

文章编号:1674-2869(2018)05-0538-05

磷掺杂碳化硅的制备及其影响因素

袁密¹,高峰¹,竺昌海¹,郑雨佳¹,李梓烨¹,薛俊^{*1,2},曹宏^{1,2}

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;

2. 湖北省环境材料与膜技术工程技术研究中心,湖北 武汉 430074

摘要:以葡萄糖粉剂为碳源,沉淀白炭黑为硅源,磷酸为掺杂源,通过碳热还原法制备了磷掺杂碳化硅(SiC)。并利用X射线衍射仪、紫外可见吸收光谱仪、扫描电子显微镜、比表面积测试仪等对不同合成温度、不同掺杂浓度下所制备样品物相组成、微观形貌以及性质进行了表征。结果表明,磷原子进入SiC晶格,形成了磷掺杂3C-SiC。所制备的SiC样品与白炭黑的微观结构相似,其一次粒子平均粒径约150 nm,最高比表面积84.4 m²/g。当 $n(\text{P}):n(\text{Si}) \geq 0.01$ 时,掺杂达到饱和。随着温度升高,SiC禁带宽度降低,1 350 ℃后变化微弱,1 400 ℃时,比表面积最大。合成磷掺杂SiC的原料廉价易得,工艺简单,有望实现工业化生产。

关键词:碳化硅;磷掺杂;碳热还原法;禁带宽度;比表面积;影响因素

中图分类号:O613.7 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.05.012

Preparation of Phosphorus Doped-Silicon Carbide and Influence Factors

YUAN Mi¹, GAO Feng¹, ZHU Changhai¹, ZHENG Yujia¹, LI Ziye¹, XUE Jun^{*1,2}, CAO Hong^{1,2}

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Engineering Research Center of Environmental Materials and Membrane Technology of Hubei Province, Wuhan 430074, China

Abstract: Phosphorus doped silicon carbide (SiC) was synthesized using glucose powder as carbon source, carbon-white as silicon source and phosphoric acid as the doping source via carbo thermal reduction method. The phase composition, micromorphology and properties of the samples were characterized by X-ray diffraction, Ultraviolet visible absorption detector, scanning electron microscopy and surface area analyzer. The results showed that phosphorus atoms incorporated into the SiC lattice sites, forming phosphorus doped 3C-SiC. The microstructure of synthesized SiC samples was similar to that of carbon-white, and the mean particle size of primary particle of SiC was 150 nm. The maximal specific surface area of the SiC was 84.4 m²/g. The doping reached a saturation point when $n(\text{P}):n(\text{Si}) \geq 0.01$. The band gap of SiC decreased with the increase of the temperature, however, it changed slightly at temperatures above 1 350 ℃, and the specific surface area was the biggest at 1 400 ℃. It is expected to accomplish the large-scale production of doped silicon carbide with cheap and available raw materials used in the present study.

Keywords: silicon carbide; phosphorus doped; carbo thermal reduction method; band gap; specific surface area; influence factors

收稿日期:2018-02-25

基金项目:国家自然科学基金(71303180);国家科技支撑计划项目(2013BAB07B05);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2017010)

作者简介:袁密,硕士研究生。E-mail:1061735373@qq.com

*通讯作者:薛俊,博士,副教授。E-mail:120373109@qq.com

引文格式:袁密,高峰,竺昌海,等. 磷掺杂碳化硅的制备及其影响因素[J]. 武汉工程大学学报,2018,40(5):538-542.

碳化硅(silicon carbide, SiC)微粉作为一种非常重要的无机非金属原料,不仅是制备工程材料、功能材料的基本原料,同时也是较理想的增强材料,因此被广泛用于吸波材料、金属氧化物基复合材料和金属基复合材料等领域^[1-4]。3C-SiC禁带宽度约2.4 eV,为宽禁带半导体^[5],掺杂可以降低半导体材料禁带宽度,低浓度掺杂可显著提高载流子浓度^[6],从而改变材料的导电性能,在可见光下催化分解水制氢活性大大提高^[7]。高比表面积能很好的满足化学反应中的传质要求。为制备出高比表面积SiC,人们已研究出较多的合成方法,包括溶胶凝胶-碳热还原法^[8]、模板法^[9]、化学气相沉积法^[10-11]、高温自蔓延燃烧法^[12-13]、镁热还原法^[14]、微波合成^[15]等。靳国强等^[16-17]以酚醛树脂为碳源,正硅酸乙酯为硅源,通过溶胶凝胶-碳热还原法合成的SiC比表面积达到了47 m²/g~112 m²/g。Lu等^[18]以糠醇为原料,草酸作为催化剂,湿法注入SBA-15分子筛中,通过碳热还原法合成了比表面积为159 m²/g的3C-SiC。李镇江等^[19]采用化学气相沉积法和气相掺杂法,分别制备了La或N掺杂的SiC纳米线。关于高比表面积SiC及掺杂SiC的研究已经有很多,但由于成本和复杂的工艺限制了其工业化的应用,本文以廉价易得的工业沉淀白炭黑为硅源,葡萄糖粉剂为碳源,磷酸作为掺杂源,通过简单的碳热还原法,制备出了较高比表面积的磷掺杂SiC,较系统地分析了掺杂浓度、煅烧温度对所制备SiC结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

沉淀白炭黑(分子式为SiO₂,比表面积为123.4 m²/g,株洲兴隆化工有限公司)、葡萄糖粉剂(分子式为C₆H₁₂O₆,分子量为198.17,白色结晶性或颗粒性粉末,重庆和平制药有限公司)、蒸馏水、无水乙醇(AR,郑州派尼化学制药厂)、磷酸(纯度为85%,西陇化工股份有限公司)。

1.2 实验方法

按照 $n(\text{C}):n(\text{Si})=3.5:1$ 分别称取葡萄糖(C₆H₁₂O₆)和白炭黑(SiO₂),将白炭黑加入无水乙醇中搅拌均匀,葡萄糖溶解于蒸馏水中;将两种混合液混合;随后将不同掺杂摩尔比(文中掺杂摩尔比均为原料的摩尔比) $n(\text{P}):n(\text{Si})=0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075$ 的磷酸与其混合均匀,将混合液进行超声分散1 h;恒温90℃水浴加热搅拌,得到糊化物;将糊化物在110℃下干燥12 h,在600℃于氮

气流中保温3 h进行炭化处理;将炭化产物在不低于0.1 MPa的真空条件下煅烧,煅烧温度分别取1 300℃、1 350℃、1 400℃;在煅烧温度保温3 h后自然降温至600℃,通入空气继续保温3 h除去残留炭;自然冷却后取出产物用质量分数为10%的氢氟酸水溶液搅拌浸泡24 h,除去未反应的硅的氧化物最终得到磷掺杂SiC样品。

1.3 测试方法

采用D8 ADVANCE型(CuK_α辐射,扫描速度1(°)/min,德国Bruker公司)转靶多晶粉末X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析样品的物相和结晶度;采用SU3500型(加速电压15 kV,日本Hitachi High-Technologies Corporation公司)扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对其形貌和显微结构进行观察;采用UV-3600型(低速扫描,日本Shimadzu公司)紫外、可见、近红外分光光度计测试样品的紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible absorption spectrum, UV-vis),并计算了其禁带宽度;采用NOVA2000e型比表面积和孔隙度测定仪(120℃脱气2 h,美国Quantachrome公司)通过氮吸附法测试了其比表面积。

2 结果与讨论

2.1 掺杂摩尔比的影响

2.1.1 物相组成 图1(a)是不同掺杂摩尔比1 350℃煅烧所制备样品的XRD谱图,将图1(a)与PDF卡片对照,除2θ位于33.7°附近的肩峰SF外,其它衍射峰均与3C-SiC(#73-0254)吻合,说明所有样品由单一3C-SiC组成。据文献报导^[20],SF峰系由SiC堆垛层错所致,其强度与3C-SiC<111>衍射峰强度比 $I_{\text{SF}}/I_{\text{<111>}}$ 反应了层错密度。表1列出了对图1(a)谱图进行精修后得到的晶胞参数a和用Debye-Scherrer公式计算的<220>晶向的晶粒大小 $X_{\text{S<220>}}$ 。从表1可以看出,所有掺杂的样品的晶胞参数a均小于未掺杂样品,说明磷原子进入SiC晶格形成了掺杂。这是因为磷的共价半径为0.110 nm, Si的共价半径0.118 nm,当磷部分取代Si时^[21],由于掺杂原子与相近的原子之间形成新共价键的键长发生了变化,相邻格点会受到一个拉伸的作用^[22],导致晶胞参数减小,从变化趋势上看,随着掺杂摩尔比的增大,a先减小,在 $n(\text{P}):n(\text{Si})\geq 0.01$ 之后,变化很微弱,说明掺杂基本上达到饱和,磷很可能抑制了SiC的结晶, $X_{\text{S<220>}}$ 持续增大,可能是粒子团聚导致的。

表 1 掺杂摩尔比对 SiC 的影响

Tab. 1 Influence of doping mole ratio on SiC					
$n(\text{P}):n(\text{Si})$	$I_{\text{SF}}/I_{\langle 111 \rangle}$	a/nm	$XS_{\langle 220 \rangle}/\text{nm}$	比表面积 / (m^2/g)	禁带宽度 / eV
0	0.252	0.435 92	18.58	84.4	2.19
0.01	0.188	0.435 66	17.21	70.5	2.06
0.025	0.148	0.435 14	17.97	69.9	2.03
0.05	0.217	0.435 28	18.04	70.3	2.01
0.075	0.231	0.435 22	18.30	71.6	2.09

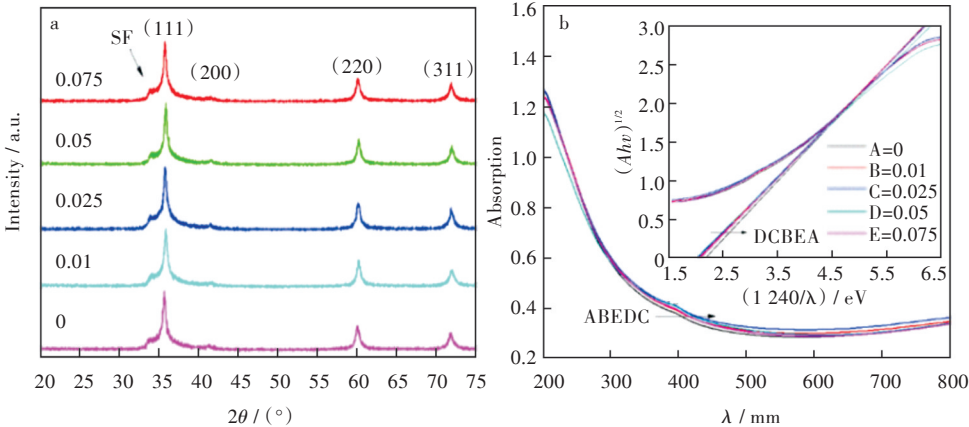


图 1 1 350 ℃下不同掺杂摩尔比的 SiC:(a)XRD 图,(b)UV 曲线及禁带宽度截线图(插图)

Fig. 1 SiC with different doping mole ratios at 1 350 ℃:(a) XRD patterns, (b) UV-vis and band width lines diagram (inset)

2.1.3 比表面积测试 表 1 列出了 1 350 ℃下各掺杂摩尔比的 SiC 样品的比表面积,随着掺杂摩尔比的增大,掺杂组的比表面积基本不变,但是均比未掺杂的小。这是因为掺杂组由于结晶缺陷和表面原子作用力等导致粒子团聚,比表面积减小,由于 $n(\text{P}):n(\text{Si})\geq 0.01$ 之后掺杂基本饱和,计算结晶程度在误差允许范围内相差不大,所以掺杂组的比表面积基本不变。

2.1.4 形貌表征 图 2(a)和图 2(b)分别为 1 350 ℃下未掺杂和掺杂摩尔比为 0.075 的 SiC 的 SEM 图,图 3(c)为原料沉淀白炭黑的 SEM 图。由图 3 可以看出:未掺杂和掺杂的 SiC 形貌变化不大,制备出的 SiC 基本上继承了白炭黑的结构;掺杂前后 SiC 的一次粒子平均粒径均在 150 nm 左右,掺杂前后粒径变化不大。

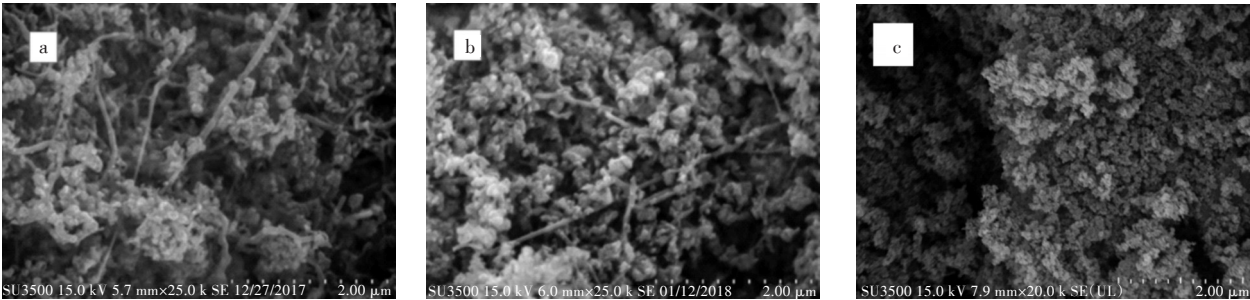


图 2 SEM 图:(a) 1 350 ℃未掺杂的 SiC,(b) 1 350 ℃掺杂摩尔比为 0.075 的 SiC,(c)沉淀白炭黑

Fig. 2 SEM images of samples:(a) undoped SiC at 1 350 ℃, (b) SiC with doping mole ratio of 0.075, (c) carbon-white

2.2 煅烧温度对掺杂碳化硅性质的影响

2.2.1 物相组成 图 3(a)为掺杂摩尔比为 0.05 的 SiC 在不同煅烧温度下的 XRD 图,由图 3(a)可以

看出 3 种温度下生成的产物均为 3C-SiC。其中 1 300 ℃在 2θ 为 21.7° 附近有高温方石英的衍射峰,原因是氢氟酸处理时,硅的氧化物还有残留。表 2

表2 温度对SiC的影响
Tab. 2 Influence of temperatures on SiC

温度 / ℃	$I_{SF} / I_{<111>}$	a / nm	$XS_{<220>} / \text{nm}$	比表面积 / (m^2/g)	禁带宽度 / eV
1 300	0.123	0.435 85	24.25	70.0	2.25
1 350	0.218	0.435 28	18.04	70.3	2.01
1 400	0.206	0.434 86	16.13	76.4	2.01

列出了对图3(a)谱图进行精修后得到的晶胞参数 a 和用Debye-Scherrer公式计算的<220>晶向的晶

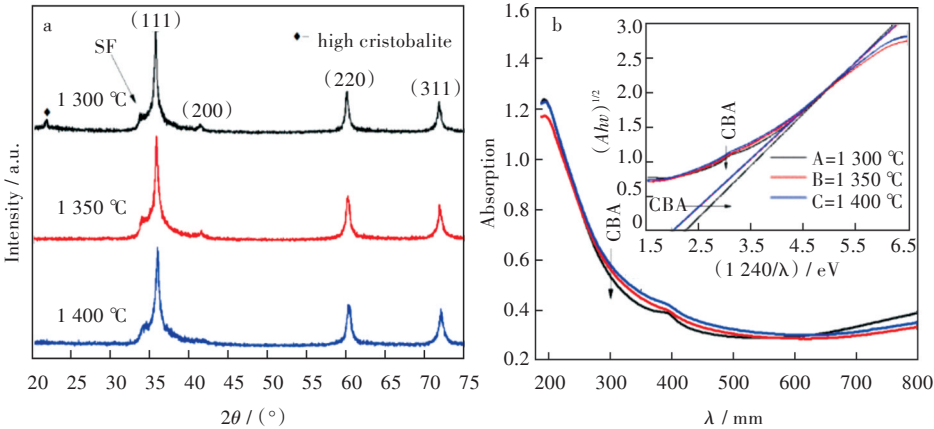


图3 不同煅烧温度下掺杂摩尔比为0.05的SiC:(a)XRD图,(b)UV曲线及禁带宽度截线图(插图)
Fig. 3 SiC with doping mole ratio of 0.05 at different calcination temperatures:
(a)XRD patterns, (b) UV-vis and band width lines diagram(inset)

2.2.3 形貌表征 图4(a)和图4(b)分别为掺杂摩尔比为0.05,煅烧温度分别为1 300 ℃和1 400 ℃时SiC的SEM图,由图4可看出1 300 ℃时SiC一次

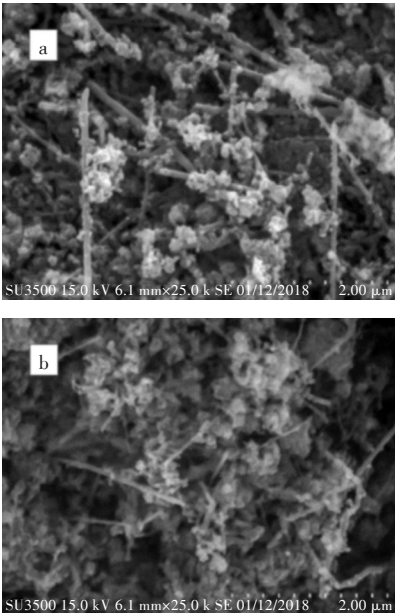


图4 不同煅烧温度下掺杂SiC的SEM图:
(a) 1 300 ℃,(b) 1 400 ℃
Fig. 4 SEM images of doped SiC at the different temperatures:(a) 1 300 ℃,(b) 1 400 ℃

粒大小 $XS_{<220>}$ 。随着温度升高,碳化硅晶胞参数逐渐减小,晶粒尺寸相应地逐渐减小,原因可能是温度升高导致掺杂进入SiC晶格的磷越来越多,从而导致了SiC结晶度变差。

2.2.2 紫外可见吸收光谱及禁带宽度计算 图3(b)是不同煅烧温度下掺杂摩尔比为0.05的SiC的UV曲线及Tauc plot法估算得到禁带宽度图,随着温度的升高,禁带宽度降低,但是变化趋势越来越小,说明温度升高对禁带宽度的影响越来越低。

粒子平均粒径约为200 nm,1 400 ℃时SiC粒径达150 nm,可以判断随着温度升高,SiC粒径有变小的趋势,这与XRD表征相对应。

2.2.4 比表面积测试 表2列出了同一掺杂摩尔比下不同煅烧温度与比表面积的关系,从表2可以看出随着温度升高,磷掺杂SiC的比表面积增大,说明SiC粒径减小,原因可能是温度升高导致SiC晶格畸变,结晶程度变差,这与XRD和SEM分析相对应。

3 结 语

1)以沉淀白炭黑为硅源,葡萄糖为碳源,在真空条件下通过碳热还原法制备出了磷掺杂SiC,其一次粒子平均粒径约为150 nm,比表面积可达84.4 m²/g,基本上继承了白炭黑的结构及比表面积。

2)通过XRD测试可知,最终产物只生成了3C-SiC,相比于无掺杂组,掺杂组的晶胞参数都降低,证明此时磷原子进入了SiC晶格,实现了掺杂。

3)随着掺杂摩尔比的增大,磷掺杂SiC的晶粒变化范围很小,对应的禁带宽度在掺杂摩尔比为0.01之后变化不大,掺杂达到饱和。比表面积随

掺杂浓度的升高基本保持不变。

4)随着温度的升高,磷掺杂 SiC 的晶粒变小,晶格畸变导致结晶程度变差而禁带宽度随之降低,但变化微小,比表面积随之增大。

参考文献:

[1] 安子博,汪晗,竺昌海,等. 硅碳直接反应法制备超细 β -SiC 粉[J]. 武汉工程大学学报, 2016, 38(6): 560-564.

[2] 朱新文,江东亮,谭寿洪. 碳化硅网眼多孔陶瓷的微波吸收特性[J]. 无机材料学报, 2002, 17(6): 1152-1156.

[3] HILBIG A, MÜLLER E, WENZEL R, et al. The microstructure of polymer-derived amorphous silicon carbide layers[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(2): 151-156.

[4] ZUUK A V, HEERKENS C T H, VEEN A H V V, et al. Fabrication and characterization of silicon carbide field-emitter array [J]. Microelectronic Engineering, 2004, 73/74(1): 106-110.

[5] 廖欣. 碳化硅纳米线柔性复合薄膜的制备及光电催化分解水性能研究[D].杭州:浙江理工大学, 2016.

[6] 董莉莉,童希立,王英勇,等. 硼掺杂碳化硅负载 Pt 催化剂的甲醇电催化氧化性能[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(7): 845-850.

[7] DONG L L, WANG Y Y, TONG X L, et al. Synthesis and characterization of boron-doped SiC for visible light driven hydrogen production [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(1): 135-140.

[8] 吕东风,康剑,魏恒勇,等. 非水解溶胶-凝胶法结合碳热还原法制备 β -SiC 粉体[J]. 耐火材料, 2017, 51(6): 438-441.

[9] KELLER N, REIFF O, KELLER V, et al. High surface area submicrometer-sized β -SiC particles grown by shape memory synthesis method [J]. Diamond & Related Materials, 2005, 14(8): 1353-1360.

[10] 苏晓磊,罗发,李智敏,等. 化学气相沉积铝掺杂碳化硅的微波介电特性[J]. 功能材料, 2007, 38(11):

1831-1833.

[11] GUPTA A, GHOSH T, JACOB C. The influence of diluent gas composition and temperature on SiC nanopowder formation by CVD[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(13): 5142-5146.

[12] 江西科技师范大学. 利用多晶硅、单晶硅切割废料制备氮化硅/碳化硅的方法: CN103979539A [P]. 2014-08-13.

[13] YERMEKOVA Z, MANSUROV Z, MUKASYAN A. Influence of precursor morphology on the microstructure of silicon carbide nanopowder produced by combustion syntheses[J]. Ceramics International, 2010, 36(8): 2297-2305.

[14] 刘盼星. 锂离子二次电池负极材料的制备与性能研究[D]. 南京:南京大学, 2015.

[15] 袁振侠,陆有军,吴澜尔,等. 硅粉与碳黑微波合成碳化硅微粉[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(3): 190-197.

[16] JIN G Q, GUO X Y. Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2003, 60(1/2/3): 207-212.

[17] JIN G Q, PING L, GUO X Y. Novel method for synthesis of silicon carbide nanowires [J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22(10): 767-770.

[18] AN-HUI L U, SCHMIDT W, KIEFER W, et al. High surface area mesoporous SiC synthesized via nanocasting and carbothermal reduction process [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(18): 5091-5093.

[19] 李镇江,马凤麟,张猛,等. La 或 N 掺杂 SiC 纳米线的制备、场发射性能及第一性原理计算[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2013, 34(4): 336-341.

[20] 董莉莉,王英勇,童希立,等. 硼掺杂 SiC 的制备、表征及其可见光分解水产氢性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(1): 135-140.

[21] 陈达城. VA 族元素掺杂碳化硅纳米管的第一性原理研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2014.

[22] 张晓旭. SiC 半导化掺杂电子结构及物理性质的第一性原理计算[D]. 伊宁:伊犁师范学院, 2016.

本文编辑:苗 变