

# HfO<sub>2</sub>中影响电荷俘获型存储器的氧空位特性第一性原理研究\*

代广珍<sup>1)2)</sup> 代月花<sup>2)†</sup> 徐太龙<sup>2)</sup> 汪家余<sup>2)</sup>  
赵远洋<sup>2)</sup> 陈军宁<sup>2)</sup> 刘琦<sup>3)</sup>

1)(安徽工程大学电气工程学院, 安徽省检测及自动化重点实验室, 芜湖 241000)

2)(安徽大学电子信息工程学院, 安徽省集成电路设计重点实验室, 合肥 230601)

3)(中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

(2014年1月21日收到; 2014年3月7日收到修改稿)

随着器件尺寸进一步等比例缩小, 高 $k$ 材料HfO<sub>2</sub>作为俘获层的电荷俘获型存储器展现了较好的耐受性和较强的存储能力, 且工艺相对简单, 与传统半导体工艺完全兼容, 因此得到了广泛的研究. 为研究HfO<sub>2</sub>中氧空位引入的缺陷能级对电荷俘获型存储器存储特性的影响, 运用第一性原理计算分析了HfO<sub>2</sub>中的氧空位缺陷. 通过改变缺陷超胞中的电子数模拟器件的写入和擦除操作, 发现氧空位对电荷的俘获基本上不受氧空位之间距离的影响, 而氧空位个数则影响对电子的俘获, 氧空位数多, 俘获电子的能力就强. 此外, 四价配位的氧空位俘获电子的能力比三价配位的氧空位大. 态密度分析发现四价配位的氧空位引入深能级量子态数大, 并且受氧空位之间的距离影响小, 对电子的俘获概率大. 结果表明, HfO<sub>2</sub>中四价配位的氧空位缺陷有利于改善电荷俘获型存储器的存储特性.

**关键词:** 第一性原理, 氧空位, 电荷俘获, HfO<sub>2</sub>

**PACS:** 31.15.A-, 23.40.-s, 81.05.Hd, 73.23.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.123101

## 1 引言

自Kang和Sze<sup>[1]</sup>于1976年提出浮栅结构非挥发存储器以来, 基于栅堆叠金属氧化物半导体(MOS)结构的浮栅半导体存储器由于成本、容量和功耗等方面的优势, 逐渐成为半导体存储器的发展主线. 但是随着微电子技术节点的不断发展, 持续等比例缩小使得传统浮栅结构的Flash存储器面临着发展瓶颈. 一方面, 隧穿氧化层厚度持续减薄已经达到极限, 继续减薄会使泄漏电流增大, 达不到存储器保持特性的要求(数据保持10年以上); 另一方面, 浮栅和控制栅之间耦合下降, 存储单元之间距离越来越小, 相邻浮栅之间的串扰增强<sup>[2,3]</sup>. 为解决传统浮栅结构的技术瓶颈, 研究人员和工程

技术人员广泛开展了下一代非挥发性存储器的研究<sup>[4-6]</sup>. 基于分立式电荷存储的电荷俘获型存储器避免了浮栅耦合和泄漏电流效应, 与传统互补金属氧化物半导体(CMOS)工艺完全兼容, 并且在设计上很好地继承了传统浮栅结构存储技术, 成为人们的研究热点之一. 它利用介质薄膜中相互之间独立的缺陷来存储电荷, 从而避免了传统浮栅结构中可能因一个漏电通道产生而造成电荷全部泄漏<sup>[7,8]</sup>.

近年来, 针对电荷俘获型存储器(charge trapping memory, CTM)性能的改善, 研究人员做了大量实验研究和理论计算. 以Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>作为隧穿层可以增强空穴电流, 从而实现快速擦除俘获在高 $k$ 材料HfO<sub>2</sub>层中的电荷<sup>[9]</sup>. 而以ZrO<sub>2</sub>作为俘获层的电荷俘获型存储器, 极大地改善了存储器数

\* 国家自然科学基金(批准号: 61376106)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: daidai2014@sina.com

据的保持特性 (保存10年仅泄漏16%的电荷), 并且减小了器件的操作电压, 同时还提高了 $P/E$ 效率<sup>[10]</sup>. 基于高 $k$ 材料的电荷俘获型存储器展现了较好的耐受性和较强的存储能力, 工艺又相对简单且完全与传统CMOS工艺兼容. 因此随着器件尺寸进一步等比例缩小, 基于高 $k$ 材料的CTM具有较强的潜力. 理论计算方面, 基于一些基本的物理量的实验数据, 如电子质量、光速等, 运用第一性原理计算就可以得到所计算的物质的各种性质. 目前, 第一性原理计算的可靠性已被国内外广大研究者所认可, 并被广泛运用<sup>[11-22]</sup>. 针对 $\text{HfO}_2$ 中的中性氧空位( $\text{Vo}$ )的相互作用, 第一性原理计算结果表明 $\text{Vo}$ 之间的相互作用与距离和配位价相关<sup>[13]</sup>. 对于 $\text{HfO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 中的本征点缺陷进行研究, 得出两种高 $k$ 材料中主要缺陷具有相似特性<sup>[14]</sup>. 对于这些高 $k$ 材料, 金属离子参杂对 $\text{Vo}$ 的形成能、态密度和迁移能具有影响, 参杂时 $\text{Vo}$ 更易于形成<sup>[15]</sup>. 原子氧比分子氧更易于合成, 且间隙氧和带正电的 $\text{Vo}$ 能够俘获电子, 俘获电荷的间隙氧原子形成氧离子, 通过镜像相互作用对界面具有吸引或排斥作用<sup>[16]</sup>. 中性的4价配位的 $\text{Vo}$  ( $\text{Vo}_4$ )更稳定, 而带电的3价配位 $\text{Vo}$  ( $\text{Vo}_3$ )更稳定, 中性 $\text{Vo}$ 增加了介电常数, 带2+的 $\text{Vo}$ 则抑制了介电常数<sup>[17]</sup>. 文献<sup>[18, 19]</sup>研究了不同厚度 $\text{HfO}_2$ 和以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为阻挡层的 $\text{HfO}_2$ 的电荷俘获特性, 结果显示俘获层厚度增加, 存储窗口相应增大, 并且厚的俘获层或隧穿层可以阻止电荷泄漏. 俘获层厚度不同引入的缺陷也就不同. 对于高 $k$ 材料 $\text{HfO}_2$ 构成的CTM存储器而言, 通常由俘获层中引入的缺陷来实现电荷的存储. 针对 $\text{Vo}$ 缺陷及其相互之间的作用对CTM存储特性的影响缺乏必要的实验手段, 理论方面的研究一般都是基于第一性原理计算来获得缺陷的相互作用和电子结构等微观的认识. 对于 $\text{Vo}$ 缺陷与CTM存储特性之间联系的研究缺乏有效的手段. 本文运用第一性原理计算了高 $k$ 材料 $\text{HfO}_2$ 中的 $\text{Vo}$ 对电荷俘获能力的大小、 $\text{Vo}$ 之间的距离对电荷局域能的影响和 $\text{Vo}$ 引入的深能级电子态数, 结果表明 $\text{Vo}_4$ 易于形成且相对稳定、俘获电子能力相对较强、引入的电子态数多, 有利于CTM存储特性的改善.

## 2 计算方法和模型

运用从头算Vienna *ab-initio* simulation package 仿真软件执行密度泛函理论对超胞体系电子结构计算总能<sup>[23,24]</sup>, 赝势采用投影缀加波<sup>[24]</sup>, 应用Perdew-Burke-Ernzerhof相关函数<sup>[25]</sup>对由基本的12个原子的单斜晶 $\text{HfO}_2$ 原胞 (SG: P121/C1<sup>[26]</sup>) 沿主晶向轴扩展而来的 $2 \times 2 \times 2$ 共96个原子的超胞体系进行计算. 经过测试, 包含96个原子的超胞体系取 $2 \times 2 \times 2$ 和 $4 \times 4 \times 4$ 的Monkhorst-Pack  $k$ 点网格能量相差为1.913 meV, 远小于10 meV, 平面波截断能为450 eV即可达到所需精度. 故在模拟擦写操作和计算电荷态密度时, 对不可约布里渊区的抽样采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 $k$ 点网格, 截断能采用450 eV. 几何优化中, 在超胞的晶格常数固定的情况下, 所有原子被完全弛豫直到原子间库仑力小于 $0.0015 \text{ V/\AA}$ .

$\text{Vo}$ 缺陷模型是通过去除掉完整的 $2 \times 2 \times 2$ 的 $\text{HfO}_2$ 超胞中相应的原子得到,  $\text{Vo}_3$ 和 $\text{Vo}_4$ 是分别去除 $\text{HfO}_2$ 中的一个配位价为3价和4价的氧得到, 形成的缺陷摩尔比约为10.5%, 如图1所示. 擦写过程的实质是载流子被写入存储层或被除从存储层擦除<sup>[27]</sup>, 第一性原理计算时可以通过增加或减少电子数来模拟写入或擦除操作. 为此, 建模时根据需要设置超胞中的电子数.

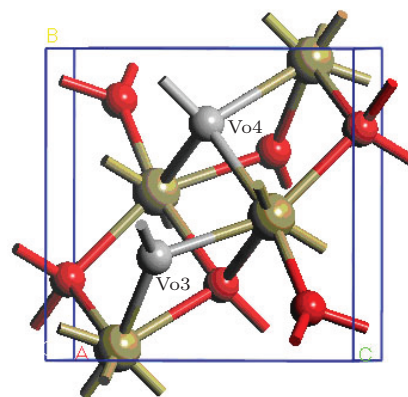


图1  $\text{HfO}_2$ 中配位价为3和4的氧, 大球为Hf, 小球为O

## 3 结果分析与讨论

形成能的计算结果显示 $\text{Vo}_3$ 和 $\text{Vo}_4$ 的形成能与文献<sup>[16]</sup>中的计算结果一致, 且 $\text{Vo}_4$ 比 $\text{Vo}_3$ 的形成能小, 两者形成能之间相差约104 meV, 与文献<sup>[13]</sup>计算结果116 meV接近. 可见,  $\text{Vo}_4$ 比 $\text{Vo}_3$ 更容易形成且更稳定. 通过计算两个 $\text{Vo}_4$ 之间的相

相互作用能,发现两个Vo4在一定距离时形成团簇,与文献[13]结论一致.为比较Vo3和Vo4对电荷俘获能力的强弱,采用电荷局域能来进行量化分析.

运用第一性原理计算注入电荷的不同(完美的或带缺陷的)超胞体系,对得到的总能差异进行比较,以此来模拟CTM存储器的缺陷俘获载流子的能力.Vo缺陷对电荷的俘获能力用缺陷处电荷的局域能来描述.定义电荷局域能为完整的超胞中电子亲和力与包含缺陷的超胞中电子亲和力之差[28]:

$$\begin{aligned} \Delta E_e &= \chi_{\text{bulk}}^e - \chi_{\text{defect}}^e, \\ \Delta E_h &= \chi_{\text{bulk}}^h - \chi_{\text{defect}}^h, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $\chi = E^{nq} - E^0$ 表示电子或空穴的亲和力,是带电体系与中性体系的总能之差, $n$ 和 $q$ 分别表示电荷数与电子或空穴,下标表示不同的系统(bulk表示完美的超胞体系,defect表示带缺陷的超胞体系).电荷局域能为正时,俘获电子或空穴将释放能量,为负时则吸收能量,负值时表明缺陷难以俘获载流子.通过电荷局域能对缺陷俘获载流子的能力进行量化,电荷局域能越大,说明缺陷俘获载流子能力越强.计算结果显示Vo缺陷能够同时俘获电子和空穴,Vo3俘获电子的局域能为0.08 eV,俘获空穴的局域能为2.79 eV;Vo4电子的局域能为0.16 eV,俘获空穴的局域能为2.35 eV.为了更直观地显示Vo3和Vo4对电子和空穴俘获能力的强弱,对假定的两种缺陷浓度相同的带缺陷的超胞体系做差分电荷密度,结果如图2.可见电子主要集中在Vo4周围,而空穴则相反,说明Vo4俘获电子的能力较强,而俘获空穴的能力较弱.

为了说明Vo-Vo之间的间距大小及Vo缺陷数对电荷俘获能力的影响,分别计算了不同间距的Vo-Vo和不同个数的Vo对电荷局域能的影响.结果发现Vo-Vo间距对俘获电荷基本上没有影响,如图3所示.

计算得到的不同Vo个数对电荷局域能的影响如图4所示,Vo3和Vo4对电子的俘获能力随Vo个数的增加而增加,而对空穴基本上没有影响.说明相同的变化条件下,电子的迁移率比空穴迁移率大,而迁移率的大小与载流子的有效质量有关,有效质量越小迁移率越大.Garcia等[29]通过第一性原理计算得出了导带电子的有效质量明显小于价带空穴的有效质量.

为进一步了解Vo俘获电荷的内在情况,对Vo引入的缺陷能级的态密度进行了研究.态密度函数

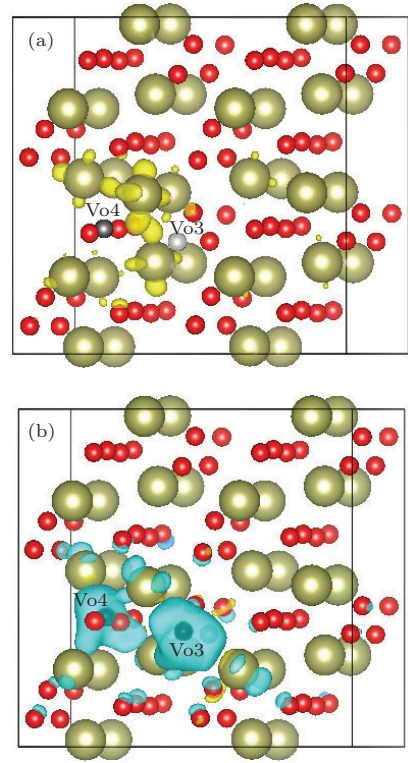


图2 HfO<sub>2</sub>中Vo3和Vo4对电子和空穴的俘获,大球为Hf,小球为O (a)电子;(b)空穴

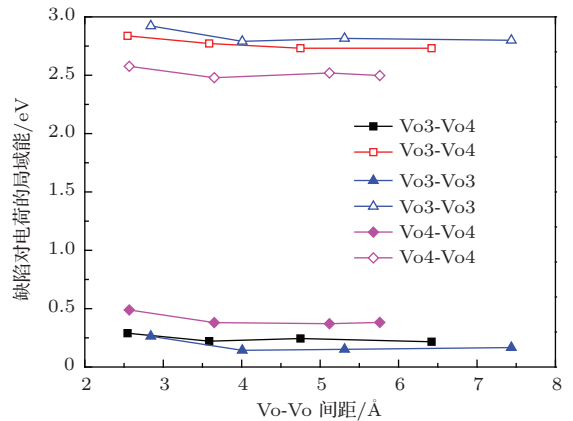


图3 距离对氧空位电荷局域能的影响,空心表示空穴,实心表示电子

$g(E)$ 是在能带中能量 $E$ 附近单位能量间隔内的量子态数,而电荷数与电荷占据量子态的概率有关.假定电荷占据能级 $E$ 的概率,即电荷分布为 $f(E)$ ,则在 $E-E+dE$ 之间电荷数可表示为

$$dN = f(E)g(E)dE, \quad (2)$$

由(2)式可知,电荷数与态密度成正比.由于深陷阱能级能够抑制俘获层向衬底和控制栅的隧穿电流[30],有利于CTM的保持特性.假定电荷分布概率为1,则通过对缺陷引入的深能级态密度积分,便可得到总的电荷数.CTM俘获层HfO<sub>2</sub>俘获的电荷



数将会影响到器件的平带电压的偏移, 俘获电荷越多平带偏移越大. 因此, 对Vo缺陷引起的态密度积分得到的结果可以用于判断平带电压偏移的大小, 从而了解存储窗口的变化情况.

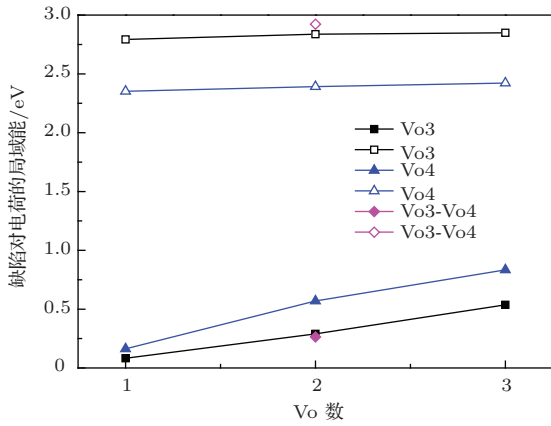


图4 Vo数对局域能的影响, 空心表示空穴, 实心表示电子

HfO<sub>2</sub>中的缺陷浓度主要是由淀积后热处理的温度决定的[31], 而相同温度下淀积的HfO<sub>2</sub>中缺陷数则又受到HfO<sub>2</sub>厚度大小的影响, 厚度大的缺陷数多. 文献[26]给出了在相同的编程电压下不同厚度的HfO<sub>2</sub>俘获层所产生的平带电压偏移, 厚度大的平带电压偏移明显大.

理论计算得到Vo3和Vo4的态密度(density of states, DOS), 以及两个Vo3和Vo4分别具有最近邻(the nearest neighbour, NN)和次近邻(the next nearest neighbor, NNN)距离时的DOS, 如图5所示. Vo4引入的深能级量子态数比Vo3要大, NN的两个Vo4比Vo3明显增加, 随着距离的增加, Vo3引入的量子态数显著降低, 而Vo4变化很小. 可见, Vo4比Vo3俘获电子的概率要大. 考虑到Vo4俘获电子的能力大于Vo3, 可以得出Vo4俘获电子数多于Vo3.

实际制作的器件中缺陷一般较少, 因此考虑距

离较远的缺陷更有意义. 显然, 一定间距的Vo4能够引入更多的量子态数, 俘获电荷数也就相对较多. 由图5还可以得出, 经过以费米能级作为参考对齐之后的Vo4引入的能级比Vo3引入的能级要深, 且考虑NN, NNN距离的Vos时, Vo4只引入深

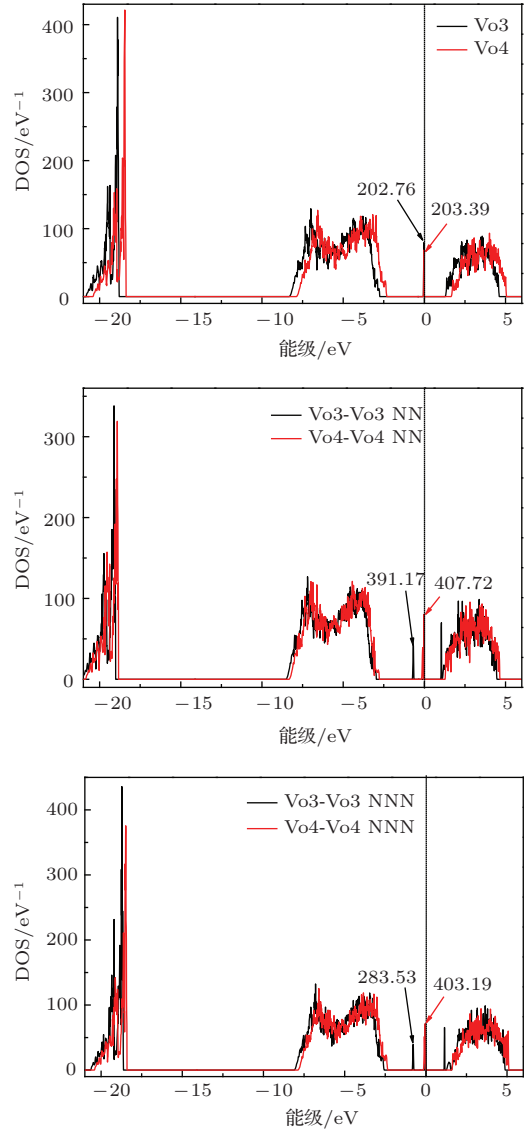


图5 (网刊彩色) 一个Vo及距离为NN和NNN的两个Vo的态密度(费米能级在0 eV)

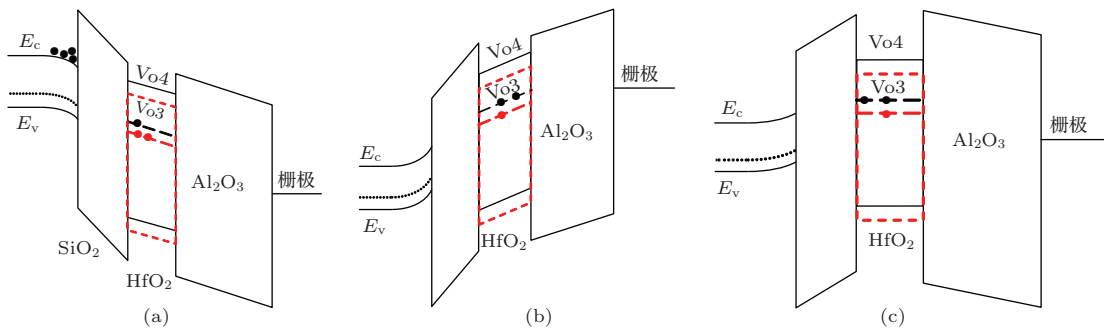


图6 (a)写, (b)保持及(c)擦除模式下的能带结构示意图

能级, Vo3除了引入费米能级以下的深能级外还引入了靠近导带的浅能级. 而浅能级上的电子被激发进入导带所需要的能量远小于深能级电子. 因此, 与Vo4相比, Vo3不利于电子的保持. 此外, Vo3使得能带稍微下移, 使得写操作时与导带底的势垒高度增加, 而擦除操作时则相反.

结合CTM存储器的擦写及保持模式下能带结构示意图6, 可知单个Vo3虽然有利于电子的写操作. 但是, 两个Vo3引入了浅能级, 且NNN距离的深能级比NN的深能级的量子态数小, 因此降低了电荷的保持特性. 综合以上所述, 比较Vo3和Vo4与CTM存储器相关的特性, 可知后者更有利于CTM的存储特性的改善.

## 4 结 论

采用第一性原理计算研究了Vo对以HfO<sub>2</sub>作为俘获层的CTM存储特性的影响, 结果表明HfO<sub>2</sub>中的Vo4比Vo3更有利于改善CTM存储特性. 计算结果显示, Vo4比Vo3更容易形成, 对俘获电子的局域能影响更明显, 差分电荷密度显示电子主要局域在Vo4周围. Vo4比Vo3引入深能级量子态数要多, Vo4-Vo4间隔一定距离时引入的深能级量子态数更多, 并且随着Vo之间距离增加, Vo4引入的深能级量子态数明显多于Vo3, 说明Vo4俘获电子的概率比Vo3要大. 此外, Vo4引入的缺陷能级比Vo3要深, 多个缺陷时没有浅能级, 且能带偏移比Vo3小, 这些都有利于提高CTM存储器的存储性能.

缺陷的形成受到不同工艺的影响, 标准的原子层沉淀, 过退火沉积和射流气相沉积等工艺得到的材料性质存在差异, 同一工艺中不同的环境也影响材料的性质. 因此, 可以选择合适的工艺, 通过调整环境温度、压强、生成HfO<sub>2</sub>的前驱物化学配比, 以及氧化剂等, 提高生成的HfO<sub>2</sub>中的Vo4浓度, 以实现更大的改善CTM存储性能.

目前, 对于HfO<sub>2</sub>中的缺陷类型, 缺乏必要的实验手段和相关的实验数据, 寻找一种高精度的实验设备和好的测量方法得到HfO<sub>2</sub>中不同缺陷的类型及浓度是未来需要研究的内容.

感谢中国科学院合肥物理研究所提供的计算资源和李晓峰研究员的指导.

## 参考文献

- [1] Kang D, Sze S M 1976 *Bell. Syst. Tech. J.* **46** 1288
- [2] Kinam K 2005 *IEEE International Electron Devices Meeting* Washington DC, American, Dec. 5-5, 2005 p323
- [3] Lu C Y, Hsieh K Y, Liu R 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 283
- [4] Songpon P, Sirilux P, Supason P W 2011 *ACS Appl. Mater. Interf.* **3** 3691
- [5] Liu Q, Dou C M, Wang Y, Long S B, Wang W, Liu M, Zhang M H, Chen J N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 023501
- [6] Jin L, Zhang M H, Huo Z L, Yu Z A, Jiang D D, Wang Y, Bai J, Chen J N, Liu M 2012 *China Tech. Sci.* **55** 888
- [7] Molas G, Bocquet M, Vianello E, Perniola L, Grampeix H, Colonna J P, Masarotto L, Martin F, Brianceau P, Gély M, Bongiorno C, Lombardo S, Pananakakis G, Ghibaudo G, Salvo B D 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 1796
- [8] Larcher L, Padovani A 2010 *Microelectron. Reliab.* **50** 1251
- [9] Wang Y Q, Gao D Y, Hwang W S, Shen C, Zhang G, Samudra G, Yeo Y C, Yoo W J 2006 *IEEE International Electron Devices Meeting* San Francisco CA, American, Dec. 11-13, 2006 p1
- [10] Liu J, Wang Q, Long S B, Zhang M H, Liu M 2010 *Semicond. Sci. Technol.* **25** 055013
- [11] Zhang Y Y, Hu J P, Bernevig B A, Wang X R, Xie X C, Liu W M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155413
- [12] Zhang X L, Liu L F, Liu W M 2013 *Scientific Reports* **3** 2908
- [13] Zhang W, Hou Z F 2013 *Phys. Status Solidi* **250** 352
- [14] Zheng J X, Ceder G, Maxisch T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104112
- [15] Zhang H W, Gao B, Yu S M, Lai L, Zeng L, Sun B, Liu L F, Liu X Y, Lu J, Han R Q, Kang J F 2009 *International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices* San Diego CA, American, Sept. 9-11, 2009 p1
- [16] Foster A S, Lopez G F, Shluger A L, Nieminen R M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 174117
- [17] Cockayne E 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094103
- [18] You H W, Choa W J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 093506
- [19] Maikap S, Lee H Y, Wang T Y, Tzeng P J, Wang C C, Lee L S, Liu K C, Yang J R, Tsai M J 2007 *Semicond. Sci. Technol.* **22** 884
- [20] Liu X, Zhao G F, Guo L J, Wang X W, Zhang J, Jing Q, Luo Y H 2007 *Chin. Phys. B* **16** 3359
- [21] Bai Y L, Chen X R, Cheng X H, Yang X D 2007 *Chin. Phys. B* **16** 700
- [22] Yao H Y, Gu X, Ji M, Zhang D E, Gong X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6402 (in Chinese) [姚红英, 顾晓, 季敏, 张笛儿, 龚新高 2006 物理学报 **55** 6402]
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Canadian Metallurgical Quarterly* **54** 11169
- [24] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

- [26] Whittle K R, Lumpkin G R, Ashbrook S E 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 512
- [27] Song Y C, Liu X Y, Du G, Kang J F, Han R Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2678
- [28] Gritsenko V A, Nekrashevich S S, Vasilev V V, Shaposhnikov A V 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 1866
- [29] Garcia J C, Lino A T, Scolfaro L M R, Leite J R, Freire V N, Farias G A, Silva da Jr E F 2005 *27th International Conference on the Physics of Semiconductors Arizona, American*, July 26–30, 2005 p189
- [30] Hsu T H, You H C, Ko F H, Lei T F 2006 *Electrochem. Soc.* **153** G934
- [31] Sabina S F D, Alessio Lamperti G C, Salicio O 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 21102

## First principles study on influence of oxygen vacancy in HfO<sub>2</sub> on charge trapping memory\*

Dai Guang-Zhen<sup>1)2)</sup> Dai Yue-Hua<sup>2)†</sup> Xu Tai-Long<sup>2)</sup> Wang Jia-Yu<sup>2)</sup>  
Zhao Yuan-Yang<sup>2)</sup> Chen Jun-Ning<sup>2)</sup> Liu Qi<sup>3)</sup>

1) (Key Laboratory of Detection and Automation of Anhui Province, School of Electrical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

2) (Key Laboratory of Integrated Circuit Design of Anhui Province, School of Electronics and Information Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

3) (Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

( Received 21 January 2014; revised manuscript received 7 March 2014 )

### Abstract

With the further scaling down of device dimensions, charge trapping memory with high  $k$  materials HfO<sub>2</sub> serving as capture layer shows good endurance and high storage capacity. Its relatively simple process and complete compatibility with the conventional semiconductor process furthermore make it widely studied. The oxygen vacancies in HfO<sub>2</sub> are studied using the first-principles calculation in order to learn their influence on the storage properties of charge trapping memory. Write and erase operations of memory devices are simulated via changing the number of electrons in the super cell with defects. The results show that basically the distance between oxygen vacancies has no effect on charge trapping, but the number of oxygen vacancies does affect it. The more the number of oxygen vacancies, the stronger the electron capture ability is. Moreover, four-fold coordinated oxygen vacancy (Vo4) has larger capability for trapping charge than three-fold coordinated oxygen vacancy (Vo3). The analysis of density of states shows that Vo4 induces a large number of quantum states with deep energy levels which is little affected by distance and has large possibility of trapping charges. The results show that oxygen vacancy defects in HfO<sub>2</sub> tetravalent coordination are conducive to improving the storage characteristics of charge trapping memory.

**Keywords:** first principles, oxygen vacancy, charge trapping, HfO<sub>2</sub>

**PACS:** 31.15.A-, 23.40.-s, 81.05.Hd, 73.23.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.123101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61376106).

† Corresponding author. E-mail: daidai2014@sina.com