

第一性原理在 Ni_2MnGa 合金研究中的应用

张敏刚, 孙娜, 郭艳萍, 张馨, 陈峰华

(太原科技大学, 山西 太原 030024)

摘要: 具有铁磁性形状记忆效应的 Heusler 合金 Ni_2MnGa 颇具发展潜力, 在新型智能材料的研究中备受关注。本文综述了第一性原理在 Ni_2MnGa 合金的四方变形、声子软化和磁性能等方面的研究进展, Ni、Ti 和 Co 等掺杂元素在 Ni_2MnGa 合金中的最优占位及其对电子结构、马氏体转变温度 T_M 和居里温度 T_C 的影响。

关键词: Heusler 合金; Ni_2MnGa ; 第一性原理; 马氏体相变

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0864-05

铁磁性形状记忆合金(FSMA)Ni-Mn-Ga 是一种新型的智能材料, 它集受温度控制的热弹性形状记忆效应和受磁场控制的磁性形状记忆效应于一身, 克服了传统温控形状记忆合金响应速度慢、响应频率低(10 Hz)和磁致伸缩材料变形量小的缺点^[1]。Ni-Mn-Ga 合金在磁场的控制下响应频率高达 10^3 Hz^[2], 并且能保持自身较大的可逆恢复应变和输出应力^[3], 加上可精确控制的特性, 使其在探索兼具大可逆应变和快速响应的驱动材料中备受青睐。磁致应变的产生机制是马氏体的孪晶界在磁场的诱发下发生移动, 由于各个马氏体变体的磁致应变会在自协作效应的作用下相互抵消, 故较大的磁致应变在马氏体变体排列择优或接近单变体的单晶中更容易获得^[1,4]。目前, 在 Ni-Mn-Ga 合金中获得的最大磁致应变为 15%^[5]。作为新一代的驱动与传感材料, Ni-Mn-Ga 合金在航天航空、线性马达、声呐、微位移器和机器人等领域中具有巨大的应用潜力。

Ni-Mn-Ga 合金具有铁磁形状记忆效应(FSME)的关键在于在外加磁场的驱动下, 马氏体孪晶界面或马氏体-母相界面发生再取向, 随磁场的加载和卸载在宏观上表现出可逆的形状应变^[6]。随温度变化发生热弹性马氏体转变和磁性转变的组合赋予该合金独特的磁特性, 因合金成分的不同, 除马氏体转变外还会出现中间马氏体转变^[7]或预马氏体转变^[8]。 Ni_2MnGa 合金是 Ni-Mn-Ga 合金研究的焦点, 学者们在制备方法^[6,9,10]和马氏体转变^[11,12]等方面做了许多研究。应用第一性原理在 Ni-Mn-Ga 合金的理论研究中也开展了许多工作, 包括 Ni_2MnX ($X=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)系 Heusler 合金

热、电、磁特性^[13,14]以及 Mn_2NiGa 的晶格结构、四方变形、马氏体转变及其机理^[15,16]的理论研究。主要介绍了第一性原理在 Ni_2MnGa 合金理论研究中的应用。

1 Ni_2MnGa 合金的晶胞模型

化学计量成分的 Ni_2MnGa 合金是人们最早发现的兼具铁磁性和形状记忆效应的 Heusler 合金, 该合金是一种母相奥氏体在室温下具有 Cu_2MnAl 型高度有序 $L2_1$ 结构的三元金属间化合物, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 点阵参数 $a=0.5822$ nm, 一般化学式为 X_2YZ , 表现为铁磁有序。该 $L2_1$ 型立方晶胞可以看作由 8 个小体心立方单胞构成, Ni 原子位于每个小立方单胞的体心位置, Mn 原子位于大立方晶胞的棱心和体心位置, Ga 原子则占据所有的顶点和面心位置; 也可以看成由 4 个面心立方子晶格沿对角线方向相互嵌套, Ni、Mn、Ni、Ga 原子分别占据 A(0, 0, 0)、B(1/4, 1/4, 1/4)、C(1/2, 1/2, 1/2)、D(3/4, 3/4, 3/4) 4 个晶位, 如图 1a 所示^[18]。Mn 和与其最近邻的 8 个 Ni 原子构成 9 原子的体心立方结构, 和与其次近邻的 6 个 Ga 原子形成正八面体结构, 而 Mn 原子之间则是第 3 近邻。由于 Mn 原子间的距离较大, 直接交换作用无法实现, 因此 Mn 原子间的磁耦合作用是通过 Ni、Ga 原子提供的巡游电子完成的, A、C、D 位原子的巡游电子的结构决定磁相互作用的大小和符号^[17]。

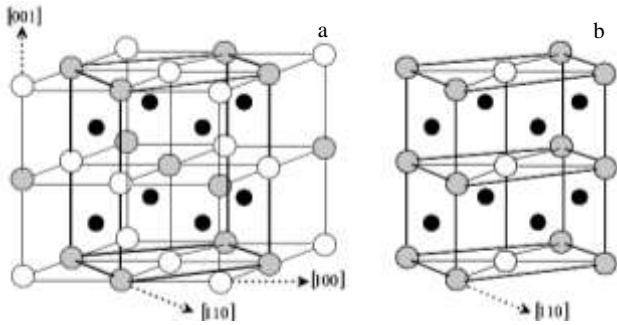
随着温度的降低, Ni_2MnGa 合金会发生从 $L2_1$ 立方结构到体心立方结构的马氏体转变, 这是一个由高对称结构到低对称结构的转变, 说明马氏体相为低温稳

收稿日期: 2016-03-10

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20101415110003); 山西省回国留学人员科研资助项目(2013-098); 山西省自然科学基金(2008011042-2)

作者简介: 张敏刚, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 太原科技大学材料科学与工程学院先进材料研究所, 山西 太原 030024, 电话: 0351-2161126, E-mail: am_lab@yeah.net

定相。8个Ni原子分别位于8个四方亚单元胞的中心，Mn和Ga原子位于剩下的位置，如图1b所示^[18]。 Ni-Mn-Ga 合金的成分和温度影响着马氏体的结构，已发现的结构包括体心四方结构、单斜结构和正交结构，并且包含不同调制周期(5层或7层)的调制结构以及非调制型^[19,20]结构。在实际应用中，希望低对称性的结构可以在室温下稳定，即马氏体转变温度 T_M 应高于室温。



(Black, gray and white circles in the pictures represent Ni, Mn and Ga atoms, respectively)

图1 Ni_2MnGa 的晶体结构

Fig.1 Structure of Ni_2MnGa : (a) fcc L_{21} Heusler and (b) body-centered-tetragonal structure^[18]

2 第一性原理在 Ni_2MnGa 合金研究中的应用

2.1 Ni_2MnGa 合金的四方变形

四方变形在 Ni_2MnGa 合金的马氏体转变过程中扮演重要的角色，A. Ayuela 等人^[21]通过测量不同体积下 Ni_2MnGa 合金能量随 c/a 的变化曲线发现，平衡体积下的曲线有2个极小值分别对应 $c/a=0.94$ 和 $c/a=1.26$ 。在四方变形的过程中低温低对称性结构会发生由四方结构($c/a < 1$)到斜方结构再到四方结构($c/a > 1$)的变化。 $c/a < 1$ 的四方结构和斜方结构为(110)面，存在5个或7个原子重排的5M或7M调制结构^[20]。基于密度泛函理论的第一性原理方法计算表明^[18]， Ni_2MnGa 合金的奥氏体相、非调制型马氏体(NM)相和五层调制马氏体(5M)相分别发生在 $a=0.5812$ nm, $c/a=1.26$ 和 $c/a=0.93$ 。相对于非调制马氏体相， $c/a=0.93$ 时能量极小值对应的5M结构为亚稳相。A. T. Zayak 等人^[22]应用密度泛函理论中的投影缀加平面波赝势法关于 Ni_2MnGa 的晶格扭曲变形的研究指出，调制结构对于 $c/a < 1$ 的四方结构的稳定性是非常重要的，若不考虑调制结构，计算四方度时 c/a 在0.94附近的局部最小值难以观察到。当考虑 L_{21} 结构存在5个原子周期的调制结构时， c/a 在0.94附近发生的四方结构晶格扭曲

应变是稳定的，即存在稳定的马氏体。 $c/a < 1$ 时结构的不稳定性是由于静电能的增加造成的，而调制结构可以通过重新分布Ni原子的d电荷从而使库仑能的损失降至最小。四方变形过程中Mn原子的自旋投影d电子态密度几乎不发生变化，而Ni原子的自旋投影d电子态密度发生分解^[21]，如图2所示。与 $c/a=1$ (图2b)相比， $c/a < 1$ (图2a)和 $c/a > 1$ (图2c)的Ni原子仅有自旋向下且接近费米能级面的峰发生分解，即 e_g 轨道分裂为 $d_{x^2-y^2}$ 与 d_{z^2} 轨道。 $c/a < 1$ 时， $d_{x^2-y^2}$ 位于费米能级以下， d_{z^2} 位于费米能级以上； $c/a > 1$ 时恰好与 $c/a < 1$ 相反。可以看出 $d_{x^2-y^2}$ 峰较原来 e_g 轨道的峰尖锐，而 d_{z^2} 的峰比 $d_{x^2-y^2}$ 更宽泛，这是由于Ni-Ga原子间距减小，使得d轨道的Ni原子与p轨道的Ga原子发挥更大的杂化作用。

极化中子散射实验结果显示^[23]， Ni_2MnGa 马氏体转变时未配对电子的排布发生了变化。从能带结构的角度来看，马氏体转变是由band Jahn-Teller畸变驱动的；转变过程中的晶格畸变改变配位场，导致Ni原子对称性不同的d轨道电子的重新排布，从而引起band Jahn-Teller效应中Ni原子的 e_g 能级的分裂，能级的分裂使体系能量降低，以获得稳定的马氏体相。

2.2 马氏体相变过程中的磁距

Wu^[24]等人采用广义梯度近似(GGA)方法计算表明，铁磁性合金 Ni_2MnGa 的磁性主要来源于Mn原子，Ni原子也提供了少量的磁性，而Ga原子却是反磁性的。合金的总磁矩及各原子磁矩会随 c/a 的变化而变化，在四方变形中，合金的总磁矩与Ni原子随 c/a 的变化具有相同的变化趋势，这可能是由于1个晶胞中有2个Ni原子对总磁矩做贡献，因而屏蔽了Mn原子的贡献。A. Ayuela 等人^[21]对此持有相同的观点，即Ni原子磁矩对总磁矩的变化作出较大的贡献。中子散射实验结果同样发现了马氏体转变过程中合金总磁矩与Ni原子磁矩变化走势一样，研究者认为这是由于在从立方结构到四方结构的转变过程中Mn原子的磁矩转移到Ni原子身上，并指出这一磁矩的转移是band Jahn-Teller效应引起磁化分布对称性变化的结果^[23]。Özdemir 等人^[18]则认为，虽然 Ni_2MnGa 的磁性主要来源于Mn原子，但是Ni原子的态密度峰更接近费米能级面，使得Ni原子发挥重要作用。对比奥氏体与马氏体相的DOS图，自旋向下的态密度在费米能级处分裂，这是由Ni原子的3d态与Ga原子的4p态间较弱的杂化造成的，与文献[21]相互印证。此外，研究发现 Ni_2MnGa 的磁各向异性性能随 c/a 的增大而减小，合金四方结构下的磁各向异性性能是立方结构的2倍，这也是Ni原子的贡献^[25]。

2.3 Ni_2MnGa 合金的声子软化

第一性原理的声子散射谱可以证实 Ni_2MnGa 合

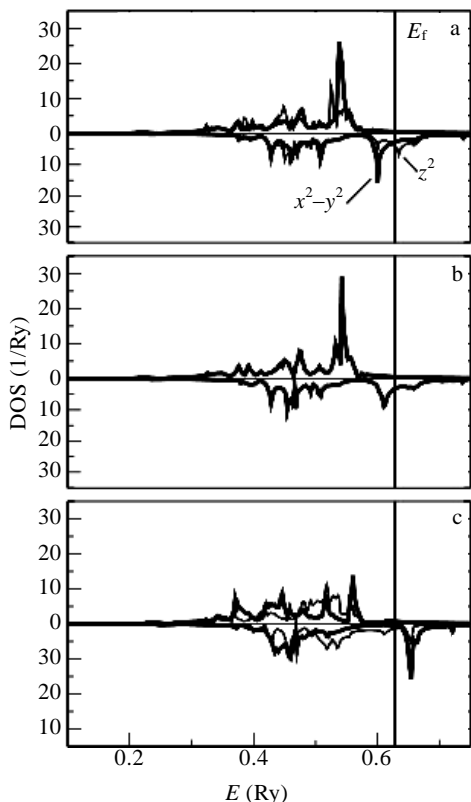


图 2 Ni 自旋投影 d 电子态密度的分解

Fig.2 Decomposition of Ni spin-projected d-electron state densities: (a) $c/a < 1$, (b) $c/a = 1$, and (c) $c/a > 1$ [21]

金奥氏体母相结构的不稳定性^[26]。L2₁ 结构在波矢量 $q=[1/3,1/3,0](2\pi/a)$ 附近出现 TA₂ 剪切模的软化，且观察到调制预马氏体的超结构。这说明 L2₁ 立方结构是不稳定的，立方结构奥氏体需要通过马氏体转变为稳定的四方结构。上述结构的不稳定性可能是由于特定的声频声子模式与由 Ni 原子衍生的光学模式的耦合导致的。也有研究^[27]认为 L2₁ 结构的不稳定是由费米面嵌套引起的，费米面嵌套主要作用于接近化学计量比的磁性体系。事实上，上述 2 种观点并不冲突。Ni₂MnGa 合金中观察到这种 TA₂ 声子模式的软化关系着调制结构的产生，TA₂ 声子的软化现象涉及到在 Ni₂MnGa 费米表面的特定嵌套行为；p 轨道的 Ga 原子和 d 轨道的 Ni 原子之间的共价相互作用稳定合金中的调制结构形式，当考虑 Ni₂MnGa 的声学振动模式和 Ni 的光学模式的耦合即声子色散谱时，通过 Ni 和 Ga 间相互作用稳定调制结构的影响变得更加明显^[28]。Ni-Mn-Ga 合金的 TA₂ 分支声子异常引起电子-声子耦合依赖于组合物成分。Mañosa 等人^[29]提出 Ni-Mn-Ga 合金中磁性(自旋-声子耦合)的贡献会对声子异常起作用的假设并作了验证。结果发现合金的声子软化在居里点

处增强，如图 3 所示，即铁磁相的声子异常软化显著强于顺磁相，具有较高电子浓度的合金其声子软化现象也发生较大变化，这一计算结果证实了前面的假设。

2.4 Ni₂MnGa 第一性原理的掺杂计算

通过合金化改变金属间化合物的电子结构、成键类型及长程有序度是一种调节 Ni₂MnGa 合金相变温度、磁性能和力学性能的有效方法。实验研究表明，一些富 Ni 的 Ni-Mn-Ga 合金具有较高的相变温度、良好的形状记忆性能、较高的超弹性能和优异的热循环稳定性；过量的 Ni 降低 Ni-Mn-Ga 合金的稳定性而提高马氏体的稳定性，且 Ni 置换 Ga 能更有效地稳定马氏体结构。随 Ni 含量增加，Ni-Mn-Ga 合金的形成能上升，合金的稳定性下降；当形成能大于 0 时，合金将不能稳定存在，这与实验中当 Ni 含量高于 57% (原子分数) 时，合金中析出第二相的结果一致^[30]。当 Ni₂MnGa 中掺杂 Ni^[31] 时，由于 Ni 原子与 Mn 原子同为过渡族金属具有相似的性质，故 Ni 原子优先占据 Mn 原子的位置。原本在 Ni₂MnGa 合金中与 Mn 原子最近邻的为 8 个 Ni 原子，Mn 原子被掺杂原子 Ni2 替代后，形成 9 个原子的体心立方 Ni 团簇，Ni-Ni 键合代替了 Ni-Mn 键合。这使得 Ni₂MnGa 合金的 DOS 图在掺杂 Ni 原子后出现了与 Ni 相关的新的电子态。对于 Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga 合金^[32]，随着 Ni 的掺杂居里温度 T_C 下降，马氏体转变温度 T_M 升高。这与实验观察到的现象吻合，说明过量的 Ni 稳定了低温马氏体相。通过计算得到 Ni₂MnGa (0M)合金的总磁矩为 3.81 μB，Mn、Ni 和 Ga 各自的原子磁矩分别为是 3.06、0.21 和 -0.03 μB；对于 $x=0.25$ ($c/a=1.2$)的合金总磁矩为 3.31 μB，Ni1, Ni2, Mn 和 Ga 原子的磁矩分别是 0.37、0.23、3.41 和 -0.03 μB。可见，掺杂的 Ni2 原子为铁磁组态，且磁矩比 Ni1 的小。虽然 Mn 原子磁矩随着 Ni 掺杂的增加而增大，但合金的总磁矩却减小很

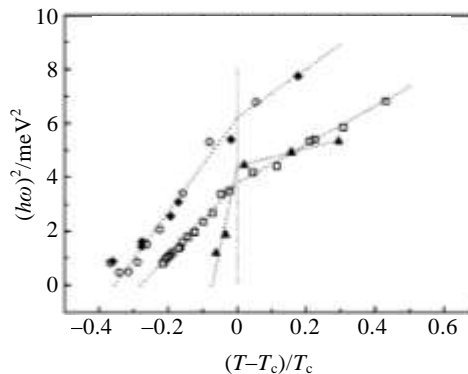


图 3 TA₂ 分支声子的倾角能量随还原温度的函数

Fig.3 Energy of the phonon at the dip of the TA₂ branch, as a function of the reduced temperature (T_c is Curie temperature)^[29]

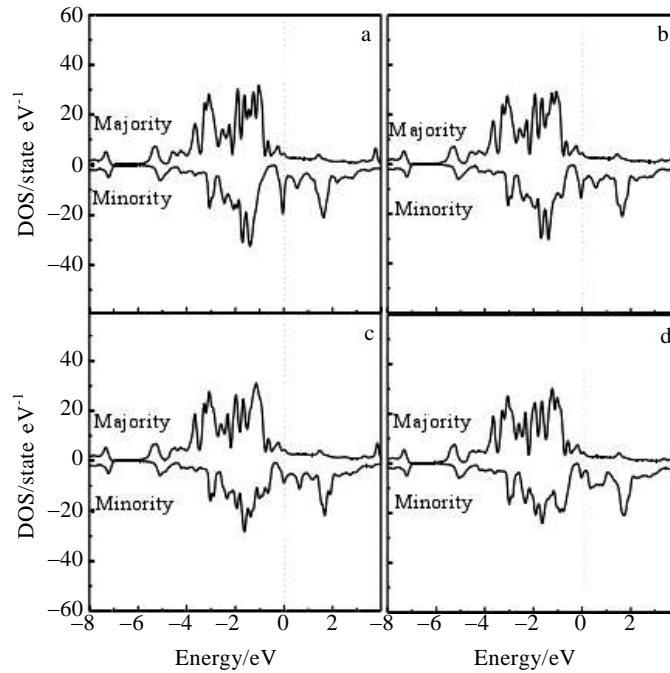


图4 $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$ 合金与 Ni_2MnGa 母相总态密度

Fig.4 Total DOS of $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$ alloy and Ni_2MnGa parent phase: (a) $x=0$, (b) $x=6.25$, (c) $x=12.5$, and (d) $x=18.75$ ^[34]

多,这是由于Ni2的磁矩远小于被它替换的Mn的磁矩。

高智勇等人^[33,34]分别探究了掺杂元素Ti和Co对 Ni_2MnGa 合金马氏体转变的影响机理。根据形成能最低原则可知,添加的Ti原子优先占据 Ni_2MnGa 合计中Ga原子的位置。 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Ti}_x$ 合金奥氏体与马氏体间的总能量差随着Ti的合金化而增加,马氏体转变温度也随之升高。Ga原子被Ti原子取代后,Ni-Mn间距离增大使得Ni3d-Mn3d的杂化作用减弱,因而 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Ti}_x$ 合金的稳定性降低。对于Co掺杂的研究发现,随着Co含量的增加, $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Co}_x$ ($x=0, 6.25, 12.5, 18.75$)合金与母相形成热差降低,即母相稳定性增强;Co掺杂主要改变了与马氏体转变及相稳定性有关的费米能级附近的能态密度,费米能级处自旋向上的总态密度大小几乎不变,自旋向下的总态密度逐渐减小,如图4所示。这也说明母相的稳定性增强。母相越稳定,马氏体转变越难发生,马氏体转变温度也就越低,这与实验结果^[35]相同。 Ni_2MnGa 合金只有自旋向下的能态密度对掺杂元素非常敏感,这与体系中形成强烈共价键的赝带隙效应有关。马氏体转变温度的降低是由于Co代替Ni后,更强的Co 3d-Mn 3d杂化取代Ni 3d-Mn 3d杂化后增强了共价键的赝带隙效应且提高母相稳定性。

3 结语

铁磁性形状记忆合金 Ni_2MnGa 具有热诱导和磁

诱导形状记忆效应,伴随着马氏体转变显示出大的自发和磁控双向形状记忆效应;改善压电陶瓷脆性大的同时兼具传统温控形状记忆合金和磁致伸缩材料的优点,是非常具有发展和应用潜力的新型智能材料。目前,通过实验的方法对 Ni_2MnGa 的制备工艺、成分、形貌、相变、磁性能等进行了大量研究,且获得较大进展;但马氏体转变、形状记忆效应及所表现出磁性能的微观机制还需要进一步研究。第一性原理能深入到电子结构并准确解析微观机理,使得 Ni_2MnGa 磁性形状记忆合金的研究有了很大的突破,并且发挥越来越重要的作用。第一性原理将为 Ni_2MnGa 的研究奠定理论基础,并对合金材料的设计作出指导。

参考文献 References

- [1] Ullakko K, Huang J, Kaptner C *et al. Applied Physics Letter*[J], 1996, 69(13): 1966
- [2] Jin Lan (金 岚), Li Changsheng (李长生), Zhang Ye (张 晔) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2009, 29(3): 231
- [3] Likhachv A A, Sozinov A, Ullakp K. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 378: 513
- [4] O'Handley R C. *J Appl Phys*[J], 1998, 83(11): 3263
- [5] Jiang C B, Liang T, Xu H B. *Appl Phys Lett*[J], 2002, 81: 2818
- [6] Vallal Peruman K, Mahendran M, Seenithurai S. *Physica B*[J], 2010, 405: 1770

- [7] Wang W H, Liu Z H, Zhang J *et al. Phys Rev B*[J], 2002, 66: 052 411
- [8] Xu Huibin, Wang Jingmin, Jiang Chengbao *et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2005, 9: 319
- [9] Suzuki M, Ohtsuka M, Suzuki T *et al. Mater Trans Jim*[J], 1999, 40(10): 1174
- [10] Guo Shihai(郭世海), Zhang Yanghuan(张羊换), Li Jianliang (李健靓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1217
- [11] Duan Jingfang(段静芳), Zhang Zeyu(张泽玉), Wang Dong (王 东) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(4): 405
- [12] Zhao Rongbing(赵容兵), Zhao Yuncai(赵运才). *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与工程)[J], 2012, 3(1): 1
- [13] Wei Wang, Gao Shesheng, Meng Yang. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2014, 371: 135
- [14] Enkovaar J, Ayuela A, Jalkanen J *et al. Phys Rev B*[J], 2002, 67: 054 417
- [15] Luo Lijin(罗礼进), Zhong Chonggui(仲崇贵), Dong Zhengchao(董正超) *et al. Journal of Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报)[J], 2012, 29(5): 886
- [16] Liu G D, Dai X F, Yu S Y. *Phys Rev B*[J], 2006, 74(5): 054 434
- [17] Wan J F, Wang J N. *Physica B*[J], 2005, 355(1-4): 172
- [18] Özdemir Kart S, Uludoğ an M, Karaman I *et al. Phys Stat Sol* [J], 2008, 205(5): 1026
- [19] Li Zongbin, Zhang Yudong, Esling Claude *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59: 3390
- [20] Chernenko V A, Seguí C, Cesari E *et al. Phys Rev B*[J], 1998, 57: 2659
- [21] Ayuela A, Enkovaara J, Nieminen R M. *J Phys Condens Matter*[J], 2002, 14: 5325
- [22] Zayak A T, Entel P, Enkovaara J *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2003, 15: 159
- [23] Brown P J, Bargawi A Y, Crangle J *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 1998, 11(24): 4715
- [24] Wu Yurong, Hu Wangyu, Zhao Dongliang. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2005, 15(11): 4715
- [25] Enkovaara J, Ayuela A *et al. Phys Rev B*[J], 2002, 65: 134 422
- [26] Zayak A T, Entel P, Enkovaara J *et al. Phys Rev B*[J], 2003, 68: 132 402
- [27] Claudia B, Rabe K M, Corso A D. *Phys Rev B*[J], 2003, 68: 134 104
- [28] Zayak A, Adeagbo W A, Entel P *et al. Phase Transitions*[J], 2005, 78(1-3): 259
- [29] Mañosa L S, Planes A, Zarestky J *et al. Phys Rev B*[J], 2001, 64(2): 024 305
- [30] Ma Y Q, Jiang C B, Li Y *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(5): 1533
- [31] Chakrabarti Aparna, Banik C, Dhaka R S *et al. Phys Rev B*[J], 2005, 72: 073 103
- [32] Albertini F, Pareti L, Paoluzi A *et al. Appl Phys Lett*[J], 2002, 81(21): 4032
- [33] Gao Zhiying, Chen Baishu, Meng Xianglong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 575(25): 297
- [34] Gao Zhiyong (高智勇), Tan Changlong (谭昌龙), Li Min (李民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1426
- [35] Cong D Y, Wang S, Wang Y D *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2008, 473(1-2): 213

Application of First-Principles in the Study of Ni₂MnGa Alloy

Zhang Mingang, Sun Na, Guo Yanping, Zhang Xin, Chen Fenghua
(Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The Heusler alloy Ni₂MnGa has attracted much attention in the research of new intelligent materials for its ferromagnetic shape memory effect and application potential. In the present paper, the research progresses of the tetragonal distortions, phonon softening, magnetic properties and other aspects in Ni₂MnGa alloys which were calculated by first-principles method were summarized; at the same time, we discussed the site preference of Ni, Ti, Co doping elements in Ni₂MnGa alloy and the influences of the doping elements on the electronic structure, martensitic transformation temperature T_M and the Curie temperature T_C .

Key words: Heusler alloys; Ni₂MnGa; first-principles; martensitic transformation

Corresponding author: Zhang Mingang, Ph. D., Professor, Institute of Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-2161126, E-mail: am_lab@yeah.net