009$	2.1
	Mn-Mn	$1.2 \pm 0.2$	$3.01 \pm 0.01$	$0.0141 \pm 0.0012$	3.7
25.0	Mn-Ge	$4.3 \pm 0.4$	$2.50 \pm 0.01$	$0.0088 \pm 0.0010$	-2.5
	Mn-Mn	$3.9 \pm 0.5$	$3.03 \pm 0.02$	$0.0170 \pm 0.0013$	5.1
36.0	Mn-Ge	$4.4 \pm 0.5$	$2.50 \pm 0.01$	$0.0092 \pm 0.0010$	5.3
	Mn-Mn	$4.1 \pm 0.5$	$3.05 \pm 0.02$	$0.0233 \pm 0.0014$	4.3
$Ge_3Mn_5$	Mn-Ge	$4.4 \pm 0.3$	$2.52 \pm 0.01$	$0.004 \pm 0.0006$	
	Mn-Mn	$4.9 \pm 0.3$	$3.05 \pm 0.01$	$0.005 \pm 0.0008$	
c-Ge	Ge-Ge	$4.0 \pm 0.2$	$2.45 \pm 0.01$	$0.003 \pm 0.0005$	7.1

注:  $N$  为配位数,  $R$  为第一壳层配位距离,  $\sigma^2$  为无序度,  $\Delta E_0$  为吸收边能量修正.

从表 1 的拟合结果可以发现, 随着 Mn 含量的增加 Mn-Ge 配位数  $N_{Mn-Ge}$  从 4.0 逐渐增加到 4.4, 其主要原因是  $Ge_3Mn_5$  的含量在逐渐增加. 根据 Mn-Mn 配位在所有 Mn 最近邻配位中占据的比例可以估算出  $Mn_{0.07}Ge_{0.93}$ ,  $Mn_{0.25}Ge_{0.75}$  和  $Mn_{0.36}Ge_{0.64}$  三个样品中  $Ge_3Mn_5$  的含量分别为  $25 \pm (5)\%$ ,  $80 \pm (10)\%$  和  $85 \pm (10)\%$ . 考虑到 Mn 原子的两种存在形式, 我们可以得出三个样品中 Mn 原子的替代位比例分别为  $75 \pm (5)\%$ ,  $20 \pm (10)\%$  和  $15 \pm (10)\%$ . 表明在 Mn 含量较高时, Mn 原子只有少部分进入 Ge 晶格替代 Ge 原子的位置, 大部分以  $Ge_3Mn_5$  化合物的形式析出; 在 Mn 的含量较低时 Mn 原子大部分进入 Ge 晶格, 以替代位的形式存在, 但同时也存在少量的  $Ge_3Mn_5$  化合物. 因此, 对于以磁控溅射共沉积方法制备的  $Mn_xGe_{1-x}$  样品, Mn 在 Ge 晶格中的固溶度是有限的, 只有 5% 左右, 这也与文献[6]结果相一致. 从表 1 还发现, 对于低含量的  $Mn_xGe_{1-x}$  样品, 其最近邻 Mn-Ge 配位的键长明显大于 c-Ge 中的最近邻 Ge-Ge 键长 2.45 Å, 这主要是由于 Mn 原子的半径比 Ge 原子

大, Mn 以替代位的方式进入 Ge 晶格时会导致 Mn-Ge 键长变长, 造成 Mn 周围的局域晶格随着掺杂 Mn 浓度的增加而显著膨胀.

## 4. 结 论

利用 XRD 和 XAFS 方法研究了磁控共溅射方法制备的  $Mn_xGe_{1-x}$  薄膜样品的结构随掺杂 Mn 含量的变化规律. 对掺杂 Mn 含量较低的  $Mn_{0.07}Ge_{0.93}$  样品, 只能观察到对应于多晶 Ge 的 XRD 衍射峰, 而对 Mn 含量较高的  $Mn_{0.25}Ge_{0.75}$  和  $Mn_{0.36}Ge_{0.64}$  样品则能明显发现  $Ge_3Mn_5$  相的存在, 且  $Ge_3Mn_5$  的比例随着 Mn 的含量升高而增加. 结合 XANES 的分析和 EXAFS 的定量拟合结果, 我们认为在低含量(7%)的样品中有大约 75% 的 Mn 原子以替代位的形式存在; 在更高浓度时, 这一比例显著降低, 在  $Mn_{0.25}Ge_{0.75}$  和  $Mn_{0.36}Ge_{0.64}$  样品中分别只有约 20% 和 15% 的 Mn 原子进入了 Ge 晶格替代了 Ge 原子的位置, 其余的 Mn 原子形成了  $Ge_3Mn_5$  分离相.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951  
 [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A *et al* 2001 *Science* **294** 1488  
 [3] Dietl T, Ohno H, Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195205  
 [4] Zhao Y J, Shishidou Tatsuya, Freeman A J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 047204

- [5] Park Y D, Hanbicki A T, Erwin S C, Hellberg C S, Sullivan J M, Mattson J E, Ambrose T F, Wilson A, Spanos G, Jonker B T 2002 *Science* **295** 651  
 [6] Liu L F, Chen N F, Wang Y, Zhang X, Yin Z G, Yang F, Chai C L 2006 *Solid State Communications* **137** 126  
 [7] Timm Carsten 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 1865

- [ 8 ] Cho S , Choi S , Hong S C , Kim Y , Ketterson J B , Kim B J , Kim Y C , Jung J H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 033303
- [ 9 ] Kang J S , Kim G , Wi S C , Lee S S , Choi S , Cho S , Han S W , Kim K H , Song H J , Shin H J , Sekiyama A , Kasai S , Suga S , Min B I 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 147202
- [ 10 ] Li A P , Shen J , Thompson J R , Weitering H H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 152507
- [ 11 ] Li B H *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2562 ( in Chinese ) [ 李宝河等 2006 物理学报 **55** 2562 ]
- [ 12 ] Ottaviano L , Passacantando M , Verna A , Gunnella R , Principi E , Di Cicco A , Impellizzeri G , Priolo F 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 063528
- [ 13 ] Ottaviano L , Passacantando M , Picozzi S , Continenza A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 061907
- [ 14 ] Liu X B , Shen B G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5884 ( in Chinese ) [ 刘喜斌、沈保根 2005 物理学报 **54** 5884 ]
- [ 15 ] Zhong W J , Wei S Q 2001 *J. Univ. Sci Tech. China* **31** 328 ( in Chinese ) [ 钟文杰、韦世强 2001 中国科学技术大学学报 **31** 328 ]
- [ 16 ] Yan W S , Yin S L , Fan J W *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5707 [ 闫文盛、殷世龙、范江玮等 2005 物理学报 **54** 5707 ]

## Structure of $Mn_xGe_{1-x}$ dilute magnetic semiconductor films <sup>\*</sup>

Sun Yu<sup>1 2)</sup> Sun Zhi-Hu<sup>1)</sup> Zhu San-Yuan<sup>1 2)</sup> Shi Tong-Fei<sup>1 2)</sup>  
Ye Jian<sup>1)</sup> Pan Zhi-Yun<sup>1)</sup> Liu Wen-Han<sup>2)</sup> Wei Shi-Qiang<sup>1)</sup>†

1) ( National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science & Technology of China , Hefei 230029 , China )

2) ( Department of Physics , University of Science & Technology of China , Hefei 230026 , China )

( Received 23 January 2007 ; revised manuscript received 25 February 2007 )

### Abstract

The structure of  $Mn_xGe_{1-x}$  dilute magnetic semiconductor thin films prepared by magnetron co-sputtering has been studied by X-ray diffraction ( XRD ) and X-ray absorption fine structure ( XAFS ) techniques. The XRD results show that in the  $Mn_xGe_{1-x}$  thin film with low Mn doping concentration (  $x = 0.070$  ) , only diffraction peaks attributed to crystalline Ge can be observed. In samples with high Mn doping concentrations (  $x = 0.250, 0.360$  ) , the secondary phase  $Ge_3Mn_5$  appears , and its content enhances with Mn doping concentration. The XAFS results indicate that for the  $Mn_{0.07}Ge_{0.93}$  thin film , Mn atoms are mainly incorporated into the Ge lattice and located at the substitutional sites of Ge atoms with the ratio of 75% , while for the  $Mn_{0.25}Ge_{0.75}$  and  $Mn_{0.36}Ge_{0.64}$  samples , most of the Mn atoms are aggregated to form  $Ge_3Mn_5$  .

**Keywords** : magnetron sputtering , XRD , XAFS ,  $Mn_xGe_{1-x}$  dilute magnetic semiconductor thin films

**PACC** : 7550S , 6110 , 6155

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10404023 , 10635060 ).

† Corresponding author , E-mail : sqwei@ustc.edu.cn