

Fe 掺 BaZrS₃ 磁性半导体的制备与研究

邓晨华, 陈雅静, 朱兆荣, 樊世荣, 段慧婷, 杨鹏霞

(太原师范学院 化学与材料学院, 山西 晋中 030619)

摘要: 硫族钙钛矿是一类新兴的半导体功能材料, 具有独特的电子结构与光电性质。本实验采用溶胶-凝胶法结合化学气相反应的方法制备了硫族钙钛矿 BaZrS₃ 纳米结构, 进一步借助掺杂的方法获得了 BaZr_{1-x}Fe_xS₃ 磁性半导体, 并对其结构和光、磁学等性能进行研究。结果表明, 对氧化物钙钛矿 BaZrO₃ 进行硫化处理, 即用同族的 S 元素替代 O 元素, 样品仍然可以表现出钙钛矿结构, 而且硫化处理可以起到降低带隙宽度的作用。同时用具有局域磁矩的 3d 过渡族金属元素, 如 Fe 进行钙钛矿 B 位阳离子掺杂, 通过控制 Fe 的掺杂量同样可以系统地调控样品的带隙宽度, 而且对于 BaZr_{0.97}Fe_{0.03}S₃ 和 BaZr_{0.95}Fe_{0.05}S₃ 样品表现出了室温铁磁性。

关键词: 硫族钙钛矿; 室温铁磁性; 带隙宽度; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2800-05

磁性半导体^[1-3]兼具磁性和半导体性质, 可以同时调控电子的电荷和自旋属性, 是自旋电子学中的一类重要材料, 然而通常磁性半导体具有较低的磁矩和居里温度, 使其实际应用受到局限。这是半导体自旋电子学领域所面临的关键挑战。为了解决磁性半导体遇到的这些问题, 人们开展了大量的研究^[4-11]。但是性能稳定的具有高居里点的可调控的磁性半导体材料还有待实现。常见的氧化物钙钛矿通常表现出丰富的物理现象, 如二维电子气特性、铁电/压电性、铁磁性、巨磁阻、多铁性、离子导电性以及超导电性等^[12-14], 被广泛地用于光伏领域和电子器件中。钙钛矿具有这些独特物理性质的一个根本原因是, 处于同一能标尺度的电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间存在竞争性相互作用。这些相互作用的竞争使材料的物理性质对外部参数如磁场、电场、光等极其敏感, 因此有望实现具有实时调控能力的多功能性质。此外, 虽然钙钛矿具有高达 Oh 点群的对称性, 但是其八面体的 B 位很容易发生倾斜和扭曲, 而晶体结构变形会伴随着电子结构的变化, 所以钙钛矿材料许多有趣的物理性质都可以归因于这种变形。最近几年, 有机-无机卤化钙钛矿因其在光伏电池中优异的性能而受到广泛关注^[15-16]。虽然目前由于不稳定性 and 毒性, 卤化钙钛矿的应用还存在巨大挑战, 但是这种材料不同寻常的结构和物理特性给予我们希望和启示去寻找新的半导体功能材料。

同样作为钙钛矿材料, 虽然硫族钙钛矿 (阴离子为硫, 硒, 碲等元素) 早在半个多世纪前已经被合成, 但是之前的研究多集中于结构表征方面, 并没有引起功能材料研究领域的关注^[17]。由于硫族钙钛矿具有与氧化物钙钛矿相似的化学式和结构, 预期硫族钙钛矿会表现出与氧化物钙钛矿相似的丰富物理性质。近期理论与实验结果^[18-19]表明当氧化物钙钛矿中的氧离子被硫族 (S, Se, Te) 离子替代后它们的结构会发生畸变, 由此引起电子结构的显著变化, 相应地其带隙宽度与光电性质也会随之改变。伦敦理工大学 Sun 等人^[20]采用基于第一性原理计算的方法研究了 18 种硫族钙钛矿 ABX₃ 化合物, 结果证明, 这些材料是具有高光学吸收系数的直接带隙半导体。且其禁带宽度远小于对应的氧化物钙钛矿, 因而在可见和红外光区有强烈吸收。由于这类材料相对强的离子性, 预期由反位缺陷造成的深层能级将很难形成, 因而载流子不易被缺陷束缚。强的光吸收性质和良好载流子输运性质的罕见组合, 使得硫族钙钛矿具有作为光电材料的巨大潜力。此外, Agiorgousis 等人^[21]借助计算机从 450 种硫族化合物双钙钛矿中筛选出了最具有潜力的光伏材料 Ba₂AlNbS₆, Ba₂GaNbS₆, Ca₂GaNbS₆, Sr₂InNbS₆ 和 Ba₂SnHfS₆。

在实验上, Pereraa 等人^[22]开展了对硫族钙钛矿半导体的实验探索: 先后合成了几种硫族钙钛矿半导体粉末和薄膜样品, 即 BaZrS₃, SrZrS₃ 和 CaZrS₃, 以及

收稿日期: 2023-01-06

基金项目: 国家自然科学基金 (52002266); 中国博士后科学基金 (2020M673384); 山西省自然科学基金 (201801D221142)

作者简介: 邓晨华, 女, 1985 年生, 博士, 副教授, 太原师范学院化学与材料学院, 山西 晋中 030619, E-mail: dengch@tynu.edu.cn

一系列 BaZr 硫氧化物。实验结果表明这些材料表现出了与理论预期相符的光电性能。例如, BaZr-硫氧化物是带隙宽度在 1.74 到 3.2 eV 之间可调节的直接带隙半导体材料。并且在高达 6.8 GPa 压力下, 样品没有发生相变过程。而且对于 BaZrS₃ 薄膜而言, 当光子能力大于 1.97 eV 时, 光吸收系数高达 10⁵ cm⁻¹。此外, N. A. Moroz 等人研究了 SrHfSe₃ 和 Sr_{1-x}Sb_xHfSe₃ 的光学和热电性质^[23], n 型和 p 型掺杂的 SrHfS₃ 都表现出了强烈的绿光发光性质^[24]。

如在硫族钙钛矿材料中用具有局域磁矩的 3d 过渡族金属部分或完全取代 B 位阳离子, 材料可表现出长程磁有序。这将极大丰富磁性半导体材料的可选择性, 从而为设计新型的高居里点自旋电子学材料和器件提供可能。而上面对硫族钙钛矿的制备过程中均采用固相反应法, 反应温度高, 程序复杂, 而且很少有关于硫族钙钛矿磁性调控的研究。BaZrS₃ 的理论 E_g 为 1.76 eV^[20], 在 E_g 附近具有极高的吸收系数, 抗氧化、防潮、抗压性能好^[25-26], 所以 BaZrS₃ 是太阳能电池应用中最受关注的材料之一^[27-29]。

本研究采用溶胶凝胶化学合成法制备 BaZrO₃ 纳米结构, 采用 3d 过渡族金属 Fe 对其进行 B 位掺杂, 之后借助化学气相生长法对得到的氧化物钙钛矿进行硫化处理, 获得相应的 BaZr_{1-x}Fe_xS₃($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)。并对不同掺杂量和硫化时间样品的结构特性和光、磁性能进行研究。

1 实验

硝酸锆 (Zr(NO₃)₄·5H₂O, 99.99%) 购于上海麦克林生化科技有限公司; 硝酸铁 (Fe(NO₃)₃·9H₂O, 99.99%) 和柠檬酸 (C₆H₈O₇·H₂O, 99.8%) 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 二硫化碳 (CS₂, 99.5%) 购于山东西亚化学科技有限公司; 硝酸钡 (Ba(NO₃)₂, 99.5%) 购于天津市凯通化学试剂有限公司; 氢氧化钠购于天津市科密欧化学试剂有限公司。

样品 BaZr_{1-x}Fe_xS₃ 中铁的掺杂量分别为 0, 0.01, 0.03 和 0.05, 摩尔比。称取 Ba(NO₃)₂ (1.0452 g)、Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Zr(NO₃)₄·5H₂O, 要求 Ba 与 (Zr+Fe) 的摩尔比为 1:1。加入 20.00 mL 去离子水, 密封烧杯口之后在 50 °C 恒温条件下, 进行磁力搅拌, 直到溶液变得均匀透明而且没有颗粒状。再加入 3.6144 g C₆H₈O₇·H₂O, 继续充分混合 5 h。之后在 115 °C 的恒温干燥箱中进行烘干, 直至出现蓬松多孔隆起状。进行研磨混匀之后, 放入瓷舟中。在双温区管式炉中 410 °C 下煅烧 2 h, 拿出继续用玛瑙研钵反复研磨至细碎的粉末状, 再继续放回管式炉的恒温区, 1055 °C 下

煅烧 4 h, 此时得到相应的氧化物钙钛矿。将得到的氧化物钙钛矿放置在管式炉的恒温区, 采用 CS₂ 作为硫源, 借助氩气流载入, 管式炉的升温速度为 5 °C/min。当温度上升到 800 °C 的时候, 借助氩气流载入 CS₂, 保持通入 CS₂ 到温度上升至 1000 °C 后保温一定时间。待温度下降到 800 °C 时停止通入 CS₂, 继续通入氩气直至降到室温, 得到相应的硫族钙钛矿。硫化过程采用 NaOH 溶液处理尾气。

所制备硫族钙钛矿的晶体结构采用 X 射线衍射仪在 1.76 kW (40 kV, 44 mA) 下进行表征 (X-ray diffraction, XRD, Cu K α irradiation, Bruker D8 ADVANCE)。紫外可见吸收光谱(UV-Vis)采用 Cary 系列紫外-可见-近红外分光光度计在 400~800 nm 范围内获得。磁性 ($M-H$) 测量使用超导量子干涉仪系统 (Superconducting Quantum Interface Device, SQUID, Quantum Design, MPMS-XL-5) 获得。

2 结果与讨论

图 1a 为所制备不同铁掺杂 BaZr_{1-x}Fe_xO₃($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 的 XRD 图谱。可以看到所有衍射峰均与 BaZrO₃ 相对应, 没有观察到杂质相。掺杂前后样品的衍射图谱相似, 均表现出了钙钛矿结构。在铁掺杂量高达 5% 时, 样品仍然可以保持钙钛矿结构, 铁的掺杂并没有改变 BaZrO₃ 的晶体结构。说明采用简单的溶胶凝胶法就可以获得成相比较好的 BaZrO₃ 钙钛矿结构, 并且通过改变溶液的组成就可以方便地获得磁性元素掺杂的钙钛矿结构。图 1b 为经过硫化处理之后的 BaZr_{1-x}Fe_xS₃ 的 XRD 图谱。可以看出上述采用溶胶凝胶法获得的 BaZr_{1-x}Fe_xO₃ 粉末在管式炉中经硫化处理之后, 样品所有衍射峰均与属于 Pnma 空间群具有变形钙钛矿结构的 BaZrS₃ 一致 (JCPDS 00-015-0327)。说明 BaZr_{1-x}Fe_xO₃ 经硫化处理之后, 样品仍然表现出钙钛矿结构, 并没有由于掺杂元素铁和硫的取代而产生杂质相。

此外, 采用紫外可见吸收光谱对样品的带隙进行了表征, 并且使用 Tauc 曲线获得带隙宽度。具有不同铁掺杂浓度的 BaZr_{1-x}Fe_xO₃ 和 BaZr_{1-x}Fe_xS₃ 的 Tauc 曲线如图 2 所示。可以看到未掺杂未硫化的钙钛矿氧化物 BaZrO₃ 带隙宽度在 3.0 eV 左右, 随着掺杂元素铁含量的增加, 带隙宽度随之减小。对于 BaZr_{0.95}Fe_{0.05}O₃, 其带隙宽度降低到 2.24 eV, 如图 2a 所示。钙钛矿的价带顶 (valence band maximum, VBM) 主要是由氧族元素的 p 轨道决定, 而导带底 (conduction band minimum, CBM) 主要是由过渡族元素的 d 轨道决定。与 Zr 的 4d 轨道相比, Fe 的 3d 轨

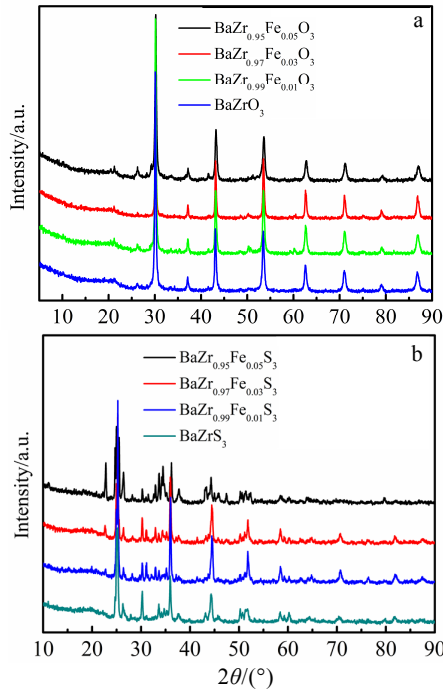


图 1 $BaZr_{1-x}Fe_xO_3$ 和 $BaZr_{1-x}Fe_xS_3$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $BaZr_{1-x}Fe_xO_3$ (a) and $BaZr_{1-x}Fe_xS_3$ (b)

道在能量上更小。因此,当用 Fe 部分取代 Zr 时, CBM 向下移动, 使带隙变窄。对于硫化处理之后的样品 $BaZr_{1-x}Fe_xS_3$, 随着掺杂元素铁含量的增加, 带隙宽度也随之减小。对于 $BaZr_{0.95}Fe_{0.05}S_3$, 其带隙宽度降低到 1.41 eV, 如图 2b 所示。对于硫族钙钛矿而言, 同样地, 其价带顶主要由硫族元素的 p 轨道决定, 而导带底仍然主要由过渡族元素的 d 轨道决定。因此, 当用 Fe 部分取代 Zr 时, CBM 向下移动, 带隙变窄, 并且随着铁含量的增加, 带隙宽度进一步减小。而通过比较图 2a 和 2b 发现, 硫化处理之后样品的带隙宽度明显都小于未硫化处理的样品。这也是比较好理解的, 经过硫化处理之后, 硫元素将取代氧元素, 而硫元素的 3p 轨道能量大于氧元素的 2p 轨道, 从而使得价带顶上移, 带隙宽度减小。因此, 可以将硫化处理看作是一种阴离子掺杂, 为样品的性能调控提供又一途径。

为了进一步研究硫化条件对样品带隙宽度的影响, 在对 $BaZrO_3$ 进行硫化处理时, 固定硫化的温度不变, 改变硫化时间, 对其晶体结构和带隙宽度进行分析, 样品的 XRD 和 Tauc 曲线如图 3 所示。由图 3a 可得, 固定硫化温度 1000 °C 不变, 控制硫化时间分别为 20、30、40、50 min, 可以看到硫化处理之后样品的衍射图谱基本一致, 均为属于 $Pnma$ 空间群具有变形钙钛矿结构的 $BaZrS_3$ 。因此在 1000 °C 下, 硫化 20 min 就可以获得 $BaZrS_3$ 相, 而且延长硫化时间到

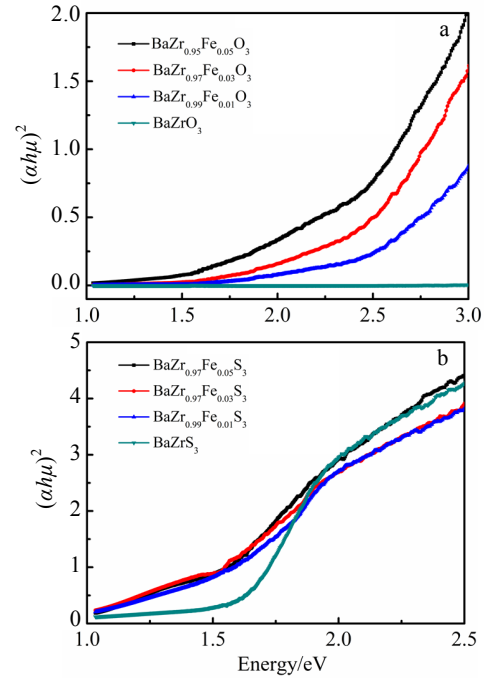


图 2 $BaZr_{1-x}Fe_xO_3$ 和 $BaZr_{1-x}Fe_xS_3$ 的 Tauc 曲线

Fig.2 Tauc plots of $BaZr_{1-x}Fe_xO_3$ (a) and $BaZr_{1-x}Fe_xS_3$ (b)

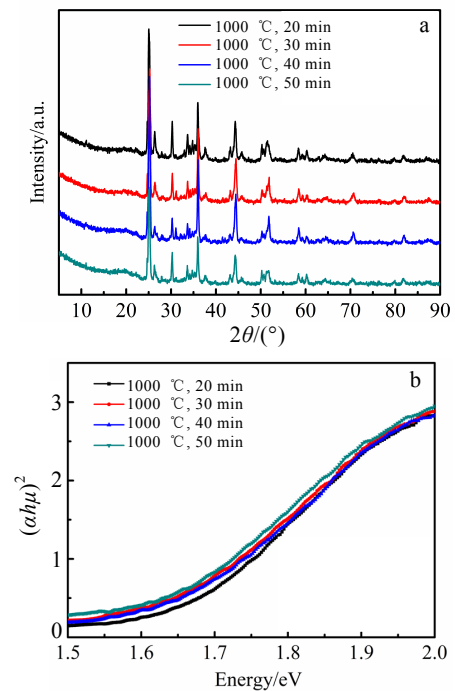


图 3 不同硫化时间处理 $BaZrO_3$ 的 XRD 图谱及 Tauc 曲线

Fig.3 XRD patterns (a) and Tauc plots (b) of $BaZrO_3$ after different vulcanization time

50 min 仍然可以保持良好的 $BaZrS_3$ 相, 并没有出现杂质相。说明采用的溶胶凝胶法结合化学气相生长的方法制备 $BaZrS_3$ 相, 具有较宽的实验条件, 容易实现。

图 3b 是 1000 °C 下不同硫化时间样品的 Tauc 曲线, 可以看到样品的带隙宽度也基本一致, 进一步证实了在实验的硫化时间范围内样品均为 BaZrS₃ 相。

结合上述 XRD、UV-Vis 光谱的分析结果, 以及前期的研究工作^[30]可以证实 BaZrS₃ 中掺杂 Fe 是取代了 Zr 的位置, 进行的是 B 位掺杂。作为过渡族金属磁性元素 Fe, 其对 B 位的取代一定会引起 BaZrS₃ 磁性能的改变。为了研究掺杂 Fe 对样品磁性能的影响,

在室温下对 BaZr_{1-x}Fe_xS₃($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 进行了磁滞回线的测量, 结果如图 4 所示。可以看到, 对于 Fe 掺杂 BaZrS₃, 磁化强度随着 Fe 掺杂浓度的增加而增大。但是它们表现出截然不同的磁行为。从 BaZrS₃ 和 BaZr_{0.99}Fe_{0.01}S₃ 磁化强度的线性场依赖性可以看出, $x=0.01$ 的掺杂水平在室温下表现出基本的顺磁行为, 说明此时掺杂 1% 磁性元素 Fe 的含量太低, 没有对 BaZrS₃ 的磁性能产生大的影响。相反, 对于 2 种掺杂浓度, BaZr_{0.97}Fe_{0.03}S₃ 和 BaZr_{0.95}Fe_{0.05}S₃ 在室温下显示出明显的铁磁行为, 如图 4c 和 4d 所示。

BaZr_{0.97}Fe_{0.03}S₃ 和 BaZr_{0.95}Fe_{0.05}S₃ 的铁磁性到底来源于什么是需要去探讨的问题。一般认为污染、第二相的产生以及诸如空位产生的缺陷等都可以在半导体中诱导出弱的铁磁性。对于不同 Fe 掺杂量的 BaZr_{1-x}Fe_xS₃, 在相同的制备条件下, 样品表现出了不同的磁行为, 因此可以排除 BaZr_{0.97}Fe_{0.03}S₃ 和 BaZr_{0.95}Fe_{0.05}S₃ 的铁磁性是来源于污染物的可能。对于可能出现的第二相铁磁性物质, 如 Fe₃S₄、Fe₇O₈ 都是可以稳定存在, 而且其 T_c 均高于室温, 但是在前面 XRD 图谱中, 在仪器的检测范围内并没有观察到第二相的存在, 而且 BaZr_{1-x}Fe_xS₃ 中可能存在着大量的硫空位也不利于另一硫化物杂质相的形成。另外, 虽然 BaZr_{1-x}Fe_xS₃ 中可能存在着大量的硫空位, 但是随着掺杂元素 Fe 含量的增加, 样品的磁化强度增大, 说明样品的磁性能是受到 Fe 掺杂量的影响, 而与硫空位无关。因此, 作者认为 BaZr_{0.97}Fe_{0.03}S₃ 和 BaZr_{0.95}Fe_{0.05}S₃ 表现出来的铁磁性是其固有的性质。

3 结论

1) 采用溶胶凝胶法结合化学气相反应的方法制备了 BaZr_{1-x}Fe_xO₃ 和 BaZr_{1-x}Fe_xS₃($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)。

2) Fe 掺杂主要进入钙钛矿相的 B 位, 取代 Zr 的位置, 而硫化处理也可以看作是一种掺杂, 取代的是钙钛矿结构的氧位。

3) 紫外可见结果表明随着 Fe 掺杂浓度的增大, 样品的带隙宽度呈系统性降低。而且硫化处理之后样品的带隙均低于相应氧化物的带隙宽度。说明无论是 B 位的阳离子掺杂, 还是硫化处理的阴离子掺杂都可以起到调控带隙的作用。

4) BaZr_{0.97}Fe_{0.03}S₃ 和 BaZr_{0.95}Fe_{0.05}S₃ 都表现出了室温铁磁性, 这为磁性半导体提供了可能的材料体系。

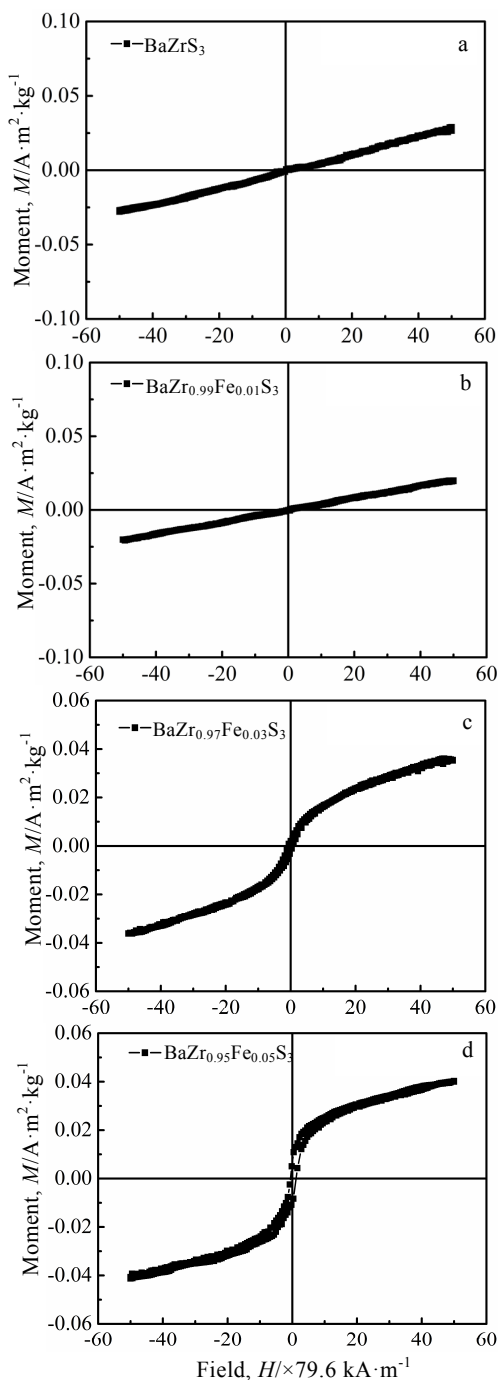


图 4 BaZr_{1-x}Fe_xS₃($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)的 $M-H$ 曲线

Fig.4 $M-H$ loops of BaZr_{1-x}Fe_xS₃($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$): (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.03$, and (d) $x=0.05$

参考文献 References

- [1] Ohno H, Shen A, Matsukura F *et al. Applied Physics Letters*[J], 1996, 69(3): 363

- [2] Park Y D, Hanbicki A T, Erwin S C *et al. Science*[J], 2002, 295(5555): 651
- [3] Deng Y J, Yu Y J, Song Y C *et al. Nature*[J], 2018, 563: 94
- [4] Nemšák S, Gehlmann M, Kuo C T *et al. Nature Communications*[J], 2018, 9: 3306
- [5] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al. Science*[J], 2000, 287(5455): 1019
- [6] Nazmul A M, Amemiya T, Shuto Y *et al. Physical Review Letters*[J], 2005, 95(1): 17 201
- [7] Chen X, Na M, Cheon M *et al. Applied Physics Letters*[J], 2002, 81(3): 511
- [8] Song C, Sperl M, Utz M *et al. Physical Review Letters*[J], 2011, 107(5): 56 601
- [9] Chen L, Yang X, Yang F H *et al. Nano Letters*[J], 2011, 11(7): 2584
- [10] Cao Qiang, Zhu Dapeng, Fu Maoxiang *et al. Applied Physics Letters*[J], 2016, 109(5): 52 404
- [11] Wang Y N, Jiang F X, Yan L J *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 441(31): 415
- [12] Hu T, Kan E J. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*[J], 2019, 9(5): 1409
- [13] Spaldin N A, Ramesh R. *Nature Materials*[J], 2019, 18: 203
- [14] Li Xiaowei(李晓伟), An Shengli(安胜利), Li Yong(李 雍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 511
- [15] Tan S Q, Zhou N, Chen Y H *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2019, 9(5): 1 803 024
- [16] Dai Zhonghua(戴中华), Xie Jinglong(谢景龙), Liu Weiguo(刘卫国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 377
- [17] Ishii M, Saeki M, Sekita M. *Materials Research Bulletin*[J], 1993, 28(5): 493
- [18] Bennett J W, Grinberg I, Rappe A M. *Physical Review B*[J], 2009, 79(23): 1377
- [19] Wei X C, Hui H L, Zhao C *et al. Nano Energy*[J], 2020, 68: 104 317
- [20] Sun Y Y, Agiorgousis M L, Zhang P *et al. Nano Letters*[J], 2015, 15(1): 581
- [21] Agiorgousis M L, Sun Y Y, Choe D H *et al. Advanced Theory and Simulations*[J], 2019, 2(5): 1 800 173
- [22] Perera S, Hui H L, Zhao C *et al. Nano Energy*[J], 2016, 22: 129
- [23] Moroz N A, Bauer C, Williams L *et al. Inorganic Chemistry*[J], 2018, 57(12): 7402
- [24] Hanzawa K, Iimura S, Hiramatsu H *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2019, 141(13): 5343
- [25] Nishigaki Y, Nagai T, Nishiwaki M *et al. Solar RRL*[J], 2020, 4(5): 1 900 555
- [26] Gross N, Sun Y Y, Perera S *et al. Physical Review Applied*[J], 2017, 8(4): 4014
- [27] Meng W, Saparov B, Hong F *et al. Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(3): 821
- [28] Niu S Y, Huyan H X, Liu Y *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(9): 1 604 733
- [29] Wei X C, Hui H L, Perera S *et al. ACS Omega*[J], 2020, 5(30): 18 579
- [30] Yu Z H, Deng C H, Kong S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2022, 563: 169 886

Preparation and Study of Fe-doped BaZrS₃ Magnetic Semiconductors

Deng Chenhua, Chen Yajing, Zhu Zhaorong, Fan Shirong, Duan Huiting, Yang Pengxia

(College of Chemistry and Materials, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, China)

Abstract: Chalcogenide perovskites are an emerging class of functional semiconductor materials with unique electronic structures and optoelectronic properties. In this research, the chalcogenide perovskite BaZrS₃ nanostructures were prepared by sol-gel method combined with chemical vapor reaction. Besides, BaZr_{1-x}Fe_xS₃ magnetic semiconductor was obtained by doping method. The structural, optical, and magnetic properties were studied. The results show that the oxide perovskite BaZrO₃ can still exhibit the perovskite structure after vulcanization, i.e., O element substitutes for S element in BaZrS₃ Nanostructure. In addition, the sulfide treatment can reduce the band gap width of the sample. At the same time, 3d transition metal elements with localized magnetic moment, such as Fe, are used for cation doping of perovskite B site. The band gap width of the samples can also be systematically regulated by controlling the doping amount of Fe. Particularly, the BaZr_{0.97}Fe_{0.03}S₃ and BaZr_{0.95}Fe_{0.05}S₃ exhibit room temperature ferromagnetism.

Key words: chalcogenide perovskite; room temperature ferromagnetism; band gap width; sol-gel method

Corresponding author: Deng Chenhua, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Materials, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, P. R. China, E-mail: dengch@tynu.edu.cn