高择优取向铌酸锶钡薄膜的射频磁控溅射制备*

李跃甫 叶 辉 博兴海

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027) (2007年2月7日收到 2007年7月18日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法在(100)si 单晶上预先制备出掺钾(K)的铌酸锶钡(SBN)缓冲层,利用射频磁控溅射法在缓冲 层 KSBN 上沉积出高择优取向的铌酸锶钡薄膜,获得了磁控溅射法制备择优取向铌酸锶钡薄膜的相关工艺参数,研 究发现,KSBN 缓冲层能够很有效地克服衬底与 SBN 薄膜之间较大的晶格失配,在氧气氩气的比例为 1:2,工作气压 为 1.0 Pa,溅射功率 300 W,衬底温度 300℃,退火温度为 800℃的工艺条件下,能够获得 c 轴高度择优取向的铌酸锶 钡铁电薄膜.利用 X 射线衍射仪,原子力显微镜等仪器分析了薄膜的微结构.通过研究 SBN 薄膜的电流-电压特性 (*LV* 曲线)发现了类似于半导体 p-n 结的特性,且结效应的强弱与结晶性能的好坏和是否有缓冲层 KSBN 相关.

关键词:磁控溅射,高择优取向,p-n结效应 PACC:8100,8155C,6100,6855

1.引 言

四方钨青铜结构的铌酸锶钡(strontium barium niobate ,Sr_x Ba_{1-x}Nb₂O₆ ,0.25 < x < 0.75 ,SBN100x)以 其较大的线性电光系数、较高的光折变性能灵敏度 和热释电系数广泛应用于电光调制器、全息成像存 储器和红外热释电探测器^{12]}等方面.已知的 SBN75 单晶的纵向电光系数 r_{33} 能够达到 1380 pm/V^[3] ,横 向钾钠铌酸锶钡((K_x Na_{1-x})_{0.4}(Sr_y Ba_{1-y})_{0.8} Nb₂O₆ , 0.5 < x < 0.75 ,0.30 < y < 0.90)的 r_{51} 也达到了 400 pm/V^[4] 这已远大于已商业实用化的 LiNbO₃ 晶 体.但由于 SBN 单晶存在容易开裂和折射率不均匀 等问题 ,生长优质 SBN 晶体技术难度大 ,价格昂贵. 通过不同的薄膜生长技术 ,制备高择优取向甚至异 质外延的 SBN 薄膜成为实现 SBN 材料优异性能的 一个有效途径.

已报道过的 SBN 薄膜的生长方法包括 激光脉 冲沉积法(PLD)⁵⁻⁸¹、溶胶-凝胶法^[9,10]、化学气相沉 积法(CVD)^{11]}、磁控溅射法^[12-14]等.所用衬底主要 有单晶 MgQ 100)^{12]}、Si 单晶等^[10],由于 MgO 单晶与 SBN 晶格失配率小,相对容易在 MgO 衬底上生长出 外延的 SBN 薄膜,但在目前以 Si 为主要材料的微加

工技术条件下 要想实现器件的微集成化和普及实 用化 在 Si 衬底上制备 SBN 薄膜是必需的, 然而由 于 SBN 与 Si 晶体的晶格失配率大(Ma = Mb = 12.6, Mc = 37.1),很难直接在Si 衬底上生长出择优取向 的 SBN 薄膜.我们的研究小组曾经利用溶胶-凝胶 法 在 S(100)衬底上生长出了 c 轴高度择优取向的 含 K 的 SBN 晶体薄膜^{10]},实验发现,在衬底与薄膜 的界面处 K Nb Si 等离子通过扩散聚集 形成了一 层非晶缓冲层,调节了由于晶格失配而带来的应力 问题,从而使得 Si 和 SBN 的晶格失配率得到改善, 促使了 SBN 薄膜沿 c 轴择优取向生长. Chiu 等人^[15] 利用脉冲激光沉积法(PLD)在 LaNiO₃/CeO₃/YSZ/Si 上沉积出了外延生长的高择优取向 SBN 薄膜,在这 里 YSZ/CeO, 也起到了缓冲层的作用. 同时,磁控溅 射技术日趋成熟 ,其操作方便 ,性能稳定 ,所镀薄膜 结构致密适于大面积薄膜的制备. Cuniot-Ponsard 等 人^[12]利用磁控溅射法以 MgO 单晶为衬底制备出了 (001) 取向的 SBN 薄膜,并分析了靶材和薄膜的化 学成分,但关于利用磁控溅射法在 Si 衬底上生长出 高择优取向的 SBN75 薄膜很少有报道.

本文通过溶胶-凝胶法先在 Si 衬底上制备出缓冲 层 KSBN(K_{1.3}(Sr_{0.75} Ba_{0.25})_{.33}Nb₂O₆ 薄膜 然后通过磁控 溅射法成功地沉积出了高择优取向的 SBN75 薄膜.通

^{*}国家自然科学基金(批准号 160578012)和浙江省自然科学基金(批准号::405002)资助的课题.

[†] 通讯联系人.E-mail:huiye@zju.edu.cn

过对 SBN 薄膜的 *I-V* 曲线的研究 ,发现在 Si 衬底和 SBN 薄膜结构存在着类似于 p-n 结的整流效应¹⁶¹.

2.实 验

实验首先通过溶胶-凝胶法在重掺杂 n 型单晶 S(100 取向 ,0.002—0.004 Ω/cm)上 ,制备出掺 K 离 子的 KSBN 缓冲层 ,其厚度约为 20 nm. 然后通过磁 控溅射法在缓冲层上沉积出 SBN75 薄膜 ,形成类似 三明治的 SBN75/KSBN/Si 结构.关于缓冲层 KSBN 的 溶胶-凝胶制备法 ,可参见参考文献 10 ,17].

利用磁控溅射法在有 KSBN 缓冲层的 Si 衬底 上 通过改变 O₂/Ar 气体比例、工作气压、衬底温度、 溅射功率、退火温度沉积出具有择优取向的 SBN 薄 膜,实验采取正交法,即针对上述5种参数,在保持 4个参数不变的情况下,首先改变其中一个镀膜参 数得到在该参数下薄膜结晶状态最好的条件,然后 稳定该实验参数 改变第二个实验条件 依次类推得 到制备择优取向的 SBN 薄膜的实验条件. SBN75 溅 射靶材的制备采用陶瓷烧结法 ,使用 SrCO3 ,BaCO3 , Nb₂O₅ 高纯粉末起始材料,通过研磨,混合、成型、烧 结与磨边、抛光工艺获得,靶材的粉末 X 射线衍射 谱显示靶的成份为铌酸锶钡多晶,衬底和靶材的距 离为 100 mm,所用 02, Ar 的纯度均为 99.999%. 衬 底 Si 片放置在旋转工架上 通过高温钨灯对衬底进 行加热 温度由热电偶来测量,在镀膜过程中,薄膜 的沉积速率和厚度由石英晶振进行监控、镀膜完成 后 把样品置于快速热处理器(RTP-500)中进行不同 温度的后期退火处理.通过 X 射线衍射仪($CuK\alpha$, Rigaku, D/max-rA)和原子力显微镜(AFM),对SBN 薄膜的晶格结构和表面形貌进行分析.

样品的电学特性研究是在半导体参数分析仪 (Agilent Semiconductor Parameter Analyzer 4155c)上测 量,薄膜样品表面通过磁控溅射法沉积了 ITO 薄膜 作为顶电极.把重掺杂的 n 型 Si 作为底电极,电极 的接触采用探针台(Cascade Microwave Probing Station RF-1)的金属针与电极形成稳定可靠的欧姆接触.

3.结果与讨论

3.1. 晶体结构分析

图 1 为在相同的 O₂/Ar 气压比例(1:2),工作气

压(1.0 Pa),衬底温度(500℃),溅射功率(300 W)条 件下,改变退火温度所得到的 X 射线衍射图.图 1 中的实验相对于表 1 中的实验编组 E_1 , E_2 , E_3 ,相 对应的(001)衍射峰半高宽(FWHM),SBN(001)衍射 峰与(121)衍射峰强度比(I_{001}/I_{121})均列在了表 1 中.



图 1 在相同的 O₂/Ar 气压比例(1:2),工作气压(1.0 Pa),衬底 温度(500℃),溅射功率(300 W)条件下,不同退火温度的 SBN 薄 膜的 X 射线衍射图 (a)1000℃(b)800℃(c)600℃

实验 编 组 A1, A2, A3, 为 在 相 同 工 作 气 压 (1.0 Pa),衬底温度(500℃),溅射功率(300 W),退 火温度(1000℃)条件下,通过改变真空室内氧氩气 压比例所得到的 X 射线衍射数据. 在 A_1 , A_2 , A_3 条 件下所制得的三种样品均为多晶态 但是随着溅射 时通入的气体的成分的改变,表现出了不同程度的 c轴择优生长.可以看出,当反应气体中氧氩气体比 为 1:2(A,)时 SBN75 薄膜的(001)衍射峰最强 ,且该 衍射峰的强度与其他非 c 轴取向的衍射峰强度之 比也最大, I₀₀₁ / I₁₂₁ 为 5.38. 但当降低氧气比例至氧 氩比为1:3(A,)时,薄膜的(001)X射线衍射峰减弱, 薄膜结晶性能变差 这种情况可解释为氧分压的减 少造成了 SBN 薄膜中由于失氧而形成薄膜缺陷 影 响了铌酸锶钡的结晶特性,造成薄膜的成分与靶材 成分差异[12].与此情况相反,当氧氩气体比例增大 为 1:1(A₁)时,过多的氧分压会造成了溅射速率的 降低 增大了碰撞概率从而减少了粒子沉积的能量, 不利于薄膜的结晶成核 同样从 X 射线衍射谱中反 映出薄膜结晶性能与 c 轴择优取向性能的减 弱[18,19]。

表 1 不同工作条件下的 SBN 薄膜的 X 射线衍射结果,包括 SBN 001)衍射峰半高宽(FWHM) SBN 001)衍射峰与(121)衍射峰强度比(I₀₀₁/I₁₂₁)

实验编组	氧氩气体比	溅射功率/W	工作气压/Pa	衬底温度/℃	退火温度/℃	(001)衍射峰的半高宽	衍射峰强度比(I ₀₀₁ /I ₁₂₁)
A_1	1:1	300	1.0	500	1000	0.154	1.39
A_2	1:2	300	1.0	500	1000	0.188	5.38
A_3	1:3	300	1.0	500	1000	0.196	2.2
B_1	1:2	100	1.0	500	1000	0.23	2.41
B_2	1:2	200	1.0	500	1000	0.265	1.0
B_3	1:2	300	1.0	500	1000	0.188	5.38
C_1	1:2	300	1.0	500	1000	0.188	5.38
C_2	1:2	300	1.5	500	1000	0.219	2.32
C_3	1:2	300	2.0	500	1000	0.154	1.43
D_1	1:2	300	1.0	300	1000	0.188	12.7
D_2	1:2	300	1.0	400	1000	0.199	9.67
D_3	1:2	300	1.0	500	1000	0.188	5.38
E_1	1:2	300	1.0	500	600	—	—
E_2	1:2	300	1.0	500	800	0.175	24.3
E_3	1:2	300	1.0	500	1000	0.188	5.38

实验编组 B_1 , B_2 , B_3 为在相同的 O_2/Ar 气压比 $(M(1:2), Tf (The The (1.0 Pa), iAnd (1.2)), Tf (The The (1.0 Pa), iAnd (1.2)), Tf (The The (1.0 Pa), iAnd (1.2)), Tf (1.0) <math>(M(B_1), M(B_2))$, The (1.0) $(M(B_1), M(B_2))$, The (1.0) $(M(B_2), M(B_2)$

实验编组 C_1 , C_2 , C_3 为在相同的 O₂/Ar 气压比 例(1:2),衬底温度(500℃),溅射功率(300 W),退火 温度(1000℃)条件下,真空室中不同工作气压下所 得到的薄膜 X 射线衍射数据.表中显示,真空室气 压相对较高时(2.0,1.5 Pa)时晶体衍射峰值很低, I_{001}/I_{121} 也相对较低.随着工作气压的降低,在1.0 Pa 时薄膜的衍射峰值明显增强.真空室气压的降低时, 减少了粒子的碰撞概率,使到达衬底的 SBN 粒子具 有较高的能量,加速了粒子在基片上的扩散迁移,有 利于溅射沉积形成晶粒堆集致密的 SBN 薄膜^{18]},这 一点和 B 实验系列的结果吻合.

实验编组 D_1 , D_2 , D_3 为在保持 O_2 /Ar 气体比例 (1:2),工作气压(1.0 Pa),溅射功率(300 W),退火 温度(1000 ℃)条件下,不同衬底温度下所得到的 SBN 薄膜的 X 射线衍射数据.比较实验编组 D_1 , D_2 , D_3 中不同衬底温度薄膜的结晶情况,可以发 现,在 300℃(D_1)时薄膜除了(001)和(002)晶体衍 射峰以外,其余晶面衍射峰强度非常低.当衬底温度 升高时,在 SBN 薄膜中其他晶面的衍射峰也随之增 强.说明随着衬底温度的上升,如衬底温度为400℃ (D_2)时,由于衬底能量过高,在溅射过程中可能出现了反溅射现象^[20,21],晶体的其他晶相得到加强,影响了薄膜的结晶取向.在300℃时,SBN粒子在衬底表面有较高的迁移速率,沿着(001)取向具有较低的表面能,从而沿c轴的生长速度快于其他生长方向呈现择优取向生长的状态.

图 1 为在保持相同的 O₂/Ar 气压比例(1:2),工 作气压(1.0 Pa),衬底温度(500℃),溅射功率 (300 W)条件下,改变退火温度所得到的 X 射线衍 射图.图 1 显示在 600℃退火条件(曲线(c))下,薄膜 中没有明显的晶面衍射峰存在,薄膜呈现无定形态. 当退火温度升高时,薄膜沿(001)取向择优生长,在 800℃时(曲线(b)),X 射线衍射峰显示薄膜呈现非 常强的 c 轴择优取向生长,图中(001)和(002)峰很 强.而当继续增加退火温度至 1000℃时,薄膜中其 他晶面的衍射峰也随之增强,究其原因,可能是在过 高的热处理温度处理下,加剧了薄膜中各成分的相 互扩散,特别是在界面处,由于离子扩散可能会导致 薄膜的互扩散层过厚,从而引起薄膜物理特性的变 化,甚至恶化^{10,43}].

通过以上分析得到了磁控溅射法制备择优取向 的 SBN 薄膜的条件,在有 KSBN 作为缓冲层的 Si 衬 底上完全能够生长出 c 轴高择优取向的 SBN 薄膜. 关于 KSBN 缓冲层的存在对于硅基铌酸锶钡薄膜生 长特性的改进已经在我们的前期的溶胶-凝胶制备 工艺中得到证实¹⁰¹,同样已经证实,采用射频磁控 溅射法生长硅基 SBN 薄膜,在缓冲层的作用下,能 够得到高质量的用于集成光电子器件的铁电薄膜, 且薄膜生长温度可以低至 300℃,后期热处理温度 也可以降至 800℃.使用该制备方法,我们已经获得较大面积结构均匀,厚度达 1.5 μ m的 c 轴高择优取向的铌酸锶钡薄膜.

3.2. 表面形貌分析

图 2 为在" O₂/Ar 气体比例(1:2),工作气压 (1.0 Pa),溅射功率(300 W),衬底温度(300℃)"条 件下沉积的薄膜的原子力显微镜照片,其退火温度 分别为 600,800,1000℃,扫描面积为 2400 nm ×



2400 nm.在 600℃退火时晶体表面粗糙度为 12.8 nm 800 和 1000℃退火条件下表面粗糙度分别为 6.0 和6.9 nm 温度升高时 SBN 薄膜的表面粗糙度明显 得到了改善.薄膜在 600℃时晶体颗粒大小不均匀, 明显存在两种尺寸的晶粒,这种现象可能是由于薄 膜成核生长初期所存在的成分不均匀导致,薄膜表 面粗糙度很大.随着退火温度的升高,薄膜的结晶性 能得到很好的改善,在 800 和 1000℃退火时,薄膜表 面粗糙度降低,晶体变大,结晶状态得到了改善.



图 2 不同退火温度条件下的硅基 SBN 薄膜的原子力显微镜照片 (a)600℃(b)800℃(c)1000℃

(c)

3.3. 电学特性分析

图 3 为取向特性好的 SBN 薄膜和取向差的 SBN 薄膜的 *LV* 曲线图比较, *a* 为晶体择优取向性好的 SBN 薄膜的 *LV* 曲线, *b* 为晶体择优取向性相对差 的 SBN 薄膜的 *LV* 曲线.这两片样品都表现出了类 似 p-n 结的电流电压特性.图 4 中, *a* 为没有 KSBN 缓冲层在 Si 衬底上直接沉积的 SBN 薄膜的 *LV* 曲 线, *b* 为有 KSBN 缓冲层的 SBN 薄膜的 *LV* 曲线, *l* 样发现了类似于 p-n 结的电流电压特性.图 3 和图 4 中所用样品的顶电极均为 ITO, 电学 *LV* 特性的测 量是基于 ITO/SBN/n-Si 结构.在实验中仅用 ITO 做 电极确实不能很好证明 p-n 结效应是来自 ITO 与 SBN 的接触或者是 SBN 与 Si 的接触.但同时根据 Xu 等人^[16]用金和铝作为顶电极也发现了类似的p-n 结效应.这说明了 p-n 效应反映了 SBN 与 Si 表面的 接触特性,而不是 ITO 和 SBN 的表面接触特性.



图 3 晶体取向好的 SBN 薄膜的 *LV* 曲线 *a* 和晶体取向差的 SBN 薄膜的 *LV* 曲线 *b*

图 3 和图 4 中可以看出,铁电 SBN 并不是理想 的绝缘介质.铁电 SBN 薄膜和 n-Si 衬底在界面上可 以形成异质 p-n 结,两者的能带在界面上发生弯曲 形成一个电子势垒^[22 23].SBN 的晶格取向越好,膜系 的 p-n 特性也越明显,分析原因可能是晶格取向好 的膜系原子呈现长程有序排列,形成电子的周期性



图4 没有 KSBN 缓冲层的 Si 基 SBN 薄膜的 *LV* 曲线 *a* 和有 KSBN 缓冲层的 Si 基 SBN 薄膜的 *LV* 曲线 *b*

势场也就是栅格结构,对于电子存在明确的导带和 价带.晶格取向差的膜系,原子呈现无序排列,这时 SBN 在原有的导带底和价带顶将分离出一定数量定 域态,电子和空穴可以出现在这些定域态当中,定域 态随原子排列无序程度的增加而增加.定域态的存 在降低了电子原有的势垒高度并且随无序程度的增 加而势垒逐渐变低,p-n结特性随之减弱²³¹.同样在 SBN 中掺杂 K,Na 等杂质离子时,附加势也会使得 导带底分离出定域态,因而由 KSBN 作缓冲层的膜 系 p-n结特性也会减弱^{24,251}.

4.结 论

利用 RF 磁控溅射镀膜法,在以 KSBN 为缓冲层 的 n 型单晶硅上成功制备出了高择优取向的 SBN 薄膜.相应的镀膜条件为 O₂/Ar 气体比例(1:2),工 作气压(1.0 Pa),溅射功率(300 W),衬底温度 (300℃),退火温度为(800℃).通过对 SBN75 薄膜的 *I-V* 曲线分析,发现在薄膜和衬底 Si 的交界面具有 p-n 结效应,当薄膜结晶取向差时这种效应随之减 弱,有 KSBN 缓冲层的 SBN 薄膜的 p-n 结效应要比 直接在 Si 基板上生长的薄膜弱.

- [1] Zhang T H Ju Y Z , Kang H Z , Yang D P , Zheng J Y , Fang Z Y , Lou Z B , Yang J , Yang H Z , Yin M R 2005 Acta Phy. Sin. 54 468(in Chinese] 张天浩、路彦珍、康慧珍、杨大鹏、郑建亚、 方哲宇、楼慈波、杨 嘉、杨会战、尹美荣 2005 物理学报 54 4688]
- [2] Xu Y H 1991 Ferroelectric Materials and Their Applictions (Amsterdam Elsevier) p82—84
- [3] Trivedi D, Tayebati P, Tabat M 1996 Appl. Phys. Lett. 68 3227
- [4] Xu Y H ,Cen H C ,Liu S T 1985 Jpn . J . Appl . Phys . 24 278
- [5] Trivedi D , Tayebati P , Tabat M 1996 Appl . Phys . Lett . 68 3227
- [6] Nakano M , Tabata H , Tanaka K , Katayama Y , Kawai T 1997 Jpn . J . Appl . Phys. 36 L1331
- [7] Tanaka K , Nakagawara O , Nakano M , Shimuta T , Tabata H ,Kawai T 1998 Jpn. J. Appl. Phys. 37 6142
- [8] Zhu J G , Singh S K , Thomas P A , Palmer S B 1999 Philos . Mag . A 79 2869
- [9] Sakamoto W , Yogo T , Kikuta K , Kawase A , Hirano S 1996 J. Am. Chem. Soc. 79 2283
- [10] Cao X Y, Ye H, Deng N H, Guo B, Gu P F 2004 Acta Phys. Sin.
 53 2363(in Chinese)[曹晓燕、叶 辉、邓年辉、郭 冰、顾培夫 2004 物理学报 53 2363]
- [11] Nystrom M J, Wessels B W, Lin W P, Wong G K, Neumayer D A, Marks T J 1995 Appl. Phys. Lett. 66 1726
- [12] Cuniot-Ponsard M, Desvignes J M, Ea-Kim B 2002 J. Appl. Phys. 93 1719

- [13] Yang Y S , Ryu M K , Joo H J , Lee S H , Lee S J , Kang K Y , Jang M S 2000 Appl. Phys. Lett. 76 3472
- [14] Jong C A , Gan J Y 2000 Jpn. J. Appl. Phys. 39 545
- [15] Chiu T W , Wakiya N , Shinozaki K , Mizutani N 2003 Thin Solid Films 426 62
- [16] Xu Y X, Chen C J, Xu R, John D M 1990 J. Appl. Phys. 67 2685
- [17] Kang X Z ,Ye H 2006 Acta Phys. Sin. 55 4928(in Chinese)[康祥 、叶 辉 2006 物理学报 55 4928]
- [18] Tang JF, GuPF, LiuX, LiHF 2006 Modern Optical Thin Film Technology (Hangzhou: Zhejiang University Press)p214—219 (in Chinese] 唐晋发、顾培夫、刘 旭、李海峰 2006 现代光学薄 膜技术(杭州 浙江大学出版社)第 214—219页]
- [19] Chen J J , Gao Y , Zeng F , Li D M , Pan F 2004 Applied Surface Science 223 318
- $\left[\begin{array}{c} 20 \end{array} \right] \ \ \, Water W$, Chu S Y 2002 Mater Lett . 55 67
- [21] Chu S Y , Water W , Liaw J T 2003 J. Eur. Ceram. Soc. 23 1593
- [22] Berdinsky A S , Fink D , Yoo J B , Chadderton L T , Chun H G , Han J H , Dragunov V P 2004 Solid State Communications 130 809
- [23] Yan S S 2003 Solid Physics (Beijing: Beijing University Press) p91—95(in Chinese)[阎守胜 2003 固体物理(北京 北京大学 出版社)第91—96页]
- [24] Joshi Rakesh K , Mohan S , Agarwal S K , Sehgal H K 2004 Thin Solid Films 447—448 80
- [25] Rockett A 2005 Thin Solid Films 480-481 2

Li Yue-Fu Ye Hui[†] Fu Xing-Hai

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation ,Zhejiang University , Hangzhou 310027 ,China)
 (Received 7 February 2007 ; revised manuscript received 18 July 2007)

Abstract

The ferroelectric potassium ion doped $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ (SBN75) buffer layers were fabricated on S(100) substrate by the sol-gel method, and the highly *c*-axis preferentially orientated SBN thin films on the KSBN buffer layers were obtained by the RF magnetron sputtering deposition. For the deposition of films, the corresponding preparation parameters have been optimized. It was found that the KSBN buffer layers can reduce the mis-match of crystalline lattices between the SBN film and the substrate effectively. When the ratio of O_2/Ar pressure reached 1:2, the working pressure was 1.0 Pa, and the sputtering power was 300 W, the temperature of substrate was 300°C and the post-annealing temperature of the thin films was investigated by XRD and AFM, and the p-n junction effect was found in our ITO/SBN/KSBN/Si structures, which is characteristic of semiconductor materials. The intensity of the junction effect was closely related to the presence of the buffer layer as well as the crystalline properties of SBN thin films.

Keywords : sputtering deposition , preferred orientation , p-n junction effect PACC : 8100 , 8155C , 6100 , 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60578012) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. x405002).

[†] Corresponding author. E-mail : huiye@zju.edu.cn