# 三元 $Co_{79}Zr_{18}Cr_3$ 合金中高矫顽力\*

侯志鹏 苏峰 王文全†

(吉林大学物理学院,长春 130023)

(2013年12月13日收到; 2014年1月13日收到修改稿)

通过在 Co<sub>82</sub>Zr<sub>18</sub> 合金中添加过渡族元素 Cr 的方法,利用快淬工艺,制备出了 Co<sub>82-x</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>x</sub> (x = 0, 2, 3, 4) 快淬合金薄带.利用磁性测量、X 光衍射、热磁分析、扫描电子显微镜,对其磁性能、相组成、微结构进行了研究.实验结果表明,在 Co<sub>82</sub>Zr<sub>18</sub> 合金中添加少量的 Cr 可以使其矫顽力 ( $_iH_c$ ) 显著提高.其中, Co<sub>79</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>3</sub> 快淬薄带经 600 °C 退火处理后  $_iH_c = 6.5$  kOe.相分析发现,600 °C 退火后的 Co<sub>79</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>3</sub> 快淬薄带由单一 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相组成, Cr 原子进入到了 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相的晶格之中替换了原子半径相对较小的 Co 原子,这导致了 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 居里温度 ( $T_c$ ) 的降低却使其磁晶各向异性场 ( $H_a$ ) 显著提高;另一方面,通过微结构研究发现,未退火的 Co<sub>79</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>3</sub> 快淬薄带由 50—80 nm 的等轴晶粒组成.经 600 °C 退火后,其晶粒形态并未发生改变然而晶粒尺寸却增长到 400—500 nm.

关键词: Co-Zr-Cr 合金薄带, 矫顽力, Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相, 热处理 PACS: 75.50.Vv, 75.47.Np

#### **DOI:** 10.7498/aps.63.087501

# 1引言

近年来,由于国际市场稀土资源的短缺,亟待 发展新型高性能非稀土永磁合金<sup>[1-3]</sup>.其中,Co-Zr基快淬磁体凭借其高居里温度和优良的永磁性 能而受到越来越多的关注<sup>[4-6]</sup>.

根据报道, Co-Zr 永磁合金的硬磁相为Co<sub>11</sub> Zr<sub>2</sub>, 或者称为"Co<sub>5.1</sub>Zr", 其磁晶各向异性场高达 3.4 T<sup>[7]</sup>. 然而, 由于 Co-Zr 基合金的机械强度特别 高, 很难制备出用于 X 光衍射的单晶粉末<sup>[6,7]</sup>, 所 以其结构至今还没有确定. 1991年, Demczyk等<sup>[8]</sup> 利用电子衍射对 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相的结构进行了分析, 并 确定其为正交结构, 晶格参数分别为a = 0.48 nm, b = 0.82 nm, c = 3.6 nm. 然而, 他们所给出的 结构与实验观测到的 X 光衍射结果不符. 2007年, Ivanova 等<sup>[9]</sup> 利用 X 光衍射和电子衍射对 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相的结构进行了详细分析. 他们认为, Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相 具有很长的b轴和c轴, 晶格参数为a = 0.471 nm, b = 1.670 nm, c = 2.420 nm. 虽然这个结构可以解 释实验观测到的 X 光衍射结果, 但是他们并不认为 这就是 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相的最终结构. 这是因为具有大晶 格参数的正交结构也可以表示为六角、菱方、单斜 结构, 而只有当各个原子的占位确定之后, 才可以 确定其最终结构.

根据报道, 二元 Co-Zr 合金快淬薄带最大矫顽 力值为3.6 kOe<sup>[10]</sup>, 这远未能达到预期结果. 近年 来, 人们投入了大量的精力来提高 Co-Zr 合金的硬 磁性能. 其中, 元素掺杂被认为是一种方便有效的 方法<sup>[4,11,12]</sup>.例如, 2003年, Saito<sup>[4]</sup> 通过快淬退火 的方法制备出高性能 Co-Zr-B 合金薄带, 其矫顽力 达到5.1 kOe. 最近, 我们研究了过渡族元素 Cr 添 加对 Co<sub>82</sub>Zr<sub>18</sub> 合金的磁性能、相组成和微结构的影 响. 令人惊奇的是, Co<sub>79</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>3</sub> 合金薄带经合适 温度退火后, 其矫顽力高达 6.5 kOe. 本文着重研究 Co<sub>79</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>3</sub> 合金薄带中矫顽力显著增大的原因.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 11074092, 51073160) 和国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金 (批准号: J1103202) 资助 的课题.

<sup>†</sup>通讯作者. E-mail: wangwq@jlu.edu.cn

<sup>© 2014</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

## 2 实验方法

将纯度为99.99%的Co, Zr, Cr金属单质按照 名义 $Co_{82-x}Zr_{18}Cr_x$  (x = 0, 2, 3, 4) 配比, 利用 真空电弧炉反复熔炼4次制备出成分均匀的合金 锭. 取出合金锭破碎, 取约3g装入喷嘴孔径尺寸 为0.6 mm的高纯石英管中,管口与辊面的间距约 为2mm, 抽炉体真空度至6.0×10<sup>-3</sup> Pa, 充氩气 保护, 取喷射压力为0.8个大气压, 熔炼电压采用 4 kV, 甩带速度 $V_{\rm s} = 30 \text{ m/s}$ , 得到宽约 2 mm, 厚 约25 µm的合金薄带.利用 RTP-1200 热处理系统 对薄带样品进行退火处理. 本系统通过4个红外 灯照射而达到升温目的,升温速率为10°C/s,控温 精度为±1°C.本系统能在40s内从700°C下降到 300°C. 利用 D8-ADVANCE 型X 射线衍射(XRD) 仪对薄带进行物相分析.利用Lake Shore 公司生 产的振动样品磁强计 (最大磁场 20 kOe) 对样品进 行磁性测量. 在磁性测量过程中, 薄带的长轴平行 于外加磁场方向,因此可以忽略退磁因子的影响. 利用振动样品磁强计对样品进行热磁分析(TMA), 测量磁场为500 Oe. 采用 JSM-6400 型扫描电子显 微镜 (SEM) 对样品进行形貌观察及显微组织分析.

## 3 实验结果与分析

 $Co_{82-x}Zr_{18}Cr_x$  (x = 0, 2, 3, 4)快淬薄带的X 光衍射谱如图 1 所示.





根据 Ivanova 等<sup>[9]</sup> 报道的 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相的 XRD, 从图 1 可以发现样品 x = 0 主要由 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相组成, 另外还包含少量的 Co<sub>23</sub>Zr<sub>6</sub>, fcc-Co 相. 当x = 2, 3 时, Co<sub>23</sub>Zr<sub>6</sub>和 fcc-Co 相消失, 样品中只含有单一 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相.随着Cr的含量*x*的进一步增加,fcc-Co相又开始在样品中出现.另一方面,仔细观察Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相的特征峰会发现,它们随着Cr含量的增加逐渐向低角度方向偏移,这表明Cr原子进入到了Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相的晶格之中替代了原子半径相对较小的Co原子而导致其晶格膨胀.

 $Co_{82-x}Zr_{18}Cr_x$  (x = 0, 2, 3, 4) 快淬薄带的热 磁曲线如图2所示. 从图2可以发现, 通过热磁分 析得到的4个样品的相组成与通过 XRD 分析得到 的结果完全一致. 另一方面, 从样品x = 0的热磁 曲线可以得到Co11Zr2相的居里温度为500°C,这 与之前报道的结果完全一致<sup>[7]</sup>. 然而, 随着 Cr 含量 x的增加, Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相的居里温度随之逐渐降低. 这 表明, Cr 原子进入到了 Co11Zr2 相中 [13-16]. 基于 以上实验结果,可以做出如下猜测: Co-Zr 合金中 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相的居里温度由Co-Co, Co-Zr之间的交 换作用决定.一方面,非磁性原子Cr元素替代Co 使得磁性原子的数目降低;另一方面,由于Cr的原 子半径比Co大, Cr在Co11Zr2相中占据Co的位置 使得Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相晶格膨胀,从而造成Co-Co, Co-Zr 原子间距离增加. 在这两种作用下, Co11Zr2相中 总的交换作用减弱从而导致了其居里温度下降.

 $Co_{82-x}Zr_{18}Cr_x$  (x = 0, 2, 3, 4) 快淬薄带的 磁性能随着 Cr 含量 x 的变化曲线如图 3 所示. 从 图 3 可以看出, Cr 元素的添加对  $Co_{82}Zr_{18}$  合金磁性 能的影响是非常明显的. 样品 x = 0 在 2 T 磁场下 的磁矩  $\sigma_{20}$  = 61.6 emu/g, 剩磁  $\sigma_r$  = 39.5 emu/g, 矫顽力  $_iH_c$  = 1.4 kOe. 随着 Cr 含量 x 的增加,  $\sigma_{20}$ 和  $\sigma_r$  随之逐渐降低,  $_iH_c$ 则随着 x 增加先逐渐增大, 当 x = 3 时达到最大值, 进一步增加合金中的 Cr 含 量,  $_iH_c$ 则开始下降. 根据报道 <sup>[4,17]</sup>, 将 Co-Zr 基合 金的快淬薄带在适当温度下退火处理, 可以提高 其  $_iH_c$ .

为了得到更大的 $_iH_c$ ,我们选择样品x = 3分别在500—750°C温度区间内每隔50°C退火2min. 样品x = 3的 $_iH_c$ 随退火温度的变化曲线如图4所示. 从图4中可以看出,样品x = 3在600°C退火2min后, $_iH_c$ 达到最大值6.5 kOe,随着退火时间的进一步增加, $_iH_c$ 逐渐减小. 其具体原因将在下文中讨论.

样品 $x = 3 \pm 600 \pi 750$  °C 退火后的XRD 如 图 5 所示.



图 2 Co<sub>82-x</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>x</sub> (x = 0, 2, 3, 4) 快淬薄带的热磁曲线 (a) x = 0; (b) x = 2; (c) x = 3; (d) x = 4



图 3 Co<sub>82-x</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>x</sub> (x = 0, 2, 3, 4) 快淬薄带的磁性 能随着 Cr 含量 x 的变化 (a) 2 T 磁场下的磁矩  $\sigma_{20}$ ; (b) 剩磁  $\sigma_{r}$ ; (c) 矫顽力  $_{i}H_{c}$ 

从图 5 中可以发现, 样品经过 600 °C 退火处理 后仍然只含有单一 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相. 然而, 经过 750 °C 退火后, 样品由 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>, Co<sub>23</sub>Zr<sub>6</sub>和 fcc-Co 三相组 成. 根据报道, Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相为亚稳相并且可以在一 定的温度下发生分解<sup>[11,15,16]</sup>. 所以, 经过 750 °C 退火后, 样品中的 Co<sub>23</sub>Zr<sub>6</sub>和 fcc-Co 相是 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相分解的结果.

样品x = 3未经退火、经600°C退火后和经750°C退火后的薄带自由面SEM图如图6所示.



从图 6 中可以发现, 未经退火的样品由等轴晶 组成, 其晶粒尺寸为 50—80 nm. 经过 600 °C 退火 后, 虽然构成样品的晶粒形貌没有发生改变, 但是 其尺寸增长到 400—500 nm. 随着退火温度的继续 升高, 不仅晶粒尺寸继续变大, 其形状也由原来的 等轴晶变为了枝状晶.

样品x = 3未经退火和经600°C退火后的磁滞回线如图7所示.



图 5 样品  $x = 3 \pm 600$ 和 750 °C 退火后的 XRD 图 (a) 600 °C; (b) 750 °C



图 6 样品 x = 3 未经退火、600 °C 退火后和 750 °C 退火后的薄带自由面 SEM 图 (a) 未经退火; (b) 600 °C; (c) 750 °C



图 7 样品 x = 3 未经退火和经 600 °C 退火后的磁滞回 线 (a) 未经退火; (b) 经 600 °C 退火

从图 7 可以发现, 未退火样品的磁滞回线非常 平滑并且其退磁曲线表现为单一硬磁相行为. 然 而, 600°C退火后样品的退磁曲线在低场处有"峰 腰"出现. 上文中的 XRD 结果已经证明, 未经退火 和在 600°C退火后的样品都是由单一的 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> 相组成. 我们可以利用晶间交换作用来解释退火对 样品反磁化过程的影响. 晶粒之间的交换作用可以 用 Henkel plot 来描述<sup>[18,19]</sup>, 其表达式为

$$\delta m(H) = [\sigma_{\rm d}(H) - \sigma_{\rm r} + 2\sigma_{\rm r}(H)]/\sigma_{\rm r},$$

其中 $\sigma_r(H)$ 为正向加上磁场的剩磁, $\sigma_r$ 为正向饱和 磁化后的剩磁, $\sigma_d(H)$ 为正向饱和磁化后反向加上 磁场的剩磁; $\delta m(H)$ 为正说明相邻晶粒之间存在 交换作用, $\delta m(H)$ 为负则表明存在偶极相互作用,  $\delta m(H)$ 峰值越大说明晶粒之间的交换耦合作用越 强. 样品x = 3未经退火和经过600°C退火后的  $\delta m(H)$ 曲线如图8所示.



图8 样品x = 3未经退火和经过600 °C退火后的  $\delta m(H)$ 曲线

从图 8 可以看出,样品在 600 °C 退火后晶粒间 的交换作用明显降低.这是由退火后晶粒尺寸变大 而使得晶粒间的接触面积减小造成的.由于退火后 晶粒间的交换作用减弱,一些尺寸较大的晶粒就会 从与相邻晶粒的交换作用中部分或者完全分离出 来而发生独自偏转,所以 600 °C 退火后样品的退磁 曲线会有"峰腰"出现.

如图4所示,样品经过600°C退火后样品具 有最大矫顽力6.5 kOe,而对于未退火样品其矫顽 力较小.这可以用Herzer提出的"随机各项异性模 型"来说明<sup>[20,21]</sup>.该模型指出,当晶粒尺寸与交换 作用长度 (*L*<sub>ex</sub>)相当时,矫顽力达到最大值.当晶 粒尺寸小于 *L*<sub>ex</sub>时,晶粒间的交换耦合作用对自身 各向异性场的作用增强,这使得硬磁相晶粒的有效

各向异性场随着晶粒尺寸的减小而迅速减小. 一般 来说,有效磁晶各向异性场越大,越容易产生大的 矫顽力;反之,有效磁晶各向异性场越小,就越不 容易产生高矫顽力[22].因此,我们认为,未经退火 样品矫顽力较小是硬磁相一部分磁晶各向异性场 被晶粒间的耦合作用抵消掉而减小的结果. 而对 于750°C样品的矫顽力下降的现象,我们认为这 是由于硬磁相Co11Zr2大量分解为软磁相Co23Zr6 和fcc-Co相而造成的. 另一方面, Co<sub>79</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>3</sub>快 淬薄带在600°C退火后可以得到矫顽力最大值 6.5 kOe,这相对于之前报道的Co<sub>82</sub>Zr<sub>18</sub>合金的最 大矫顽力3.6 kOe有了很大的提高. 以上数据表明, 在Co82Zr18合金中添加适量的Cr可以有效地提高 其矫顽力. 在上文中提到, 硬磁相的各向异性场 Ha 也是影响矫顽力的一个重要因素.因此,我们研究 了  $\operatorname{Co}_{82-x}\operatorname{Zr}_{18}\operatorname{Cr}_{x}(x=0,3)$  合金中  $\operatorname{Co}_{11}\operatorname{Zr}_{2}$  相的  $H_a$ 随Cr含量的变化情况.Co<sub>82-x</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>x</sub> (x = 0, 3) 合金锭被用来制备取向粉末. 首先, 利用热磁分 析对合金锭的相组成进行了分析.  $Co_{82-x}Zr_{18}Cr_x$ (x = 0, 3)合金锭的热磁曲线如图9所示.



图 9  $Co_{82-x}Zr_{18}Cr_x$  (x = 0, 3) 合金锭的热磁曲线

从图9可以看到,两个样品都由硬磁相 Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>和软磁相Co<sub>23</sub>Zr<sub>6</sub>组成.同时,这两相的 居里温度都随着Cr含量的增加而逐渐降低,进 一步证明了Cr原子进入到了其晶格之中.将 Co<sub>82-x</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>x</sub> (x = 0, 3)合金锭破碎研磨后的 合金粉末进行取向.然后,沿平行和垂直于样品 的取向方向分别测其初始磁化曲线,两条曲线交 点处所对应的外加磁场值即为其 $H_a$ 值.在此,需 要说明的是,Co-Zr基永磁合金的机械强度非常高, 将其研磨成理想的单晶粉末是极其困难的<sup>[5,6,12]</sup>, 不能保证制备的Co<sub>82-x</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>x</sub> (x = 0, 3)合金 粉末完全为单晶.因此,本文得到的 $Co_{11}Zr_2$ 相的 $H_a$ 只是对其实际值的一个估计.平行和垂直于 $Co_{82-x}Zr_{18}Cr_x$  (x = 0, 3)取向磁场方向的初始磁化曲线如图 10 所示.



从图 10 可以发现, 样品 $x = 3 + Co_{11}Zr_2$ 相的  $H_a$ 相比于样品 $x = 0 + Co_{11}Zr_2$ 相的 $H_a$ 有了很大的提高. 这表明, 添加适量的Cr之后更有助于产生 大矫顽力. 因此, 我们认为, 在 $Co_{82}Zr_{18}$ 合金中添 加适量的Cr可以使其矫顽力显著提高是Cr原子进 入到Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub>相的晶格中使其 $H_a$ 增大的结果.

#### 4 结 论

本文通过在 $Co_{82}Zr_{18}$ 合金中添加少量过渡 族金属Cr的方法,利用快淬工艺,制备出了  $Co_{82-x}Zr_{18}Cr_x$  (x = 0, 2, 3, 4)快淬薄带.研究 了不同退火温度对 $Co_{79}Zr_{18}Cr_3$ 合金薄带矫顽力的 影响.其中,样品在600°C退火处理后矫顽力最大 高达6.5 kOe. 实验结果表明,600°C退火处理后 的样品由单一 $Co_{11}Zr_2$ 相组成,Cr原子进入到了晶 格中并使其 $H_a$ 明显增大,这是 $Co_{79}Zr_{18}Cr_3$ 合金 的矫顽力相对于 $Co_{82}Zr_{18}$ 合金矫顽力显著增大的 重要原因.

#### 参考文献

- Akdogan O, Li W F, Hadjipanayis G C 2012 J. Nanopart. Res. 14 891
- [2] Stone R 2009 Science **325** 1336

- [3] Sun W, Zhu M G, Fang Y K, Pan W, Li J J, Li Y F, Li W 2012 Rare Metals **31** 470
- [4] Saito T 2003 Appl. Phys. Lett. 82 2305
- [5] Gao C, Wan H, Hadjipanayis G C 1990 J. Appl. Phys.
  67 4960
- [6] Gabay A M, Zhang Y, Hadjipanayis G C 2001 J. Magn. Magn. Mater. 236 37
- [7] Ishikawa T, Ohmori K 1990 IEEE Trans. Magn. 26 1370
- [8] Demczyk B G, Cheng S F 1991 J. Appl. Cryst. 24 1023
- [9] Ivanova G V, Shchegoleva N N, Gabay A M 2007 J. Alloys. Compd. 432 135
- [10] Saito T 2003 IEEE Trans. Magn. **39** 2890
- [11] Hou Z P, Su F, Xu S F, Zhang J B, Wu C J, Liu D, Wei B P, Wang W Q 2013 J. Magn. Magn. Mater. 346 124
- [12] Zhang W Y, Valloppilly S R, Li X Z, Skomski R, Shield J E, Sellmyer D J 2012 *IEEE Trans. Magn.* 48 3603
- [13] Wang W Q, Wang J L, Tang N, Bao F Q, Wu G H, Yang F M, Jin H M 2001 Acta Phys. Sin. 50 1534 (in Chinese)[王文全, 王建立, 唐宁, 包富泉, 吴光恒, 杨伏明, 金汉民 2001 物理学报 50 1534]

- [14] Yang D, Wang J L, Tang N, Shen Y P, Yang F M 1999
  Acta Phys. Sin. 48 80 (in Chinese)[阳东, 王建立, 唐宁, 沈字平, 杨伏明 1999 物理学报 48 80]
- [15] Gabay A M, Shchegoleva N N, Gaviko V S, Ivanova G V 2003 Phys. Metals Metallography 95 122
- [16] Shen B G, Yang L Y, Cao L, Guo H Q 1993 J. Appl. Phys. 73 5932
- [17] Hou Z P, Xu S F, Zhang J B, Wu C J, Liu D, Su F, Wang W Q 2013 J. Alloys. Compd. 555 28
- [18] Zhang H W, Rong C B, Du X B, Zhang J, Zhang S Y, Shen B G 2003 Appl. Phys. Lett. 82 4098
- [19] Zhang H W, Rong C B, Zhang S Y, Shen B G 2004 Acta Phys. Sin. 53 4347 (in Chinese)[张宏伟, 荣传兵, 张绍英, 沈宝根 2004 物理学报 53 4347]
- [20] Herzer G1989 IEEE Trans. Magn. 25 3327
- [21] Chen R J, Zhang H W, Shen B G, Yan A R, Chen L D 2009 Chin. Phys. B 18 2582
- [22] Gong Y M, Lan Z H, Yan Y, Du X B, Wang W Q, Wang X F, Su F, Lu L, Zhang Z S, Jin H M, Wen G H 2008 Chin. Phys. B 17 1130

# High coercivity in $Co_{79}Zr_{18}Cr_3$ magnet<sup>\*</sup>

Hou Zhi-Peng Su Feng Wang Wen-Quan<sup>†</sup>

(College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China)

( Received 13 December 2013; revised manuscript received 13 January 2014 )

#### Abstract

The  $\text{Co}_{82-x}\text{Zr}_{18}\text{Cr}_x$  (x = 0, 2, 3, 4) alloys are produced by melt-spinning. It is found that a proper addition of Cr can improve the coercivity significantly and a maximum coercivity of 6.5 kOe is obtained in the  $\text{Co}_{79}\text{Zr}_{18}\text{Cr}_3$  ribbon after having been annealed at 600 °C. X-ray diffraction and thermomagnetic analysis are employed to determine its phase composition. It is found that the sample is comprised of the single  $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$  and the Cr atoms enter into its lattice. A significant enhancement in the magnetocrystalline anisotropy field of  $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$  is observed. SEM investigations show a microstructure consisting of equiaxed grains whose average size is about 400–500 nm. The coercivity enhancement in the Co<sub>79</sub>Zr<sub>18</sub>Cr<sub>3</sub> alloy is ascribed to the increase in  $H_a$ .

Keywords: Co-Zr-Cr melt-spun ribbons, coercivity, Co<sub>11</sub>Zr<sub>2</sub> phase, heat treatment PACS: 75.50.Vv, 75.47.Np DOI: 10.7498/aps.63.087501

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074092, 51073160) and the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. J1103202).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wangwq@jlu.edu.cn