Nb/SnO_2 复合薄膜的制备、结构及光电性能^{*}

曾乐贵1)2) 刘发民1)† 钟文武1) 丁 芃1) 蔡鲁刚1) 周传仓1)

1)(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院物理系纳米测控与低维物理教育部重点实验室,北京 100191)2)(装甲兵工程学院基础部,北京 100072)

(2010年5月27日收到;2010年6月25日收到修改稿)

用溶胶-凝胶旋涂法在玻璃基底上制备出 Nb/SnO₂ 复合透明导电薄膜,利用 XRD,SEM,紫外—可见分光光度 计,四探针电阻仪等测试方法对 Nb/SnO₂ 复合薄膜的结构和物性进行了研究.结果表明:当 Nb 含量小于 0.99at% 时,Nb/SnO₂ 复合薄膜为较纯的四方金红石结构;复合薄膜中晶粒分布均匀,平均尺寸在 5—7 nm.当 Nb 含量小于 0.99at% 时,Nb/SnO₂ 复合薄膜的电阻率先减小后增大,当 Nb 含量为0.37at% 时,复合薄膜的电阻率降低到9.49 × 10⁻² Ω·cm.在 400—700 nm 可见光范围内,当 Nb 含量小于 0.99at% 时,Nb/SnO₂ 复合薄膜的透过率都在 90% 以 上,其光学带隙在 3.9—4.1 eV 之间;当 Nb 含量达到 1.23at% 时,可见光透过率明显降低.

关键词:溶胶-凝胶法,Nb/SnO₂复合薄膜,结构表征,光电性能 PACS: 82.70.Gg, 61.05.cp, 73.61.Ey, 78.20.Ci

1. 引 言

透明导电薄膜广泛地应用于平板显示、太阳能转换电池、抗静电涂层、THz 器件、半导体/绝缘体/ 半导体(SIS)异质结,以及巡航导弹和现代战机的 窗口等领域^[1,2].目前,研究最多的是氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO)薄膜和掺杂的二氧化锡薄 膜^[3].ITO 透明导电薄膜具有优良的光电性能,但由 于稀有金属铟原材料昂贵且热稳定性差,限制了其 推广使用.二氧化锡基掺杂透明导电薄膜原材料丰 富、价格便宜,除了具有良好的光电性能外,还具有 化学性能稳定等特点^[4].因此,二氧化锡基透明导 电薄膜引起了科研人员的极大关注和研究兴趣,到 目前为止,大量实验研究表明二氧化锡基透明导电 薄膜很有可能成为 ITO 薄膜的替代品^[5,6].

金红石型 SnO₂ 是一种宽带隙 n 型半导体金属 氧化物,高纯度的 SnO₂ 材料导电性能很差,通过在 SnO₂ 中掺入 F,Sb,In,Ta 等元素,可显著提高其导 电性能^[7,8].目前,主要研究集中在 Cu,Sb,F 等掺杂 SnO₂ 材料的光学、电学以及气敏性能方面^[9,10] 和过 渡金属离子 Co,Fe,Mn 等掺杂 SnO₂ 材料的磁性半 导体性能方面^[11–13].其中 Sb 掺杂的 SnO₂ (antimony-doped tin oxide, ATO)是一种优良的透明 导电薄膜,具有良好的光学和电学性能,同时还具 有成本低、热稳定性好、硬度高等特性,已经在光电 及通讯领域得到了广泛应用^[14-17].但是 Sb 易腐蚀 且有毒,制备过程容易对环境产生污染,因此,探索 Sb 的替代元素很有意义.Sb 的氧化物以正五价最 稳定,在 ATO 中 Sb⁺⁵离子替代 Sn⁺⁴离子释放电子 大大提高了 SnO₂ 薄膜的导电性能.与 Sb 相同,Nb 也以正五价氧化物最稳定,若 Nb⁺⁵离子能替代 Sn⁺⁴ 离子释放电子,也将提高 SnO₂ 薄膜导电性能,此外, Nb 的氧化物颜色比 Sb 的氧化物浅,这一特性能提 高薄膜的可见光透过率.

Kikuchi 等^[18]报道用射频溅射法制备出低电阻 的 Nb 掺杂 SnO₂ 薄膜,该薄膜可应用于触摸屏等领 域,但此方法设备复杂,对样品形状要求高,大大限 制了其应用范围.以无机铌为原料,用溶胶-凝胶法 制备 Nb/SnO₂ 复合薄膜未见文献报道.本实验以低 成本的无机物为原料,采用溶胶-凝胶旋涂法成功地 制备出 Nb/SnO₂ 复合薄膜,研究了 Nb 含量对 Nb/ SnO₂ 复合薄膜结构、形貌、电学和光学性能的影响. 实验结果表明,Nb/SnO₂ 复合薄膜是一种具有低电 阻率和高可见光透过率的多功能材料,其光电性能 达到太阳能转换电池、智能窗、抗静电涂层以及触

^{*} 航天科学基金(批准号:373858)资助的课题.

[†]通讯联系人. E-mail: fmliu@buaa.edu.cn

^{©2011} 中国物理学会 Chinese Physical Society

摸屏等领域的应用要求.另外,该方法还具有成本低、无毒无腐蚀性、对样品形貌无特殊要求以及适 合大规模工业化生产等特点.

2. 实 验

本实验采用 SnCl₂·2H₂O(化学纯),Nb₂O₅(化 学纯),KOH(化学纯),(COOH)₂·2H₂O(化学纯)和 CH₃CH₂OH(化学纯)为主要原料.首先,自制草酸铌 溶液备用^[19].其次,称取一定量的 SnCl₂·2H₂O 溶于 一定量无水乙醇中,在80 ℃冷凝搅拌回流4h,蒸发 至一定量,再封闭放入30 ℃水浴12h,得到 SnO₂ 溶 胶.接着在一定温度下逐滴滴入一定量草酸铌溶 液,60 ℃封闭搅拌2h,再封闭放入30 ℃水浴24h. 最后在室温下老化若干小时,即获得所需的 Nb/ SnO₂复合溶胶.以洁净的玻璃片为基底,采用匀胶 机(KW4A)旋涂法镀膜,在100 ℃下烘干,反复多 次,增加膜厚,再依次在300 ℃保温1h和500 ℃保 温1.5h,如此烘干保温数次,直至达到所需厚度,即 得到 Nb/SnO₂复合薄膜样品.

利用荷兰 Panalytical 公司生产的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品晶相结构,所用辐射 源为 Cu 靶,波长是 0.15418 nm,工作条件为 40 kV, 40 mA.利用美国 FEI 公司生产的 XL-30 扫描电子 显微镜(SEM)观察样品表面形貌和膜厚.采用北京 普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 双光束 紫外—可见分光光度计,测定样品紫外—可见光透 射谱图,其光波范围为 190—900 nm.利用四探针电 阻仪测定样品的方块电阻.

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

图1是相同制备条件下,不同Nb含量Nb/SnO₂ 复合薄膜样品的XRD图谱.通过查XRD标准图谱 可知,所有的衍射峰与四方金红石SnO₂(JCPDS41-1445)相对应.随着Nb含量的增加,衍射峰先变尖 锐再变扁平,说明结晶度随着Nb含量的增加先变 好后变差.当Nb含量小于0.99at%时,加入Nb后 没有出现新的衍射峰,可以认为Nb加入未导致新 相生成,Nb离子在SnO₂中主要以替代Sn离子位的 形式固溶于其中.当Nb含量达到1.23at%时,出现 了一个弱小的 SnO 衍射峰,说明此浓度下复合薄膜 不再保持纯四方金红石结构,过量的 Nb 加入可以 使部分 SnO₂ 转化成 SnO.



图 1 不同 Nb 含量 Nb/SnO2 复合薄膜样品的 XRD 图谱

根据四方晶系中晶面间距与晶面指数及晶胞 参数之间的关系式,计算出样品的晶胞参数,结果 如表1所示.

表1 薄膜样品晶胞参数和晶粒尺寸

含量/at%	a = b/nm	c∕nm	V/nm ³	晶粒尺寸/nm
0.00	0. 4771	0. 3189	0.07260	5.81
0.25	0. 4753	0.3194	0.07216	6.04
0.37	0. 4733	0.3197	0.07163	6.65
0.61	0. 4729	0.3202	0.07160	5.77
0.99	0. 4745	0.3194	0.07190	5.22
1.23	0. 4751	0.3198	0.07218	5.20

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},\tag{1}$$

式中*d*为晶面间距,*h*,*k*,*l*为晶面指数,*a*,*c*为晶胞 参数.

当加入 Nb 时, SnO₂ 晶胞体积随 Nb 加入量的 增加略有减小. Sn⁴⁺, Nb⁵⁺的离子半径分别为 0. 071 nm, 0. 064 nm, Nb⁵⁺容易取代 Sn⁴⁺的位置使得晶胞 体积减小. 继续向 SnO₂ 中加入 Nb 时, 过多的 Nb 加 入使得 SnO₂ 晶格发生畸变, 所以改变 Nb 加入量时 体积变化不大.

根据衍射数据,利用谢乐公式

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} , \qquad (2)$$

式中 k 是一个常数,为 0.89, λ 为 X 射线的波长, θ 为衍射角, β 为衍射峰的半高宽.计算样品的平均晶

粒尺寸(见表1),晶粒的平均尺寸范围为5—7 nm, 晶粒尺寸随着 Nb 含量的增加先逐渐增加后减小, 结合晶胞参数 c 可知,加入少量 Nb 时,有利于晶粒 沿薄膜方向生长,但随着 Nb 含量的增加,部分 Nb 离子会进入晶格间隙,抑制晶粒生长,从而使晶粒 变小.

图 2(a),(b),(c),(d),(e),(f)分别是不同 Nb 含量 Nb/SnO₂ 复合薄膜样品的场发射扫描电镜 照片,从图 2(a),(b),(c),(d)中可看出所有薄膜 结构致密,随着 Nb 含量的增加,薄膜表面先变平整 再变不平整,这也说明薄膜的结晶度先变好后变 差.从图 2(e),(f)薄膜的截面图可知薄膜与基片结 合紧密,具有良好的连续性,晶粒明显且较均匀,边沿清晰.

3.2. 导电性能

图 3 是不同 Nb 含量的 Nb/SnO₂ 复合薄膜电阻 率变化曲线.从图中可看出,Nb/SnO₂ 复合薄膜的电 阻率随着 Nb 含量增加先减小后增大,当 Nb 含量为 0.37at%时电阻率降低到 9.49×10⁻² Ω·cm;当 Nb 含量大于 0.61at%时,电阻率开始呈线性增加;当 Nb 含量为 1.23at%时,电阻率增大到 17.76 Ω·cm. 电阻率降低可以解释为,SnO₂ 是 n 型半导体,Nb⁺⁵ 离子替代 Sn⁺⁴离子释放出电子,这些电子受到的束



图 2 不同 Nb 含量 Nb/SnO₂ 复合薄膜的 SEM 图 (a) SnO₂ 薄膜的表面图; (b) Nb(0.25at%)/SnO₂ 复 合薄膜的表面图; (c) Nb(0.37at%)/SnO₂ 复合薄膜的表面图; (d) Nb(0.99at%)/SnO₂ 复合薄膜的表面 图; (e) SnO₃ 薄膜的截面图; (f) Nb(0.37at%)/SnO₃ 复合薄膜的截面图

缚作用很弱小,能够在晶体中自由移动,提高了薄膜的导电性能^[20].随着 Nb 含量增加,必然会导致 SnO₂ 晶格发生畸变,畸变使得杂质离子散射增强和 内部缺陷增多,导致载流子迁移率降低,使得薄膜 导电性能显著下降.从图 1 还可以看出,当 Nb 含量 为 1.23 at% 时有微量 SnO 出现,Sn 从正四价变到正 二价吸附电子降低了电子浓度也是导致薄膜导电 性能降低的原因之一.



图 3 不同 Nb 含量的 Nb/SnO₂ 复合薄膜电阻率变化曲线

此外,晶粒尺寸增大导致边界散射减弱也会提 高薄膜的导电性能,这与载流子浓度的变化相关, 载流子浓度的表达式为

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-q\phi}{kT}\right),\tag{3}$$

式中 n_0 是无晶界时载流子浓度, q 是电子电量, ϕ 是晶界势垒, k 是波尔兹曼常数, T 是温度, n 是温度 为 T 和晶界势垒为 ϕ 条件下的载流子浓度^[21]. 晶粒 尺寸增大导致薄膜的导电性能提高也与 Petritz 模 型^[21,22]相符合, 其载流子迁移率表达式为

$$\mu_{\rm H} = A T^{-1/2} \exp\left(\frac{-q\phi}{kT}\right),\tag{4}$$

式中A是与沉积条件有关的常数, µ_H 是在温度为T 和晶界势垒为 φ条件下的载流子迁移率.在一定温 度下,晶粒尺寸增加会导致薄膜晶界势垒减小^[23], 因而载流子浓度和迁移率增大,所以薄膜的导电性 能提高.相反地,晶粒尺寸减小时薄膜的导电性能 降低.此结论与由 XRD 计算得到的晶粒尺寸的变化 规律相符.

3.3. 透光性能

图 4 是不同 Nb 含量 Nb/SnO₂ 复合薄膜的紫 外—可见光透过率曲线,插图是框内部分的放大



图 4 不同 Nb 含量 Nb/ SnO₂ 复合薄膜样品的紫外—可见光透 过率曲线

图. 在测试样品前,利用两块空白玻璃片校正基准线,然后再测试复合薄膜的透过率,已消除玻璃基底的影响. 复合薄膜厚度都是 800 nm 左右. 当 Nb 含量小于 0. 99at%时,Nb/SnO₂ 复合薄膜的可见光透过率都达到 90%以上,在近紫外波段透过率急剧降低,这与实验得到的禁带宽度相一致. 复合薄膜对可见光的透过率没有随 Nb 加入量的改变发生明显变化,说明加入 Nb 未使复合薄膜内部缺陷明显 增多,也未破坏膜层结构的均匀性. 当 Nb 含量为 1. 23at%时,主要由于晶格畸变和微量 SnO 导致复合薄膜的可见光透过率明显降低.

薄膜的基本吸收是指处于价带的电子吸收光 子被激发跃迁到导带上所吸收的入射电磁波的能 量,用它可以确定薄膜的光学带隙(禁带宽度)的性 质和数值.光学带隙宽度换算用公式^[24]

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n}, \qquad (5)$$

式中 A 为与材料性质有关的常数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为薄膜的光学带隙宽度, n 为常数, 对直接带隙 n= 2, 对间接带隙 n = 1/2. SnO₂ 是直接带隙半导 体^[25], n 的取值为 2, α 为吸收系数, $\alpha = (1/t) \times \ln(1/T)$, T 为样品的紫外—可见光透过率, t 为薄膜 厚度.

图 5 是由紫外—可见光透过率曲线(图 4)数据 按照(5)式计算得到的不同 Nb 含量薄膜样品的 (*ahv*)²与光量子关系曲线,由外推法作曲线的切线, 切线与横坐标的交点即为薄膜的光学带隙^[26].测算 得 出, Nb 含 量 为 0.00at%, 0.25at%, 0.37at%, 0.61at%及0.99at%的复合薄膜样品的光学带隙分别



图 5 不同 Nb 含量 Nb/ SnO₂ 复合薄膜样品的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $(h\nu)$ 关系曲线

为 3. 92 eV, 3. 99 eV, 3. 97 eV, 3. 95 eV及 4. 05 eV.

由图 5 可知,复合薄膜的光学带隙基本上是随着 Nb 含量的增加逐渐增加,其数值在 3.95—4.05 eV 之间,Nb 加入导致复合薄膜的光学带隙增大.引起 SnO₂ 光学带隙发生偏移主要有以下两个因素:一方面,由于 Nb 加入使施主能级在 SnO₂ 导带底扩展为杂质能带,并与导带相连形成新的简并能带,导致 SnO₂ 禁带宽度变窄,变窄的程度主要由电子与杂质离子之间的碰撞散射概率确定的,散射越大,禁带宽度的变窄程度就越大;另一方面,由于导带底基本被电子所占据,电子从价带跃迁到导带必须吸收更多的能量,就如同禁带变宽了,这就是所谓

的 Burstein-Moss 效应. SnO₂ 中的电子发生直接跃迁 时对光波的吸收限主要是由以上两个因素对禁带 宽度的综合影响确定^[27]. 用溶胶-凝胶法制备的 Nb/SnO₂ 复合薄膜的光学特性主要受 Burstein-Moss 效应的影响.

4. 结 论

以低成本的 SnCl₂·2H₂O, Nb₂O₅, KOH, HNO₃, (COOH),·2H,O和CH,CH,OH为主要原料,采用溶 胶-凝胶旋涂法成功地在玻璃基底上制备出 Nb/ SnO,复合薄膜.实验结果表明:当Nb含量小于 0.99at%时,Nb/SnO,复合薄膜都保持四方金红石 结构,薄膜中的晶粒均匀,其晶粒尺寸分布范围为 5-7 nm; 当 Nb 含量达到 1.23at% 时, Nb/SnO2 复 合薄膜主要保持四方金红石结构,但出现微量的 SnO. 当 Nb 含量小于 0.99at% 时, Nb/SnO, 复合薄 膜的电阻率先减小后增大,当 Nb 含量为 0.37at% 时,复合薄膜的电阻率降低到 9.49×10⁻² Ω·cm: 当 Nb 含量为 0. 61 at% 时, Nb/SnO, 复合薄膜的电阻 率开始呈线性增大;当 Nb 含量达到 1.23at% 时, Nb/SnO,复合薄膜的电阻率显著增大,其主要原因 是由于晶格畸变和微量 SnO 所引起的. 在 400—700 nm 可见光范围内,当 Nb 含量小于 0.99at% 时, Nb/ SnO,复合薄膜的透过率都在90%以上;当Nb含量 达到1.23at%时,可见光透过率明显降低.

- [1] Wu C G, Shen J, Li D, Ma G H 2009 Acta Phys. Sin. 58 8623 (in Chinese) [吴臣国、沈 杰、李 栋、马国宏 2009 物理 学报 58 8623]
- [2] Ginley D S, Bright C 2000 MRS Bull 25 15
- [3] Chen Z Q, Liu H M, Liu Y P, Chen W, Luo Z Q, Hu X W
 2009 Acta Phys. Sin. 58 4260 (in Chinese) [陈兆权、刘明海、刘玉萍、陈 伟、罗志清、胡希伟 2009 物理学报 58 4260]
- [4] Epifani M, Alvisi M, Mirenghi L, Leo G, Siciliano P, Vasanelli L 2001 J. Am. Ceram. 84 48
- [5] Thangaraju B 2002 Thin. Sol. Fi. 402 71
- [6] Ma J, Hao X T, Huang S L, Huang H, Yang Y G, Ma H L 2003 Appl. Surf. Sci. 214 208
- [7] Huang J Y, Fan G H, Zheng S W, Niu Q L, Li S T, Cao J X, Su J, Zhang Y 2010 Chin. Phys. B 19 047205
- [8] Rockenberger J, Zum Felde U, Tischer M, Troger L, Haase M, Weller H, Tischer M, Haase M 2000 J. Chem. Phys. 112 4296

- [9] Chaudhary V A, Mulla I S, Vijayamohanan K 1998 Sens. Actu-B
 50 45
- [10] Jung Y S, Choi Y W, Lee H C, Lee D W 2003 Thin. Sol. Fi. 440 278
- [11] Ogale S B, Choudhary R J, Buban J P, Lofland S E, Shinde S R, Kale S N, Kulkarni V N, Higgins J, Lanci C, Simpson J R, Browning N D, Das Sarma S, Drew H D, Greene R L, Venkatesan T 2003 Phys. Rev. Lett. 91 077205
- [12] Liu C M, Fang L M, Zu X T 2009 Acta Phys. Sin. 58 936 (in Chinese) [刘春明、方丽梅、祖小涛 2009 物理学报 58 0936]
- [13] Kuang A L, Liu X C, Lu Z L, Ren S K, Liu C Y, Zhang F M, Du Y W 2005 Acta Phys. Sin. 54 2934 (in Chinese) [匡安龙、 刘兴翀、路忠林、任尚坤、刘存业、张凤鸣、都有为 2005 物 理学报 54 2934]
- [14] Santos-Pena J, Brousse T, Sanchez L, Morales J, Schleich D M 2001 J. Power Sources 97-8 232
- [15] Park S S, Zheng H, Mackenzie J D 1993 Mater. Lett. 17 346

- [16] Mazek M, Orel B 1998 Sol. En. M. 54 121
- [17] Vaufrey D, Ben Khalifa M, Besland M P, Sandu C, Blanchin M G, Teodorescu V, Roger J A, Tardy J 2002 Organic Light-Emitting Materials and Devices 4464 103
- [18] Kikuchi N, Kusano E, Kishio E, Kinbara A 2002 Vacuum 66 365
- [19] Wang C, Hou Y D, Wu N N, Zhu M K, Wang H, Yan H 2009
 Acta Chim. Sin. 67 203 (in Chinese) [王 超、侯育冬、吴宁 宁、朱满康、汪 浩、严 辉 2009 化学学报 67 203]
- [20] Yan J F, Zhang Z Y, Deng Z H 2007 Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition)
 35 81 [闫军锋、张志勇、邓周虎 2007 华中科技大学学报 (自然科学版) 35 81]

- [21] Dawar A L, Joshi J C 1984 J. Mater. Sci. 19 1
- [22] Petritz R L 1956 Phys. Rev. 104 1508
- [23] Yan J K, Gan G Y, Chen H F, Zhang X W, Sun J L 2007 Semiconductor Technology 32 109 (in Chinese)[严继康、甘国 有、陈海芳、张小文、孙加林 2007 半导体技术 32 109]
- [24] Gratzel M 1989 Heterogeneous photochemical electron transfer (Florida: CRC Press) 66—70
- [25] Terrier C, Chatelon J P, Roger J A 1997 Thin. Sol. Fi. 295 95
- [26] Jousse D 1985 Phys. Rev. B **31** 5335
- [27] Shi X, Liu F M, Liu Y Y, Ding P, Zhou C C 2009 Acta Materiae Compositae Sinica 26 0113 [石 霞、刘发民、刘妍 研、丁 芃、周传仓 2009 复合材料学报 26 0113]

Preparation and structure and optical-electrical properties of the Nb/ SnO_2 composite thin film^{*}

 $\label{eq:constraint} \mbox{Zeng Le-Gui}^{1)2} \ \ \mbox{Liu Fa-Min}^{1)^{\dagger}} \ \ \mbox{Zhong Wen-Wu}^{1)} \ \ \mbox{Ding Peng}^{1)}$

Cai Lu-Gang¹⁾ Zhou Chuan-Cang¹⁾

1) (Department of Physics, School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Key Laboratory of Micro-nano Measurement-Manipulation and

Physics (Ministry of Education), Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

2) (Department of Fundamental Courses, The Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

(Received 27 May 2010; revised manuscript received 25 June 2010)

Abstract

The Nb/SnO₂ composite thin films were successfully synthesized by sol-gel spin-coating method on glass substrate. The structures and properties of Nb/SnO₂ composite thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopey (SEM), ultraviolet visible near-infrared spectrophotometry and four-probe method. The effects of Nb doping on structure and optical-electrical properties of the Nb/SnO₂ composite thin films were researched. The results indicate that a tetragonal rutile structure is retained when the Nb content is less than 0. 99at%, and the nano-particles are distributed homogeneously in the thin films and their size can be controlled in the range of 5—7 nm. The resistivity of Nb/SnO₂ composite thin films decreases and then increases when the Nb content is less than 0. 99at%, and reaches a very low value of 9. 49 × 10⁻² $\Omega \cdot cm$ at 0. 37at% Nb. In the range of 400—700 nm visible region, the transmittance of Nb/SnO₂ composite thin films are in the range of 3. 9—4. 1 eV. The visible light transmittance of Nb/SnO₂ composite thin films are in the range of 3. 9—4. 1 eV.

Keywords: sol-gel, Nb/SnO₂ composite thin films, structure characterization, optical-electrical properties **PACS**: 82.70. Gg, 61.05. cp, 73.61. Ey, 78.20. Ci

^{*} Project supported by the Astronautics Science Foundation of China (Grant No. 373858).

[†] Corresponding author. E-mail: fmliu@buaa.edu.cn