

黑磷单晶的矿化法制备及性能表征

杜凯翔¹, 邓书康¹, 陈小波², 葛文¹, 李学铭¹, 杨德威¹, 李赛¹, 杨培志^{1*}

¹ 云南师范大学可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500;

² 盐城师范学院新能源与电子工程学院, 江苏 盐城 224002

摘要 尽管矿化法已被用于制备黑磷单晶中,但目前对无气相运输条件下黑磷的生长过程还鲜有报道。以锡和碘为矿化剂,采用矿化法成功地在石英管中制备出高质量的大颗粒正交黑磷单晶。基于不同的升降温工艺,研究了无气相运输条件下黑磷单晶的生长过程。结果表明:采用矿化法可制备出高质量的正交黑磷单晶;在降温过程中,可在 620~500 °C 温度区间生成紫磷;500 °C 是黑磷生长的关键温度,适当延长保温时间,有利于黑磷单晶的生长。此外,阐明了无气相运输条件下黑磷的生长过程。

关键词 材料; 黑磷单晶; 矿化法; 单晶生长

中图分类号 O782+.9

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.1216001

Preparation and Property Characterization of Single-Crystal Black Phosphorus by Mineralization

Du Kaixiang¹, Deng Shukang¹, Chen Xiaobo², Ge Wen¹, Li Xueming¹,
Yang Dewei¹, Li Sai¹, Yang Peizhi^{1*}

¹ Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500, China;

² School of New Energy and Electronic Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng, Jiangsu 224002, China

Abstract Although single-crystal black phosphorus (BP) can be prepared by the mineralization method, there have been few reports on the growth process of BP under non-vapor transport conditions. In this paper, a simple synthetic approach based on Sn-I-assisted mineralization is developed to produce high-quality orthorhombic single-crystal BP in a quartz tube. Through different temperature variations, we study the growth process of single-crystal BP under non-vapor transport conditions. The results show that by using the appropriate conditions, the mineralization method can be used to produce high-quality orthorhombic single-crystal BP. During the cooling process from 620 °C to 500 °C, Hittorf's phosphorus is formed. It is shown that 500 °C is a critical temperature for BP growth, which properly prolongs the holding time, promoting the growth of single-crystal BP. Finally, the growth process of BP under non-vapor transport conditions is clarified.

Key words materials; single-crystal black phosphorus; mineralization method; single-crystal growth

OCIS codes 160.4236; 160.6000

1 引 言

二维黑磷自 2014 年被成功剥离出以来^[1]就成为了二维材料研究的新宠。黑磷为直接带隙半导体,且带隙随层数可调,此外它还具有极高的电子迁移率及独特的各向异性^[2-3],这使得它在众多领域都

有着巨大的应用潜力^[4-5]。

矿化法是制备高质量黑磷单晶的常用方法之一^[6-8],已有许多研究人员致力于该方法的研究,以揭示黑磷的生长机理。2016 年,Zhao 等^[9-10]首次提出了熔融合金理论。2017 年,Zhang 等^[11]研究了相转移机理,随后,Li 等^[12]指出黑磷的生长遵循气—

收稿日期: 2019-06-24; 修回日期: 2019-07-27; 录用日期: 2019-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(U1802257,21701140)、云南省基础研究重点项目(2017FA024)、云南省高校科技创新团队支持计划

* E-mail: pzhyang@hotmail.com

固-固生长过程。尽管在气相输运条件(黑磷生长过程中,密闭石英管两端始终保持一定的温度梯度,以提供气相输运动力)和无气相输运条件(石英管两端无温度梯度)下均可制备黑磷,但为了制备出高品质的大尺寸黑磷单晶,还需要对其生长过程以及气相输运对黑磷生长的影响进行深入研究。

本文以碘(I_2)和锡(Sn)为矿化剂,采用矿化法在无气相输运条件下合成了高质量的黑磷单晶,使用X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等对样品的物相结构和形貌进行了表征,并阐述了无气相输运条件下黑磷单晶的矿化法生长过程。

2 实 验

2.1 实验原料

实验所用原料中的块状红磷(RP,纯度 $>99.999\%$)、碘晶体(I_2 ,纯度 $>99.99\%$),以及锡粒(Sn,纯度为 99.999%)均购自阿法埃莎化学有限公司。无水乙醇(分析纯)购自天津市风船化学试剂科技有限公司。

2.2 晶体生长

在手套箱中将400 mg红磷、20 mg碘晶体与30 mg锡粒组成的矿化剂混合均匀,并置于长约

11 cm、内径约10 mm、壁厚约1 mm的石英管中,抽真空封管后,将其水平放入马弗炉中。为研究温度及升降温速率对黑磷单晶生长的影响,采用图1所示的4组不同的升降温程序进行实验。马弗炉的特点是腔室内受热均匀,温度恒定,能使石英管受热均匀,且无气相输运动力。生长结束后即关闭马弗炉,使其自然冷却至室温。取出样品后,采用无水乙醇溶液进行超声清洗,以去除其表面残留的矿化剂,将清洗后的样品存放于无水乙醇溶液中,并在避光环境下保存。

2.3 样品表征

采用德国徕卡公司生产的DM6000M型金相显微镜观察样品的形貌;采用英国蔡司公司生产的SUPAR 55VP型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌;采用英国牛津仪器公司生产的X-Max型能谱仪表征样品的成分;采用日本株式会社生产的Ultima IV型X射线衍射仪(以 $Cu K_{\alpha}$ 为光源, $\theta-2\theta$ 扫描模式)和英国雷尼绍公司生产的RenishawinVia型共焦显微拉曼光谱仪表征样品的物相结构;采用中国赛默飞世尔科技有限公司生产的K-Alpha+型X射线光电子能谱仪表征磷元素的价态;采用日本电子光学公司生产的JEM-2100型透射电子显微镜表征样品的微观形貌及晶体结构。

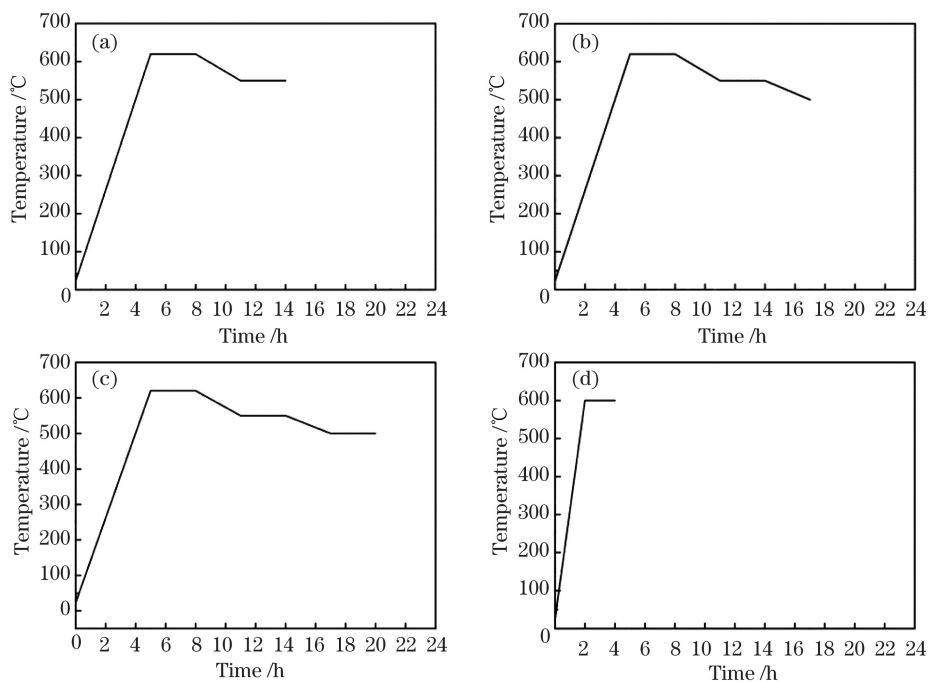


图1 4组不同的升降温程序。(a)工艺I;(b)工艺II;(c)工艺III;(d)工艺IV

Fig. 1 Four different heating and cooling procedures. (a) Experiment I; (b) experiment II; (c) experiment III; (d) experiment IV

3 结果与讨论

3.1 物相组成及微观结构

图 2(a)~(d)所示分别为采用不同工艺制得的黑磷样品。由图 2 可知:在工艺 I 中,管壁被红色薄膜覆盖,仅有零星的小颗黑磷形成;在工艺 II 中,管内长出了小块黑色晶体,但数量较少,黑磷的背面含有紫磷(HP),管中还有大量未转化的紫磷,管壁同样被红色薄膜覆盖;在工艺 III 中,尽管管壁处仍有紫磷存在,但可见数个大颗粒的黑色

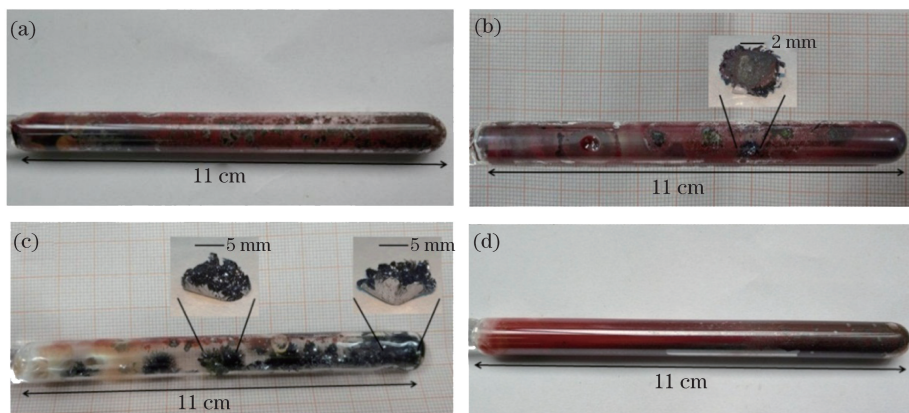


图 2 采用不同工艺制得的样品。(a)工艺 I;(b)工艺 II;(c)工艺 III;(d)工艺 IV

Fig. 2 Samples prepared in different experiments. (a) Experiment I; (b) experiment II; (c) experiment III; (d) experiment IV

红磷按晶化程度可细分为五大类 Type I~Type V,其中 Type I 为非晶红磷。当非晶红磷被加热至 550 °C 以上时,会产生四种结构 Type II~Type V。其中 Type IV 红磷又被称为纤维红磷^[13-14],其结构与 Type V 红磷^[11,15](Hittor's 磷,又称为紫磷)非常相似。图 3 所示为采用工艺 I 和 II 制备的红色薄膜的 XRD 图谱,对照粉末衍射卡片可知,二者均为紫磷^[16]。由于非晶红磷向紫磷转化过程中可能生成了少量其他结构的红磷,因此含

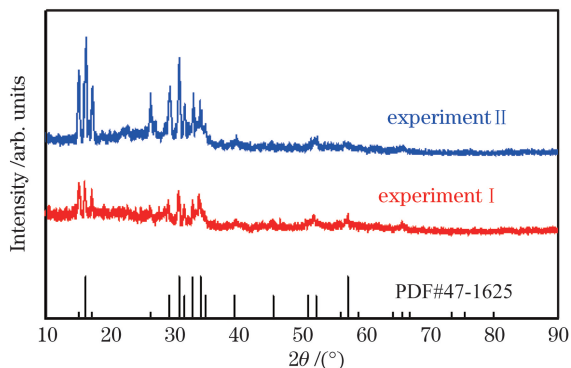


图 3 采用不同工艺制得的紫磷的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Hittor's phosphorus prepared in experiments I and II

晶体紧贴于石英管壁,表明大多数红磷已转化为黑磷;在工艺 IV 中,管壁已完全被红色薄膜覆盖,未见黑磷形成。采用(1)式对黑磷的转化效率^[10]进行计算,得到工艺 III 中黑磷的转化效率可达 95%。相较于带状黑磷^[9],本文所得大颗粒块体黑磷更有可能长成大单晶。

$$\eta = \frac{m_{\text{black}}}{m_{\text{red}}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: η 为黑磷的转化效率; m_{black} 为黑磷的质量; m_{red} 为红磷的质量。

有少量杂峰。实验表明,在黑磷生长过程中,620~550 °C 温度区间会生成紫磷,且紫磷会覆盖在管壁上。同时,由于工艺 II 的降温速率比较缓慢,因此在 XRD 图谱上显示出了更加尖锐强烈的衍射峰。

图 4(a)、(b)为红色薄膜对应的 SEM 照片,可以看到工艺 I 中的紫磷呈交错纵横状,类似枯木,而工艺 II 中的紫磷带则呈清晰的层状结构。相较于工艺 I,工艺 II 由于降温速率比较缓慢,有利于紫磷的生长。由此可见,在红磷向黑磷转化的过程中,会首先形成紫磷^[11,16];同时,还需在 500 °C 下保持较长时间才能形成黑磷。

图 5(a)为采用工艺 II 制得的黑色晶体样品的 XRD 图谱,可知:在 16°、34°和 52°处出现了 3 个主要的衍射峰,它们分别对应于正交黑磷(020)、(040)和(060)晶面的衍射峰,对照粉末衍射卡片可知该样品为黑磷;XRD 图谱中还出现了(021)、(111)、(061)和(132)4 个晶面的衍射峰。图 5(b)为采用工艺 III 制得的黑色晶体的 XRD 图谱,不同于工艺 II,工艺 III 由于在 500 °C 下的保温时间更长,黑磷的生长更完全,其 XRD 图谱以(020)、(040)和(060)晶面衍射峰为主,这表明黑磷在 500 °C 的生长过程中

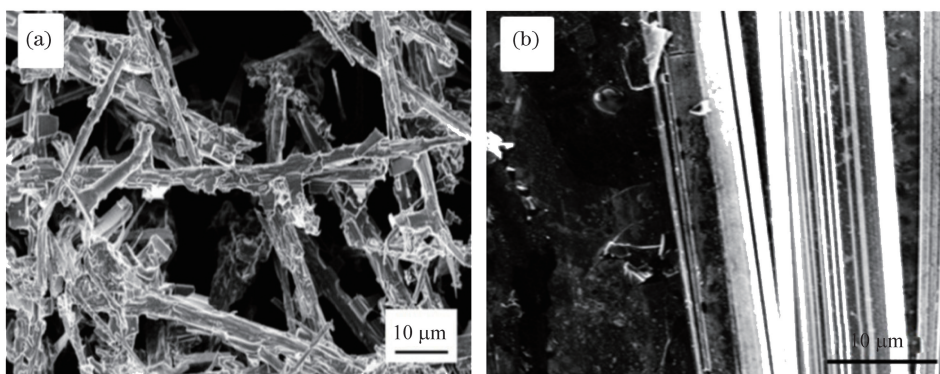


图 4 采用不同工艺制得的紫磷的 SEM 照片。(a)工艺 I ;(b)工艺 II

Fig. 4 SEM images of Hittorf's phosphorus prepared in different experiments.

(a) Experiment I ; (b) experiment II

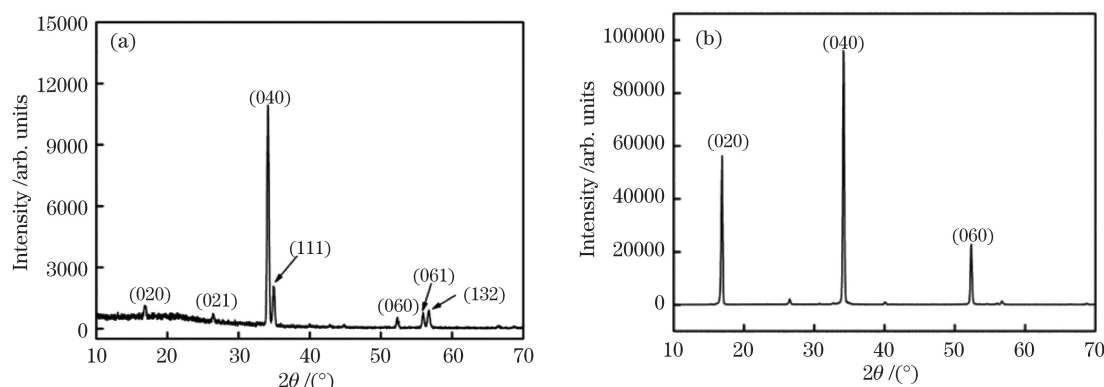


图 5 采用不同工艺制得的黑磷的 XRD 图谱。(a)工艺 II ;(b)工艺 III

Fig. 5 XRD patterns of black phosphorus prepared in different experiments. (a) Experiment II ; (b) experiment III

沿 $(0k0)$ ($k=2, 4, 6$)晶面择优生长,尖锐的衍射峰还表明其具有较高的结晶度。

采用工艺 III 得到了大颗粒的黑磷单晶样品,其一面光滑平整,另一面则呈簇状相互堆叠在一起,在金相显微镜下可观察到其背面呈金属光泽,具有层状交错的结构,如图 6(a)、(b)所示。图 6(c)、(d)为该工艺条件下获得的黑磷样品的 SEM 照片,可观察到较大的黑磷片和较长的黑磷带,呈规则的层状分布,这是其为二维材料的基本特征。图 6(e)为黑磷的 EDS 图谱,可知所制备的黑磷晶体的纯度高,不含杂质元素。

黑磷有 3 种晶体结构,分别属于正交晶系、六方晶系和立方晶系^[17-18]。在常温常压条件下,黑磷为正交结构;随着压强增大至 5 GPa 以上,黑磷由正交结构向六方结构转变;当压强增大至约 10 GPa 时,黑磷转变为立方结构。图 7 为采用工艺 III 制得的黑磷样品的拉曼光谱。可知,在 360.7, 437.6, 465.0 cm^{-1} 处出现了 3 个特征峰,它们分别对应于黑磷中的 3 个特征振动模式 A_g^1 、 B_{2g} 和 A_g^2 。 B_{2g} 和 A_g^2 模式源于磷原子的面内振动, A_g^1 模式源于

磷原子面外的振动,这也是正交黑磷单晶的拉曼谱特征^[19]。

图 8 所示为黑磷的 X 射线光电子能谱,可用于表征磷的化合价。由图 8 可知,在 129.26 eV 和 130.62 eV 处共存 $2p^{3/2}$ 和 $2p^{1/2}$ 峰,这是正交黑磷的特征之一^[19]。此外,未见磷的其他价态,因此,可排除其他磷化物的存在。

图 9 为所制备的黑磷的 TEM 照片和高分辨透射电镜(HRTEM)照片及选区电子衍射(SAED)图样。图 9(a)中的黑磷呈薄片状。从图 9(b)所示的 HRTEM 照片中可观察到清晰的晶格条纹,测算后可知晶格条纹间距为 0.352 nm,且未见明显的位错及孪晶等缺陷,表明黑磷的结晶性能良好。图 9(c)为图 9(b)区域对应的选区电子衍射图样,可见清晰、明亮的斑点,这表明所制备的黑磷具有单晶特性,结晶度高。相较于工艺 II,在工艺 III 中通过延长 500 °C 的晶体生长时间,获得了更多纯度高、结晶质量良好的正交黑磷单晶。

3.2 无气相运输条件的黑磷单晶生长过程

采用工艺 III 制备的黑磷的表征结果表明,在

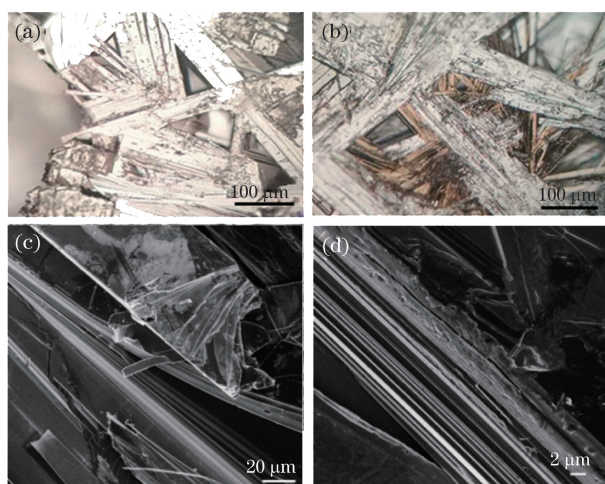


图 6 采用工艺 III 制得的黑磷的形貌及 EDS 能谱图。
(a)(b) 金相照片; (c)(d) SEM 照片; (e) EDS 能谱图

Fig. 6 Morphologies and EDS energy spectra of black phosphorus prepared in experiment III. (a) (b) Metallographic images; (c) (d) SEM images; (e) EDS energy spectrum

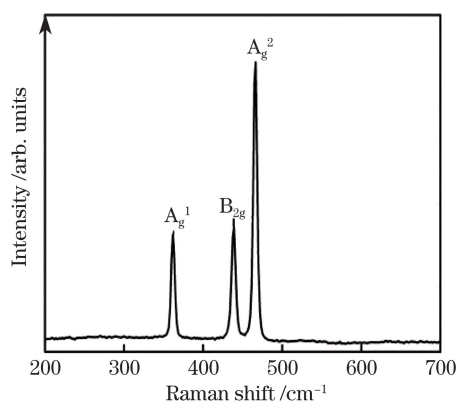


图 7 采用工艺 III 制得的黑磷的拉曼光谱
Fig. 7 Typical Raman spectrum of black phosphorus prepared in experiment III

无气相输运条件下可制备出高品质的黑磷单晶。根据晶体生长成核理论^[15]可知,新相首先在旧相(亚稳相)的某一小区域成核,之后通过相界的位移使得新相逐渐长大,这种转变在时间上具有连续性,在空间上则不连续。依据旧相(亚稳相)在

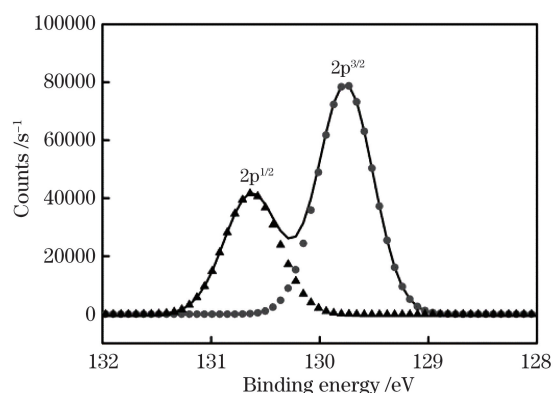


图 8 黑磷的 X 射线光电子能谱
Fig. 8 XPS characterization of black phosphorus

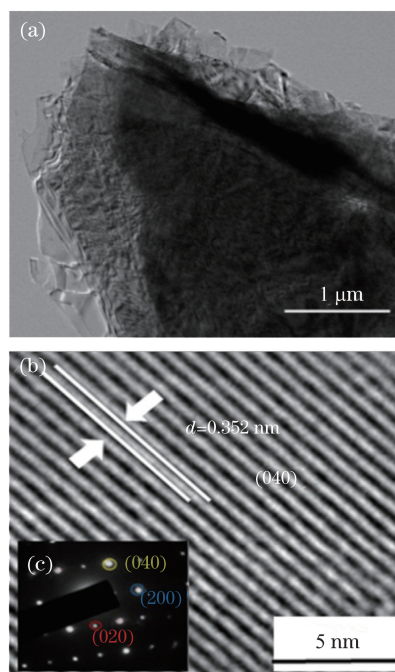


图 9 采用工艺 III 制得的黑磷单晶的 TEM 照片。(a) 低分辨率 TEM 照片; (b) 高分辨率 TEM 照片; (c) 对应的选区电子衍射图样

Fig. 9 TEM images of single-crystal black phosphorus prepared in experiment III. (a) Low-resolution TEM image; (b) high-resolution TEM image; (c) SAED pattern

空间出现的概率,可将晶体成核方式分为均匀成核和非均匀成核。在无气相输运条件下,黑磷的生长遵循非均匀成核规律,可用“凹角理论”解释其生长过程,其凹角处的成核率与平底处的成核率的比值为^[20]

$$\ln\left(\frac{I_A}{I_P}\right) = \frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2} [f_1(m) - f_2(m)], \quad (2)$$

其中,

$$f_1(m) = (2+m)(1-m)^2/4, \quad (3)$$

$$f_2(m) = \frac{1}{4} \left\{ (\sqrt{1-m^2} - m) + \frac{2}{\pi} m^2 (1-2m^2)^{1/2} + \frac{2}{\pi} m (1-m^2) \arcsin\left(\frac{m^2}{1-m^2}\right)^{1/2} - m(1-m^2) - \frac{2}{\pi r^*} \int_{mr^*}^{(1-m^2)r} \arcsin\left[\frac{mr^*}{(r^*-y^2)^{1/2}}\right] dy \right\}, \quad (4)$$

式中： I_A 和 I_P 分别为凹角及平底处的成核率； Ω_s 为单个原子的体积； γ_{sf} 为胚团的比表面能； Δg 为亚稳相中单个原子或分子转化为稳定相晶体的吉布斯自由能的改变量； m 为原子或者分子质量； $f_1(m)$ 为变量因子； $f_2(m)$ 为接触角余弦函数； r^* 为晶体临界成核半径； y 为积分变量。

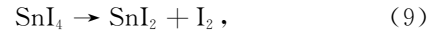
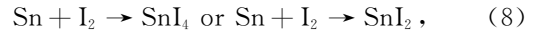
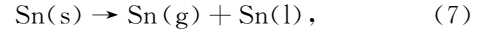
在临界过饱和时,取

$$\frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2} \approx 28. \quad (5)$$

根据(1)式可得 $\ln\left(\frac{I_A}{I_P}\right)$ 与接触角 θ 的关系曲线^[20],可知凹角处的成核概率总是大于平底处。因此,在工艺II和工艺III中,黑磷成核点大多位于石英管底部(水平放置的石英管的右侧),其原因除了物料放置不均外,还包括石英管底部凹角处的成核概率大于顶部较平整处的成核概率^[9-10]。

基于上述实验结果及相关成核理论可知,无气相运输情况下黑磷的生长过程为:在升温过程中碘和锡先蒸发,生成 SnI_4 及 SnI_2 ,当温度高于 340°C 以后, SnI_4 分解成 SnI_2 ;当温度升高至 500°C 左右时,红磷开始升华而形成磷蒸气,继续升温到 620°C 时,红磷完全形成磷蒸气。由于锡的熔点为 231.9°C ,

沸点为 2602°C ,因此大部分锡仍为液态,少部分则形成了锡蒸气。升温过程中的反应式为



式中:s代表固态;l代表液态;g代表气态。

在此后的降温过程中, SnI_2 、Sn和 P_4 反应生成 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ ^[11-12,16],同时,少部分磷蒸气自动生成紫磷沉积在石英管底部^[11]。当降温至 500°C 左右时,饱和磷蒸气进入 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$ 中^[12],将其中的磷元素置换出来,作为黑磷的初始成核位点,同时再次形成 SnI_2 ^[12,21],直至 P_4 分子被消耗殆尽,反应随即结束。黑磷在该阶段生长所需时间较短,磷元素可在10 h内完全转化为黑磷。延长 500°C 的生长时间有助于提高黑磷的转化率,降温过程中的反应式为

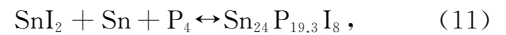


图10为无气相运输条件下黑磷的生长示意图。

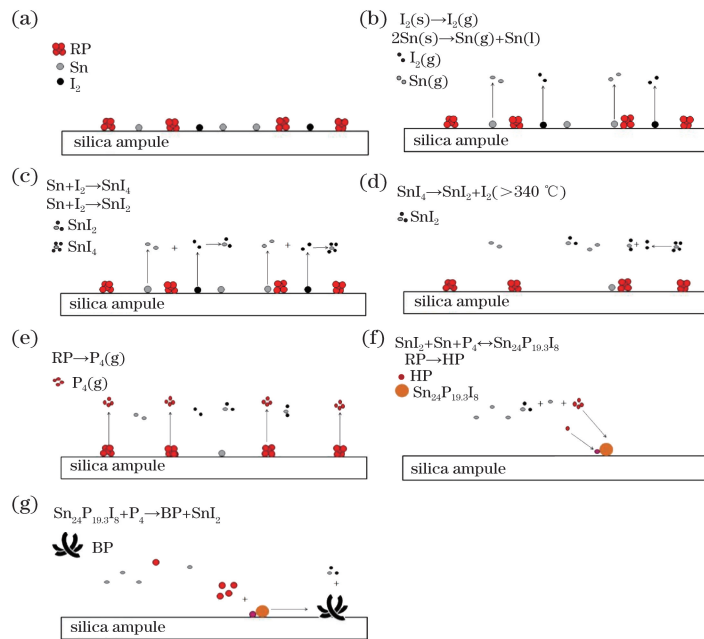


图 10 无气相运输条件下黑磷的生长示意图

Fig. 10 Schematic of growth process of black phosphorus under non-vapor transport conditions

黑磷的生长过程可大致分为两个阶段:1)缓慢升温阶段,碘、锡和红磷依次蒸发并发生反应;2)降温过程先形成紫磷及 $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$, 随后开始生成黑磷。工艺 I 中的生长结束温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 随后自然冷却至室温, 由于降温过程在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 所维持的时间较短, 故只生成了紫磷及零星的黑磷。相较于工艺 II, 工艺 III 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 为黑磷单晶提供了足够的生长时间, 因此红磷的转化率高。根据“凹角理论”可知, 工艺 III 中水平放置的石英管左侧的黑磷的成核率低于右侧, 导致左侧有极少量的磷元素未能转化为黑磷而附着于管壁, 并显示出红色。而快速升降温的工艺 IV 由于没有足够的生长时间, 因此未见黑磷形成。

4 结 论

本文采用矿化法成功地在石英管中获得了高质量的黑磷单晶, 其最高转化效率可达 95% 。相较于带状黑磷, 本文制得的大颗粒块体黑磷更有可能长成大尺寸单晶。拉曼谱和 XPS 测试结果表明, 该方法所制备的黑磷单晶为正交结构, 且具有较高的纯度。通过对比不同生长工艺可以发现: 在降温过程于 $620\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 生成紫磷; $500\text{ }^\circ\text{C}$ 是无气相输运条件下的黑磷生长温度, 延长该温度下的保温时间有助于黑磷单晶的生长, 提高转化率。结合生长实验和机理分析, 阐明了无气相输运条件下黑磷单晶的生长过程。通过深入理解无气相输运条件下的黑磷生长过程, 可进一步优化矿化法的生长工艺参数, 为大尺寸、高品质黑磷单晶的制备提供指导。

参 考 文 献

- [1] Li L K, Yu Y J, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [2] Deng Z X, Chen H J, Li Z B, *et al.* Ballistic electronic and thermal conductance of monolayer and bilayer black phosphorus[J]. *Current Applied Physics*, 2017, 17(2): 214-221.
- [3] Akahama Y, Endo S, Narita S I. Electrical properties of black phosphorus single crystals[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1983, 52(6): 2148-2155.
- [4] Liu H, Du Y C, Deng Y X, *et al.* Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2732-2743.
- [5] Yu X H, Du K X, Yang P Z. Preparation of low-dimensional black phosphorus and its application in solar cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(14): 140001.
- [6] Lange S, Schmidt P, Nilges T. Au_3SnP_7 @black phosphorus: an easy access to black phosphorus[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(10): 4028-4035.
- [7] Nilges T, Kersting M, Pfeifer T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(8): 1707-1711.
- [8] Köpf M, Eckstein N, Pfister D, *et al.* Access and *in situ* growth of phosphorene-precursor black phosphorus[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 405: 6-10.
- [9] Zhao M, Qian H L, Niu X Y, *et al.* Growth mechanism and enhanced yield of black phosphorus microribbons[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(2): 1096-1103.
- [10] Zhao M, Niu X Y, Guan L, *et al.* Understanding the growth of black phosphorus crystals[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(40): 7737-7744.
- [11] Zhang Z M, Xing D H, Li J, *et al.* Hittorf's phosphorus: the missing link during transformation of red phosphorus to black phosphorus[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(6): 905-909.
- [12] Li S, Liu X Y, Fan X, *et al.* New strategy for black phosphorus crystal growth through ternary clathrate[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(12): 6579-6585.
- [13] Ruck M, Hoppe D, Wahl B, *et al.* Fibrous red phosphorus[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(46): 7616-7619.
- [14] Eckstein N, Hohmann A, Wehrich R, *et al.* Synthesis and phase relations of single-phase fibrous phosphorus[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2013, 639(15): 2741-2743.
- [15] Thurn H, Kerbs H. Crystal structure of violet phosphorus[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1966, 5(12): 1047-1048.
- [16] Chen Z Y, Zhu Y B, Lei J, *et al.* A stage-by-stage phase-induction and nucleation of black phosphorus from red phosphorus under low-pressure mineralization[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(47): 7207-7212.
- [17] Morita A. Semiconducting black phosphorus[J]. *Applied Physics a Solids and Surfaces*, 1986, 39(4): 227-242.
- [18] Clark S M, Zaug J M. Compressibility of cubic white, orthorhombic black, rhombohedral black, and simple cubic black phosphorus[J]. *Physical Review*

- B, 2010, 82(13): 134111.
- [19] Zhang Z M, Xin X, Yan Q F, *et al.* Two-step heating synthesis of sub-3 millimeter-sized orthorhombic black phosphorus single crystal by chemical vapor transport reaction method[J]. *Science China Materials*, 2016, 59(2): 122-134.
- [20] Min N B. *Physical foundation of crystal growth*[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1982: 339-374.
- 闵乃本. *晶体生长的物理基础*[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 339-374.
- [21] Wang D Y, Yi P, Wang L, *et al.* Revisiting the growth of black phosphorus in Sn-I assisted reactions [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 21.