

液态结构与性质关系 III —— 剩余键理论模型*

弭光宝^{1)2)†} 李培杰²⁾ 黄旭¹⁾ 曹春晓¹⁾

1) (北京航空材料研究院先进钛合金航空科技重点实验室, 北京 100095)

2) (清华大学新材料国际研发中心, 北京 100084)

(2012年3月31日收到; 2012年5月23日收到修改稿)

利用剩余键的思想, 通过数学推导, 建立定量描述金属熔体结构与黏度关系的物理模型, 提出黏度的微观结构变化特性为熔体剩余键结构尺寸 d 的演变; 应用建立的模型理论计算液相线以上一定温区镁熔体和铝熔体的运动黏度, 得到函数关系式分别为 $v_{Mg} = 3.17 \times 10^{-7} + 3.04 \times 10^{-7} \cdot d$ 和 $v_{Al} = 1.65 \times 10^{-7} + 1.05 \times 10^{-7} \cdot d$, 这与采用坩埚扭摆振动法的实验测量结果相符合. 该模型从化学结合键角度揭示了金属熔体的结构微观不均匀性及其黏度的微观物理本质, 为金属熔体黏度的理论计算提供了一种新的途径. 这对于深入认识液态金属的微观结构及其与宏观物性之间的关系具有重要意义.

关键词: 液态金属, 剩余键, 物理模型, 结构微观不均匀性

PACS: 61.25.Mv, 66.20.Cy, 66.20.-d, 36.40.-c

1 引言

液态金属的微观结构及其与黏度之间的关系研究一直是凝聚态物理学最为关注的问题之一^[1-5]. 在微观结构研究方面, 提出很多描述液态金属结构的理论和模型^[1,2,5-8], 如无规密堆硬球模型、Френкель空穴理论和结构微观不均匀性理论等, 从不同角度描述了液相线以上一定温区的熔体结构信息, 对液态物质结构的深入研究产生了重要影响. 其中, 结构微观不均匀性理论^[1,2,9-11]是俄罗斯学者最早从直观上描述液态金属结构的重要模型, 认为金属熔体结构由带低能量原子的局域有序区和含有高能量激活原子的失稳区构成. 目前该理论从最初单组元金属熔体结构的简单几何模型, 发展为考虑原子之间相互作用的多组元熔体结构的类化学模型, 并被物性测量、小角度中子散射和高能 X 射线衍射等实验证实^[10-17], 逐步形成理论体系, 与 Френкель空穴理论共同构建了从原子层次上认识液态金属结构的理论基础.

在黏度与结构关系研究方面, 自从 Менделеев

提出黏度与熔体其他物理和化学性质之间存在联系以来, 人们对黏度的特性和本质进行了广泛研究, 提出很多描述熔体黏度与温度、微观结构之间关系的理论模型或经验公式^[1,2,5-8,18,19], 如根据分布函数建立的 Born-Green 公式、基于空穴理论的黏滞系数方程等, 为目前通过黏度变化规律认识和判断金属熔体的微观结构奠定了良好基础. 遗憾的是, 囿于金属熔体微观结构的不稳定性和不确定性及实验条件限制, 从金属熔体结构微观不均匀性理论角度认识及定量描述黏度的微观本质的问题至今尚未解决.

因此, 本文在前期研究工作^[20-24]基础上, 尝试从化学结合键角度建立定量描述金属熔体结构与黏度关系的理论模型, 旨在揭示金属熔体的结构微观不均匀性及黏度的微观物理本质, 为深入认识液态金属的微观结构提供一种新的思路.

2 模型

根据金属熔体结构微观不均匀性理论, 引入时间的概念描述熔体中原子的运动情况^[25-27]. 定

* 国家国际科技合作项目 (批准号: 2009DFB70400) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB613702, 2007CB613803) 资助的课题.

† E-mail: miguangbao@163.com

义 $\tau_{\text{振}}$ 为原子的振动周期 ($\approx 10^{-13}$ s), $\tau_{\text{逗}}$ 为原子在平衡位置上的逗留时间 ($\approx 10^{-11}$ s), τ_c 为局域有序结构的存在时间 (从形成到消失的时间, $\approx 10^{-8}$ s, $\tau_{\text{逗}} \ll \tau_c$). 设某一时间长度为 τ , 当 $\tau_{\text{振}} \ll \tau \ll \tau_{\text{逗}}$ 时, 则在此时间内原子平衡排列没有发生变化, 当 $\tau_{\text{逗}} \ll \tau \ll \tau_c$ 时, 则在此时间内原子平均位置保持不变, 而当 $\tau_c \ll \tau$ 时, 则局域有序结构在不停的变动. 在目前采用的探测方法所获取的时间信息均属于 $\tau_c \ll \tau$ 的情况, 所以熔体局域有序结构 (或原子团簇) 是一个统计的结果. 换句话说, 统计平均意义上, 一定数量原子构成的局域有序结构是全部原子的空间位置和一段时间内平均的结果, 其特征尺寸 d 近似相等, 为一个统计平均值, 熔体结构的几何模型如图 1 所示 [21].

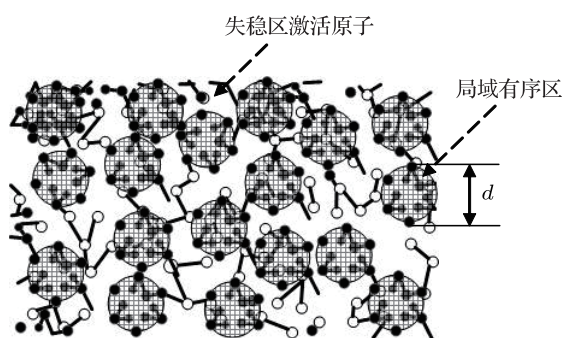


图 1 金属熔体结构几何模型示意图

下面将以实验事实为基础, 从化学结合键角度认识金属熔体的局域有序结构 (原子团簇). 一般地, 金属的熔化潜热与汽化潜热的相对比值在 1%—7% 范围 [28], 即金属的汽化潜热远远大于其熔化潜热, 以镁和铝例, 其熔化潜热分别只有汽化潜热的 6.5% 和 3.6%, 说明金属熔化时很少一部分化学结合键被破坏, 没有被完全破坏的结合键保留在熔体中; 熔化熵与汽化熵的相对比值在 4%—11% 范围, 即金属熔化时的有序度变化很小, 说明金属熔化后熔体中增加的无序原子的比例较少, 与气态相比, 大部分原子之间结合键的联系更加接近于固态原子. 于是可以从化学结合键角度建立理想模型描述图 1 所示的金属熔体, 即熔体中局域有序区由固-液相转变没有被破坏的化学结合键连接的原子构成, 失稳区由结合键被破坏产生的自由激活原子组成. 在统计平均意义上, 保留下来的化学结合键使熔体中激活原子以外的原子按照一定的排列方式相互连接, 并且一段时间内全部原子的空间位置

的平均构成了局域有序结构, 所以保留在局域有序结构中的化学结合键我们称为熔体剩余化学结合键, 简称熔体剩余键. 从这个意义上, 熔体剩余键构成的局域有序结构称为熔体剩余键结构, 描述剩余键结构的主要参数有平均尺寸 d 及其包含的剩余键数 n 等. 对于多组元金属熔体, 剩余键结构的描述需要从电子理论层次考虑键的强弱问题 [29].

金属熔化时, 熔体剩余键结构中包含的剩余键数 n 由数-能比关系式表示 [21]

$$n = \left(\sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^q dH_{bij} \right)^3 \times \left(\sum_{j=1}^m dH_{vj} \right)^{-3}, \quad (T = T_M), \quad (1)$$

式中, dH_{vj} 为分配到每个剩余键结构的熔化潜热, dH_{bij} 为分配到每个剩余键的汽化潜热, p, q, i, j 均为自然数.

液相线以上一定温区, 基于关系 (1) 式可以得出熔体剩余键结构的平均尺寸 d 与热力学温度 T 的函数 [22]

$$d(T) = 2r \left[\left(a \frac{Z_1}{2} \left(\frac{1 + C_0}{C_0} \exp \left(\frac{Q}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) \right) - 1 \right) \right) - 1 \right], \quad (T_M < T < T_C), \quad (2)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, α 为几何形状因子 ($0 < \alpha \leq 1$), Z_1 为金属熔化前的配位数, r 为剩余键结构中原子间距离的一半 (数值上为原子单键半距), Q 为激活能, C_0 为熔点处激活原子的相对浓度, T_M 为熔点温度, T_C 为熔体从液态到气态转变过程第一次发生结构转变的温度.

通过对 (2) 式进行函数变换有

$$T(d) = \frac{1}{\frac{1}{T_M} + \frac{k}{Q} \ln \left[\frac{C_0}{1 + C_0} \left(\frac{d + 2r}{\alpha z_1 r} + 1 \right) \right]}, \quad (T_M < T < T_C), \quad (3)$$

将 (3) 式代入 Arrhenius 关系 [30], 得

$$v(d) = A \exp \left(\frac{H_v}{RT_M} + \frac{H_v}{R} \ln \left[\frac{C_0}{1 + C_0} \left(\frac{d + 2r}{\alpha z_1 r} + 1 \right) \right]^{k/Q} \right), \quad (T_M < T < T_C), \quad (4)$$

整理化简后

$$v(d) = \frac{C_0}{1 + C_0} \left(\frac{2}{\alpha z_1} + 1 \right) A \exp \left(\frac{H_v}{RT_M} \right) + \frac{C_0}{1 + C_0} \frac{1}{\alpha z_1} \frac{1}{r} A \exp \left(\frac{H_v}{RT_M} \right) \cdot d,$$

$$(T_M < T < T_C), \quad (5)$$

将熔体的运动黏度与动力黏度关系式 $v = \frac{\eta}{\rho}$ 代入 (5) 式, 得

$$\begin{aligned} \eta(d) = & \frac{\rho C_0}{1 + C_0} \left(\frac{2}{\alpha z_1} + 1 \right) A \exp \left(\frac{H_v}{RT_M} \right) \\ & + \frac{C_0}{1 + C_0} \frac{\rho}{\alpha z_1} \frac{1}{r} A \exp \left(\frac{H_v}{RT_M} \right) \cdot d, \\ & (T_M < T < T_C). \end{aligned} \quad (6)$$

由于熔点的动力黏度可以根据 Arrhenius 关系表示为

$$\eta_M = A \cdot \exp \left(\frac{H_v}{RT_M} \right),$$

所以

$$\begin{aligned} \eta(d) = & \frac{C_0}{1 + C_0} \left(\frac{2}{\alpha z_1} + 1 \right) \eta_M \\ & + \frac{C_0}{1 + C_0} \frac{\eta_M}{\alpha z_1} \frac{1}{r} \cdot d, \quad (T_M < T < T_C). \end{aligned} \quad (7)$$

令

$$\eta_0 = \frac{C_0}{1 + C_0} \left(\frac{2}{\alpha z_1} + 1 \right) \eta_M, \quad K_1 = \frac{C_0}{1 + C_0} \frac{\eta_M}{\alpha z_1} \frac{1}{r}.$$

所以, (7) 式表示为

$$\eta = \eta_0 + K_1 \cdot d, \quad (8)$$

式中, d 为剩余键结构的尺寸, η_0 和 K_1 均为常数.

根据 Andrade 结合 Lindemann 熔化定律导出的黏度半经验公式可以得出熔点的动力黏度^[5]

$$\eta_M = 1.8 \times 10^{-7} \frac{(MT_M)^{1/2}}{V_M^{2/3}}, \quad (9)$$

式中, M 为原子质量 (kg), T_M 为熔点的绝对温度 (K), V_M 为熔点处的原子体积 (m^3).

同理, 可以得到熔体运动黏度

$$v = v_0 + K \cdot d, \quad (10)$$

式中, d 为剩余键结构的尺寸 (nm), v_0 为常数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), K 为常数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$).

从 (10) 式可以看出, 黏度计算值的可能偏差主要来源于熔体剩余键结构尺寸 d 的精度和常数 K 值, 受计算值 v_0 的影响较小.

由于 (9) 式为单原子熔体熔点处的黏度, 而在实际金属熔体中存在激活原子和剩余键结构等微观粒子的相互作用, 所以 (8) 和 (10) 式中的 η_0 , v_0 均为带有系数的黏度, 受熔点处激活原子相对浓度和原子配位数影响, 其物理意义可以理解为熔体中失稳区激活原子间相互作用的宏观反映; K_1 , K 均

为与激活原子和剩余键结构之间距离有关的常数, 取决于剩余键结构内原子间距离、配位数和键的构型等熔体结构因素, 其物理意义可以理解为激活原子与剩余键结构之间相互作用的宏观反映. 随着金属熔体温度的升高, 黏度的微观结构变化特性为剩余键结构尺寸的不断减小, 说明激活原子之间及与剩余键结构的相互作用减弱, 即内摩擦力减小. 可见, (8) 和 (10) 式一方面从化学结合键角度深入认识了金属熔体结构的微观不均匀性, 即熔体剩余键的不等价性和不平衡性是导致局域有序区大小、组成和结构不同的本质原因, 另一方面揭示了金属熔体黏度的微观物理本质, 为黏度的理论计算提供了新的方法.

3 验证

采用坩埚扭摆振动法测量了 935—1190 K 温区升温和降温过程镁熔体的运动黏度, 其相对误差低于 2.2%^[20]. 通过拟合镁熔体黏度的试验值和剩余键结构尺寸的理论计算值, 可以得到镁熔体中不同尺寸剩余键结构对应的黏度, 如图 2 中曲线 1, 3 所示.

将镁的热物理性参数及基本结构参数^[28,31] ($\Delta H_b = 133.76 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_M = 8.69 \text{ kJ/mol}$, $M = 0.024 \text{ kg}$, $T_M = 923 \text{ K}$, $R_{Mg} = 1.6 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 和 $V_M = 1.52 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 等) 代入 (10) 式可以求解出镁熔体的黏度 v 与剩余键结构尺寸 d 之间的关系

$$v_{Mg} = 3.17 \times 10^{-7} + 3.04 \times 10^{-7} \cdot d. \quad (11)$$

根据 (11) 式计算得出 935—1190 K 温区镁熔体的运动黏度与剩余键结构尺寸的关系曲线, 如图 2 曲线 2, 4 所示. 从图 2 中可以看出, 镁熔体黏度的计算值分布于实验得到的黏度与剩余键结构尺寸关系曲线附近, 即多个计算值与实验结果相符合. 这说明镁熔体黏度随温度的规律性变化反映了熔体剩余键结构的演变行为, 即 (11) 式定量解释了镁熔体黏度随温度变化的微观机制.

同理, 得到了铝熔体的黏度 v 与剩余键结构尺寸 d 之间的关系

$$v_{Al} = 1.65 \times 10^{-7} + 1.05 \times 10^{-7} \cdot d. \quad (12)$$

图 3 为铝熔体黏度 - 剩余键结构尺寸的关系曲线. 从图 3 中可以看出, 铝熔体黏度的理论计算值与文献 [32, 33] 的试验结果基本符合, 进一步验证了金属熔体黏度与剩余键结构尺寸之间的关系模型.

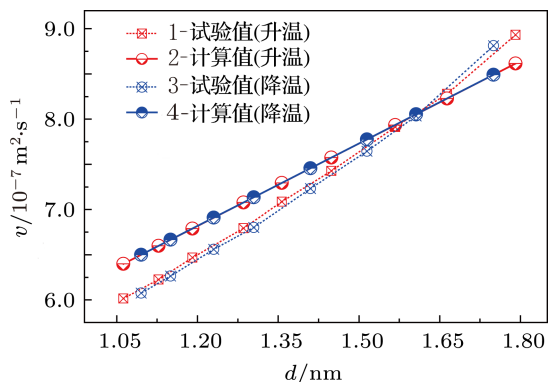


图2 镁熔体黏度 - 剩余键结构尺寸的关系

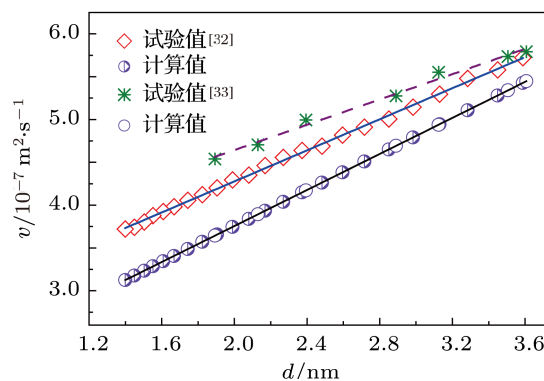


图3 铝熔体黏度 - 剩余键结构尺寸的关系

4 结论

本文从化学结合键角度探讨了金属熔体的结构微观不均匀性, 通过数学推导建立了定量描述金属熔体微观结构与宏观黏度关系的剩余键理论模型, 即 $v = v_0 + K \cdot d$, 并揭示出相应参数的物理意义. 应用建立模型计算了液相线一定温区镁和铝等金属的熔体黏度, 得到函数关系式分别为 $v_{\text{Mg}} = 3.17 \times 10^{-7} + 3.04 \times 10^{-7} \cdot d$

和 $v_{\text{Al}} = 1.65 \times 10^{-7} + 1.05 \times 10^{-7} \cdot d$, 黏度的理论计算值与实验结果相符合. 该模型指出熔体剩余键的不等价性和不平衡性是导致局域有序区大小、组成和结构不同的本质原因, 揭示了黏度的微观物理本质, 为深入认识液态金属的微观结构和理论计算熔体黏度提供了新的思想.

感谢中国科学院物理研究所王强老师在黏度测量精度方面提出的意见, 感谢俄罗斯叶卡捷琳堡金属熔体研究中心 Попель 教授在黏度测量实验方面提供的帮助.

- [1] Zhukova L A 2009 *The Atomic Structure of Metals and Alloys in Liquid or Amorphous State* (Ekaterinburg: USTU-UPI) pp8–149 (in Russian) [Жукова Л А 2009 Атомное Строение Металлов и Сплавов в Жидком и Аморфном Состояниях (Екатеринбург: УГТУ-УПИ) с.8–149]
- [2] Elanskii G N, Elanskii D G 2006 *Structure and Properties of Liquid Metal* (Moscow: Metallurgical Industry Press) pp101–131 (in Russian) [Еланский Г Н, Еланский Д Г 2006 Строение и Свойства Металлических Раплавов (Москва: МГВМИ) с.101–131]
- [3] Zu F Q, Zhu Z G, Guo L J, Zhang B, Shui J P, Liu C S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 180203
- [4] Wang Q, Lu K Q, Li Y X 2001 *Chin. Sci. Bull.* **46** 1431
- [5] Iida T, Rodarick I L 1993 *The Properties of Liquid Metal* (Oxford: Clarendon Press) p148
- [6] Bachinskii A I 1960 *Science Memoir* (Moscow: Soviet Union Academy of Sciences Press) (in Russian) [Бачинский А И 1960 Собрание Избранных Труд (Москва: АН СССР)]
- [7] Frenkel J I 1958 *An Introduction to Metal Physics* (Moscow: National Press of Physics-Mathematics) pp236–252 (in Russian) [Френкель Я И 1958 Введение в Теорию Металлов (Москва: Государственное Издательство Физико-Математической Литературы) с.236–252]
- [8] Banchinkov G M 1947 *Theory for Liquid Viscosity* (Moscow: National Science and Technology Press) pp7–71 (in Russian) [Панченков Г М 1947 Теория Вязкости Жидкостей (Москва: ГНТИ) с.7–71]
- [9] Baum V A 1979 *Metal Liquid—Problem and Assumption* (Moscow: Science Press) p120 (in Russian) [Баум В А 1979 Металлические Жидкости—Проблемы и Гипотезы (Москва: Наука) с.120]
- [10] Popel P S 1988 *Ph. D. Dissertation* (Ekaterinburg: USTU-UPI) pp280–320 (in Russian) [Попель П С 1988 Диссертация Доктора Физ. Мат. Наук (Екатеринбург: УрГТУ-УПИ) с.280–320]
- [11] Li P J 1994 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) pp64–72 (in Chinese) [李培杰 1994 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学) 第 64—72 页]
- [12] Mi G B, Li P J, He L J, Popel P S 2010 *Rare Metal Materials and Engineering* **39** 1881
- [13] Mi G B, Li P J, Ohapkin A V, Konstantinova N Yu, Sabirzianov A A, Popel P S 2011 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) **60** 056601 [弭光宝, 李培杰, Охалкин А В, Константинова Н Ю, Сабирзянов А А, Попель П С 2011 物理学报 **60** 056601]
- [14] Mauro N A, Bendert J C 2011 *The Journal of Chemical Physics* **135** 044502
- [15] Bergeron D E, Welford Castleman J A, Morisato T, Khanna S N 2004 *Science* **304** 84
- [16] Wessels V, Gangopadhyay A K, Sahu K K, Hyers R W, Caneparo S M, Rogers J R, Kramer M J, Goldman A I, Robinson D, Lee J

- W, Morris J R, Kelton K F 2011 *Phys. Rev. B* **83** 094116
- [17] Dahlborg U, Besser M, Calvo-Dahlborg M 2007 *Journal of Non-Crystalline Solids* **353** 3005
- [18] Shpilrain E E, Fomin V A, Skovorotko S N 1983 *Research of Viscosity for Liquid Metal* (Moscow: Science Press) pp10–54 (in Russian) [Шпильраин Э Э, Фомин В А, Сквородько С Н 1983 Исследование Вязкости Жидких Металлов (Москва: Наука) с.10–54]
- [19] Wang Y Q, Wu Y Q, Bian X F 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 1441
- [20] Mi G B, Li P J, Ohapkin A V, Konstantinova N Yu, Sabirzianov A A, Popel P S 2011 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) **60** 046601 [弭光宝, 李培杰, Охапкин А В, Константинова Н Ю, Сабирзянов А А, Попель П С 2011 物理学报 **60** 046601]
- [21] Mi G B, Li P J, He L J 2010 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **53** 1571
- [22] Mi G B, Li P J, He L J 2010 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **53** 1830
- [23] Mi G B, Li P J, Popel P S 2010 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **53** 2054
- [24] Mi G B, He L J, Li P J 2009 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **19** 1372 (in Chinese) [弭光宝, 何良菊, 李培杰 2009 中国有色金属学报 **19** 1372]
- [25] Baum V A, Hassin G A, Tyagunov G V 1984 *Liquid Steel* (Moscow: Metallurgical Industry Press) p6 (in Russian) [Баум В А, Хасин Г А, Тягунов Г В 1984 Жидкая Сталь (Москва: Металлургия) с.6]
- [26] Skrebsov A M 2008 *Casting Process* **5** 9 (in Russian) [Скребцов А М 2008 Процессы литья **5** 9]
- [27] Editorial Board of Professor Chen Xichen Collected Works 2011 *The Liquid Structure of Alloys and Solidification Control* (Beijing: National Defence Industry Press) pp29–37 (in Chinese) [陈熙琛教授文集编委会 2011 合金液态结构探索和凝固过程控制 (北京: 国防工业出版社) 第 29—37 页]
- [28] Dean J A 1999 *Lange's Handbook of Chemistry* (15th Ed.) (New York: McGraw-Hill) p6, 124
- [29] Mi G B, Li P J, He L J 2009 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **19** 2074 (in Chinese) [弭光宝, 李培杰, 何良菊 2009 中国有色金属学报 **19** 2074]
- [30] Chhabra R P, Seth D K 1990 *Z. Metallkde* **81** 264
- [31] Zhang R L 1993 *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules* (Jilin: Jilin Science and Technology Press) (in Chinese) [张瑞林 1993 固体与分子经验电子理论 (长春: 吉林科学技术出版社)]
- [32] Assael M J, Kakosimos K R, Banish M 2006 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35** 285
- [33] Kolobnev I F, Krimov V V, Polianskii A P 1957 *Caster Manual-Shaped Castings of Aluminium and Magnesium Alloys* (Moscow: Mashgr) pp5–8 (in Russian) [Колобнев И Ф, Крымов В В, Полянский А П 1957 Справочник Литейщика-Фасонное Литье из Алюминиевых и Магниевых Сплавов (Москва: МАШГЗ) с.5–8]

Relationship between liquid structure and property III—residual bond theoretical model*

Mi Guang-Bao^{1)2)†} Li Pei-Jie²⁾ Huang Xu¹⁾ Cao Chun-Xiao¹⁾

1) (*Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Titanium Alloys, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China*)

2) (*National Center of Novel Materials for International Research, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 31 March 2012; revised manuscript received 23 May 2012)

Abstract

Based on the concept of residual bond, a physical model quantitatively describing the relationship between the melt structure and viscosity of metal is established by mathematical deduction, and the microscopic nature of viscosity is considered to be the evolution of the size d of the residual-bond structure of melt. Using this model, the kinematic viscosities of the magnesium and aluminum melt in a certain region above the melting point are calculated, and the functional relations $v_{\text{Mg}} = 3.17 \times 10^{-7} + 3.04 \times 10^{-7} \cdot d$ and $v_{\text{Al}} = 1.65 \times 10^{-7} + 1.05 \times 10^{-7} \cdot d$ are obtained, which accord with the experimental data measured by the method of crucible rotating oscillation damping. This model reveals the microscopic natures of the micro-inhomogeneity and viscosity of the melt structure from the view of chemical bond, which provides a new way to calculate the viscosity of melt and is of significance for understanding the relationship between microstructure and macroscopic properties of liquid metal.

Keywords: liquid metals, residual bond, physical model, micro-inhomogeneity of structure

PACS: 61.25.Mv, 66.20.Cy, 66.20.-d, 36.40.-c

* Project supported by International Science and Technology Cooperation Program, of China (Grant No. 2009DFB70400) and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2007CB613702, 2007CB613803).

† E-mail: miguangbao@163.com