

无定形硫属单质分子结构的研究进展

时五一, 鲍雨, 崔树勋

(西南交通大学化学学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

摘要 硫属单质(硫、硒、碲)是自然界中一类十分重要的物质, 在光电材料、电池及半导体等领域有着广泛的应用。硫属单质均具有晶态和无定形态两种结构形态, 其中晶态硫属单质的分子结构已经得到了深入的研究, 但无定形硫属单质的分子结构研究还处于初级阶段。为了更好地发掘无定形硫属单质的应用潜力, 对其结构与性质进行深入研究十分必要。本文概述了无定形硫属单质分子结构研究方面的最新进展, 并展望了未来可能的研究方向。这些工作将有助于更全面地了解无定形硫属单质的性质, 并推动其在不同领域中的应用。

关键词 硫属单质; 无定形态; 硫; 硒; 碲

中图分类号 O613.5

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240054

Research Progress on the Molecular Structure of Amorphous Chalcogen Elements

SHI Wuyi, BAO Yu*, CUI Shuxun*

(School of Chemistry, Key Lab of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract Chalcogen elements (including sulfur, selenium, and tellurium) are essential substances in the nature and have wide-range applications in photoelectric materials, batteries, semiconductors, and other fields. Chalcogen elements have two structural forms: crystalline and amorphous. While the molecular structure of crystalline chalcogen elements has been extensively investigated, the molecular structures of amorphous chalcogen elements remain uncertain. To better explore the potential applications of amorphous chalcogen elements, it is necessary to study their structure and properties. This paper summarizes recent advancements in understanding the molecular structure of amorphous chalcogen elements and envisages potential research directions. These efforts aim to contribute to a more comprehensive understanding of the properties of amorphous chalcogen elements and to foster their application across diverse fields.

Keywords Chalcogen element; Amorphous structure; Sulfur; Selenium; Tellurium

氧族(VI族)元素, 包括氧、硫、硒、碲和钋, 一直是化学及材料科学领域的重要研究对象。多年来, 研究人员对这类元素的结构和性质进行了深入研究, 发现它们在自然界中呈现多种不同的形态, 从双原子分子结构(氧)到环状和链状结构(硫、硒、碲), 以及简单立方晶格结构(钋)^[1]。因为硫、硒和碲3种元素的性质相似, 但与氧元素和钋元素有显著差别, 所以通常将它们归类为硫属元素。

收稿日期: 2024-01-29. 网络首发日期: 2024-03-12.

联系人简介: 崔树勋, 男, 博士, 教授, 主要从事单分子力谱和分子自组装方面的研究. E-mail: cuishuxun@swjtu.edu.cn

鲍雨, 男, 博士, 副研究员, 主要从事单分子力谱方面的研究. E-mail: baoyu@swjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22273079)、四川省自然科学基金(批准号: 2022NSFSC1204)和四川省中央政府引导地方科技发展计划项目(批准号: 2022ZYD0043)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22273079), the Natural Science Foundation of Sichuan Province, China (No.2022NSFSC1204) and the Central Government Guiding Local Science and Technology Development Project of Sichuan Province, China (No.2022ZYD0043).

含硫属元素的化合物和材料在光学^[2-5]、电池^[6-15]、半导体^[16-19]以及生命科学^[20-23]等领域有着广泛的应用。Vaishnavi等合成了大面积的单层和多层SnS化合物^[2],这些层状化合物具有从远紫外到近红外波长的光谱响应,并具备快速光电检测功能。Xu等^[22]研究了含碲高分子在生命科学领域的应用,例如利用主链含碲高分子同时包载顺铂和吲哚菁绿,以实现癌症化疗和光动力治疗的结合。Chang等^[23]通过精确控制硒和碲的投料比及表面活性剂的种类,实现了纳米异质结的精确调控,这种结构展现出强大的放疗增敏活性,并可在肿瘤微环境中发挥化疗作用。此外,Yang等^[6]利用硒和碲取代部分硫,将产物负载在具有高比表面积和多孔结构的活性炭上,成功开发出一种新型电池正极材料。实验结果表明,该材料不仅具备硫的高容量、硒和碲的高导电性和高循环性,而且在醚类和酯类电解质中表现出良好的相容性。研究人员进一步指出,这种材料并非仅仅是硫、硒和碲的简单混合,而是一种全新的三元化合物。虽然其微观作用机理尚未完全明确,但深入了解硫属物质的分子结构对于揭示新型材料键合方式具有重要意义。

硫属单质均具有晶态和无定形态两种结构形态。通过X射线衍射(XRD)、中子衍射、非弹性散射、电子显微镜(EM)、扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、红外光谱、X射线吸收精细结构谱(EXAFS)、核磁共振波谱(NMR)、X射线光电子能谱(XPS)、质谱(MS)以及拉曼光谱等表征手段,研究者对硫属单质晶态结构进行了广泛且深入的研究^[24-33],为理解硫属单质的性质提供了重要信息。然而,与晶体结构相比,关于无定形硫属单质结构的研究较少,且主要聚焦在多组分系统,如三元、四元玻璃^[34]和非晶薄膜^[35]。这主要是由于无定形物质的原子及分子排列缺乏长程有序性,其结构在微观尺度上可能表现出高度的异质性,难以利用常规的方法对其结构进行研究。此外,无定形物质的结构可能是动态变化的,特别是在高温或者高压条件下,因此实验条件的改变会对无定形物质的结构产生影响。可见,传统的结构表征技术存在一定的局限性(表1),难以提供无定形物质更加详细的信息。

Table 1 Advantages and disadvantages of common characterization methods for the determination of amorphous substances

Common structural characterization technique	Available structural information	Limitation
XRD	Crystal structure information	Unable to resolve the amorphous structure; Difficulty in sample preparation
Neutron diffraction	Neutron scattering length; nuclear density imaging	Unable to resolve the amorphous structure; low resolution
Inelastic scattering	Dynamical length scale and other information; excited state information	Complex data analysis; model fitting requirements; difficulty in sample preparation; low resolution
EM	Morphology information; composition analysis; local structural analysis	Sample damage; limited sample thickness; difficulty in sample preparation
STM	Surface topological information; atomic arrangement structure; local charge density	High sample conductivity requirement; strict environmental requirements; sample damage
AFM	Surface topological information; atomic arrangement structure; mechanical property	Slow scanning speed; size effect of probe
Infrared spectrum	Chemical composition; molecular structure; impurity detection	Transparent sample; complex spectrum; low resolution; sensitive to sample surface and thickness
EXAFS	Chemical environment analysis; bond length; coordination number and configuration; oxidation states and coordination bond energies	Sensitive to sample surface; low resolution; complex data analysis
NMR	Chemical environment analysis; molecular configuration and conformation; molecular dynamics; molecular scale and shape	Low sensitivity; high sample preparation requirements; signal overlap; complex data analysis and simulation
XPS	Element composition; chemical state; electronic structure	Unable to obtain deep-structure information; low resolution
MS	Molecular mass; structural identification; isotopic distribution	Low sensitivity and resolution; high purity of samples
Raman spectrum	Molecular vibration information; isotope effect	Weak signal; fluorescent interference; unable to obtain deep-structure information

因此准确解析其分子结构是十分困难的^[36]。

众所周知,分子结构是决定材料宏观性质和性能的重要因素,通过了解分子结构可以更加准确地建立结构与性能之间的关系。由于无定形硫属单质在电池及半导体器件等领域具备潜在的优势,因此,为了更加充分地发挥其潜力,深入探究其分子结构至关重要。

对无定形硫属单质的结构和性质的研究可以追溯到20世纪初。1905年,Smith等^[37]首次对硫的无定形态(a-S)以及两种液态聚集态(S_λ , S_μ)的性质进行了研究。随后,关于无定形硒(a-Se)和无定形碲(a-Te)的研究也逐渐展开。1967年,Lucovsky等^[38]分析了a-Se的拉曼谱图。1972年,Brodsky等^[39]获得了a-Te的拉曼光谱。近几十年来,科学家们对无定形硫属单质的关注日益增多,但由于无定形物质研究的难度大,目前只能确定无定形硫属单质的特殊拉曼光谱峰^[39-43]和无定形硫的长链状结构^[44],无定形硒及无定形碲的结构尚不明确。为了方便后续对无定形硫属单质的结构进行深入研究,本文将对以往的相关研究进行简要评述,并逐一介绍关键内容。

1 无定形硫

硫,源自拉丁文“Sulphur”,原意是鲜黄色^[41]。自然界有天然的硫单质。硫在远古时代就被人们所知晓。大约在4000年前,埃及人已经会用燃烧硫所生成的二氧化硫来漂白布料。古希腊和古罗马人也能熟练地运用二氧化硫来熏蒸、消毒和漂白。硫在中国古代被列为重要的药材,例如在药理学专著《神农本草经》中所记载的46种矿物药品中,就有石硫黄(即硫磺)。1777年,Lavoisier确定硫为一种元素。自此,硫便进入了近代化学的大门,并且迅速成为近现代化学工业中最重要的元素之一。

硫单质存在多种同素异形体,其形式主要分为晶体硫和无定形硫。晶体硫由八元环(S_8)构成,并以不同的排列方式形成多种同素异形体,包括常见的斜方硫(又称菱形硫或 α -S)和单斜硫(β -S)^[45]。与晶体硫相比,a-S的研究相对较少,这是由于其玻璃化转变温度(取决于淬火温度)远低于室温,导致它在常温下会自发结晶。这种亚稳性和高结晶性给无定形结构的探索带来巨大的挑战。研究a-S不仅仅是为了满足人类的好奇心,更是因为无定形态是硫在其它行星中的常见状态^[46]。

硫在 $T \approx 423$ K时的热可逆聚合转变是其最引人注目的特性之一^[47]。 S_8 环打开形成双自由基 S_8^* 链(链引发), S_8^* 链连接形成长链 S_n (链转移),最后这些 S_n 连接形成长聚合物链,这种现象被称为液-液相变(简称LLPTs),也被称为 λ -转变^[41,48]。此外,硫也是极少数可以在任意高于 λ -转变温度下淬火后形成大块无定形单质的元素^[26]。关于硫的 λ -转变已被广泛研究,但是目前对a-S结构形态的研究较少,且无明确结论^[49-54]。

单质硫的结构和性质在很大程度上受到制备条件的影响,例如光照、温度以及压力等因素都可以改变硫的性质。1906年,Rankin^[55]发现,在紫外光照射下,不溶的a-S可以从斜方硫的 CS_2 溶液中沉淀出来。当浓度增加时,沉淀所需的光照强度降低;当浓度恒定而温度升高时,则需要更强的光来引发沉淀。此外,1993年,Ruoff等^[56]利用同步加速器能量色散X射线衍射技术,在室温下研究了 S_8 在不同压力下的正交形式。他们观察到,在约5 GPa的压力下,硫由正交相向单斜相转变,且单斜相可以持续到24 GPa。当压力升高到25 GPa以上时,衍射图谱逐渐呈现放射状图案,衍射环强度均匀且较弱,表明单质硫由晶态转变为无定形态。进一步研究发现,硫的晶态-无定形态相变是可逆的,但在降低压力时存在一定的滞后效应。

1990年,Winter等^[57]采用中子衍射技术对液态硫进行淬火处理,随后在77 K下进行保温,得到无定形固体硫。这种无定形固体硫的结构参数与母液相似,只是强度略有差别[特别是在0.38和0.53 nm处,图1(A)和(B)]。然而,Stillinger等^[58]提出的 S_8 淬火模型中并未观察到这两个峰的出现[图1(C)]。他们认为这可能是由于液体中较剧烈的分子热运动导致的,且无定形硫的凝固会进一步导致这两个峰的增强。

2000年,Schumacher等^[59]用拉曼光谱研究了硫的压力和光致相变,他们发现a-S的拉曼光谱与 S_μ (液态硫的聚集态)以及 $S_x(x \approx 25)$ 的拉曼光谱非常相似,推测a-S是链式结构。2009年,Ralph等^[60]在对

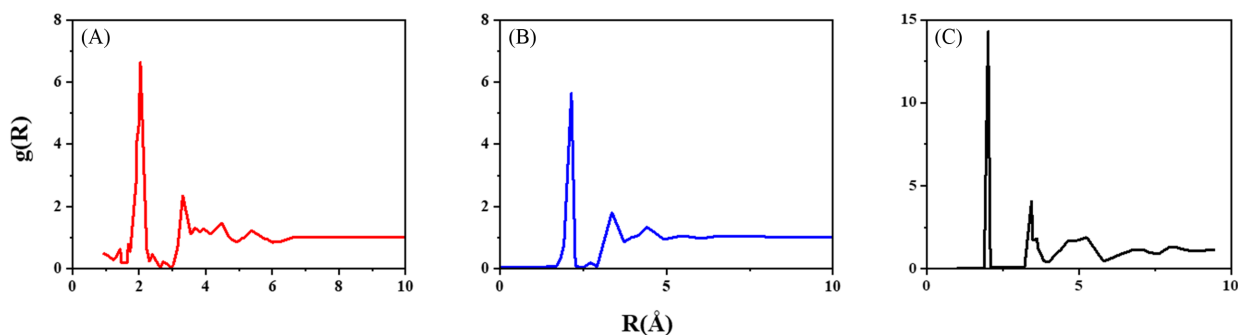


Fig. 1 Molecular dynamics simulation diagram of the structure obtained by rapid quenching of amorphous sulfur(A) and liquid sulfur(B)^[57] and the Model of S₈ propounded by Stillinger *et al.* at 362 K(C)^[58]

(A, B) Copyright 1990, European Physical Society; (C) Copyright 1986, American Institute of Physics.

硫氧化细菌的活性进行研究时,同时获得了a-S与晶体S₈环(α-S₈)的拉曼光谱.

图2示出了Ralph等获得的a-S与α-S₈的拉曼光谱,图中清楚地显示了硫的晶态和无定形态之间的差异,二者的两个主峰分别位于456和473 cm⁻¹处,与α-S₈相比,a-S的拉曼光谱位移强度显著降低.此外,a-S在400~500 cm⁻¹之间的拉曼峰相较于α-S₈有一定的增宽,这是由于α-S₈具有长程有序性,a-S晶格排列无序并且存在更多的缺陷以及畸变,使得它们在分子振动和晶格振动方面有所不同,从而导致a-S的光谱中额外拉曼峰的产生以及峰宽增大.因此,通过拉曼光谱可以对硫的不同相态进行区分和研究,从而更加深入地了解材料的结构与性质.

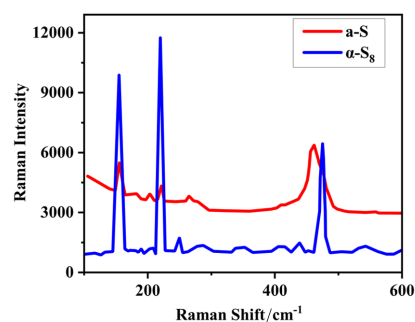


Fig. 2 Raman shift spectra of a-S and α-S₈^[60]

The data of α-S₈ and a-S were offset by 1000 and 3000 intensity units, respectively, in which the a-S spectrum was enlarged by 5 times.
Copyright 2009, Elsevier.

表2汇总了Ralph等^[60]与Eckert等^[41,42]测定的α-S₈与a-S的拉曼光谱数据,通过对比可以看出,二者的光谱数据偏差不大,据此可以确定a-S的特征光谱峰位置约为460 cm⁻¹.为方便读者对比无定形硫单质的性质差异,本文将它们的部分结构信息及特征拉曼光谱峰汇总于表3.

Table 2 Main Raman shift vibrations and stretching frequencies of sulfur allotropes

α-S ₈		a-S	
Raman shift/cm ⁻¹	Raman shift/cm ⁻¹	Raman shift/cm ⁻¹	Raman shift/cm ⁻¹
472.5 ^[60]	475 ^[41]	456.3 ^[60]	460 ^[41,42]
436.7 ^[60]	440 ^[41]	421.7 ^[60]	425 ^[41] , 427 ^[42]
246.6 ^[60]	248 ^[41]	274.2 ^[60]	275 ^[41] , 285 ^[42]
218.0 ^[60]	220 ^[41]	ca. 260, shoulder ^[60]	260 ^[41] , 268 ^[42]
153.6 ^[60]	150—160 ^[41]		

Table 3 Summary of characteristic Raman spectral peaks of amorphous chalcogen elements

Species	Bond length/nm	Bond angle/(°)	Characteristic Raman spectral peak/cm ⁻¹
a-S	0.200~0.210 ^[41]	90~120 ^[41]	ca. 460 ^[41,42]
a-Se	0.232~0.250 ^[103]	>100 ^[103]	Se _n : ca. 250 ^[43] Se ₈ : ca. 260 ^[43]
a-Te	0.277±0.002 ^[119]	90~120 ^[119]	ca. 157 ^[39]

2013年,Andrikopoulos等^[54]利用偏振拉曼散射技术对单质硫在玻璃态和过冷态的振动模式、结构和亚稳态进行了深入研究.极化拉曼光谱记录了在473 K淬灭的硫在93~273 K的宽温度范围内过冷液

体的结晶过程. 图3(A)绿色虚线部分为短链和长链以及 S_8 的混合物的理论计算振动光谱, 红色实线和蓝色虚线分别是母液在473 K时以及淬灭产物在93 K时的S—S键拉伸谱. 可以看到, 93 K时的淬灭产物大致保留了母液的结构, 表明其结构由 S_8 和 S_n 组成. 低温光谱显示了玻璃态中存在两种不同的聚合物. 随后, 他们通过从头计算方法模拟了聚合物链 $S_{8k}(k=1, \dots, 7)$ 的振动频率, 并据此提供了一个分配长链和短链的方法. 计算结果表明, 硫链的振动频率在 $k=2$ (16个S原子)时达到最大值, 之后无论分子链如何增长, 频率都保持不变. 将 α -S加热到玻璃化转变温度(T_g)以上时, 链结构不再稳定, 倾向于形成热力学更稳定的 S_8 环[图3(B)]. 这一结果表明单质硫的聚合物状态属于亚稳态. 这种链-环键的转变机制可能与早期报道的过冷硫中二次弛豫的机制有关^[26], 并被认为是导致过冷硫易碎的一个重要因素.

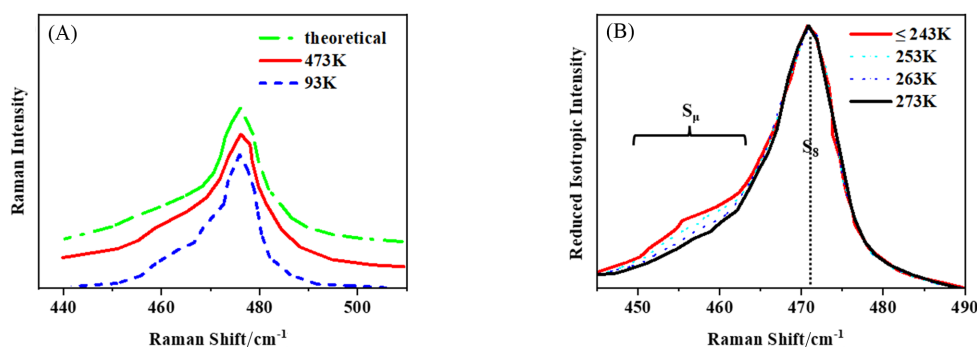


Fig. 3 Reduced isotropic intensity of the S—S bond stretching spectral region for the parent liquid at 473 K (solid red curve) and the quenched product at 93 K(dashed blue curve)(A) and Raman spectra of the spectral range representative of the S—S stretching modes obtained at various temperatures(B)^[54]

(A) The upper spectrum (dashed-dotted green curve) is the theoretically calculated spectrum representing the vibrational modes of a mixture of short and long chains and S_8 units. (B) Intensities are normalized concerning the maximum of the S_8 band. For visual inspection, the spectra have been shifted (along the x-axis) so that the S_8 peak maxima coincide.

Copyright 2013, American Institute of Physics.

单分子原子力显微镜是研究聚合物单链结构、构象及纳米力学性质的先进技术手段^[44,61-71], 其结构如图4(A)所示. 首先, 通过物理或化学方式将待测高分子样品吸附在预处理的基片或针尖上^[63,64]. 随后, 控制压电陶瓷管移动使AFM针尖靠近基片, 此时悬臂保持松弛状态[图4(B)-I]. 当针尖接触基片时, 有一定概率捕获待测聚合物链, 形成“高分子桥”[图4(B)-II]. 当针尖远离基片时, 悬臂梁发生明显弯曲[图4(B)-III], 拉伸聚合物链直至“高分子桥”发生断裂, 悬臂梁恢复原状. 将上述过程中悬

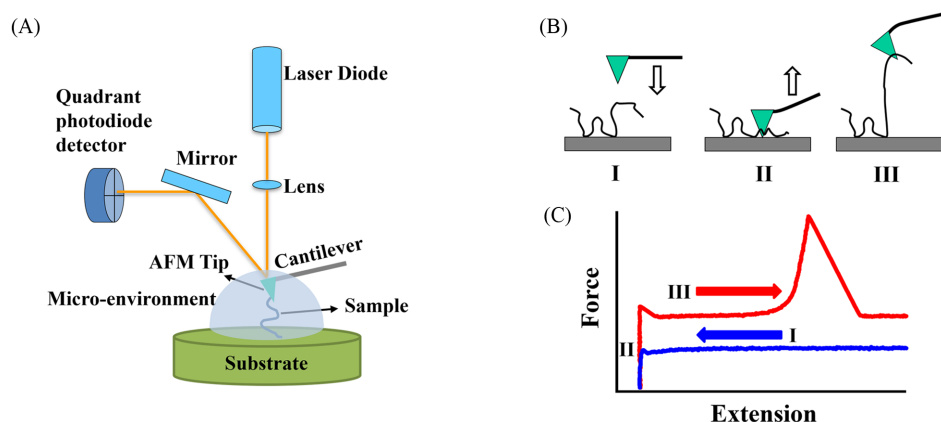


Fig. 4 Structural schematic diagram of single-molecule atomic force microscopy(A), the working principle of single-molecule atomic force microscopy experiments on a sample prepared by physisorption(B) and the approaching(blue) and the retracting(red) F - E curves of one experimental cycle(C)^[64]

Copyright 2020, the Royal Society of Chemistry.

臂梁的弯曲程度以及压电陶瓷管的位移之间的关系转换后可得到聚合物链的力-拉伸曲线[F - E 曲线, 图4(C)].

近年来, 本课题组利用单分子原子力显微镜成功解析了无定形红磷和硼的长链结构^[70,71], 为揭示无定形物质的准确结构信息提供了新的研究方法. 在此基础上, Zhang等^[44]通过光化学方法将 S_8 聚合得到聚硫链, 并利用单分子原子力显微镜研究了聚硫链的单链弹性. 聚硫链在壬烷中的 F - E 曲线如图5(A)所示. 由于高分子链的多分散性以及针尖抓取分子的随机性, 这些曲线具有不同的轮廓长度. 经归一化处理之后, 这些曲线在整个力范围内可以很好地重合[图5(B)], 表明得到了聚硫链在壬烷中的单链弹性. 随后, Zhang等通过量子力学计算(QM)得到了由4个硫原子组成的寡硫链的弹性系数, 当分子链的库恩长度 $l_k=0.207$ nm(即S—S键的长度)时, 理论弹性曲线可以与聚硫链的实验曲线完美地重合[图5(C)]. 此外, 对比发现由3个硫原子组成的寡硫链(H-S-S-S-H)与由4个硫原子组成的寡硫链(H-S-S-S-S-H)的理论曲线在0~2000 pN范围内无明显偏差[图5(D)], 说明即使是短链, 聚硫链的力学性能也不受硫原子数量的影响. 即聚硫链的归一化 F - E 曲线可以表示任意长度S链的固有力学性质.

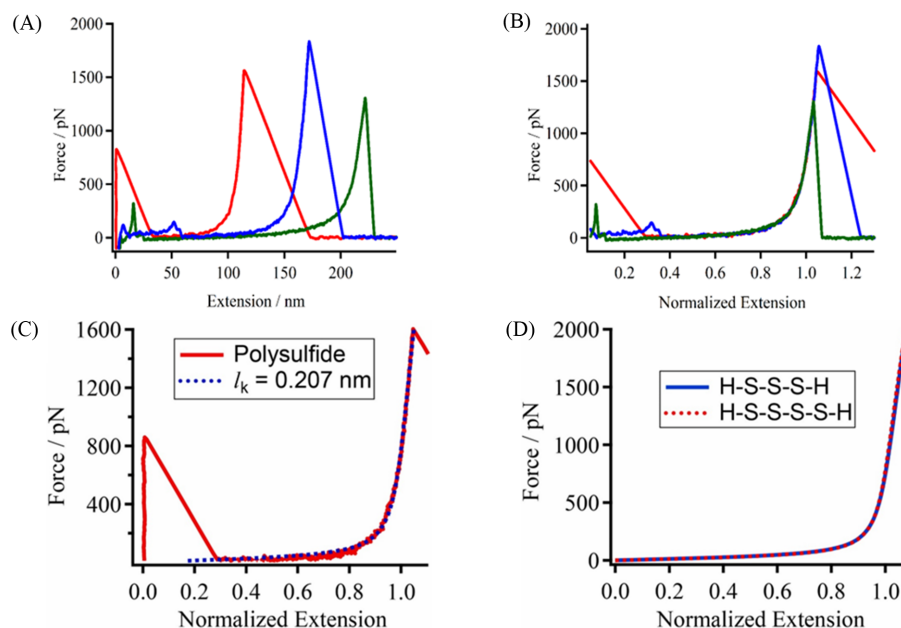


Fig. 5 Typical F - E curves of polysulfide in nonane obtained by the single-molecule atomic force microscopy measurements(A), the normalized F - E curves of those shown in (A)(B), normalized experimental curve of polysulfide(red solid line) and the theoretical elastic curve of polysulfide with $l_k=0.207$ nm (blue dotted lines)(C) and comparison of the theoretical curves of polysulfide consisting of three and four sulfur atoms(H-S-S-S-H and H-S-S-S-S-H)(D)^[44]

Copyright 2022, Elsevier.

2 无定形硒

1817年, 瑞典化学家 Berzelius 首次从硫酸厂铅室底部的红色粉状物中提取了硒, 并发现了硒的多种同素异形体^[72]. 还原硒的氧化物可得橙色 α -Se. 缓慢冷却熔融的硒则能得到灰色晶体硒. 而在空气中让硒化物自然分解可得到黑色晶体硒^[73]. 目前已知的单质硒的同素异形体有7种, 分别为三方硒(t -Se)、菱形硒、单斜硒(α -Se, β -Se 和 γ -Se)、无定形红硒以及黑玻璃硒. 硒也存在与硫类似的热可逆聚合转变^[74], 但二者分子结构存在明显差异: 硫的原子半径较小, 原子之间的相互作用较强, 所形成的环状结构更稳定, 因此在熔体中发生 λ 跃迁时, 硫更倾向于以顺式构象形成稳定的 S_8 环[图6(A)]; 硒的原子半径较大, 原子间的相互作用较弱, 在熔体中更倾向于形成能量上更稳定的反式链结构^[36][图6(B)], 因此硒的无定形态(玻璃态、过冷态以及熔融态)不可能完全由 Se_8 环组成.

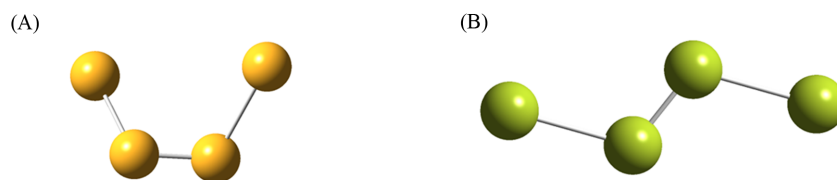


Fig. 6 Four atom conformation
(A) *cis*, Forming a ring; (B) *trans*, forming a chain.

a-Se 的结构已通过振动光谱^[75-81]、非弹性中子散射^[82-84]、非弹性 X 射线散射^[85]、X 射线吸收精细结构谱^[86,87]、X 射线和中子衍射^[88,89]、黏度测定^[90-92]、紫外光谱^[93]、核磁共振^[94]、蒙特卡洛模拟^[95,96]以及分子动力学模拟^[97-102]等方法进行了研究. a-Se 的短程有序结构十分简单(图 7): 键长 $r=0.232$ nm, 平均配位数大约为 2, 键角略大于 100° ^[103]. 二面角是区分晶体和无定形态的唯一参数, a-Se 的二面角在 $70^\circ\sim 100^\circ$ 范围内, 而晶体 t-Se 的二面角为 102° ^[98]. 然而, 关于 a-Se 的中程有序结构、环链平衡以及链间相互作用等方面, 目前仍存在许多值得探讨的问题.

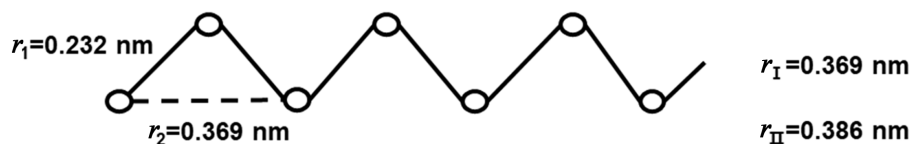


Fig. 7 Schematic diagram of an amorphous selenium planar serrated chain

1967 年, Lucovsky 等^[38]首次分配了 a-Se 的拉曼带. 他们通过对比 a-Se 和由 Se_8 环构成的 α -单斜 Se 的拉曼光谱[图 8(A)], 发现 a-Se 中同时存在环状和链状结构. 在后续的研究中, Martin 等^[31]指出环状结构和链状结构的 A_1 对称振动频率均在 250 cm^{-1} 附近, 这是因为与晶体相比, 非晶的 Se 环和链段之间的分子间相互作用较弱. 1976 年, Gorman 等^[76]首次记录了低温(9.8 K)下 a-Se 在激发能(1.55 eV)远低于光带隙(约 2.0 eV)的极化和去极化拉曼光谱[图 8(B)和(C)]. 偏振分析表明, 在 250 cm^{-1} 处的主拉曼带受强烈的极化影响, 退极化比约为 0.1. 值得一提的是, 他们认为 250 cm^{-1} 处的拉曼峰是单斜硒而非 Lucovsky 所认为的 Se_8 环的特征峰, 并指出 Lucovsky 等^[38]对此处拉曼峰的不当归属误导了后续的研究工作.

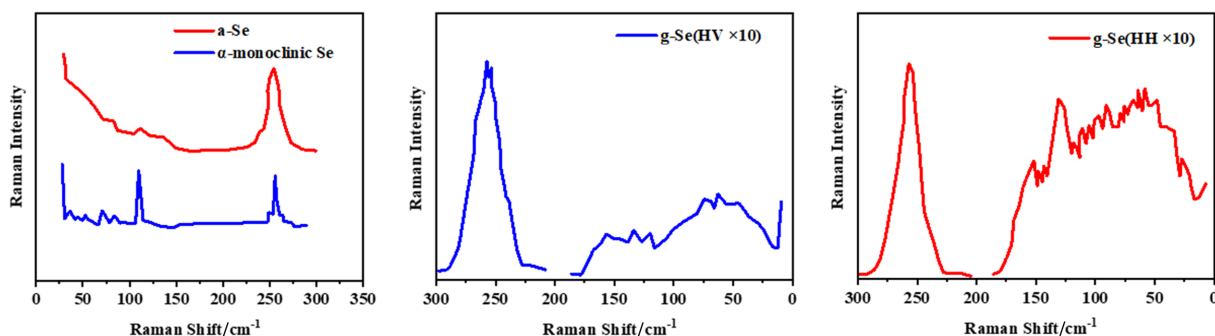


Fig. 8 Raman spectra of amorphous and α -monoclinic selenium(A)^[38], polarized(HV)(B) and depolarized(HH)(C) Raman spectra of bulk glassy Se recorded at 9.8 K using the 799.3 nm laser as the excitation source^[76]

(A) Copyright 1967, Elsevier; (B, C) Copyright 1976, Elsevier.

1980 年, Carini 等^[78]研究了 a-Se 的共振拉曼散射, 并且在 $31, 62$ 和 93 cm^{-1} 处发现了“新的拉曼带”. 他们认为这是 Se_8 环的振动特征峰, 从而提出了一种量化环链平衡的方法. 但其后 Griffiths 指出上述 3 个拉曼带是由于染料激光器的腔内模式引起的伪影^[104].

1981年, Carroll等^[79]发现无定形蒸发硒的结构与大块玻璃态硒(g-Se)的结构几乎相同. 在图9(A)所示的拉曼光谱中, 无定形蒸发硒和大块玻璃态硒均在112 cm⁻¹处出现拉曼峰, 且强度相似, 表明这一波段来自于Se₈环的振动. 这一结论也被Yannopoulos等^[43]利用高分辨率非共振拉曼散射技术所证实. 通过分析分子内键弯曲频率区域(即0~155 cm⁻¹)的g-Se还原极化拉曼光谱[图9(B)的插图部分]可以清楚地看到与中程结构顺序相关的拉曼峰, 即112和138 cm⁻¹处的两个尖峰, 它们被认为分别来自聚合物分子中的环状和螺旋状构象的键弯曲振动. 此外, 他们还发现Se原子的双重配位符合a-Se的正常成键要求, 约90.0%的原子形成长螺旋链, 另有约10.0%的原子形成Se₈环. 从图9(C)所示拉曼光谱可以看出, 234 cm⁻¹处的拉曼峰对应于t-Se链, 250 cm⁻¹处的拉曼峰对应于无定形结构Se_n链, 260 cm⁻¹处的拉曼峰对应于Se₈环(表3).

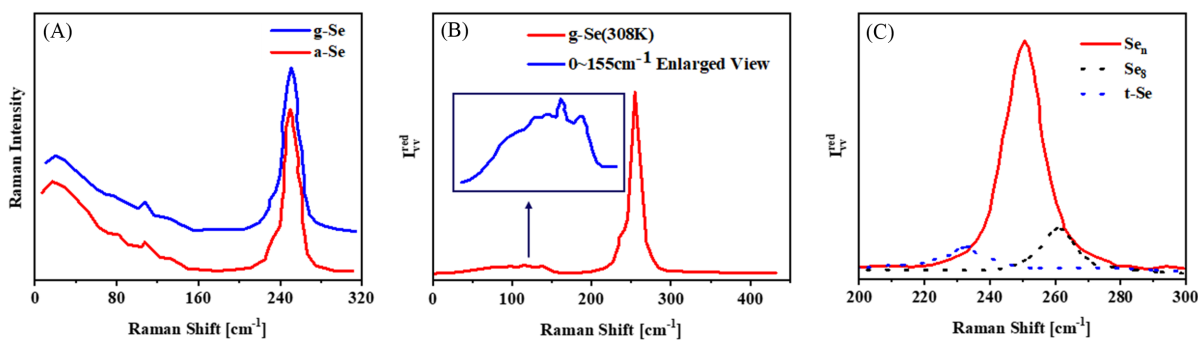


Fig. 9 Raman spectra of bulk glass state and evaporated amorphous selenium(A)^[79], reduced polarized (I_{VV}^{red}) spectrum of g-Se at 308 K(B) and Raman spectra of selenium with different structures(C)^[43]

Inset of (B): magnified image of the low-frequency part of the spectrum where the Raman peaks associated with the medium-range structural order are seen. (A) Copyright 1981, Elsevier; (B, C) Copyright 2004, American Institute of Physics.

在a-Se的拉曼归属问题得到澄清之后, 研究人员对a-Se的结构问题也开展了研究. 早在1978年, Suzuki等^[105]就提出a-Se的结构不能简单地理解为孤立的链和环的混合. 他们认为除了含有孤立的Se₈环和Se_n链外, 还含有分子片段, 这些分子片段通常与具有环状构象的链相结合. 1998年, Kobashi等^[106]利用XRD研究了在620 K下由熔融硒淬火至室温制备的a-Se的结构. 结果表明, 在短程范围内, a-Se较大区域的结构是由具有扭曲单斜结构的不同尺寸的八元环堆叠组成的, 而小范围结构则是由具有扭曲六边形结构的链随机排列组成的. 2019年, Calzadilla等^[107]将硒薄膜电沉积到氟掺杂的SnO₂基底上, 并利用AFM、拉曼光谱和光学吸收等方法对其结构、形貌和带隙进行了深入研究, 发现a-Se中链和环共存. 然而, 值得注意的是, Marple等^[108]在2017年的一项研究中提出a-Se中没有Se₈环的存在, 这与现有的大部分研究的观点相矛盾. 因此, a-Se的结构问题在未来仍需要进行进一步研究.

3 无定形碲

碲(Te)是一种非金属元素, 由德国矿物学家Reichenstein^[109]在1782年研究金矿石时首次发现. 随后, 维也纳一位名叫牟勒的矿工从这种矿石中提取出碲, 由于样品稀少, 只能确定它的性质与锑不同, 是一种新元素, 直到1798年才被Klaproth正式命名为Tellurium. 碲存在两种同素异形体, 一种是晶体碲, 具有金属光泽, 银白色, 性脆, 与锑类似; 另一种是a-Te, 呈粉末状, 暗灰色, 密度中等, 熔、沸点较低. 尽管碲属于非金属元素, 却有出色的传热和导电性能. 在所有的同族非金属中, 碲的金属性最为显著^[41].

与a-S和a-Se相比, a-Te被研究得最少. 这是因为当它通过低温气相沉积或者溅射沉积到基底上时, 一旦升高至室温, 就会迅速结晶. 即使采用很高的冷却速率, 也难以制备出大块的a-Te^[34,109,110]. 此外, 与硫和硒相比, 碲形成的同核键最弱^[111], S-S, Se-Se和Te-Te键的键能依次降低, 分别为266, 192和149 kJ/mol. 这也解释了碲对外部刺激高度不稳定性原因, 包括其氧化倾向和在激光作用下的低阈

值烧蚀。但这种不稳定性也促使了碲各向异性纳米结构的生长^[112,113]。

a-Te 的保存条件苛刻，实验过程中它的性质会发生显著改变，从而对实验结果产生巨大的影响^[114,115]。Koma 等^[114]在 1971 年通过快速淬火得到凝固态碲，并测得了 ¹²⁵Te 的核磁共振图谱，得出 a-Te 是由许多短螺旋链组成的结论，但是他们通过淬火所得的固体中包含无定形和多晶部分，因此结果并不准确。随后，Pine 等^[116]得到了晶体三角碲(t-Te)在 295 K 和 90 K 时的拉曼光谱，并同时提供了 a-Te 的光谱数据。但在后续的研究中，Pine 等^[116]发现他们得到的并非 a-Te 的拉曼光谱，而是高温时产生的氧化物 TeO₂ 的拉曼光谱。由于 a-Te 在约 283 K 就开始结晶，因此 a-Te 的结构研究受到了极大的限制，研究进展十分缓慢。

1972 年，Brodsky 等^[39]首次进行了 a-Te 的拉曼光谱研究。图 10 为 a-Te 在 77 K 时的拉曼光谱，其中红线代表原始数据，蓝线代表将 a-Te 加热至室温，然后再冷却至 77 K 过程中形成的结晶薄膜的光谱。结果表明 a-Te 的拉曼光谱主要由宽的、基本对称的峰(157 cm⁻¹)组成(表 3)。在约 90 cm⁻¹处呈现出一个宽肩。需要指出的是，图 10 中 50~75 cm⁻¹区域的微小振荡信号在后续实验中不可重现，这也许是实验过程中产生的误差所导致的。Brodsky 等的研究表明，a-Te 的结构类似于晶体中的链状结构，不同之处在于这些链是无序排列的。在这一结构中，同一链内的非静电相互作用与晶体中的相似。由于相邻链的无序排列，链之间的非静电相互作用无法有效传递，从而影响了振动能量的抑制效果。此外，在密度较低且无序的无定形结构中，远距离偶极相互作用的影响也可能会减弱，使得晶格结构更加松弛易变化，这也是 a-Te 相较于晶体碲更加脆弱的原因。

1973 年，Ichikawa^[117]首次利用衍射图谱研究了 a-Te 的结构。他在液氦或液氮温度(LHeT 或 LNT)下制备了 a-Te 薄膜，并通过分析电子衍射图的径向分布研究了薄膜中原子的局域排列。研究表明，a-Te 同一链中的原子的次近邻配位数大约为 1.6，由此得出 a-Te 呈短链结构的结论。另一方面，Stuke^[118]在 1970 年提出 a-Te 具有无序的链结构，其中链间键比 t-Te 的键弱，但链内键更强，更接近纯共价键。这一观点在 Ikemoto 等^[119]的研究中得到了进一步证实。他们采用 X 射线吸收精细结构光谱研究了 a-Te 的局部结构，发现与 t-Te 的共价键长度(0.283±0.002 nm)相比，a-Te 的共价键长度 [r_{intra} , (0.277±0.002) nm] 缩短，链内 Debye-Waller 因子 [DW_{intra} , (0.0049±0.0002) nm] 降低，链内配位数 (N_{intra} , 1.97±0.20) 接近于 t-Te 的配位数(2.00)，链间相互作用减弱，详细结构参数列于表 4。这些结果表明，a-Te 链间相互作用的减弱增强了链内相互作用。

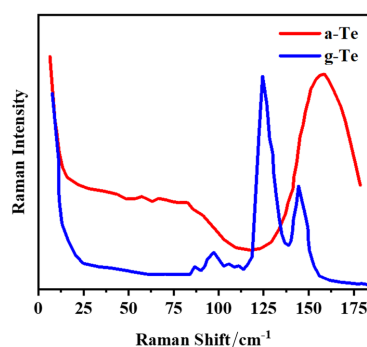


Fig. 10 Raman spectra of a-Te and polycrystalline Te measured at 77 K^[39]
Copyright 1972, Wiley-VCH.

Table 4 Structural parameters of t-Te and a-Te

Species	$r_{\text{intra}}/\text{nm}$	N_{intra}	$DW_{\text{intra}}/\text{nm}$
t-Te	0.283±0.002	2.00	0.0054±0.0002
a-Te	0.277±0.002	1.97±0.20	0.0049±0.0002

由于 a-Te 的结构容易受到制备条件的影响，在实验过程中很容易产生晶体，因此对 a-Te 的结构研究更倾向于使用理论计算的方法。然而，由于理论计算所涉及的参数不一致或误差的存在，不同方法得出的理论结果可能存在一定程度的差异。这一因素应当被纳入考虑，从而更准确地理解 a-Te 的结构特性。

2012 年，Akola 等^[120]利用密度泛函理论进行了 a-Te 的理论计算，体相的频率分布由式(1)速度-速度自相关函数 C_v 的傅里叶变换计算得到(N 为粒子数)，扩散常数 D 由式(2)中的坐标 \vec{R} 计算得到，计算所得的 a-Te 的结构与现有的实验结果基本一致^[117-119]。

$$C_v(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{v_i(0)v_i(t)}{v_i(0)v_i(0)} \quad (1)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{|\vec{R}(t) - \vec{R}(0)|^2}{6t} \quad (2)$$

他们通过确定距离任何原子远于给定截止点(0.28 nm, Te-Te键的键长)的结构域来进行空腔分配[图11(A)],在300 K时,a-Te中4元环和14~24元环的结构比重增加,体系具有低配位的特征,并且存在链状结构和空腔.图11(B)示出了大多数双配位原子以非常短的链形式存在,但平均链长(3.91个键,不包括孤立的原子)比在高温时的长.此外,a-Te的空腔约占总体积的37.0%,而在晶体Te中并未发现这一特征.在半导体材料的研究中,通过控制空腔的位置和密度,可以调整半导体材料的电学、光学和电子性能,a-Te多空腔的特点使其在新型半导体器件中的应用成为可能.

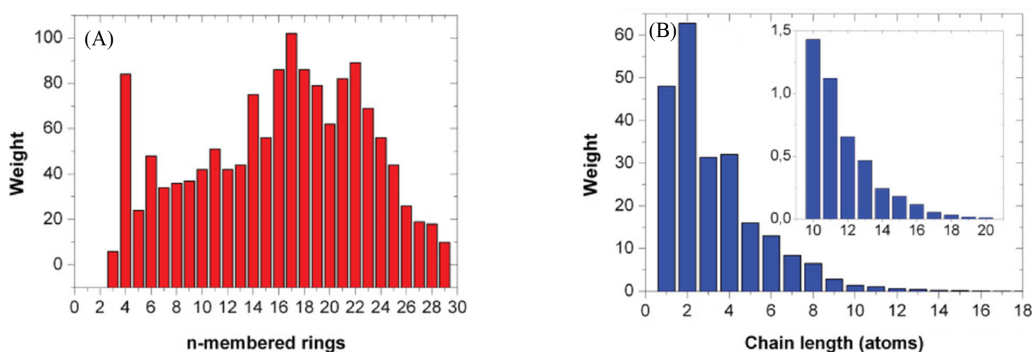


Fig. 11 Ring(bond cutoff 0.32 nm, A) and chain(B) distributions of twofold-coordinated a-Te atoms at 300 K^[120]

Copyright 2012, American Physical Society.

2021年, Qiao等^[121]运用密度泛函理论结合VASP软件包,对Te熔体的淬火过程进行从头算分子动力学模拟.他们将200个Te原子组成的立方晶胞加热到2000 K,并松弛数十皮秒,以消除初始构型的记忆效应,然后以33.3 K/ps的冷却速率冷却至300 K.选择不同温度下的几个样品,将其松弛12 ps后收集其原子轨迹. Te原子在不同温度下的均方位移(R_α)通过 $\{R_\alpha^2(t)\} = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \{R_{i\alpha}(t + \tau) - R_{i\alpha}(\tau)\}^2$ 进行计算,其中 N_α 为Te原子的总数, $R_{i\alpha}$ 为Te原子的坐标, τ 为时间间隔.结果表明,当温度逐渐降低至300 K时,Te原子的均方位移速率减小,表明Te原子随着温度的升高,原子迁移速率减慢.他们认为在a-Te中,二配位Te和三配位Te的比例较大,导致其平均配位数为2.43,与“8-N规则”不符,这是由于在冷却过程中形成了三配位Te和四配位Te.随着温度的降低,a-Te中的短程有序结构逐渐转变为八面体,且由于存在大量的4元环,中程有序结构也得到了增强.此外,在a-Te中还观察到存在着约25.3%的空腔,推测也是由于三配位Te和四配位Te的形成阻碍了Te原子在空间中的均匀分布.图12(A)和(B)分别示出了a-Te和晶体碲(c-Te)中的空腔分布,与c-Te中的均匀分布相比,a-Te中的空腔是随机分布的,这可能是由于这些随机分布的空隙有利于平衡电荷和内部应力,使a-Te内部能够维持在无序状态.图12(C)和(D)分别为a-Te和c-Te的三维电子定位函数(ELF),其中截止值为0.85.位于成键区另一侧的黄色区域代表孤对电子,它们在成键区域的贡献相对较小.值得注意的是,a-Te和c-Te中均存在大量的孤对电子,通常位于非成键区域(空洞)的同侧,这有助于空洞的形成.通过对ELF从0.85积分到1[图12(E)的灰色区域所示]可知,a-Te中孤对电子的比例为10.0%,略高于晶相中的比例(9.1%).这是由于a-Te中三配位Te和四配位Te通过共享电子形成了更多的共价键,从而留下了更多未配对的电子.这些空隙减少了团簇之间的相互作用,为碲原子的渗透提供了更多的自由空间,从而增强了a-Te的柔韧性和脆弱性.扩散常数(D)根据 $D = \frac{1}{6} \frac{\delta}{\delta t} \lim_{t \rightarrow \infty} \{R_\alpha^2(t)\}$ 计算.在1000 K时,

D 为 $0.0092 \text{ nm}^2/\text{ps}$, 随着温度下降至 300 K , D 减小到 $0.0001 \text{ nm}^2/\text{ps}$, 并且当温度低于 723 K 时, 过冷 Te 呈现非阿伦尼乌斯行为, 这也说明了过冷 Te 的脆弱性.

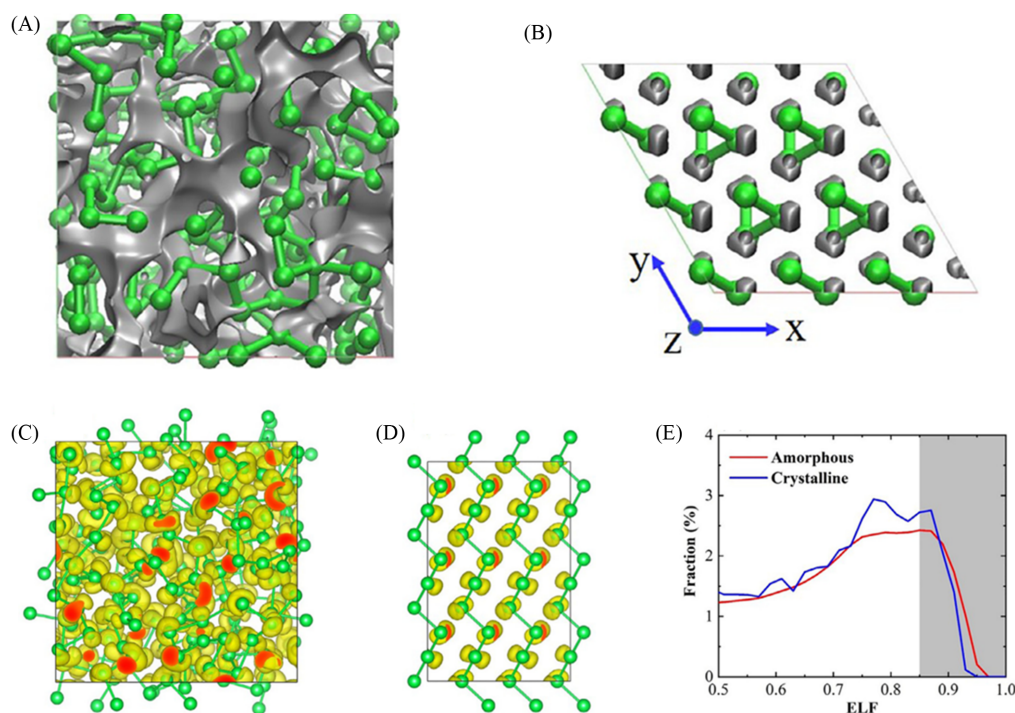


Fig. 12 Visualize the voids (grey areas) for a-Te(A) and c-Te(B), the snapshots of ELF for a-Te(C) and c-Te(D) as $\text{ELF}=0.85$ and the distribution of $\text{ELF}(E)^{[121]}$

Copyright 2021, Elsevier.

4 总结与展望

由于无定形硫属单质的原子或分子排列不具备类似晶体结构中的长程有序性, 并且其结构会随着外界条件的变化而改变, 以及传统结构表征技术手段的限制, 关于其微观结构的研究进展相对较慢. 本文综合评述了目前关于无定形硫属单质结构的研究成果, 汇总了无定形硫属单质的结构和性质信息, 明确了3种无定形单质的特征拉曼光谱, 这将有助于探究无定形硫属单质的其它结构性质.

尽管前人的研究提供了许多关于无定形硫属单质结构的信息, 但通过对比分析发现不同实验技术获得的结构信息相互矛盾. 这可能是由以下几种原因所致: (1) 对数据的解读忽略了所使用实验方法的特殊性; (2) 忽略了无定形物质在实验过程中微观结构的变化; (3) 前人对实验数据的错误解读误导了后续的研究.

虽然振动光谱能够提供无定形物质的结构信息, 但它也存在诸多局限: (1) 不同振动峰的重叠以及拉曼散射强度容易受光学系统参数等因素的影响; (2) 荧光现象易对傅里叶变换拉曼光谱分析产生干扰; (3) 在进行傅里叶变换光谱分析时, 常出现曲线的非线性问题; (4) 引入任何一种物质都会给检测体系带来一定程度的污染, 可能导致数据出现偏差, 并对结果产生一定的影响等. 因此, 我们期待利用更直观精密的仪器来对无定形物质进行研究. 近三十年来, 单分子原子力显微镜已成为探测物质结构信息的有力工具, 本课题组^[44]已经通过该技术获得了 a-S 的部分结构信息, 目前正在对 a-Se 及 a-Te 的结构进行探索. 近期, Xue 等^[122]建立了使用拉曼光谱准确表征 a-Se 的路线图, 该方法可以避免光激发和热诱导的环链跃迁, 从而更加明确其结构形态. 因此, 将来有望利用单分子原子力显微镜结合特殊表征方法的振动光谱技术、量子力学计算等研究方法在适宜温度下获得其它无定形硫属单质的确切结构信息.

参 考 文 献

- [1] Yao F. Y., Guo D. W., Gui M. D., *Inorganic Chemistry Series*, Science Press, Beijing, **1998**, 6—276(姚凤仪, 郭德威, 桂明德. 无机化学丛书, 北京: 科学出版社, **1998**, 6—276)
- [2] Krishnamurthi V., Khan H., Ahmed T., Zavabeti A., Tawfik S. A., Jain S. K., Spencer M. J. S., Balendhran S., Crozier K. B., Li Z., Fu L., Mohiuddin M., Low M. X., Shabbir B., Boes A., Mitchell A., McConville C. F., Li Y., KalantarZadeh K., Mahmood N., Walia S., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(45), 2004247
- [3] Hu C., Lian C., Zheng S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**, 407, 182—188
- [4] Zhou Z., Wang J., Zhou S., *Cat. Commun.*, **2008**, 9(5), 568—571
- [5] Syed M. A., Henshaw P. F., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2005**, 80(2), 119—123
- [6] Yang Z., Jia D., Zhao Q., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2022**, 14(28), 32112—32123
- [7] Zhu M., Niu G., Tang J., *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(8), 2199—2206
- [8] Deka N., Dutta G. K., *Curr. Opin. Electrochem.*, **2023**, 38, 101222
- [9] Liu X., Li Y., Xu X., *J. Energy Chem.*, **2021**, 61, 104—134
- [10] Kang J. K., Park J. W., Kang J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2019**, 40(6), 517—521
- [11] Li M., Lu J., Amine K., *ACS Nano*, **2021**, 15(5), 8087—8094
- [12] Wu Y. J., Huang W. Z., Pan J. D., Shi K. X., Liu Q. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(1), 20220619(吴钰洁, 黄文治, 潘俊达, 石凯祥, 刘全兵. 高等学校化学学报, **2023**, 44(1), 20220619)
- [13] Geng C. N., Hua W. X., Ling G. W., Tao Y., Zhang C., Yang Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(5), 1331—1339(耿传楠, 化五星, 凌国维, 陶莹, 张辰, 杨全红. 高等学校化学学报, **2021**, 42(5), 1331—1339)
- [14] Han F. C., Li F. J., Chen L., He L. Y., Jiang Y. N., Xu S. D., Zhang D., Qi L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(8), 20220163(韩付超, 李福进, 陈良, 贺磊义, 姜玉南, 徐守冬, 张鼎, 其鲁. 高等学校化学学报, **2022**, 43(8), 20220163)
- [15] Wen Z., Cao J., Gu Z., *Solid State Ion.*, **2008**, 179(27—32), 1697—1701
- [16] Medenbach L., Adelhelm P., *Electrochemical Energy Storage*, **2019**, 375(81), 101—125
- [17] Helms H., Ristau J., Kunz H., *Monatsh. Chem.*, **2000**, 131, 165—174
- [18] Ansari Y., Zhang S., Wen B., *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(1), 1802213
- [19] Kasap S., Frey J. B., Belev G., *Sensors*, **2011**, 11, 5112—5157
- [20] Yang Z. N., Yang X. S., *J. Guizhou Norm. Univ. Nat. Sci. Ed.*, **2004**, 22(1), 104—112(杨占南, 杨小生. 贵州师范大学学报, 自然科学版, **2004**, 22(1), 104—112)
- [21] Cao W., Xu H. P., *Chem. Bull.*, **2013**, 76(4), 291—298(曹玮, 许华平. 化学通报, **2013**, 76(4), 291—298)
- [22] Pan S. J., Xu H. P., *Acta Polym. Sin.*, **2021**, 52(8), 857—866(潘烁炯, 许华平. 高分子学报, **2021**, 52(8), 857—866)
- [23] Chang Y., Huang J., Shi S., Xu L., Lin H., Chen T., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(36), 2212178
- [24] Anderson A., Smith W., Wheeldon J. F., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 263(1/2), 133—137
- [25] Eckert B., Steudel R., *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II*, **2003**, 231, 31—98
- [26] Kalampounias A. G., Andrikopoulos K. S., Yannopoulos S. N., *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118(18), 8460—8467
- [27] Crapanzano L., Crichton W. A., Monaco G., *Nat. Mater.*, **2005**, 4(7), 550—552
- [28] Nims C., Cron B., Wetherington M., Macalady J., Cosmidis J., *Sci. Rep.*, **2019**, 9(1), 7971
- [29] Sahu S., Lochab B., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, 10(37), 12355—12364
- [30] Khan N., Baláz M., Burkitbayev M., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 601, 154122
- [31] Martin R. M., Lucovsky G., Helliwell K., *Phys. Rev. B*, **1976**, 13(4), 1383—1395
- [32] Barman S. K., Huda M. N., Asaadi J., *Langmuir*, **2022**, 38(28), 8485—8494
- [33] Liu D., Han L., Wei R., *Phys. Rev. Mater.*, **2022**, 6(10), 103403
- [34] Shimakawa K., Kolobov A., Elliott S. R., *Adv. Phys.*, **1995**, 44(6), 475—588
- [35] Feltz A. C., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 76, 367—388
- [36] Yannopoulos S. N., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2020**, 31(10), 7565—7595
- [37] Smith A., Holmes W. B., Hall E. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1905**, 27(7), 797—820
- [38] Lucovsky G., Mooradian A., Taylor W., *Solid State Commun.*, **1967**, 5(2), 113—117
- [39] Brodsky M. H., Gambino R. J., Smith J. E., *Phys. Status Solid*, **1972**, 52(2), 609—614
- [40] Eisenberg A., Tobolsky A. V., *J. Polym.*, **1960**, 46(147), 19—28
- [41] Steudel R., Eckert B., *Elemental Sulfur and Sulfur-rich Compounds I*, **2003**, 2, 1—80
- [42] Steudel R., Eckert B., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121(13), 6573—6574
- [43] Yannopoulos S. N., Andrikopoulos K. S., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121(10), 4747—4758
- [44] Zhang F., Gong Z., Cai W. H., *Polymer*, **2022**, 240, 124473
- [45] Song T. Y., Xu J. N., Cheng G. Z., Shi S. H., *Inorganic Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2010**, 121—249(宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 史苏华. 无机化学, 北京: 高等教育出版社, **2010**, 121—249)



- [46] Gradie J., Ostro S. J., Thomas P. C., *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 67(1—3), 421—432
- [47] Greer S. C., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2002**, 53(1), 173—200
- [48] Kalampounias A. G., Andrikopoulos K. S., Yannopoulos S. N., *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119(14), 7543—7553
- [49] Tobolsky A. V., Mac K. W., Beevers R. B., *Polymer*, **1963**, 4, 423—427
- [50] Das S. R., Ghosh K., *Indian J. Phys.*, **1939**, 13, 91—105
- [51] Stolz M., Winter R., Howells W. S., *J. Phys. Condens. Matter*, **1994**, 6(20), 3619—3628
- [52] Kalampounias A. G., Kastrissios D. T., Yannopoulos S. N., *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, 326, 115—119
- [53] Ruta B., Monaco G., Giordano V. M., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115(48), 14052—14063
- [54] Andrikopoulos K. S., Kalampounias A. G., Falagara O., Yannopoulos S. N., *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139(12), 124501
- [55] Rankin G. A., *J. Phys. Chem.*, **1907**, 11(1), 1—8
- [56] Luo H., Ruoff A. L., *Phys. Rev. B*, **1993**, 48(1), 569—572
- [57] Winter R., Pilgrim W. C., Egelstaff P. A., *EPL*, **1990**, 11(3), 225—228
- [58] Stillinger F. H., Weber T. A., LaViolette R. A., *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 6460—6469
- [59] Eckert B., Schumacher R., Jodl H. J., *Int. J. High Press. Res.*, **2000**, 17(2), 113—146
- [60] Blight K. R., Candy R. M., Ralph D. E., *Hydrometallurgy*, **2009**, 99(1/2), 100—104
- [61] Zhou H. T., Gao X., Zheng P., Qin M., Cao Y., Wang W., *Acta Phys. Sin.*, **2016**, 65, 188703(周浩天, 高翔, 郑鹏, 秦猛, 曹毅, 王炜. 物理学报, **2016**, 65, 188703)
- [62] Li X., Xue Y. R., Song Y., Zhang W. K., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(12), 2774—2780(李逊, 薛玉瑞, 宋宇, 张文科. 高等学校化学学报, **2018**, 39(12), 2774—2780)
- [63] Lü X. J., Song Y., Zhang W. K., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(1), 166—171(吕秀娟, 宋宇, 张文科. 高等学校化学学报, **2018**, 39(1), 166—171)
- [64] Bao Y., Luo Z. L., Cui S. X., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(9), 2799—2827
- [65] Junker J. P., Rief M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(19), 3306—3309
- [66] Fu L., Wang H., Li H., *CCS Chem.*, **2019**, 1(1), 138—147
- [67] Geisler M., Netz R., Hugel T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(28), 4730—4733
- [68] Zhang Y., Xu J., Bao Y., Cui S. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(4), 20210863(张勇, 许俊, 鲍雨, 崔树勋. 高等学校化学学报, **2022**, 43(4), 20210863)
- [69] Wan P. C., Lu S., Bao Y., Cui S. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(8), 20230126(万鹏程, 陆松, 鲍雨, 崔树勋. 高等学校化学学报, **2023**, 44(8), 20230126)
- [70] Zhang S., Li Z., Bao Y., Lu S., Gong Z., Qian H. J., Cui S. X., *ACS Nano*, **2023**, 17(11), 10958—10964
- [71] Zhang S., Qian H. J., Liu Z., Ju H., Lu Z. Y., Zhang H., Cui S. X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(6), 1659—1663
- [72] Boyd R., *Nat. Chem.*, **2011**, 3(7), 570
- [73] Santi C., Bangoli L., *Molecules*, **2017**, 22(12), 1—4
- [74] Dittich G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1975**, 87(18), 681—689
- [75] Schottmiller J., Tabak M., Lucovsky G., *J. Non-Cryst. Solids*, **1970**, 4, 80—96
- [76] Gorman M., Solin S. A., *Solid State Commun.*, **1976**, 18(11/12), 1401—1404
- [77] Lucovsky G., *the Physics of Selenium and Tellurium*, Springer, New York, **1979**, 178—192
- [78] Carini G., Cutroni M., Galli G., *Solid State Commun.*, **1980**, 33(11), 1139—1141
- [79] Carroll P. J., Lannin J. S., *Solid State Commun.*, **1981**, 40(1), 81—84
- [80] Yannopoulos S. N., Andrikopoulos K. S., *Phys. Rev. B*, **2004**, 69(14), 144206
- [81] Dash S., Chen P., Boolchand P., *J. Chem. Phys.*, **2017**, 146(22), 224506
- [82] Gomp F., *J. Phys. Chem. Sol.*, **1981**, 42(6), 539—544
- [83] Phillips W. A., Buchenau U., Nücker N., *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63(21), 2381—2384
- [84] Kamitakahara W. A., Cappelletti R. L., Boolchand P., Halfpap B., Gompf F., Neumann D. A., Mutka H., *Phys. Rev. B*, **1991**, 44(1), 94—100
- [85] Scopigno T., Di Leonardo R., Ruocco G., Baron A. Q. R., Tsutsui S., Bossard F., Yannopoulos S. N., *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92(2), 025503
- [86] Yang C. Y., Sayers D. E., Paesler M. A., *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, 114, 67—69
- [87] Depanfilis S., Filippini A., *EPL*, **1997**, 37(6), 397
- [88] Kaplow R., Rowe T. A., Averbach B. L., *Phys. Rev.*, **1968**, 168(3), 1068—1079
- [89] Andonov P., *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, 47(3), 297—339
- [90] Stephens R. B., *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49(12), 5855—5864
- [91] Stephens R. B., *Phys. Rev. B*, **1984**, 30(9), 5195—5202
- [92] Echeverría I., Kolek P. L., Plazek D. J., *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, 324(3), 242—255
- [93] Shevchik N. J., *Phys. Rev. Lett.*, **1974**, 33(26), 1572—1576
- [94] Warren W., Dupree R., *Phys. Rev. B*, **1980**, 22(5), 2257

- [95] Jóvári P., Pusztai L., *Phys. Rev. B*, **2001**, 64(1), 14205
- [96] Jóvári P., Delaplane R. G., Pusztai L., *Phys. Rev. B*, **2003**, 67(17), 172201
- [97] Caprion D., Schober H. R., *Phys. Rev. B*, **2000**, 62(6), 3709—3716
- [98] Hohl D., Jones R. O., *Phys. Rev. B*, **1991**, 43(5), 3856—3870
- [99] Oligschleger C., Jones R. O., Reimann S. M., *Phys. Rev. B*, **1996**, 53(10), 6165—6173
- [100] Kirchhoff F., Kresse G., Gillan M. J., *Phys. Rev. B*, **1998**, 57(17), 10482
- [101] Zhang X., Drabold D. A., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83(24), 5042—5045
- [102] Nakamura K., Ikawa A., *Phys. Rev. B*, **2003**, 67(10), 104203
- [103] Richter H., *J. Non-Cryst. Solids*, **1972**, 8, 388—394
- [104] Griffiths J. E., *Solid State Commun.*, **1982**, 43(4), 253—255
- [105] Misawa M., Suzuki K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1978**, 44(5), 1612—1618
- [106] Kobashi Y. K. Y., Kodera S. K. S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, 37(5R), 2590—2592
- [107] Guarneros A. C., Calzadilla O., Barón M. J. A., *Mater. Res. Express*, **2019**, 6(6), 066412
- [108] Marple M., Badger J., Hung I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(33), 9777—9781
- [109] Zare B., Nami M., Shahverdi A. R., *Biol. Trace Elem. Res.*, **2017**, 180, 171—181
- [110] Sarrach D. J., Deneufville J. P., Haworth W. L., *J. Non-Cryst. Solids*, **1976**, 22(2), 245—267
- [111] Housecroft C. E., Catherine H., Alan G., *Vib. Spectrosc.*, **2012**, 71, 3—7
- [112] Vasileiadis T., Dracopoulos V., Kollia M., *Sci. Rep.*, **2013**, 3(1), 1209
- [113] Vasileiadis T., Yannopoulos S. N., *J. Appl. Phys.*, **2014**, 116(10), 103510
- [114] Koma A., Mizuno O., Tanaka S., *Phys. Status Solid*, **1971**, 46(1), 225—233
- [115] Ruiz-Martín M. D., Jiménez R. M., Bermejo F. J., *Phys. Rev. B*, **2006**, 73(9), 094201
- [116] Pine A. S., Dresselhaus G., *Phys. Rev. B*, **1971**, 4(2), 356—371
- [117] Ichikawa T., *Phys. Status Solid*, **1973**, 56(2), 707—715
- [118] Stuke J., *J. Non-Cryst. Solids*, **1970**, 4, 1—26
- [119] Ikemoto H., Miyanaga T., *J. Synchrotron Radiat.*, **2014**, 21(2), 409—412
- [120] Akola J., Jones R. O., *Phys. Rev. B*, **2012**, 85(13), 134103
- [121] Qiao C., Xu M., Wang S., *Ser. Mater.*, **2021**, 202, 114011
- [122] Lu W., Li Z., Feng M., Zheng L., Liu S., Yan B., Hu J., Xue D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(9), 6345—6351

(Ed.: W, K, M)