Si 基铁电 $Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_3O_{12}$ 多层薄膜的一致取向生长和性能的研究*

李少珍1〉 李美亚12 计 徐文广1〉 魏建华1〉 赵兴中12)

1 (武汉大学物理科学与技术学院,武汉 430072) 2 (武汉大学纳米科学与技术研究中心,武汉 430072)

(2005年7月3日收到 2005年9月11日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积(PLD)技术 利用 LSCO/CeO₂/YSZ 多异质缓冲层 在 S(100)基片上成功地制备了 e 轴一致取向的 $Bi_{3.15}$ $Nd_{0.85}$ Ti_3 O_{12} (BNT)铁电薄膜 利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析测定了薄膜的相结构、取向和形貌特征 考察了沉积温度和氧分压对 BNT 薄膜微结构、取向和形貌的影响,确定了 BNT 薄膜的最佳沉积条件,对在优化的条件下制备得到的 BNT 薄膜的 CV 曲线测试得到了典型的蝴蝶形曲线 表明该薄膜具有较好的电极化反转存储特性,最后讨论了 BNT 薄膜铁电性能与薄膜取向的相关性,

关键词:Bi,15Nd085Ti,O12,铁电薄膜,多层异质结,脉冲激光沉积

PACC: 7780, 6855, 81151, 6150J

1. 引 言

铁电材料可具有优良的铁电、压电、热释电、电 光及非线性光学特性,在微电子学、光电子学、集成 光学和微机电系统等领域有着广泛的应用前景,已 成为国际上新型功能材料研究的热点之一[1-5].非 挥发性的铁电薄膜存储器是铁电材料应用的重要方 面.在许多具有铁电性能的材料中(Pb.Zr._.)TiO3 (PZT)是研究得最多的可用干铁电薄膜存储器的材 料⁶¹.PZT 具有优良的铁电性能和较低的沉积温度, 但是在 Pt 底电极上沉积的薄膜,容易出现疲劳,并 且材料中的 Pb 易挥发而对环境造成污染[7]. Bi 系层 状钙钛矿结构的铁电材料如 SrBi₂TaO₉(SBT),在 Pt 底电极上生长的薄膜有很好的耐疲劳特性,但 SBT 因有较高的成膜温度和较小的开关极化强度,阻碍 了其与集成电路的兼容和应用[8],近年来发现的一 类稀土 Ln(La,Nd,Gd,Sm 和 Pr 等)掺杂的 Bi₄Ti₃O₁₂ (BTO)系列铁电材料 Bi4-xLnxTi3O12 ,具有优良的铁 电性能和抗疲劳特性,其中又以 Nd 掺杂 BTO 形成

的 Bi_{3.15} Nd_{0.85} Ti₃O₁ (BNT)的铁电性能最为突出^[2.9], 它具有比 SBT 更低的成膜温度和更大的开关极化 强度 因此 RNT 铁电薄膜的制备和性能研究极为引 人关注 9-11]. 鉴于多晶铁电薄膜在高密度铁电存储 器的应用中容易导致位与位之间的变化或漂移5], 因此 制备外延或取向一致的高质量的 RNT 薄膜具 有重要的应用价值,由于 BTO 系层状钙钛矿结构的 特点 其铁电极化方向具有强烈的各向异性 对无掺 杂的 BTO 及 La 掺杂得到的 Bi4-, La, Ti3 O1 (BLT) 其 自发极化方向为沿a轴方向c轴方向没有或只具 有微弱的极化[12,13];而对 Nd 掺杂得到的 BNT,有报 道称其最大极化方向是沿 c 轴而不是 a 轴. Chon 等 利用溶胶-凝胶法制备了剩余极化(P_{r})高达 $2P_{r} =$ $103~\mu\text{C/cm}^2$ 的沿 c 轴取向的 BNT 薄膜 91 Zhang 等利 用 PLD 在 LaAlO, 衬底上也外延生长了具有较大 P_r 值的 c 轴取向的 BNT 薄膜^{10]}. 而 Garg 等在 SrTiO, 单晶衬底上外延生长的 c 轴取向的 BNT 薄膜则缺 乏铁电性[11] 我们注意到,在硅单晶衬底上制备取 向一致的 BNT 薄膜的研究报道不多 :然而 .在 Si 单晶 基片上外延或者一致取向生长的铁电薄膜更具有实

^{*} 湖北省自然科学基金(批准号 2004ABA082)资助的课题.

[†] E-mail :myli@whu.edu.cn

际的应用价值 91 .本文利用脉冲激光沉积技术(PLD),采用适当的缓冲层和电极层 在 Si 单晶上制备了 c 轴一致取向的 BNT 薄膜 测定了 BNT 铁电薄膜的结构和电性能 讨论了其铁电性能的取向相关性.

2.实 验

在 Si 单晶基片上制备取向一致的 BNT 薄膜 选择适当的缓冲层是十分重要的. 我们选择常用的 $Y_{0.18}Zr_{0.91}O_{2.01}$ (YSZ)作缓冲层材料 ,在其上面再生长 CeO_2 膜层以改善表面的物化特性. 在 CeO_2 膜层上生长的 $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_3O_{12}$ (LSCO)可作为 BNT 薄膜的底电极层. 选择具有良好的导电性的底电极是改善BNT 薄膜的铁电性能的重要条件 ,而 LSCO 是用作薄膜电极的理想材料 I^{14} , I^{15} . YSZ , CeO_2 ,LSCO 和 BNT 薄膜样品是利用 PLD 方法制备的 ,所用的陶瓷靶材都是利用高纯原料粉末经固相反应烧结而成 . BNT 靶材则是利用 Bi_2O_3 , Nd_2O_3 和 TiO_2 按照其化学计量

比混合球磨 24h ,其中 Bi_2O_3 过量 5% mol ,以补充在 固相反应和 PLD 沉积过程中 Bi 元素的损失 .混合物 经 900℃预烧 4h ,再把预烧粉末压片 ,在 1100℃时烧 4h 形成 BNT 靶材 .

实验中使用的激光器是德国 Lambda Physik 公司生产的 COMPex205 型 KrF 准分子激光器($\lambda=248$ nm ,脉宽为 25 ns). 各薄膜的 PLD 沉积条件如表 1 所示 .激光能量通过凸透镜聚焦后与靶面成 45°角到达靶面 ,衬底与靶面的间距约为 55 mm . 单晶 Si(100)基片先在氢氟酸溶液($HO_2:HF=10:1$)中浸泡 1—2min 以除去 SiO_2 层 ,再放在丙酮溶液中用超声波清洗 10min .薄膜的相结构是利用 X 射线衍射(XRD)分析得到的(德国 Bruker 公司 ,D8 Advance , $CuK\alpha$ 辐射). 薄膜形貌和厚度的测定则利用扫描电镜(SEM)完成 .利用磁控溅射在盖有掩模板的 BNT 薄膜上在温度为 200 C 的氩气气氛中溅射沉积 Cu 电极 .采用 Agilent 4294A 阻抗分析仪在频率为 1MHz 的条件下测量得到了薄膜的 C-V 曲线 .

表 1 BNT 铁电多层膜的 PLD 沉积条件

参 数	沉积条件
激光	KrF 准分子激光 (248nm)
激光脉冲频率	7 Hz(YSZ, CeO ₂); 5Hz(LSCO, BNT)
激光能量	300 mJ/脉冲
靶材	YSZ , CeO_2 , $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, $Bi_{3.15}Nd_{0.75}Ti_3O_{12}$
衬底温度	750℃ (YSZ , CeO₂) ; 620℃ (LSCO) ; 650℃ , 700℃ , 750℃ (BNT)
氧压	$0.02~{\rm Pa}(~{\rm YSZ}$) ; $0.076~{\rm Pa}(~{\rm CeO}_2$, LSCO) ; $20~{\rm Pa}$, $40~{\rm Pa}$, $58~{\rm Pa}(~{\rm BNT}$)

3. 结果和讨论

3.1. LSCO 薄膜的结构特性

在 Si 单晶基片上生长的 BNT 薄膜的结构、取向和电性能 ,与 Si 基片上生长的缓冲层及电极层的结构、取向和表面形貌是密切相关的 .外延或一致取向的缓冲层及电极层是生长外延或一致取向的 BNT 薄膜的基础 . X 射线衍射分析表明 ,在 Si(100))衬底上沉积的 YSZ和 CeO_2 薄膜具有良好的结晶 ,其结晶均是沿 c 轴取向生长的 ,如图 1 的 XRD 图谱中两强而尖锐的衍射峰 $CeO_2(002)$ 和 YSZ(002)所示 . 由图 1 的 XRD 图谱还可看到 LSCO 只有(001)和(002)晶面的衍射峰 ,表明在 $CeO_2/YSZ/Si(100)$ 衬底上沉积的 LSCO 薄膜 ,是沿 c 轴一致取向生长 . 而且衍射峰强

度高、峰形尖锐,半高宽窄,表明结晶较好.利用扫描电镜观察的 LSCO 薄膜的表面形貌,如图 2 所示. LSCO 薄膜表面致密无裂纹,除有少量微小晶粒存在,表面平滑整洁,是较好的底电极层.这为后续的BNT 薄膜的生长提供了平滑的界面,同时也有利于薄膜的铁电性能测量。

3.2. BNT 薄膜的结构特征

为了得到特定单一取向的高质量的 BNT 薄膜,在优化的 LSCO $_{\text{CeO}_2}$ 和 YSZ 薄膜的沉积条件下,在沉积温度为 $_{\text{650}}$ —750 $^{\circ}$ C 和压强为 $_{\text{20}}$ —58Pa 的范围内改变沉积 BNT 薄膜的条件,制备了一系列的 BNT 薄膜.沉积温度是影响薄膜结晶和取向的重要因素 $_{\text{4.16}}$.在一定的温度下,具有低的表面自由能的晶面首先择优生长,从而形成一致取向的薄膜 $_{\text{17}}$.图 3 给出了在不同温度下($_{\text{P}}$ = 20Pa)沉积的 BNT 薄膜的

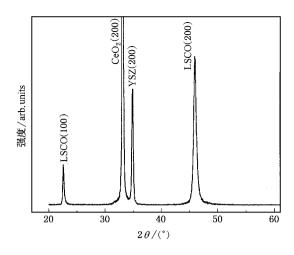


图 1 LSCO/CeO₂/YSZ/S(100)多层异质结薄膜的 XRD 图谱

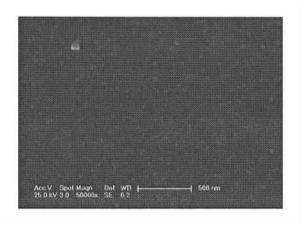


图 2 LSCO/CeO₂/YSZ/S(100)薄膜的扫描电镜图

XRD 图谱.当沉积温度为 650 °C 时 ,BNT 薄膜只有微弱的结晶峰存在 ;随着沉积温度上升到 700 °C ,BNT 薄膜 001)系列衍射峰出现 ,其中(008)晶面的衍射峰强最强 ,而且各峰对应的半高宽较小 ,表明 BNT 薄膜结晶良好 ,具有沿 c 轴一致的取向 ;当沉积温度上升到 750 °C 时 ,BNT 对应衍射峰的强度减小 ,半高宽增大 表明其结晶性变差 ,可能有 Bi 元素的挥发或热不稳定性的产生.

我们还比较了在沉积温度不变时,改变沉积氧压时 BNT 薄膜结构的变化. 图 4 给出了在 T=750°C 氣压变化范围为 20—58Pa 的 XRD 图谱. 从BNT 薄膜的 XRD 图谱可以看出,在不同的氧压下,BNT 薄膜仍为沿 c 轴一致取向的生长. 随着沉积压强的不断增大,BNT(008)和(0012)晶面的衍射峰强度依次降低,半高宽依次增大,结晶性变差;高氧压下沉积的 BNT 薄膜的衍射强度弱,这可能是在较高氧压下

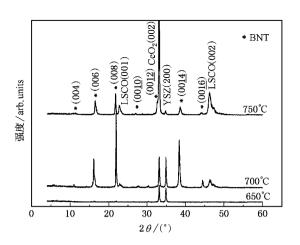


图 3 不同的温度下(P = 20Pa)沉积的 BNT 薄膜的 X 射线图谱

到达基片表面的沉积粒子的动量和能量有较大的降低,在膜表面的迁移性变差,从而使其薄膜的结晶性能变差,此外,随着压强的增加,LSCO薄膜(001)晶面和 BNT薄膜(001)晶面的衍射峰都向右有程度不同的偏移.对于 LSCO和 BNT薄膜,在压强增大的过程中,薄膜中氧的含量会随着沉积压强的增加而变大,氧空位减少,并使薄膜晶格和应力状态发生了变化,从而使对应(001)晶面衍射峰的晶面间距会变小,导致了薄膜的衍射角向右偏移,这与 Liu 等人报道的 LSCQ(001)晶面间距随着氧空位的增加而增大是一致的[18];此外,其他的与氧压相关的一些因素也可能会影响沉积薄膜的晶面间距的大小.

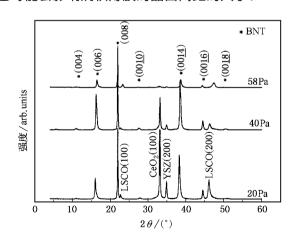
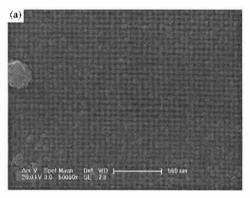


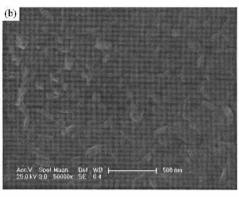
图 4 在不同压强下沉积的 BNT 薄膜 P = 20Pa 40Pa 和 58Pa 的 X 射线图谱

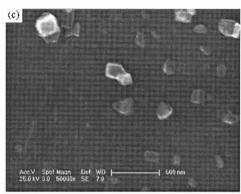
沉积参数的变化对 BNT 薄膜的表面形貌的影响也是很明显的.图 5 是分别在不同温度和压强下沉积的 BNT 薄的 SEM 照片.从图中可以看出对同一沉积氧压 P=20Pa .在 T=650°C 时制备的 BNT 薄膜

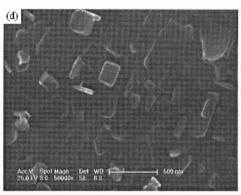
具有圆形颗粒构成的致密平滑的薄膜形貌(图 5 (a))对应着图 3 中 XRD 谱的微晶或非晶结构的形貌 注在 T=700 ℃时沉积的 BNT 薄膜主要是由不很规则的块状晶粒组成 ,这些晶粒大部分是沿着一定的方向排列(图 5(b)),薄膜表面致密 ,对应着图 3 中XRD 谱给出的 c 轴一致取向的结晶.在 T=750 ℃时沉积的 BNT 薄膜主要由较规则的较大的块状晶粒组成 ,晶粒大小约为 150—200nm(图 5(c)).保持 T

= 750℃这一沉积温度,将氧压增加至 P = 40Pa(图 S(d))及 P = 58Pa(图 S(e))时沉积的 BNT 薄膜大部分也是由方形片状的晶粒组成,晶粒尺寸有所增大.由此可见,沉积温度变化时,BNT 薄膜形貌及晶粒的大小随温度变化较大;而在确定的温度,氧压的变化对沉积的 BNT 薄膜形貌和晶粒大小的影响相对较小.有些报道也注意到了这类薄膜形貌与其结晶取向的相关性 P 20P 20P 20P 30









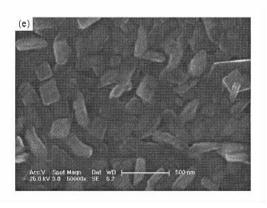




图 5 BNT 薄膜的 SEM 图 (a) P = 20Pa, E = 300mJ, T = 650°C (b) P = 20Pa, E = 300mJ, T = 700°C (c) P = 20Pa, E = 300mJ, T = 750°C (d) T = 750°C, T

图 6 是利用扫描电镜测得的 BNT/LSCO/CeO₂/YSZ/S(100)多层异质结的截面图 ,各层薄膜之间界面清晰、致密 . 各膜层的厚度可由该图估算得到 . 且各层薄膜的厚度对 BNT 薄膜性能的影响还有待进

一步研究.

3.3.BNT 薄膜的铁电性及其取向相关性

在上述得到的 BNT 多层膜表面镀上 Cu 电极,

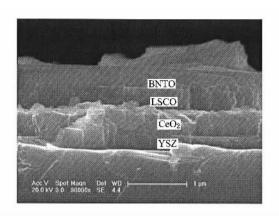


图 6 BNT/LSCO/CeO₂/YSZ/SI(100)异质结薄膜的截面 SEM 图

我们测量了这些薄膜的 $C ext{-}V$ 曲线.图 7 为在温度 T = 700%, 氧压 P = 20 Pa 的条件下沉积得到的 BNT 薄膜的典型 $C ext{-}V$ 曲线.该曲线与金属-铁电-金属 (MFM)结构的 $C ext{-}V$ 曲线类似,呈蝴蝶状,对应有两个峰值(通常这两个峰对应的电压值与膜厚的比值,可类比于矫顽场).这一典型的蝴蝶形 $C ext{-}V$ 曲线表明了该 BNT 薄膜具有较好的铁电极化存储特性.此外,其蝴蝶状两峰不很对称,正电压侧的峰值与矫顽场要比负电压侧的峰值与矫顽场要大.这可能是由于上电极 $C ext{u}$ 和下电极 LSCO 有不同的界面状态和导电性能,导致电极之间存在内偏场;另一方面,由于 BNT 薄膜是 c 轴择优取向沉积在 LSCO 电极上,为了保持一定的取向生长,BNT 薄膜与 LSCO 之间也存在一定的应力,这也可能导致了极化翻转时,在正负偏压下电容的大小不对称.

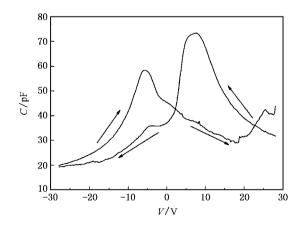


图 7 BNT 薄膜的 C-V 曲线

BNT 薄膜的铁电性能与其取向有密切的关系. 对 Bi 系层状钙钛矿结构的 BTO 系铁电材料 ,普遍认为其自发极化方向靠近 a 轴 ,c 轴没有或只具有微

弱的极化[12,13]. 如 BTO 以及 La 掺杂得到的 BLT 就 是如此,而对 Nd 掺杂得到的 BNT,情况则不同,Chon 等利用溶胶-凝胶法在 Si 基片上制备的 c 轴取向的 BNT 薄膜 其剩余极化 $2P_{\rm c}$ 值高达 $103~\mu{\rm C/cm^2}$,由此 他们认为 BNT 的自发极化 P_c 很大并靠近 c 轴 ,并 认为这是 Nd 掺杂使邻近 Bi, O, 层的 TiO, 八面体发 生了畸变而引起的^{9]}. Zhang 等利用 PLD 法在以 $LaNiO_3$ 为电极层的 $LaAlO_3$ 单晶上外延生长的 c 轴 取向的 BNT 薄膜 ,也具有较大的剩余极化强度 10]. 然而,Garg 等利用 PLD 法,以 SrRuO,为底电极,分 别在不同取向的 SrTiO。单晶片上制备了(001), (118)和(104)取向的 BNT 薄膜 ,结果发现沿 c 轴 (001)取向的 BNT 薄膜没有剩余极化 ,而最靠近 a轴方向的沿(104)取向的 BNT 薄膜 具有最大的 2P. $=40~\mu\text{C/cm}^2$ 的剩余极化.他们认为这一结果与其材 料的正交结构(而不是 Chon 等报道的四方结构^[9]) 是一致的[11], 由上述相互矛盾的结果可见, BNT 薄 膜的极化特性的取向相关性是一个较复杂的有待深 入研究的问题 这种相关性的不同可能与诸多因素 有关,如衬底、缓冲层、电极层和制备方法等,众所周 知,由于离子半径及物化性质的差异,稀土离子 La, Nd 等取代 Bi 的掺杂将使原 BTO 的晶胞结构、特别 是其 TiO。八面体结构产生一定的畸变,这一畸变将 影响其自发极化 P_{c} 的大小及方向, XRD 分析表明, 对 Nd 掺杂 ,这种畸变是沿 c 轴方向的 $^{[9]}$,而这种畸 变也可能由制膜过程中界面或应力的影响而引入, 并因衬底或电极材料、制备方法的不同而不同 .由此 产生上述不同的结果.最近也有报道称在 c 轴取向 的 BLT 膜中也发现有较大的极化[2122] ,而在 a 轴取 向的 BLT 薄膜中却只有很小的剩余极化强度(0.5 $\mu \text{C/cm}^2$ $)^{23}$,更说明了这点.由于 BNT 结构的 c 轴取 向较a 轴取向更易于生长,因此,深刻认识 BNT 薄 膜的极化特性的取向相关性及其机理 控制薄膜生 长条件 c 使沿 c 轴取向的薄膜有最大的极化 c 这对 BNT 的铁电特性的研究及其在存储器件中的应用, 具有重要的意义,并有待于进一步的系统而深入地 研究.

4.结 论

利用脉冲激光沉积法制备了 BNT 薄膜和 MFM 结构的 Cu/BNT/LSCO/CeO₂/YSZ/Si(100)的多层异质结薄膜.在不同的沉积温度和氧分压的条件下,考察

了 BNT 薄膜的生长特性. XRD 分析表明了在 T = 700—750℃和 P = 20—58Pa 条件下制备的 BNT 薄膜都是沿 c 轴取向生长的 ;SEM 观测显示了这些 BNT 薄膜具有均匀而致密的表面形貌以及与其制备条件相对应的晶粒大小取向的特征. 不同的沉积温度、不同氧压对 BNT 薄膜的晶化、形貌和电性能有显著影

响.其 XRD 分析表明在 T = 700 $^{\circ}$ 和 P = 20 Pa 氧压的条件下制备的 c 轴取向的 BNT 薄膜具有最佳的结晶性 其 C-V 曲线表明了该 BNT 薄膜具有较好的铁电极化存储特性 ;BNT 薄膜的极化特性的取向相关性可能与衬底、缓冲层、电极层和制备方法等诸多因素有关,有待进一步的深入研究.

- [1] Scott J F , Araijo C A 1989 Science 246 1400;
- [2] Ramesh R , Schlom D G 2002 Science 296 1795
- [3] Wang H 2004 Acta Phys. Sin. **53** 1265 (in Chinese)[王 华物理学报 **53** 1265]
- [4] Wang Q Shen M R, Hou F et al 2004 Acta Phys. Sin. **53** 2373 (in Chinese I 王 强、沈明荣、侯 芳等 2004 物理学报 **53** 2373]
- [5] Kingon A 1999 Nature 401 658
- [6] Li J K Yao X 2005 Acta Phys. Sin. **54** 2938(in Chinese)[李建康、姚 熹 2005 物理学报 **54** 2938]
- [7] Al-Shareef H N , Bellur K R , Kingon A I et al 1995 Appl . Phys . Lett . 66 239
- [8] Kang B S , Park B H , Bu S D et al 1999 Appl. Phys. Lett. 75 2644
- [9] Chon U , Jang Hyun M , Kim M G et al 2002 Phys . Rev. Lett . 89 087601
- [10] Zhang S T , Zhang X J , Cheng H W , Chen Y F , et al 2003 Appl .

 Phys . Lett . 83 4378
- [11] Garg A , Barber Z H , Dawber M et al 2003 Appl . Phys . Lett . 83 2414

- [12] Shimakawa Y , Kubo Y , Tauchi Y et al 2001 Appl. Phys. Lett. 79 2791
- [13] Lee H N , Hesse D , Zakharov N , Gosele U 2002 Science $\bf 296$ 2006
- [14] Jia Q X , Arendt P N , Kwon C et al 1998 J. Vac. Sci. Techonal.
 A 16 1380
- [15] Li M Y, Wang Z L, Xiong G C, Fan S S, Zhao Q T 1999 Acta

 Phys. Sin. 48 114 in Chinese] 李美亚、王忠烈、熊光成、范守

 善、赵清太 1999 物理学报 48 114]
- [16] Buchannan R C , Palan R , Ghaffari A et al 2001 J. European Ceramic Society 21 1577
- [17] Eom C B , Marshall A F , Laderman S S et al 1990 Science 249 1549
- [18] Liu J M , Ong C K 1998 J. Appl. Phys. 84 5560
- [19] Du X F , Chen I W 1998 J. Am. Ceram. Soc. 81 3253
- [20] Kim J K , Song T K , Kim S S et al 2002 Mater . Lett . 57 964
- [21] Bao D H , Chiu T W , Wakiya Naoki et al 2003 J . Appl . Phys . 93
- [22] Chon U , Kim K B , Jang H M , Yi G C 2001 Appl . Phys . Lett . 79 3137
- [23] Kim J , Park S , Park J , Park G 2005 J . Korean Phys . Soc . 46 186

Growth and properties of the c-axis oriented $Bi_{3.15}Nd_{0.75}Ti_3O_{12}$ ferroelectric multi-layer thin films on silicon substrates *

Li Shao-Zhen¹) Li Mei-Ya^{1,2,3†} Xu Wen-Guang¹) Wei Jian-Hua¹) Zhao Xing-Zhong^{1,2,3}

1 X Department of Physics , Wuhan University , Wuhan 430072 , China)

2 X Center of Nanoscience and Nanotechnology Research , Wuhan University , Wuhan 430072 , China)

(Received 3 July 2005 ; revised manuscript received 11 September 2005)

Abstract

The c-axis oriented Bi_{3.15} Nd_{0.75} Ti₃O₁₂(BNT) ferroelectric thin films were grown on Si(100) substrates by pulsed laser deposition with La_{0.5} Sr_{0.5} CoO₃/CeO₂/Y_{0.18} Zr_{0.91} O_{2.01} multi-heterostructure as buffer layer. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to determine the microstructure , orientation and morphology of the multi-layer films. The influence of deposition temperatures and the partial oxygen pressure on the microstructure , orientation and morphology of the BNT films were investigated and the optimal deposition parameters were determined. The BNT multi-layer thin films deposited under optimal condition have good electric properties. The C-V pattern of the BNT multilayer thin films deposited under optimal deposition conditions has the typical butterfly-like shape , suggesting that the films have good polarization-reversion storage properties. The correlation between the ferroelectric properties and the orientations of the BNT films is discussed.

 $\textbf{Keywords}: Bi_{3.15}\,Nd_{0.85}\,Ti_3\,O_{12} \ \ \text{, ferroelectric thin film , multi-heterostructure-layers , pulsed laser deposition}$

PACC: 7780, 6855, 81151, 6150J

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province China (Granted No. 2004ABA082).

[†] E-mail: myli@whu.edu.cn