

铜钨合金高温高压性质的第一性原理研究*

翟东¹⁾ 韦昭¹⁾ 冯志芳¹⁾ 邵晓红^{1)†} 张平²⁾¹⁾(北京化工大学理学院, 北京 100029)²⁾(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2014年3月26日收到; 2014年5月30日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了三种不同比例铜钨合金 (Cu_3W , CuW , CuW_3) 的基态及高温、高压下的电子结构、弹性性质和热力学性质. 弹性常数计算结果表明 Cu_3W 为结构不稳定相, CuW 和 CuW_3 为结构稳定相, 与声子色散曲线得到的结论一致. 通过对态密度的分析, 发现随压强的增大, 金属键键能增大, 并且态密度有向深能级移动的趋势. 通过准简谐德拜模型和准简谐近似模型分别计算、分析和对比了三种铜钨合金在不同温度和压强下的体弹模量、热膨胀系数、德拜温度和比热容.

关键词: 铜钨合金, 电子结构, 弹性常数, 热力学性质**PACS:** 65.40.-b, 31.15.A-, 62.20.de**DOI:** 10.7498/aps.63.206501

1 引言

铜钨合金因高熔点、高强度、良好的抗电蚀性、低热膨胀系数和良好的导热、导电性, 被广泛应用于电极材料^[1]及特殊用途的军工材料 (如火箭喷嘴、飞机喉衬) 等领域^[2,3]. 目前, 对于铜钨合金的研究主要集中在实验制备上, 关于物性研究的工作比较少. Liu等^[4]采用热模拟试验机, 测得 $\text{Cu}_{0.75}\text{W}_{0.25}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ 的应力-应变曲线, 分析研究了高温对 CuW 的形变及稳定机制; Cai等^[5]采用与热物理性质相关的多个理论模型, 对 CuW 的密度、热容、弹性模量、热膨胀系数等进行了初步的理论估算; Li等^[6]分别利用 German 互联结构模型^[7]、Gasik 微观力学模型^[8]等三种方法, 计算了 CuW 在不同比例下的电导率、热膨胀系数等热力学参数, 并且与实验值进行了比较分析; Li等^[9]利用交叉势的线性组合构造了 CuW 的嵌入原子模型 (embedded-atom method, EAM) 势等.

基于密度泛函理论的第一性原理方法可以从电子结构角度阐述电子结构改变对于材料物性的影响, 这对于材料的合成和制备具有重要的参考意义, 是半经验经典模型所无法达成的. 另外, 对于高温、高压下材料的力学性质和热力学性质的研究能够为材料的实际应用和应用局限性提供参考. 而且, 对二元合金高温高压性质的研究已相当成熟^[10,11]. 基于上述考虑, 本文利用第一性原理的方法研究三种不同典型比例下铜钨合金 (Cu_3W , CuW 和 CuW_3) 的电子结构、力学性质和热力学属性, 分析三种合金的电子态密度随压强变化的影响; 利用状态方程得到不同压强下合金的弹性性质; 通过声子色散曲线的计算确定合金的热力学稳定性^[12,13]; 采用准简谐德拜模型和准简谐近似模型 (QHA) 分别计算和对比三种合金高温、高压下的体弹模量、热膨胀系数、德拜温度和比热容等^[14,15]. 研究结果可为铜钨合金的制备和实际应用提供参考.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51102009) 和财政部教育部长效机制项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shaohx@mail.buct.edu.cn

2 理论与计算方法

2.1 弹性性质

弹性常数可以表示为总能对微小应变 δ 的泰勒级数展开形式:

$$F(V, \delta) = F(V_0, 0) + V_0 \left[\sum_i \tau_i \varepsilon_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \tau_{ij} \varepsilon_{ij} \delta_{ij} \right], \quad (1)$$

其中, $F(V_0, 0)$ 和 V_0 是未施加应变体系的总能和体积, τ_i 是应力张量的元素, ε_i 是 Voigt 指数因子, C_{ij} 是弹性常数. Cu_3W , CuW_3 为简单立方的 $L1_2$ 结构^[9], 其空间群为 $Pm\bar{3}m$; CuW 为简单立方的 B2 结构^[9], 其空间群为 $Pm\bar{3}m$. 对于立方晶系, 弹性常数只有三个独立的分量 C_{11} , C_{12} , C_{44} ^[16], 因此, 我们分别通过对平衡体系施加以下三个独立的应变得到:

$$\epsilon^1 = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta),$$

$$\epsilon^2 = (\delta, \delta, 0, 0, 0),$$

$$\epsilon^3 = (\delta, \delta, 0, 0, 0).$$

体弹模量、剪切模量等弹性模量可以通过 Voigt-Reuss-Hill^[16–20] 近似得到

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12} + p}{3}, \quad (2)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (3)$$

其中, p 为外部压强, G_V 和 G_R 分别为 Voigt 近似和 Reuss 近似下剪切模量的表达形式:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad (4)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}. \quad (5)$$

杨氏模量 E 和泊松比 σ 可分别由下式得到:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{E - 2G}{2G}. \quad (7)$$

对于立方晶体, 其力学稳定性要求弹性常数满足以下条件^[21]:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{11} &> |\tilde{C}_{12}|, \quad \tilde{C}_{11} > 0, \\ \tilde{C}_{44} &> 0, \quad \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0, \end{aligned} \quad (8)$$

其中

$$\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - p \quad (\alpha = 1, 4),$$

$$\tilde{C}_{12} = C_{12} + p.$$

2.2 热力学性质

本文采用基于声子谱的准简谐近似^[22,23] 和准简谐德拜模型^[24–27], 计算合金的热力学性质, 包括热容、德拜温度等随温度和压强的变化.

2.3 计算方法

密度泛函总能的计算采用第一性原理计算程序包 (Vienna *ab-initio* simulation package, VASP)^[28]. 电子和离子实间的相互作用势用投影缀加波来描述, 交换关联效应选用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerh^[29] 形式. 我们进行了一系列的测试, 最终选取布里渊区积分为 Monkhorst-Pack^[30] $13 \times 13 \times 13$ 的 k 点网格, 对应的 k 点足以使每一个原子的能量改变小于 1.0×10^{-4} eV. 电子波函数平面波基组的截断能设为 500 eV. 声子谱的计算均采用 $3 \times 3 \times 3$ 的超胞, 对应选取 $5 \times 5 \times 5$ 的 k 点网格.

3 结果与讨论

3.1 基态结构与弹性性质

首先, 我们对三种合金的结构进行优化, 如图 1, 分别得到其基态下的稳定结构. 然后, 对三种体系分别施加不同的应变, 得到基态下的弹性常数、体弹模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比, 结果列于表 1 中. 作为对比, 单质金属 Cu 和 W 的相关结果也列于表 1 中. 通过对比, 可以发现三种合金的体弹模量值介于单质金属 Cu 和 W 之间, 三种合金的抗外压能力相对于 Cu 金属均得到极大提升. 其中, CuW_3 的体弹模量值最大为 262.2 GPa, 几乎是 Cu 的两倍. CuW 和 CuW_3 的剪切模量, 杨氏模量均远高于单质金属 Cu, 其抗剪切和拉伸能力均有较大幅度提升. 三种合金的泊松比均在 0.25—0.5 范围内, 其中 Cu_3W 的数值最高为 0.428, 相对于其他两种合金, 其稳定性较差.

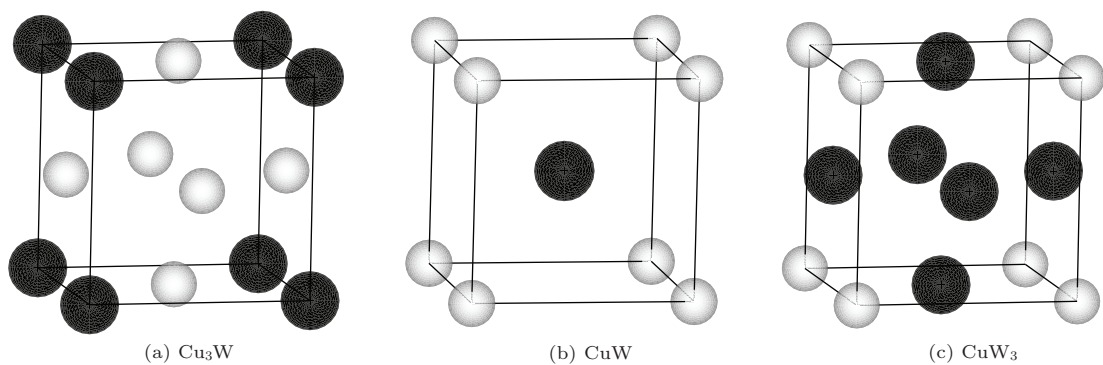


图1 钨铜合金的三种结构 (a), (c) L1₂ 结构; (b) B2 结构; 黑色实心球代表 W, 白色空心球代表 Cu

表1 基态下 Cu₃W, CuW 和 CuW₃ 的晶格常数 *a*、弹性常数 *c*、体弹模量 *B*、剪切模量 *G*、杨氏模 *E* 和泊松比 *σ*; 单质 Cu 和 W 的结果也列于表中作为对比

	<i>a</i> /Å	<i>C</i> ₁₁ /GPa	<i>C</i> ₁₂ /GPa	<i>C</i> ₄₄ /GPa	<i>B</i> /GPa	<i>G</i> /GPa	<i>E</i> /GPa	<i>σ</i>
Cu	3.64	179.51	115.65	82.23	136.94	56.3	148.5	0.319
Cu ^[9]	3.62	170.00	122.5	75.8	138.33	47.7	128.3	0.345
Cu ₃ W	3.76	186.4	179.0	74.0	181.5	27.3	77.9	0.428
CuW	3.84	306.3	186.0	125.5	226.1	93.4	246.3	0.318
CuW ₃	3.93	296.9	244.9	160.9	262.2	79.6	217	0.362
W ^[9]	3.16	532.6	205.0	163.0	314.2	163.3	417.6	0.278

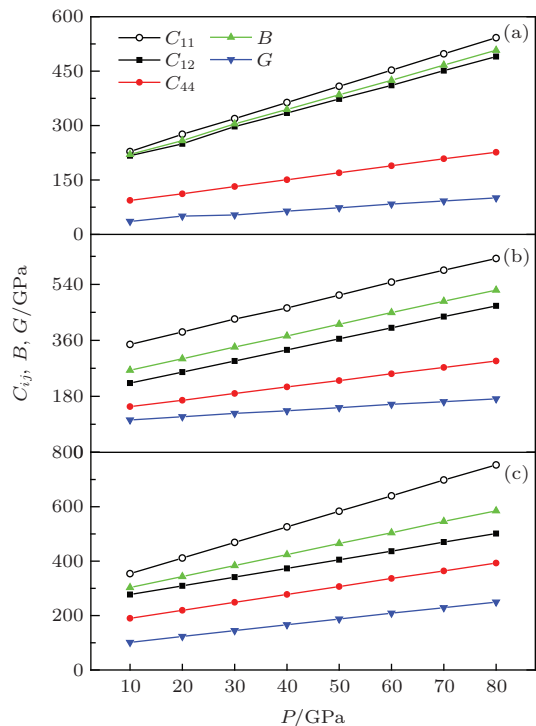


图2 温度 *T* = 0 K 时, 不同压强下 Cu₃W, CuW 和 CuW₃ 的弹性常数、体弹模量和剪切模量 (a) Cu₃W; (b) CuW; (c) CuW₃

另外, 我们还考虑了合金在 10—80 GPa 压强范围内的弹性质, 结果在图 2 中给出. 从图 2 中可以看出, 三种合金的弹性常数 *C*、体弹模量 *B*、剪切模量 *G* 等均随着压强的增大而增大, 其中弹性常

数 *C*₁₁, *C*₁₂, *B* 随压强的增长幅度较快, *C*₄₄ 和 *G* 的增长较为缓慢. 高压 (*P* > 10 GPa) 情况下, Cu₃W 的弹性常数不再满足力学稳定性关系, 说明 Cu₃W 为高压不稳定相; 而 CuW 和 CuW₃ 的弹性常数满足力学稳定性关系, 属于高压稳定结构. CuW₃ 的泊松比 *σ* 随着压强的提升而减小, 其结构稳定性得到提升. 根据判断材料可塑性的标准 *B*/*G*^[31–34], CuW 和 CuW₃ 均属于延展性材料.

3.2 Cu₃W, CuW 和 CuW₃ 在不同压强下的电子结构

图 3 给出了 Cu₃W, CuW 和 CuW₃ 分别在 0, 40 和 80 GPa 压强下的电子态密度 (DOS) 和分波态密度 (PDOS). 如图 3 所示, 对于 Cu₃W, 在费米能级以下, 主要是 Cu 的 *p* 电子和 W 的 *p* 电子杂化, 且 Cu 的 *p* 电子参与主要贡献; 随着压强的增大, 在 −6 eV 附近出现一个明显的次峰; 在费米能级附近, Cu 的 *p* 电子的贡献有所削弱, W 的 *p* 电子贡献增强; 零压下, Cu 和 W 的 *p* 电子贡献相当, 而随着压强的增大, Cu 的 *p* 电子贡献有所增大, 表明高压下, Cu 的 *p* 电子有向费米能级附近迁移的趋势; 在费米能级附近有一个尖峰, 与其他能级间无明显的相

互作用, 局域性较强; 在高于 1 eV, W 的 p 电子开始占主要贡献, 而 Cu 的 p 电子贡献进一步削弱, 占次要地位. CuW 和 CuW₃ 的态密度均呈现两个主峰和若干次峰, 与 Cu₃W 不同, 费米能级附近尖峰消失, 电子的局域性有所缓解; Cu 的 p 轨道电子贡献均在费米能级以下, W 的 p 电子在费米能级以上起主要贡献. 对比三种合金的态密度发现, 随着 W 含量的增加, 费米能级以上逐渐出现较大的主峰, 金属键键能增强. 随着压强的增大, 三种结构的主要态密度分布都在逐渐变宽, 显示了越来越强的电子成键能力, 使得金属抗压能力增强, 且随着压强的增大, 态密度峰向高能方向移动 [33].

3.3 Cu₃W, CuW 和 CuW₃ 的热力学性质

3.3.1 状态方程拟合及压强与相对体积的关系

我们计算了 1—80 GPa 范围内 Cu₃W, CuW 和 CuW₃ 的热力学性质. 首先选取一系列晶格常数, 计算其相应的原胞体积和总能, 得到 E - V 数据. 利用三阶的 Birch-Murnaghan [35] 状态方程拟合得到 E - V 曲线, 如图 4 所示其中 1 Bohr =

0.529166 Å. 从图中可见计算值和拟合值符合得很好. 在此基础上, 给出了 Cu₃W, CuW 和 CuW₃ 在不同温度下的相对体积随着压强的变化关系, 其中以零压下的体积 V_0 为参考, 见图 5. 从图 5 中可以看出, 在所有考虑的温度下, 三种合金的相对体积均随压强的增大而减小, 且温度越高, 随着压强的变化越明显. 说明在同一外压下, 提升温度能够使得合金更容易被压缩. 对比三种不同的结构发现, Cu₃W 的体积变化最明显, 而 CuW₃ 的体积变化最小.

3.3.2 热膨胀系数随温度和压强的变化关系

热膨胀系数是反映材料结构稳定性的一项重要参数, 我们计算了热膨胀系数随温度和压强的变化, 见图 6. 从图 6 中可以看出, 当压强小于 25 GPa 时, 热膨胀系数随压强的增大而减小得非常明显; 当外压高于 25 GPa 时, 热膨胀系数的减小变得平缓, 说明三种材料在高压下都具有较高的体积不变性. 温度对热膨胀系数的影响主要表现在低温领域 ($0\text{ K} < T < 400\text{ K}$), 热膨胀系数随温度的升高而增大; 当温度高于 400 K 时, 热膨胀系数的变化趋于平缓.

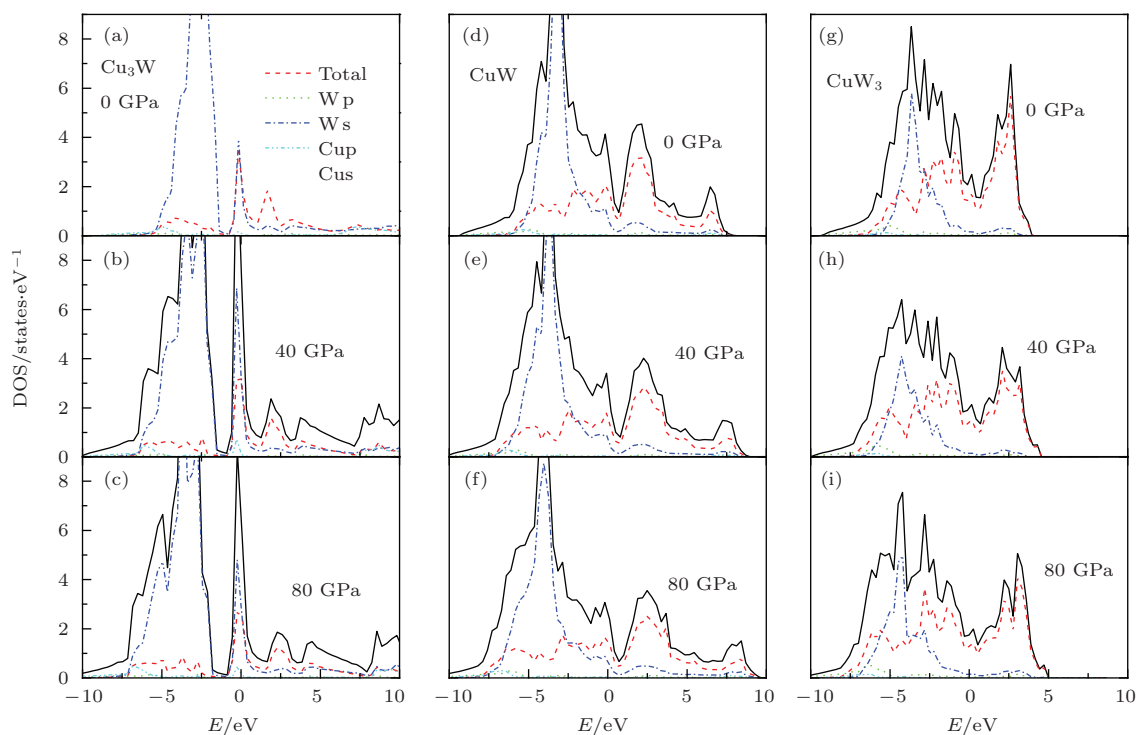


图3 (网刊彩色) Cu₃W, CuW 和 CuW₃ 在不同压强下的 DOS

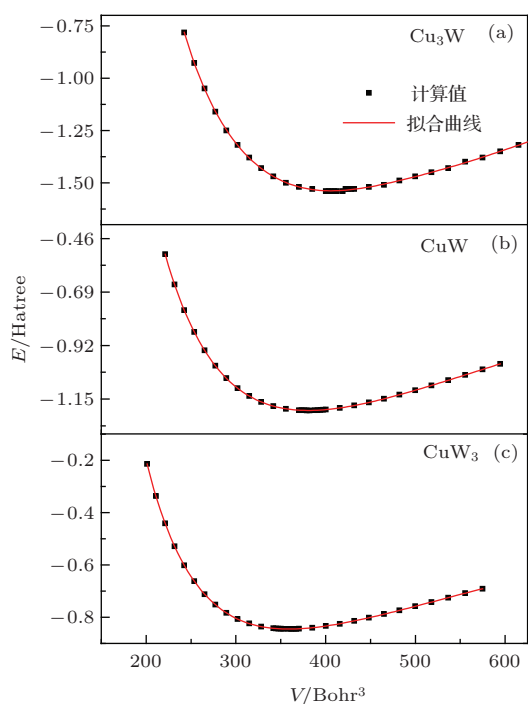
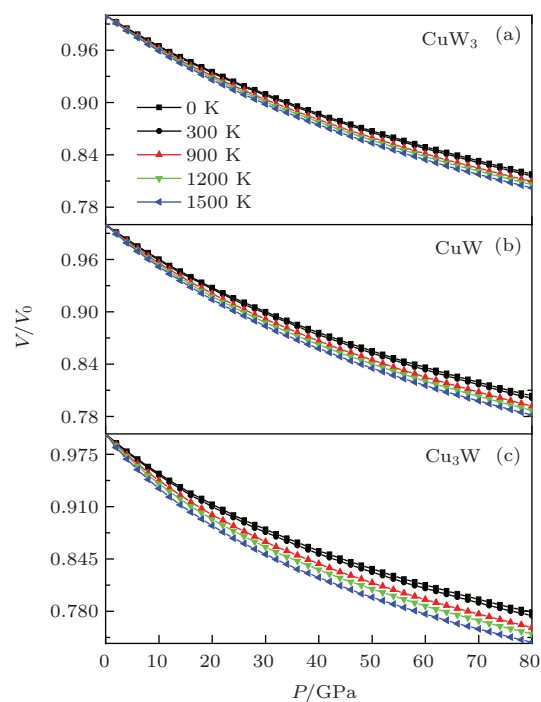

 图4 三种合金的 E - V 曲线


图5 三种合金不同温度下相对体积与压强的关系

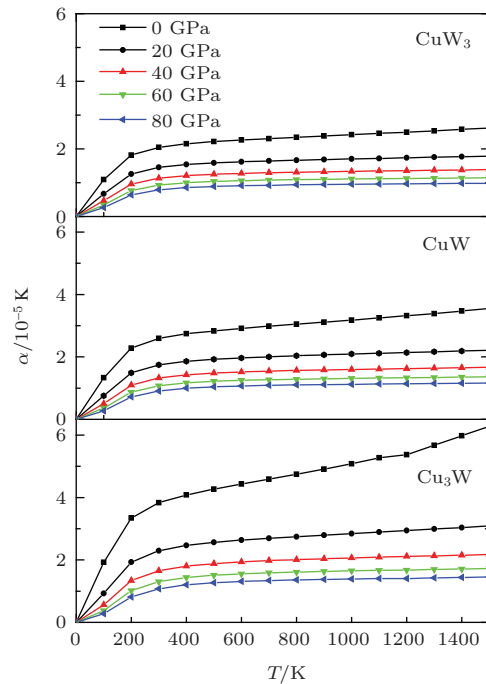
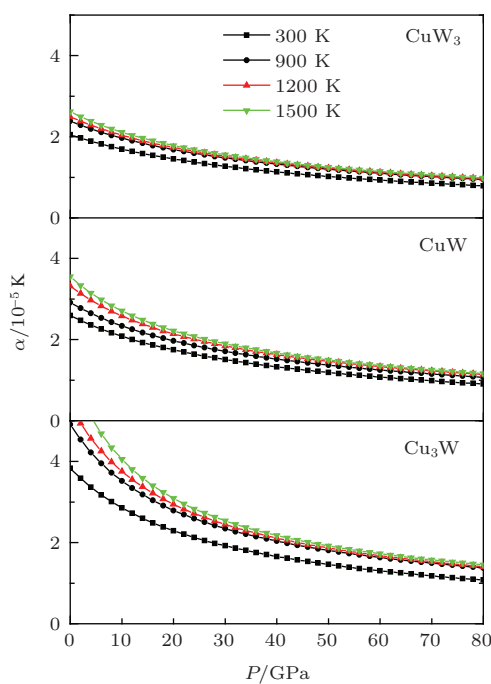


图6 体热膨胀系数随温度、压强的变化

3.3.3 德拜温度、声子谱及热容

首先采用准简谐德拜模型计算 Cu_3W , CuW 和 CuW_3 的德拜温度, 见图7. 从图7中可以看出, 在标准大气压下, Cu_3W , CuW 和 CuW_3 在室温 ($T = 300 \text{ K}$) 的德拜温度均为 410 K ; 当温度一定时, 德拜温度随着压强的增大几乎呈线性增大; 在

高压 80 GPa 的情况下, Cu_3W 的德拜温度最高, 为 685 K , CuW_3 的最低为 570 K . 当压强一定时, 德拜温度随温度的升高呈缓慢下降趋势; 随着压强的不断升高, 德拜温度受温度的影响不断降低, 当压强升高到 80 GPa 时, 德拜温度几乎呈不变的趋势.

计算得到的三种金属声子色散曲线和声子态密度绘于图8中. 从图8可以看出, Cu_3W 的声子

色散曲线在 Γ - M 路径中出现了虚频, 表明 Cu_3W 在基态是结构不稳定相. CuW , CuW_3 的声子色散曲线很稳定, 为结构稳定相态.

热容 C_v 是热力学的重要参数, 我们分别利用准谐德拜模型和准简谐近似两种方法计算了钨铜合金的热容随温度变化的关系^[35]. 从图 9 中可以看出, 在高温范围, 两种模型所计算的热容都趋近于 Dulong-Petit 极限 $nN_A k_B$, (N_A 为阿伏伽德罗

常数, n 为原子个数, k_B 为玻尔兹曼常数), 大约为 $99.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 在低温范围 ($T < 300 \text{ K}$ 时), 两种模型的计算值有明显的差别. 在低温领域, 固体的低频与高频振动同时存在, 由于准简谐近似考虑了所有振动模式的贡献, 而德拜模型把晶格当作弹性介质来处理, 只考虑了较低频率的振动模而忽略了部分较高频率的振动, 因此前者得到的结果相对于后者要更合理一些.

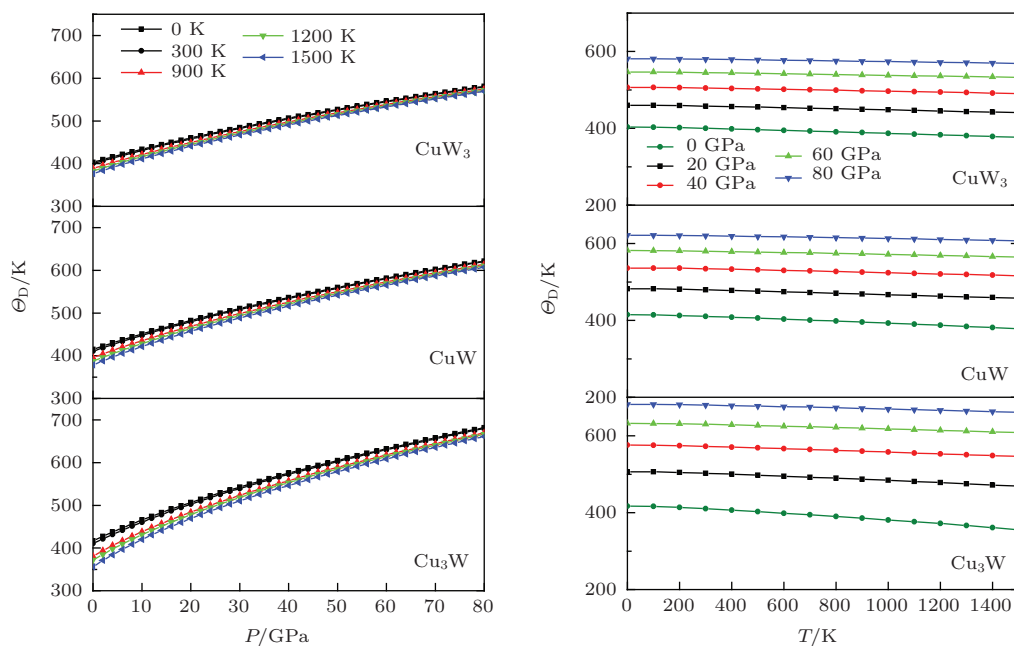


图7 德拜温度 Θ_D 随压强、温度的变化

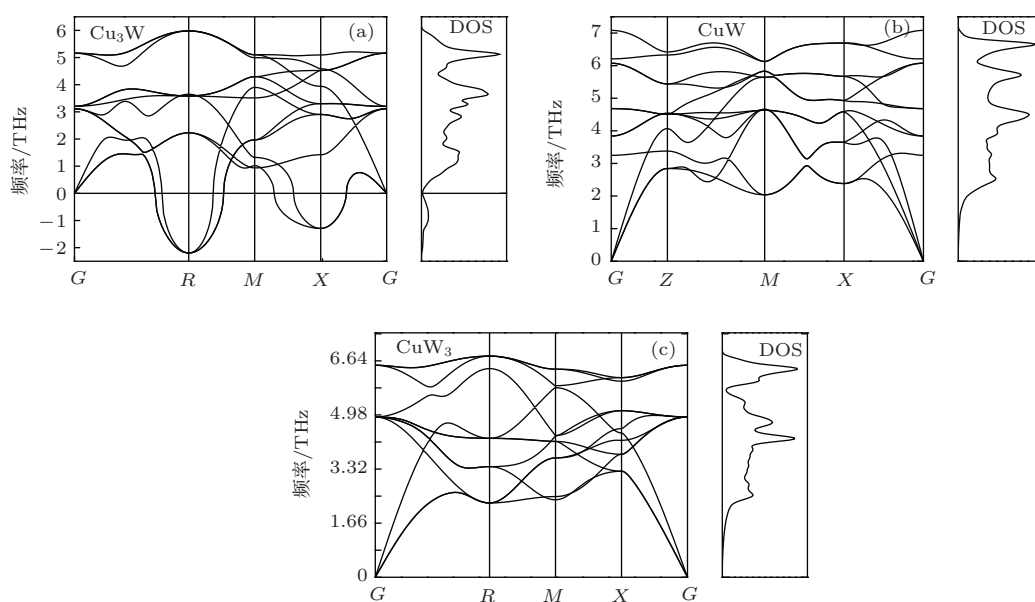


图8 铜钨合金的声子谱及声子态密度

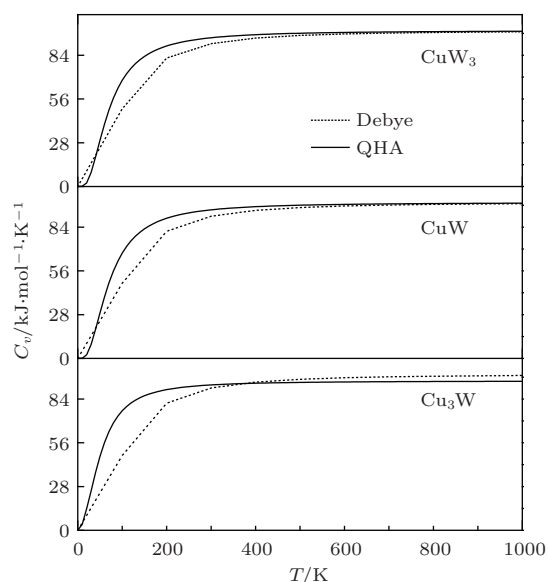


图9 钨铜合金的热容随温度的变化

4 结 论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 分别计算和对比了三种典型比例的铜钨合金 Cu_3W , CuW 和 CuW_3 的基态及高温、高压下的电子结构、力学性质和热力学性质. 结果表明, CuW , CuW_3 为高压稳定结构, 而 Cu_3W 为不稳定结构. 随着压强的增大, 三种合金的电子态密度分布都在逐渐变宽, 显示越来越强的电子成键能力, 从而提升了金属的抗压性. 德拜模型给出室温条件下三种合金的德拜温度均为 410 K; 合金的相对体积和热膨胀系数均随压强的升高而降低, 德拜温度随压强的增大而升高. 利用准简谐近似, 得到了三种合金的声子谱及声子态密度, 其中 Cu_3W 的声子色散曲线出现虚频, 为热力学不稳定结构, 与通过弹性常数得到的结论一致; CuW , CuW_3 的声子谱均未出现虚频, 皆为稳定结构. 通过对比德拜模型和准简谐近似两种方法得到的热容曲线, 发现在低温范围 ($T < 300$ K), 准简谐近似得到的结果更加合理; 在高温领域, 二者得到热容值一致, 均接近 Dulong-Petit 极限.

参考文献

[1] Li Y P, Qu X H, Duan B H 2001 *Ceme. Carb.* **18** 232 (in Chinese) [李云平, 曲选辉, 段柏华 2001 硬质合金 **18**

232]
 [2] Mou K Q, Xu K D, Wei A B, Xu G L 1995 *J. Iron Steel Res.* **7** 89 (in Chinese) [牟科强, 徐克站, 韦昂邦, 徐桂兰 1995 钢铁研究学报 **7** 89]
 [3] Kuang Y G, Mou K Q, Xu G L, Wei A B 1997 *Rare Metal. Mat. Eng.* **26** 30 (in Chinese) [邝用庚, 牟科强, 徐桂兰, 韦昂邦 1997 稀有金属材料与工程 **26** 30]
 [4] Liu B B, Xie J X, Chen J H 2009 *China J. Non. Metal.* **19** 538 (in Chinese) [刘彬彬, 谢建新, 陈江华 2009 中国有色金属学报 **19** 538]
 [5] Cai Y X, Liu B W, Tan L X 1997 *Mat. Sci. Eng. Pow. Metal.* **3** 11 (in Chinese) [蔡一湘, 刘伯武, 谭立新 1997 粉末冶金材料科学与工程 **3** 11]
 [6] Li D R, Cai Y X, Liu Z Y, Wang E D 2011 *Chin. Tun. Ind.* **26** 35 (in Chinese) [李达人, 蔡一湘, 刘祖岩, 王尔德 2011 中国钨业 **26** 35]
 [7] Johnson J L, German R M 1993 *Metal. Mater. Trans.* **24** 02369
 [8] Gasik M M, Kaj R 1994 *Comp. Mater. Sci.* **3** 41
 [9] Li J H, Dai X D, Liang S H, Tai K P, Kong Y, Liu, B X 2008 *Phys. Rep.* **455** 1
 [10] Li X F, Liu Z L, Peng W M, Zhao A K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 076501 (in Chinese) [李晓凤, 刘中利, 彭卫民, 赵阿可 2011 物理学报 **60** 076501]
 [11] Yan X Z, Kuang X Y, Mao A J, Kuang F G, Wang Z H, Sheng X W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 107402 (in Chinese) [颜小珍, 邝小渝, 毛爱杰, 匡芳光, 王振华, 盛晓伟 2013 物理学报 **62** 107402]
 [12] Shuo H, Chuan H Z, Jing S, Jiang S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 083401
 [13] Sun X W, Zhang X Y, Zhang S H, Zhu Y, Wang L M, Zhang S L, Ma M Z, Liu R P 2013 *Chin. Phys. B* **22** 107105
 [14] Wang J F, Chen W Z, Jiang Z Y, Zhang X D, Si L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 077102
 [15] Li Q, Huang D H, Cao Q L, Wang F H, Cai L C, Zhang X L, Jing F Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 127102
 [16] Slaughter W S 2002 *The Linearized Theory of Elasticity* (Berlin: Springer)
 [17] Voigt W 1910 *Lehrbuch der Kristallphysik: Mit Ausschluss der Kristalloptik* (Leipzig: Teubner)
 [18] Hashin Z, Shtrikman S 1962 *J. Mech. Phys. Solids* **10** 343
 [19] Lane A M, Thomas R G 1958 *Rev. Mod. Phys.* **30** 257
 [20] Lu Y, Li D F, Wang B T, Li R W, Zhang P 2011 *J. Nucl. Mater.* **408** 136
 [21] Sin'Ko G V, Smirnov N A 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 6989
 [22] Siegel A, Parlinski K, Wdowik U D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 104116
 [23] Zhang P, Wang B T, Zhao X G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 144110
 [24] Lu L Y, Chen X R, Yu B R, Gou Q Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 802
 [25] Blanco M A, Pendás A M, Francisco E, Recio J M, Franco R 1996 *J. Mol. Struct.* **368** 245

- [26] Flórez M, Recio J M, Francisco E, Blanco M A, Pendás A M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144112
- [27] Köster W, Franz H 1961 *Metall. Rev.* **6** 1
- [28] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [30] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [31] Shein I R, Ivanovskii A L 2008 *J. Phys. Condens. Mat.* **20** 415218
- [32] Minisini B, Roetting J, Tsobnang F 2008 *Compu. Mater. Sci.* **43** 821
- [33] Wang B, Liu Y, Ye J W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 186501 (in Chinese) [王斌, 刘颖, 叶金文 2012 物理学报 **61** 186501]
- [34] Jhi S H, Ihm J, Louie S G, Cohen M L 1999 *Nature* **399** 132
- [35] Wang B T, Li W D, Zhang P 2012 *J. Nucl. Mater.* **420** 501

Properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{W}_x$ alloys at high pressure and high temperature from first-principles calculations*

Zhai Dong¹⁾ Wei Zhao¹⁾ Feng Zhi-Fang¹⁾ Shao Xiao-Hong^{1)†} Zhang Ping²⁾

¹⁾ (College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

²⁾ (Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

(Received 26 March 2014; revised manuscript received 30 May 2014)

Abstract

The electronic structures, elastic properties and thermodynamic properties of three different proportions of copper tungsten alloys (Cu_3W , CuW , CuW_3) at ground state, high temperature and high pressure are investigated by using the combined method of the first-principles calculation method based on density function theory. The calculated elastic constants indicate that Cu_3W has an unstable structure and the CuW and CuW_3 have the stable structures, which are in agreement with the phonon spectrum result. The metallic bond increases and the curve of the density of states moves toward the deep level with the increase of pressure. The quasi harmonic Debye model and the quasi harmonic approximation model are employed to calculate the bulk moduli, thermal expansion coefficients, Debye temperatures and specific heats of the $\text{Cu}_{1-x}\text{W}_x$ alloys at different temperatures and different pressures.

Keywords: CuW alloy, electronic structure, elastic constants, thermodynamic properties

PACS: 65.40.-b, 31.15.A-, 62.20.de

DOI: 10.7498/aps.63.206501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51102009) and the Long-term Subsidy Mechanism from the Ministry of Finance and the Ministry of Education of China.

† Corresponding author. E-mail: shaoxh@mail.buct.edu.cn