

B 元素添加对 Co-Zr-Mo 合金薄带的磁性能及结构的影响*

侯志鹏¹⁾ 张金宝¹⁾ 徐世峰²⁾ 吴春姬¹⁾ 王子涵¹⁾ 杨坤隆¹⁾
王文全^{1)†} 杜晓波¹⁾ 苏峰¹⁾

1) (吉林大学物理学院, 长春 130023)

2) (沈阳航空航天大学理学院, 沈阳 110136)

(2012 年 1 月 15 日收到; 2012 年 5 月 11 日收到修改稿)

利用 X 射线和磁性测量研究了 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ 合金薄带的结构和磁性. 实验发现, 在 Co-Zr-Mo 合金中添加适当含量的 B, 可以使其矫顽力显著提高, 当 $x = 2.0$ 时, 制备出具有迄今为止 Co-Zr 基永磁合金最大矫顽力 $H_c = 7.0 \text{ kOe}$ ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$) 的快淬薄带. 随着 B 元素添加, $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ 合金薄带的晶粒逐渐细化, 并根据 Henkel plot 模型计算出软磁相 fcc-Co 与硬磁相 Co_5Zr 相之间的交换耦合作用逐渐增强. 合金薄带的矫顽力主要受硬磁相 Co_5Zr 相的晶粒尺寸控制, 并随着晶粒尺寸的减小先升高后降低. 另一方面, $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 合金薄带的矫顽力机理为反磁化核形核模型, 添加 B 元素之后矫顽力机理变为畴壁钉扎模型. 通过 X 射线衍射和热磁分析发现, B 元素并没有进入到 Co_5Zr 相的晶格中, 而是存在于非晶相中.

关键词: $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ 薄带, 矫顽力, Co_5Zr 相, 交换耦合作用

PACS: 75.50.Vv, 75.47.Np

1 引言

如今, 新型永磁材料的发展主要集中在稀土永磁合金方面^[1-3]. 但 Nd-Fe-B 的磁性能已经接近其理论的极限^[4-6]. 因此, 必须发展新型的高性能非稀土永磁合金, Co-Zr 基永磁合金便是其中之一. Co-Zr 基永磁合金的研究最初是从软磁材料开始的, 随着熔体旋淬制备工艺的发展, Co-Zr 合金的硬磁性能逐步受到人们的重视. 最近二十年来, 人们投入了大量的工作来提高 Co-Zr 基合金的硬磁性能. 2003 年, Saito^[7] 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 4.43 kOe ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$), 最大磁能积为 4.75 MGOe. 2005 年, Chen 等^[8] 制备出矫顽力为 4.1 kOe, 最大磁能积为 5.1 MGOe 的 Co-Zr-B 纳米合金薄带.

由此可见 B 元素的添加对于提高 Co-Zr 基合金的硬磁性能有很大帮助. 但是, 这些研究未涉及小原子 B 在 Co-Zr 基永磁合金中所起的作用. 2009 年, Zhang 等^[9] 通过在 Co-Zr 合金中添加 Mo 利用快淬工艺制备出 Co_5Zr 单相, 证明了在 Co-Zr 基永磁合金中 Co_5Zr 相为硬磁相, 指出其矫顽力机理为形核模型, 快淬 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 薄带的矫顽力 H_c 高达 4.1 kOe. 本文通过用 B 替代 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 中的 Zr, 制备出高矫顽力 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ 合金薄带, 并对小原子 B 对快淬 Co-Zr-Mo-B 薄带的相组成、磁性能以及微结构所起的作用进行研究.

2 实验方法

将纯度大于 99.99% 的 Co, Zr, Mo 以及

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074092, 51073160) 和吉林大学研究生创新基金 (批准号: 20121033) 资助的课题.

† E-mail: wangwq@jlu.edu.cn

98.6%的CoB合金,按照名义 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x\text{Mo}_5$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 4.0$) 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0.6mm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^{-3} Pa,充氩气保护,取喷射压力为0.8 atm ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$),熔炼电压采用4 kV,甩带速度为40 m/s,得到宽约2 mm、厚约25 μm 的合金薄带.利用D8-ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)对薄带进行物相分析,并用Scherrer公式计算平均晶粒尺寸.利用Lake Shore公司生产的振动样品磁强计(最大磁场为20 kOe)对样品进行磁性测量.热磁分析(TMA)实验在500 Oe的外场下进行,温度范围为30 $^{\circ}\text{C}$ —550 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}$ —20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3 实验结果与分析

快淬 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x\text{Mo}_5$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ 和 4.0) 薄带的XRD结果如图1所示.从图1可以看出, $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x\text{Mo}_5$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ 和 4.0) 条带中包含fcc-Co和 Co_5Zr 两相.与快淬Co-Zr-Mo薄带相似, Co_5Zr 相的衍射峰最强,进一步说明了Mo对 Co_5Zr 相具有稳定作用.同时随着B含量的增加,晶体衍射峰尤其是 Co_5Zr 相的X光特征衍射峰逐渐宽化.当 $x = 4.0$ 时,已经完全变为非晶的衍射峰型.根据Scherrer公式计算得到的 Co_5Zr 相的平均晶粒尺寸为23, 20, 16, 12 $\text{\AA}$.可以看出, Co_5Zr 相的晶粒尺寸随着B含量的增加逐渐减小,这表明B在Co-Zr-Mo-B合金中起到了晶粒细化的作用.通过观察 Co_5Zr 相的X光特征衍射峰峰位发现,其峰位不随B含量变化而改变.同时由快淬 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) 薄带的 M - T 曲线(图2)可以看出, Co_5Zr 相的居里温度为450 $^{\circ}\text{C}$,并且随着B元素含量的增加没有明显变化.另一方面,根据有关Co-Zr-B系合金的报道,B只能形成 Co_3ZrB_2 相,并且只有在700 $^{\circ}\text{C}$ 以上退火30 min之后才能出现,而在未经过热处理的快淬薄带中 Co_3ZrB_2 相没有被发现^[10].根据我们的X光衍射图谱, Co_3ZrB_2 相也没有出现.因此,B原子既没有进入到 Co_5Zr 相的晶格中也没有与形成新相,而可能存在于非晶相中.在Co-Zr和Co-Zr-B合金中 Co_5Zr 相的居里温度为500 $^{\circ}\text{C}$ ^[10],而 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ 快淬薄带中 Co_5Zr 相的居里温度是450 $^{\circ}\text{C}$ ^[9].在 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 快淬薄带

中,Mo原子进入到了 Co_5Zr 相的中替代Co的位置导致 Co_5Zr 相的居里温度下降至450 $^{\circ}\text{C}$ ^[9],这与 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ 中 Co_5Zr 相的居里温度基本一致.可见Co-Zr-Mo-B合金薄带中 Co_5Zr 居里温度的下降是由添加的Mo元素造成的.Co-Zr合金中 Co_5Zr 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Mo元素替代Co使得磁性原子的数目降低;另一方面,由于Mo的原子半径比Co大,Mo在 Co_5Zr 相中占据Co的位置使得 Co_5Zr 相晶格膨胀^[9],从而造成Co-Co, Co-Zr原子间距离增加.在这两种作用下, Co_5Zr 相中总的交换作用减弱从而导致了其居里温度下降.小原子B没有进入到 Co_5Zr 相的晶格中,而存在于非晶相中,对Co-Zr-Mo-B合金薄带中 Co_5Zr 相的居里温度没有明显影响.

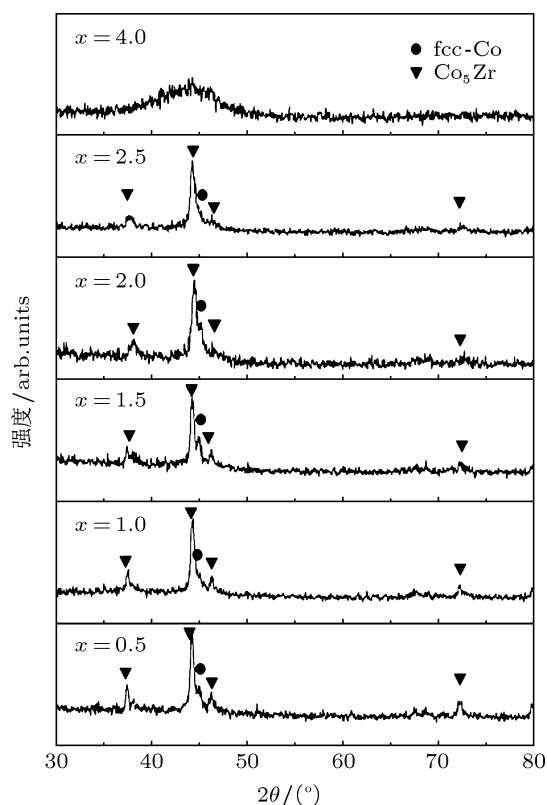
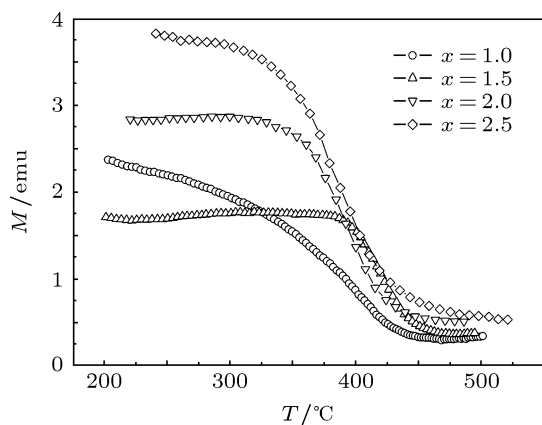


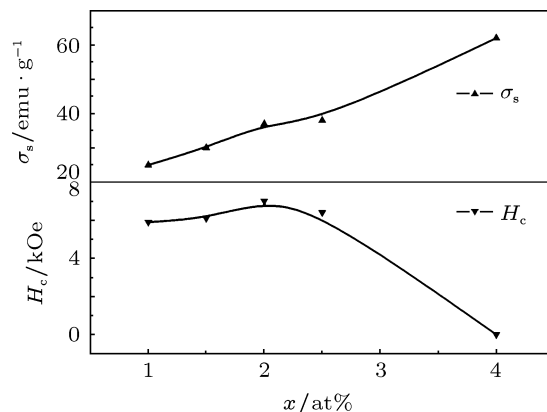
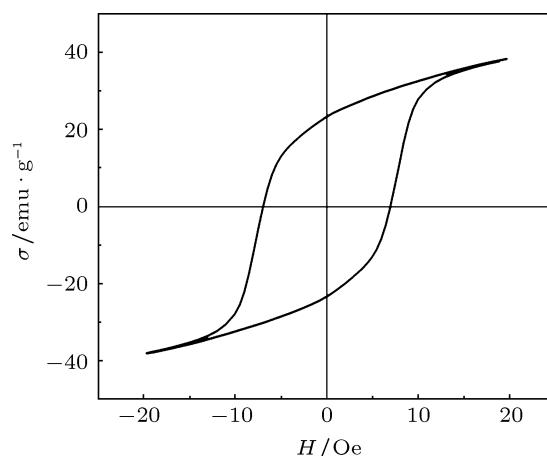
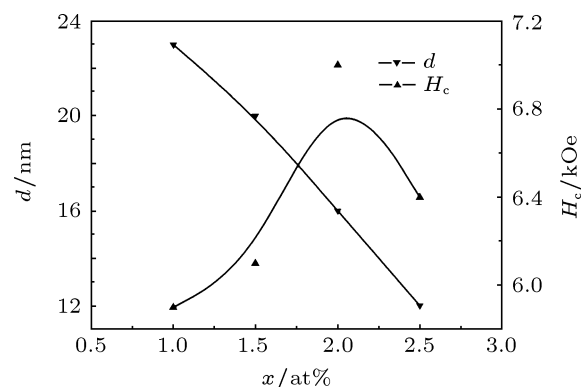
图1 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x\text{Mo}_5$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ 和 4.0) 合金薄带的XRD谱

$\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x\text{Mo}_5$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 4.0$) 合金薄带矫顽力 H_c 和比磁化强度 σ_s 随B含量变化如图3所示.从图3可以看出,矫顽力随B含量的增加逐渐升高,当 $x = 2.0$ 时矫顽力达到最大值 $H_c = 7.0 \text{ kOe}$.与 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 合金薄带相比,添加B之后合金薄带的矫顽力提高了71%;这一数值与已报道的最大矫顽力 $H_c = 6.8 \text{ kOe}$

也有所提高^[11]. 这表明, 在 Co-Zr-Mo 合金中添加适当含量的 B 可以使矫顽力显著提高. 图 4 为 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_5\text{B}_2$ 合金薄带在室温下的磁滞回线, 曲线非常平滑并且比饱和磁化强度 σ_r/σ_s 大于 0.5, 表明在合金薄带中存在交换耦合作用^[7]. 随着 B 含量的进一步增加, 矫顽力逐渐降低, 当 $x = 4.0$ 时, $H_c = 0$ kOe. 根据 XRD 结果可以发现快淬薄带已经完全非晶化. 此时, 由于非晶薄带中原子完全无序排列, Co_5Zr 相和 fcc-Co 相消失, 因此快淬薄带不存在矫顽力. 另一方面, σ_s 随着 B 含量增加一直升高, 当 $x = 4$ 时达到最大值 $\sigma_s = 62$ emu/g. Friedel 模型指出^[12]: 对于 Co-T-B ($T = \text{Zr}, \text{Mo}$) 合金, 随着 B 对 T 元素替代量的增加, p-d 电子间 (B 和 T 之间) 的杂化作用会使 d-d 电子间 (Co 与 T 之间) 的杂化作用减弱, 从而使得 T 元素对于 Co 基金比磁化强度的抑制作用降低, 这就解释了 Co-Zr-Mo-B 薄带的比磁化强度 σ_s 随 B 含量增加逐渐升高的实验结果. 利用排水法得出 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_5\text{B}_2$ 快淬薄带的密度为 8.4 g/cm^3 , 经过计算得到快淬薄带的最大磁能积为 1.3 MGOe . 尽管 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_5\text{B}_2$ 快淬薄带的矫顽力与其他非稀土永磁材料相比有了很大提高, 但最大磁能积需要进一步的提高. 这主要是因为快淬薄带的磁化强度较小, 因此为了进一步提高 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_5\text{B}_2$ 快淬薄带的磁性能, 需要提高材料的磁化强度.


 图2 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0) M - T 曲线

在 Co-Zr 基永磁合金中, Co_5Zr 相为硬磁相, fcc-Co 相为软磁相^[10]. 在 Zhang 等^[11] 报道的快淬 $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 薄带中, 最大矫顽力并没有出现在含有 Co_5Zr 相最多的 $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{14}\text{Mo}_4\text{B}_2$ 条带中, 并认为矫顽力的变化主要受 Co_5Zr 相含量的


 图3 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x\text{Mo}_5$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ 和 4.0) 合金薄带矫顽力 H_c 和比磁化强度 σ 随 B 含量变化曲线

 图4 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_5\text{B}_2$ 合金薄带在室温下的磁滞回线

 图5 Co_5Zr 相的晶粒尺寸与矫顽力随 B 含量变化趋势图

控制, 矫顽力最大值出现在含有适当含量 Co_5Zr 相的条带中. 然而这对于快淬 Co-Zr-Mo 薄带矫顽力最大值出现在具有单相 Co_5Zr 的 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 合金薄带的实验现象是解释不通的. 另外, 如图 1 所示 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 条带 Co_5Zr 相和 fcc-Co 相的 X 光特征衍射峰的相对峰强随 B 含量增加并

没有发生明显的变化, 而矫顽力却变化非常明显. 由此可见, Co_5Zr 相的含量并不是影响矫顽力的主要因素. Saito^[7] 认为, Co-Zr 系永磁合金矫顽力取决于 Co_5Zr 相的晶粒尺寸. 如图 5 所示, 快淬 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 薄带的矫顽力随 Co_5Zr 相平均晶粒尺寸的减小先增大后减小. 在 Stroink 等^[13] 报道的快淬 Co-Zr-B 薄带中, 矫顽力都具有相同的变化趋势. 这说明, Co_5Zr 相的晶粒尺寸才是影响 Co-Zr-Mo-B 矫顽力主要因素. 我们得出结论: 用小原子 B 替代 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 中的 Zr 后, 虽然条带中 Co_5Zr 相的含量有所降低, 但其平均晶粒尺寸随 B 替代量的增加逐渐减小; 矫顽力主要受 Co_5Zr 相的平均晶粒尺寸影响, 随着晶粒尺寸的减小先逐渐增大, 当 B 的含量 $x = 2.0$ 时, Co_5Zr 相达到矫顽力的最佳晶粒尺寸, 因此在此时获得矫顽力最大值, 随着 B 含量增加导致 Co_5Zr 相晶粒尺寸小于矫顽力的最佳尺寸, 从而导致矫顽力下降.

晶粒之间的交换耦合作用可以用 Henkel plot 来描述. 其表达式为

$$\delta m(H) = \frac{M_d(H) - M_r + 2M_r(H)}{M_r},$$

其中 $M_r(H)$ 为正向加上磁场的剩磁, M_r 为正向饱和和磁化后的剩磁, $M_d(H)$ 为正向饱和磁化后反向加上磁场的剩磁, $\delta m(H)$ 为正说明存在交换相互作用, $\delta m(H)$ 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^[14]. 图 6 为在 40 m/s 带速下制备的 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) 合金薄带的 $\delta m(H)$ 曲线. 可以看出, 合金薄带的 $\delta m(H)$ 峰值都不为 0, 说明样品的晶粒之间存在交换耦合作用. 同时 XRD 显示条带中只存在软磁相 fcc-Co 相和硬磁相 Co_5Zr 相, 可以说明快淬薄带中的交换耦合作用是在 fcc-Co 和 Co_5Zr 相之间发生的. 另一方面, $\delta m(H)$ 的峰值随着 B 元素含量的增加逐渐增大. 一般认为, 晶粒尺寸越细小, 交换耦合区域在整体材料中所占的体积含量越大, 则交换耦合作用越明显^[15]. 因此合金薄带中软硬磁相之间交换耦合作用的增强是由于添加 B 之后晶粒细化作用造成的.

$\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) 合金薄带约化矫顽力随磁场变化如图 7 所示. 在外加磁场较小时矫顽力随磁场变化缓慢, 而当磁场达到矫顽力附近时, 约化矫顽力急剧上升. 基于以上分析, 我们认为 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) 合金薄带的矫顽力是由畴

壁钉扎控制的. 但是, 约化矫顽力在很宽的磁场范围内上升, 只有当外加磁场达到很大时矫顽力才达到饱和. 同时 Wohlfarth^[16] 指出, 对于均匀畴壁钉扎系统, $\delta m(H)$ 应该恒等于零. 对于快淬 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) 条带, 软硬磁相之间存在较强的交换耦合作用, 说明样品中的畴壁钉扎作用是非均匀的. 另一方面,

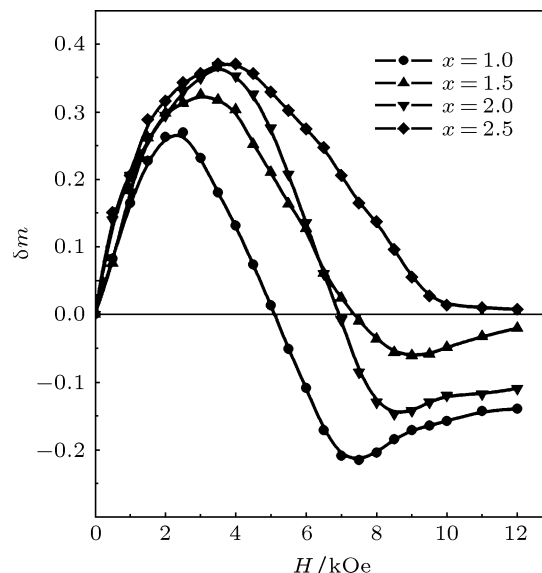


图 6 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) 合金薄带的 $\delta m(H)$ 曲线

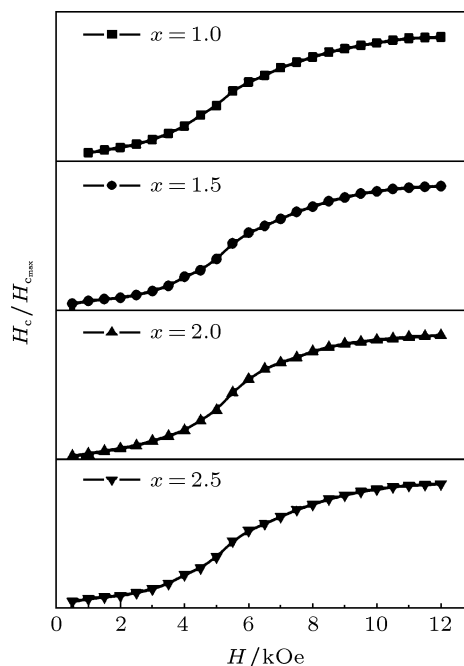


图 7 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) 合金薄带约化矫顽力随磁场变化

$\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 合金薄带的矫顽力机理是反磁化核

形核机理^[6]. 在添加 B 元素之后其矫顽力机理变为非均匀的钉扎模型. 基于以上实验数据推测非晶相起到了畴壁钉扎的作用.

4 结 论

通过用小原子 B 替代 $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18}\text{Mo}_5$ 中的 Zr, 在 $v = 40 \text{ m/s}$ 带速下制备出矫顽力高达 7.0 kOe 合

金薄带. 对 B 元素在快淬 Co-Zr-Mo-B 薄带中作用研究发现: 1) B 元素主要起到了晶粒细化的作用, 一方面, 由于晶粒的细化使得快淬薄带中 fcc-Co 相与 Co_5Zr 相之间的交互耦合作用增强; 另一方面, 随着 B 元素含量增加, Co_5Zr 相平均尺寸逐渐减小, 当其达到最大矫顽力相应的值时, 矫顽力出现最大; 2) B 元素并没有进入到 Co_5Zr 相的晶格中去, 而是存在于非晶相中, 非晶相起到了畴壁钉扎的作用.

-
- [1] Ghemawat A M, Foldeaki M, Dunlap R A, O'Handley R C 1989 *IEEE Trans. Magn.* **25** 3312
 - [2] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N, Yamamoto H, Matsuura Y 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2083
 - [3] Croat J J, Herbst J F, Lee R W, Pinkerton F E 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2078
 - [4] Kort K D 1996 *14th Int. Workshop Rare Earth Magnets and Applications*, San Paulo, Brazil, September 1–4, 1996 p47
 - [5] Rodewald W, Wall B, Katter M, Ystvner K, Steinmetz S 2002 *17th Int. Workshop Rare Earth Magnets and Applications*, San Paulo, Brazil, August 18–22, 2002 p25
 - [6] Saito T, Fujita M, Kuji T, Fukuoka K, Syono Y 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6390
 - [7] Saito T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2305
 - [8] Chen L Y, Chang H W, Chiu C H, Chang C W 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 307
 - [9] Zhang J B, Sun Q W, Wang W Q, Su F 2009 *J. Alloys Compd.* **474** 48
 - [10] Saito T 2004 *IEEE Trans. Magn.* **40** 2919
 - [11] Zhang M Y, Zhang J B, Wu C J, Wang W Q, Su F 2010 *Physica B* **405** 1725
 - [12] Friedel J 1958 *Metallic Alloys* **7** 287
 - [13] Stroink G, Stadnik Z M, Viau G, Dunlap R A 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 4963
 - [14] Kelly E, O'flGrady K, Mayo P I, Cantrell R W 1989 *IEEE Trans. Magn* **25** 388
 - [15] Lian L X, Liu Y, Gao S J, Tu M J 2003 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **4** 121
 - [16] Wohlfarth E P 1958 *J. Appl. Phys.* **29** 595

Effects of B additive on structure and magnetic properties of Co-Zr-Mo alloys*

Hou Zhi-Peng¹⁾ Zhang Jin-Bao¹⁾ Xu Shi-Feng²⁾ Wu Chun-Ji¹⁾ Wang Zi-Han¹⁾
Yang Kun-Long¹⁾ Wang Wen-Quan¹⁾† Du Xiao-Bo¹⁾ Su Feng¹⁾

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

2) (College of Science, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(Received 15 January 2012; revised manuscript received 11 May 2012)

Abstract

The phases and magnetic properties of $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x\text{Mo}_5$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$, and 4.0) are studied by X-ray diffraction analysis and magnetic measurements. Proper addition of Ti could improve the magnetic properties of Co-Zr alloy significantly. The largest value of $H_c = 7.0$ kOe ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$) is obtained in the $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{16}\text{Mo}_5\text{B}_2$ melt-spun ribbon. The grain size of Co_5Zr phase decreases with the increase of B content, which contributes significantly to the enhancement of exchange-coupling effect. The coercivity values of the $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) melt-spun ribbons are affected mainly by the grain size of the Co_5Zr phase. The coercivity value first increases and then decreases with the decrease of the Co_5Zr phase. On the other hand, the coercivity mechanisms of $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{B}_x\text{Mo}_5$ ($x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) melt-spun ribbons are found to be of the pinning type.

Keywords: $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{18-x}\text{Mo}_5\text{B}_x$ melt-spun ribbons, coercivity, Co_5Zr phase, exchange-coupling effect

PACS: 75.50.Vv, 75.47.Np

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074092, 51073160) and the Graduate Innovation Fund of Jilin University, China (Grant No. 20121033).

† E-mail: wangwq@jlu.edu.cn