

Fe, S 共掺杂 SnO₂ 材料第一性原理分析*

逯瑶 王培吉[†] 张昌文 冯现祥 蒋雷 张国莲

(济南大学物理学院, 济南 250022)

(2011 年 3 月 21 日收到; 2011 年 5 月 6 日收到修改稿)

本文采用基于第一性原理的全电势线性缀加平面波 (FP-LAPW) 法, 计算了 Fe, S 两种元素共掺杂 SnO₂ 材料的电子结构和光学性质. 结果表明: 材料仍为直接禁带半导体, 体系呈现半金属性; Fe, S 共掺可以窄化带隙, 且随 S 浓度增加, 态密度向低能方向移动, 带隙减小; 共掺体系电荷密度重新分布, 随 S 浓度增加, Fe 原子极化程度增强, 原子间键合能力增强, 共掺后介电函数虚部谱与光学吸收谱各峰随 S 浓度增加而发生红移, 光学吸收边减小.

关键词: 电子结构, 态密度, 能带结构, 光学性质

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb

1 引言

透明导电氧化物 SnO₂ 是一种空间群为 $P4_2/mnm$ 的宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度 3.6 eV^[1], 激子束缚能高达 130 meV^[2,3]. 二氧化锡具有特定的导电性、对可见光具有良好的通透性以及反射红外线辐射的特性^[4], 被广泛应用于气敏元件、透明电极、催化剂等领域^[2-10]. SnO₂ 天然呈现 n 型导电, 所以 n 型掺杂较易实现, 而要获得 p 型导电材料较困难、稳定性不理想, 因而制约了其光电应用. 共掺杂理论首先由 Yamamoto 等人^[6,7] 在研究单极性宽禁带半导体材料时提出, 理论预测通过两种及两种以上元素共掺杂可进一步提高材料的光电性质. 大量研究表明, 非金属元素硫掺杂可以形成晶格氧空位、窄化带隙能^[8]; 少量过渡金属离子掺杂可影响光生电子与空穴的复合^[9]. 而单一原子掺杂后排斥作用较强, 实验中很难掺入较高浓度原子, 并且单掺情况下对 SnO₂ 材料改性不明显.

到目前为止, 人们对 TiO₂, ZnO 等材料性质已有类似研究, Gu 等人^[10] 对 Al:ZnO 和 Fe:TiO₂ 薄膜的磁学性能进行了研究, 胡志刚等人^[11] 运用第一性原理计算了 Fe, Ni 共掺 ZnO 的电子结构和光学性质. 而对于 SnO₂ 晶体进行共掺杂的理论和实

验报道较少, 由于 SnO₂ 和 TiO₂, ZnO 晶体材料性质类似, 过渡金属和非金属元素对 TiO₂ 掺杂可提高其可见光活性. 在实验上, 魏凤玉等人^[12] 采用水热合成法在纳米 TiO₂ 中进行了 Fe 和 S 的共掺杂改性研究, 对材料表征后发现, S, Fe³⁺ 的掺杂既可以降低 TiO₂ 带隙、拓宽其光响应范围、提高对可见光的利用率, 又可以提高光吸收能力和光催化活性. 在理论上, 研究者运用第一性原理对 In-N, Ga-N 共掺杂实现 p 型 ZnO 进行了计算, 发现共掺杂使材料具有更稳定的结构, 受主能级变宽, 从而有效提高了载流子的浓度^[13,14]. 但目前, 关于 Fe, S 原子共掺杂二氧化锡材料的计算方面较少涉及, 而实验中对于 Fe, S 共掺杂 TiO₂ (TiO₂-S-Fe) 具有很高的催化活性以及对甲基橙有较高的降解率, 具有较好的工业化应用前景^[15]; 而在前面工作中, 我们通过 WIEN2k 软件分别计算了本征态下的 SnO₂, 过渡元素铁^[16] 以及非金属元素 S 替代掺杂 SnO₂ 的性质, 故本文选择 Fe 和 S 作为共掺杂元素, 对 SnO₂ 材料的电子结构及光学性质进行研究, 为实验和实际应用打下理论基础.

2 理论模型和计算方法

采用基于密度泛函理论第一性原理的线性缀

* 国家自然科学基金 (批准号: 61172028), 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2010EL017) 和济南大学博士基金 (批准号: xbs1043) 资助的课题.

[†] E-mail: ss_wangpj@ujn.edu.cn

加平面波 (FP-LAPW) 法, 应用广义梯度近似 (GGA) 处理相互关联交换势^[17], 运用 Wien2k 软件^[18], 计算 Fe, S 共掺下 SnO₂ 的电子结构和光学性质. 二氧化锡是一种四面体金红石结构, 其原胞包含两个 Sn 原子和四个 O 原子, 本次工作是在 $2 \times 2 \times 2$ SnO₂ 超晶胞结构中分别用 Fe 和 S 替代 Sn 和 O, 进行两种情况下 Fe 原子和 S 原子的共掺: 1) 用一个 Fe 和一个 S 替代掺杂一个 Sn 和一个 O 原子, 即 Fe-S 掺杂结构; 2) 用一个 Fe 和两个 S 替代掺杂一个 Sn 和两个 O 原子, 即 Fe-2S 掺杂结构. 如图 1, 两种掺杂结构的 Fe 原子均替代体心位置处的 Sn 原子; 对于 Fe-S 掺杂, S 原子替代与 Fe 最近邻氧位; 对于 Fe-2S 掺杂, 两个 S 原子分别占

据 Fe 原子的最近邻和次近邻氧位. 两种情况下 Fe 的掺杂浓度为 6.25%, S 的掺杂浓度分别为 3.125% 和 6.25%.

由于有关 Fe, S 共掺 SnO₂ 材料的实验和理论方面报道较少, 并且我们主要对其进行定性比较, 所以本次工作没有结构优化. 取实验晶格常数: $a = b = 0.4737$ nm, $c = 0.3186$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[19-21], Sn, O, Fe, S 的 Muffin-tin 半径分别为 2.0 a.u., 1.8 a.u., 2.0 a.u., 1.8 a.u., 价态、芯态分离能为 -7.0 Ry, 采用 $4 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack 特殊点对布里渊区取样, 自洽运算收敛标准 0.0001 Ry. 考虑的价电子分别为 Sn:5s²5p², O:2s²2p⁴, Fe:4s²3d⁶, S:3s²3p⁴.

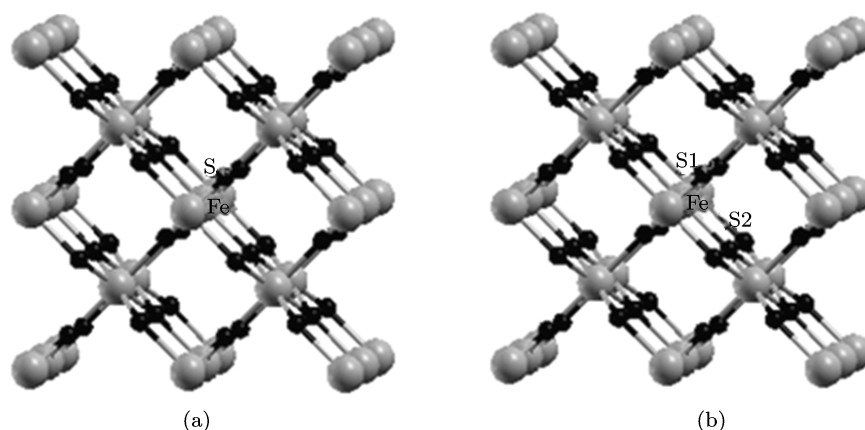


图 1 $2 \times 2 \times 2$ SnO₂ 超晶胞掺杂模型 (a) Fe-S 掺杂; (b) Fe-2S 掺杂

3 结果与分析

3.1 电子结构

3.1.1 态密度

图 2 为 SnO₂ 本征态、SnO₂ 进行铁元素单掺杂、硫元素单掺杂、Fe-S 和 Fe-2S 两种共掺杂结构下的电子总态密度. 取费米能级为能量零点, 五种结构下的总态密度差异主要表现在: 1) 与本征态相比, 掺杂后价带和导带均向低能级方向移动. 2) 费米能级处, Fe 单掺 SnO₂ 以及 Fe-S, Fe-2S 两种共掺体系均存在自旋向下的电子态, 而自旋向上无电子占据, 表明此时形成的两种共掺化合物具有半金属性, 这在下面自旋能带结构图的分析中也得到证实. 3) 在价带顶和导带底之间的带隙内, Sn₁₆SO₃₁ 不存在局域能级, 而 Sn₁₅FeO₃₂ 以及 Fe-S, Fe-2S 均在自旋向上和向下方向产生局域能级; 显然, 共掺下局域能级较单掺时增多, 而 Fe-2S 掺杂出现的局域态要明显多于 Fe-S 共掺杂, 这是由于硫的引入

增加了原子间相互作用, 这在后面的电荷密度图中也可以证明, S 的加入以及 S 原子的增多使得电荷密度增多、键能增强. 4) 除 Sn₁₆SO₃₁ 外, 其余结构中费米能级均进入价带, 价带顶形成具有导电作用的空穴载流子. 综上所述, S 原子的加入可以增加 Fe:SnO₂ 体系带隙内电子态和局域能级以及载流子浓度, 从而使更多的电子更容易从价带顶经杂质态跃迁至导带底, 增强材料导电性.

图 3 给出了两种共掺结构下 Fe 的 3d, 4s 态, S 的 3s, 3p 态密度. 从图中看出, Fe, S 共掺后, S 3p 态与 Fe 3d 态以及 O 2p 态共同提供价带部分的电子态, 三者存在耦合相互作用, 带隙内的局域态主要由 Fe 3d 电子构成. 在靠近费米能级的导带, Fe 3d 与其邻近的 Sn 原子耦合形成导带底, 而 Fe 与 S 共掺时 Fe 的作用要强于单独铁掺杂^[16] 时对导带的贡献, 这是由于共掺后 Fe 原子和 S 原子最外层电子之间杂化形成电子共用对, 使得电荷发生极化后相互作用增强, 从而 Fe 3d 态对导带特别是费米能级附近作用增强.

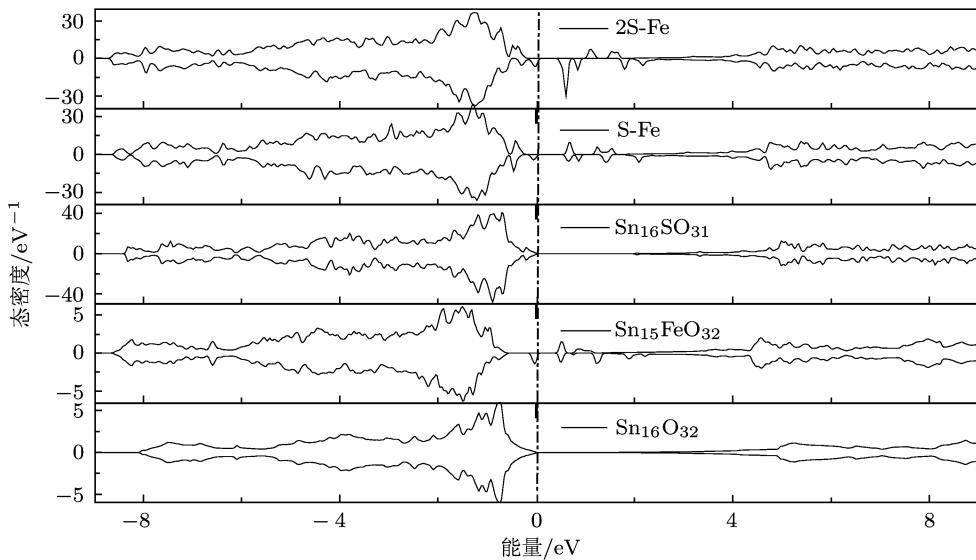


图2 SnO₂ 本征态、SnO₂ 进行 Fe 单掺、S 单掺、Fe-S 和 Fe-2S 五种结构的总态密度

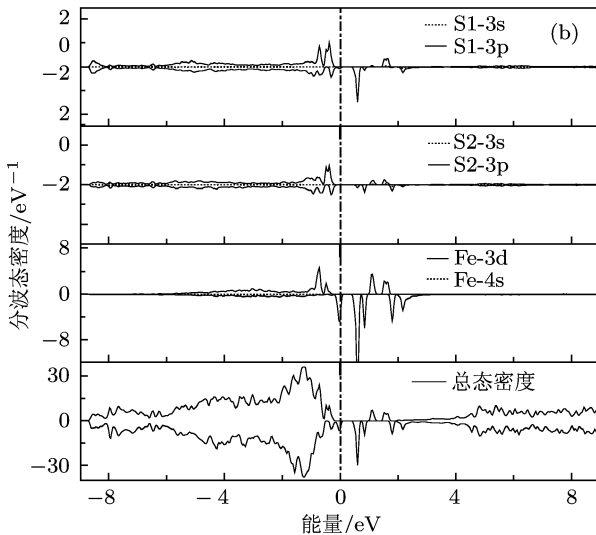
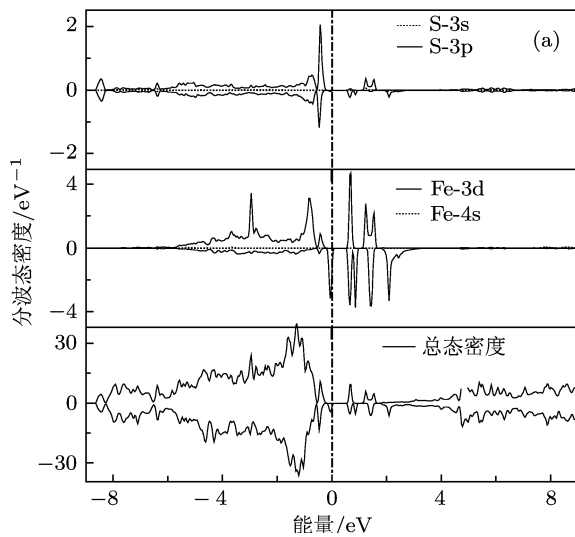


图3 两种共掺结构下 SnO₂ 中 Fe 和 S 元素的分波态密度 (a) Fe-S 掺杂 SnO₂ 结构; (b) Fe-2S 掺杂 SnO₂ 结构

如图 3(b) Fe-2S 共掺杂结构中, 距离 Fe 最近的 S 原子记为 S1, 距离次之的记为 S2, 两者分波态密度不相同. 费米能级附近, 靠 Fe 最近的 S1 原子电荷极化程度要大于 S2(S 3p 态电子起主要作用). S1 原子的 3p 态和 Fe 原子 3d 态杂化形成了费米能级附近的峰, 并使费米能级进入价带. 比较图 3(a) 和 (b) 发现, Fe 电子仍主要位于费米能级附近, 但 Fe-2S 掺杂时的态密度比 Fe-S 掺杂展宽范围更小、局域性更强, 这是由于两个邻近的 S 原子与 Fe 原子的电子共有化程度增强, Fe 的外层电子进一步偏离其电荷中心, 增强了铁原子极化程度, 从而也解释了前面所提到的 Fe-2S 共掺下局域态多于 Fe-S 共掺杂.

3.1.2 能带结构

图 4 给出了两种掺杂体系的自旋能带结构图, 本征态时带隙为 1.3eV, 且为直接带隙半导体 [22]; 导带底和价带顶均对称的位于 G 点, 表明共掺杂后两种掺杂化合物仍为直接带隙半导体, Fe-S 共掺时带隙宽 0.68 eV, 而 Fe-2S 共掺时带隙是 0.57 eV, 带隙略微减小, 这主要是由于两种掺杂下价带顶位置不变而导带底随着 S 浓度的增大向低能方向移动的结果, 但是两者均低于过渡金属元素铁和非金属元素 S 单掺的带隙值, 表明共掺时金属性增强, 这与文献 [12] 中 Fe, S 共掺 TiO₂ 后带隙能窄化相一致. 从图 4 中也可以看到, 共掺以后 S 原子的杂质能级得到展宽, S 原子的 3p 态与邻近的 Sn 原子 5s 态之间的轨道杂化作用增强、轨道重叠加剧, 不同电子态之间的相互排斥效应减弱, 从而有效地增强

了各能级上的非局域化载流子, 获得较高掺杂浓度.

通过与过渡金属元素 Fe 单掺、非金属元素 S 单掺时的情况以及本征态能带结构对比, 发现两种共掺情况下能带结构中的带隙内均出现了细的能带, 从其分态密度图可以看出这些细的强局域带主要来自 Fe 3d 态, 且在 Fe-2S 结构带隙内出现的杂质态多于 Fe-S 结构, 这是由于掺入的两个 S 原子之间轨道重叠, 杂质带展宽, 从而提供给单位能量空间更多的电子态数目.

在共掺杂体系中, 掺杂元素铁和硫分别在禁带

中引入施主能级和受主能级. 共掺时 S 3p 态比 S 单掺时, 不仅为价带顶提供了更多的空穴载流子, 而且还在整个价带中间部分与 Sn, Fe 电子发生轨道杂化, 因为杂质能级中空穴之间的相互排斥作用而使载流子局域于价带顶附近, 轨道杂化使得电子之间的排斥效应减弱, 所以共掺杂时系统能量比 S 单掺时的能量低, S 原子稳定性增强, 从而提高了掺杂浓度使 p 型半导体效果更好. Fe 的外层电子与 O 的作用增强, 如同 Sn 的外层电子同 O 的作用一样, 形成含离子型的共价键.

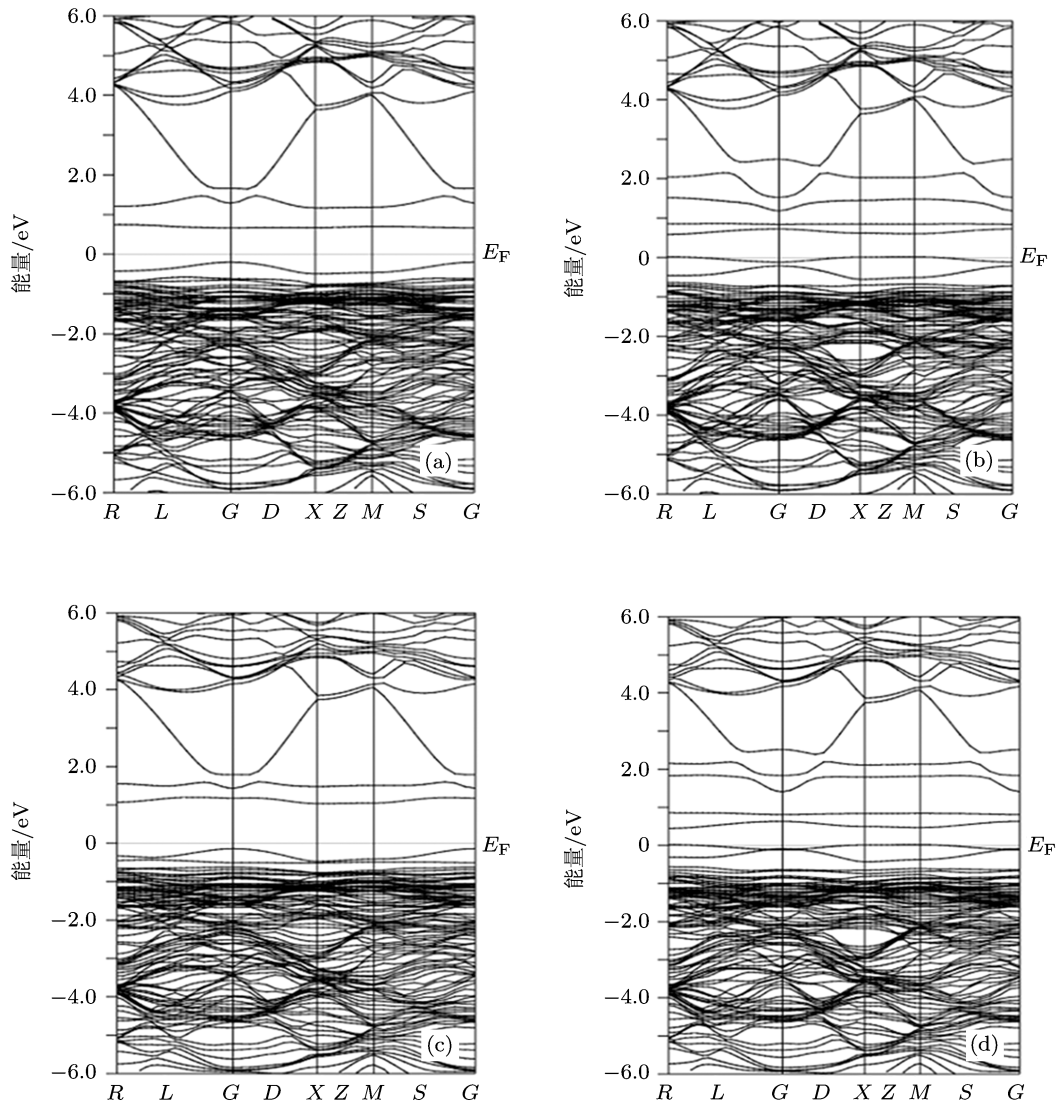


图4 能带结构 (a) Fe-S 掺杂自旋向上; (b) Fe-S 掺杂自旋向下; (c) Fe-2S 掺杂自旋向上; (d) Fe-2S 掺杂自旋向下

3.2 差分电荷密度

图 5 为 Fe, S 共掺杂情况下的差分电荷密度图, 比较非掺杂和掺杂情况, 发现原子间成键性质差异

很大, 原子间相互作用存在不同, 体系中电荷重新分配. 对于非掺杂 SnO_2 , Sn 和 O 原子之间形成包含离子键成分的共价键. 而对于掺杂体系, 如图 5, Fe, S 原子的掺入影响了周围原子的电荷分布, 电子

共有化程度提高,金属性增强;Fe, S 原子与其临近原子形成强电荷密度重叠区,且随着 S 原子数增多,这种强电荷重叠更强;电子云向杂质原子方向偏聚,键合能力增强;掺杂的硫取代 SnO₂ 中的晶格氧形成 Sn-S 键,这与文献 [12] 相一致,从而在一定程度上窄化带隙能,进而影响对可见光的响应.随着 S 原子数增多,Fe 原子电荷分布逐渐不均匀,极化程度增强,这也解释了图 2 中 Fe-2S 掺杂自旋向下方向上出现的局域态要明显多于 Fe-S 共掺杂的现象.

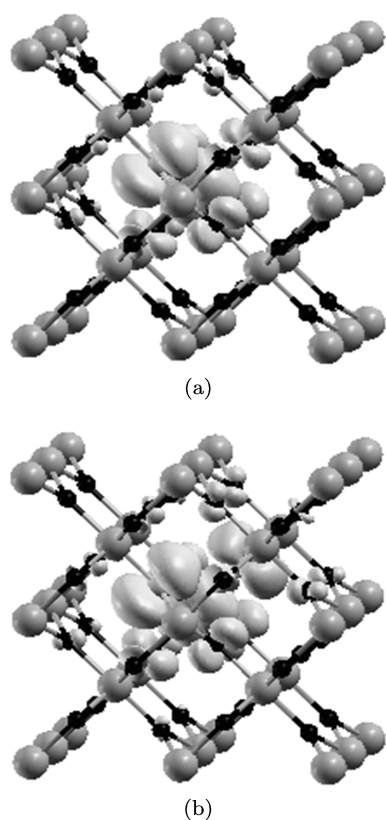


图 5 电荷密度 (a) Fe-S 掺杂; (b) Fe-2S 掺杂

3.3 光学性质

在线性光学响应范围内,通常由光的复介电函数来描述固体的宏观光学响应函数,复介电函数表达式为 [23]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

其中, $\varepsilon_1(\omega)$ 为函数实部, $\varepsilon_2(\omega)$ 为函数虚部.

介电虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 通过占据态和非占据态波函数之间的动量矩阵元求出 [24]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{2}{(2\pi)^3} |e \cdot M_{cv}(K)|^2 \times \delta[E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega], \quad (2)$$

其中, ω 为入射光频率, m 为自由电子质量, e 为电

子电量, C, V 代表导带和价带, BZ 表示第一布里渊区, K 是倒格矢, $|e \cdot M_{cv}(K)|^2$ 为动量跃迁矩阵元, $E_C(k), E_V(k)$ 分别为导带和价带上的本征能级. 介电实部根据 $\varepsilon_2(\omega)$ 及 Kramer-Kronig 色散关系可求出 [25,26]

$$\varepsilon_1(\omega) = \delta + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

其中, P 是动量矩阵元. 其他光学性质,如吸收系数、反射率、折射率等也可由介电实部和虚部求出.

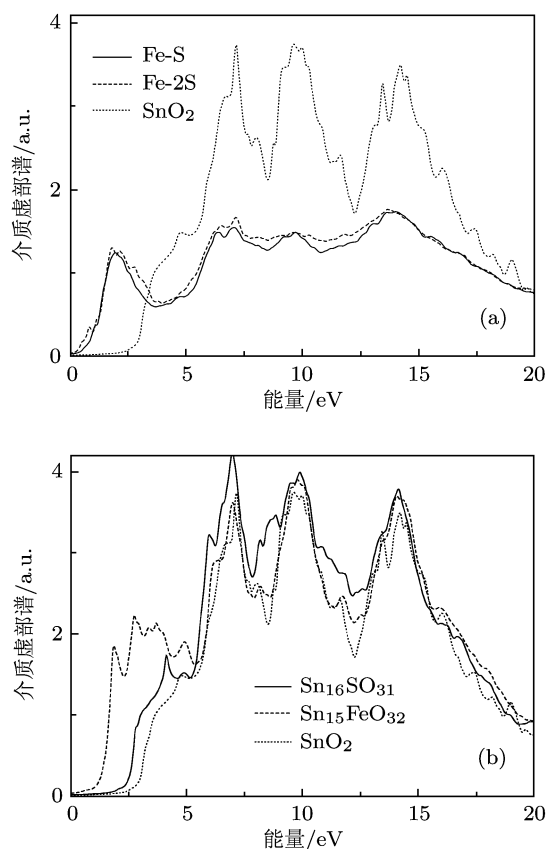


图 6 介电函数虚部谱 (a) 本征态以及 Fe-S 和 Fe-2S 掺杂; (b) 本征态以及 S, Fe 单掺

图 6 为无掺杂以及 Fe, S 两种元素单掺杂及共掺杂情况下介电函数虚部,与本征态相比,掺杂后谱线均向低能方向发生红移.观察 6(a), (b) 可发现, Fe 和 S 在单掺时的介电虚部谱接近于 SnO₂ 本征态,存在三个由于电子跃迁引起的主介电峰,分别处于 7.21 eV, 10.05 eV, 14.36 eV 位置处,且峰值强度大体相同.而共掺下存在四个主介电峰,再与单掺下的主峰位置比较,共掺下的主峰发生了右移,峰值强度也显著减小.但 Fe, S 共掺后较之本征态与单掺时谱线更加平缓且红移幅度更大,特别是 Fe-2S 体系,这表明 Fe, S 共掺后光响应范围扩

展,特别是增大 S 的含量,可以提高材料对光的利用率.

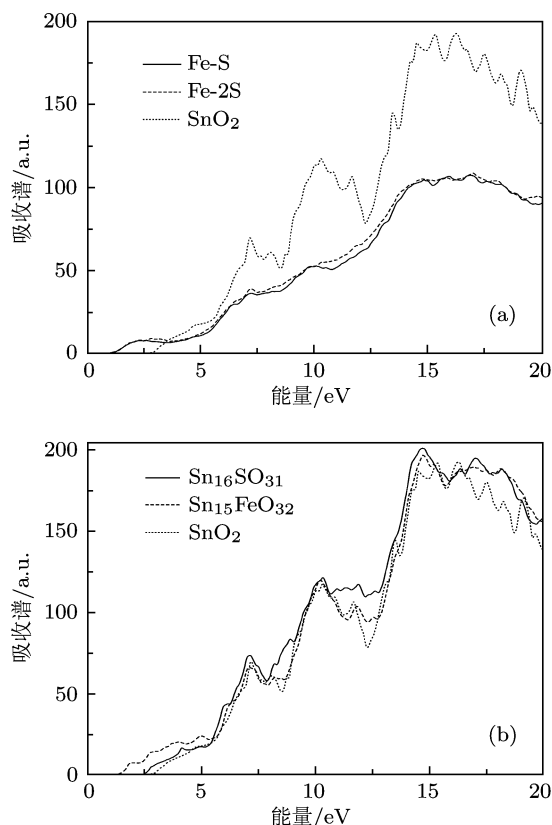


图7 光学吸收谱 (a) 本征态以及 Fe-S 和 Fe-2S 掺杂; (b) 本征态以及 S, Fe 单掺

图7为本征态以及共掺和单掺下的吸收谱,由图可知两种共掺结构的吸收谱整体上变得平缓且

向低能方向发生红移,与主介电峰有相同的电子跃迁来源.共掺后峰值较单掺与本征态时显著减小,在达到最大吸收峰值之前,谱线上只存在一个主吸收峰,而无论是本征态还是过渡元素 Fe 掺杂、或是 S 元素掺杂下的各吸收谱均存在三个逐渐增大的主吸收峰;共掺结构吸收峰数目减少,但是吸收峰的能量范围增大,预示着可吸收光的波段范围变宽. Fe, S 共掺后,随着 S 原子浓度增大,光学吸收边发生红移,曲线更加平滑,吸收的能量范围更大.

4 结论

采用 FP-LAPW 方法,在 Wien2k 软件下以 Fe 和 S 作为共掺杂元素,计算二氧化锡材料的电子结构和光学性质,包括电子态密度、能带结构、电荷密度以及光学介电函数虚部谱、吸收谱,研究发现:

1. Fe-S 和 Fe-2S 两种共掺杂结构均具有半金属性质,且 Fe-2S 掺杂出现的局域态要明显多于 Fe-S,因此 S 原子的加入使 Fe:SnO₂ 体系导电性增强.

2. 能带结构显示, Fe, S 共掺可以窄化带隙、增加杂质带,进而提高其金属性;共掺体系 S 3p 态与 Fe 3d 态之间发生耦合相互作用,电子共有化程度提高,键合能力增强.

3. 共掺后介电函数虚部谱与光学吸收谱各峰随 S 浓度增加而发生红移,光学吸收边减小,光学响应范围增加,对光的利用率增强.

- [1] Chopra K L, Major S, Pandya D K 1983 *Thin Solid Films* **102** 1
- [2] Dolbec R, El Khakani M A, Serventi A M, Trudeau M, Saint-Jacques R G 2002 *Thin Solid Films* **419** 230
- [3] Aukkaravittayapun S, Wongtida N, Kasecwatin T, Charojrochkul S, Unnanon K, Chindaudom K 2006 *Thin Solid Films* **496** 117
- [4] Ji Z G, He Z J, Song Y L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4330 (in Chinese) [季振国, 何振杰, 宋永梁 2004 物理学报 **53** 4330]
- [5] Jin Z G, Fan G, Zhang D F, Song Q L 2007 *Southern Metals* **10** 5 (in Chinese) [荆忠国, 樊刚, 张德丰, 宋群玲 2007 南方金属 **10** 5]
- [6] Yamamoto T, Yoshida H K 1999 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **38** 166
- [7] Yamamoto T, Katayama Y H 2001 *Physica B* **302** 155
- [8] Wei F Y, Zeng L H, Shi B, Cui P, Peng S C 2008 *Journal of The Chinese Ceramic Society* **36** 1272 (in Chinese) [魏凤玉, 曾华灵, 师彬, 崔鹏, 彭书传 2008 硅酸盐学报 **36** 1272]
- [9] Qin B 2005 *J. of Yunnan University (Sci. and Tech.)* **21** 958 (in Chinese) [秦邦宏 2005 云南大学学报(自然科学版) **21** 958]
- [10] Gu J J, Liu L H, Qi Y K, Xu Q, Zhang H F, Sun H Y 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023902
- [11] Hu Z G, Duan M Y, Xu M, Zhou X, Chen Q Y, Dong C J, Linghu R F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1166 (in Chinese) [胡志刚, 段满益, 徐明, 周勋, 陈青云, 董成军, 令狐荣峰 2009 物理学报 **58** 1166]
- [12] Wei F Y, Zhu T 2007 *Applied Chemical Industry* **36** 421 (in Chinese) [魏凤玉, 祝童 2007 应用化工 **36** 421]
- [13] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳, 曹全喜, 李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [14] Chen K, Fan G H, Zhang Y, Ding S F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3138 (in Chinese) [陈琨, 范广涵, 章勇, 丁少锋 2008 物理学报 **57** 3138]
- [15] Wei F Y, Zeng L H, Shi B, Cui P, Peng S C 2008 *Journal of The Chinese Ceramic Society* **36** 1272 (in Chinese) [魏凤玉, 曾华灵, 师彬, 崔鹏, 彭书传 2008 硅酸盐学报 **36** 1272]
- [16] Lu Y, Wang P J, Zhang C W, Feng X Y, Jiang L, Zhang G L 2011 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) [逯瑶, 王培吉, 张昌文, 冯现祥, 蒋雷, 张国莲 2011 物理学报]
- [17] Karlheinz Schwarz 2003 *Journal of Solid State Chemistry* **176** 319
- [18] Schwarz K, Blaha P, Madsen G K H 2002 *Comput. Phys. Commun.* **147** 71

- [19] Thangaraju B 2002 *Thin Solid Films* **402** 71
 [20] Hazen R M, Finger L W 1981 *J. Phys. Chem. Solid* **42** 143
 [21] Bolzan A A, Fong C, Kennedy B J, Howard C J 1997 *Acta Cryst B* **53** 373
 [22] Yu F, Wang P J, Zhang C W 2009 *J. of Jinan University (Sci. and Tech.)* **23** 414 (in Chinese) [于峰, 王培吉, 张昌文 2009 济南大学学报 **23** 414]
 [23] Zheng Y, Liu Z Y, Dou F Q, Wang J H 2008 *Electrical Materials* **4** 9 (in Chinese) [郑翼, 刘志勇, 窦富起, 王吉会 2008 电工材料 **4** 9]
 [24] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong C J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6520 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平, 陈青云, 胡志刚, 董成军 2008 物理学报 **57** 6520]
 [25] Zuo C Y, Wen J, Bai Y L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047101
 [26] Zhang F Y, You J Q, Zeng Z, Zhong G H 2007 *Chin. Phys.* **16** 3815

Study of material properties of Fe, S Co-doped SnO₂ by first principles*

Lu Yao Wang Pei-Ji[†] Zhang Chang-Wen Feng Xian-Yang Jiang Lei Zhang Guo-Lian

(School of Physics, University of Jinan, Jinan 250022, China)

(Received 21 March 2011; revised manuscript received 6 May 2011)

Abstract

Tin oxide has become one of hot points in transparent conductive materials due to its excellent electrical and optical properties. Based on the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), we investigate the electronic structure and the optical properties of the material Fe-S co-doped SnO₂. The results show that the two co-doped compounds are all direct transition semiconductors with half-metallic properties. Fe-S co-doping can narrow the band gap, and the density of states (DOS) shifts toward the low energy with the increase of S concentration. The charge density of co-doped system is redistributed, and the degree of Fe polarization and the capacity of bonding are enhanced with the increase of S. What is more, the peaks of imaginary part of dielectric function and optical absorption are red shifted, and the absorption edge decreases with the increase of S concentration.

Keywords: electronic structure, density of states (DOS), band structure, optical properties

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61172028), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2010EL017), and the Doctor Foundation of University of Jinan (Grant No.xbs1043).

[†] E-mail: ss_wangpj@ujn.edu.cn