



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108557788 B

(45)授权公告日 2020.03.10

(21)申请号 201810216647.6

审查员 孙晓妍

(22)申请日 2018.03.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108557788 A

(43)申请公布日 2018.09.21

(73)专利权人 中国科学院深圳先进技术研究院

地址 518055 广东省深圳市南山区深圳大学
学苑学苑大道1068号

(72)发明人 喻学锋 童睿锋 黄浩 王佳宏

(74)专利代理机构 北京市诚辉律师事务所

11430

代理人 范盈

(51)Int.Cl.

C01B 25/02(2006.01)

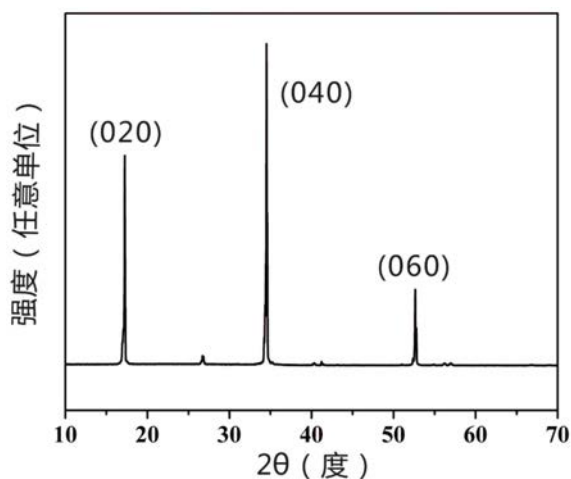
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种低能耗的黑磷单晶制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种低能耗的黑磷单晶制备方法,该方法步骤如下:以粗制黑磷粉末为磷原料,将其与金属单质锡和矿化剂四碘化锡在真空条件加热反应,通过程序降温,得到体积较大、纯度更高的黑磷单晶。该方法所需设备简单,反应温度较低,且得到的黑磷晶体晶型好,能明显降低能耗,有利于实现黑磷晶体的工业化规模制备。



1. 一种低能耗的黑磷单晶制备方法,其特征在于:以粗制黑磷粉末为原料,将其与金属单质锡和矿化剂四碘化锡在真空条件下,350~400℃的温度下反应,得到黑磷单晶;

所述原料粗制黑磷粉末是通过高速球磨机球磨红磷得到的;所述高速球磨机球磨红磷中球磨的球料比为100~20:1,球磨转速为500~2000转/分钟,球磨时间为1~15h。

2. 根据权利要求1所述的黑磷单晶制备方法,其特征在于,所述反应是将反应物密封于石英管中,在马弗炉中进行加热反应的。

3. 根据权利要求1所述的黑磷单晶制备方法,其特征在于,所述黑磷粉末、金属单质锡和矿化剂四碘化锡的质量投料比为10~200:1~10:1。

4. 根据权利要求1所述的黑磷单晶制备方法,其特征在于,所述反应包括控温的步骤,且所述控温过程是通过马弗炉自带控制器实现的程序升温 and 降温。

5. 根据权利要求4所述的黑磷单晶制备方法,其特征在于,所述程序升温 and 降温具体为:首先将温度经60分钟升到350~400℃后,保温1~2小时;然后开始降温,降温过程为经6~20小时降到200~350℃,然后经6~20h降到50~200℃,然后经0.5h或以上降至室温。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的黑磷单晶制备方法,其特征在于,所述反应温度在380~400℃之间。

7. 根据权利要求1-5任一项所述的黑磷单晶制备方法,其特征在于,所述的真空条件的压力为1Pa以下。

8. 根据权利要求1-5任一项所述的黑磷单晶制备方法,其特征在于,采用的红磷中磷含量不低于98质量%。

9. 根据权利要求8所述的黑磷单晶制备方法,其特征在于,采用的红磷中磷含量不低于99.999质量%。

一种低能耗的黑磷单晶制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体材料制备领域,具体涉及一种低能耗的黑磷单晶制备方法。

背景技术

[0002] 半导体产业在我国国民经济中扮演的角色越来越重要,而新型半导体材料的制备与应用是新时代发展的必然要求。理论计算表明,黑磷烯是具有直接带隙的p型半导体,具有极高的载荷子迁移率,可达 $10000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。相较于零带隙的石墨烯材料,黑磷烯可实现逻辑电路的开关,其在场效应晶体管、光电探测器等精尖端领域具备更好的应用前景。而黑磷晶体作为制备黑磷烯的前驱物,具有很大的市场需求。因此发展一种高效、低成本的制备方法对于推广黑磷烯的实际应用十分有必要。

[0003] 单质磷有红磷、白磷、黑磷、紫磷四种同素异形体,黑磷是其中热稳定性最好的一种,同时其也是一种新型半导体材料。自从Bridgeman在1914年于高温高压条件下将白磷转变为黑磷(J. Am. Chem. Soc., 1914, 36, 1344.),近百年来出现了各种制备黑磷晶体的方法,但是无不受限于苛刻的制备条件、复杂的反应装置等不足,直到2007年Nilges报道了一种低压条件下,利用金、锡及四碘化锡作为催化剂,将红磷转变为了黑磷(Inorg. Chem. 2007, 46, 4028.)。CN105133009A、CN105603517A和CN106087050A也公布了对该方法的改进,但是仍然存在反应装置要求高(前两者要求双温区控温)及反应温度高(最低温度均在 500°C 以上)等问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术不足,进而提供了一种低能耗的黑磷单晶制备方法。

[0005] 为了实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:以粗制黑磷粉末为原料,将其与金属单质锡和矿化剂四碘化锡在真空条件下, $350\sim 500^\circ\text{C}$ 温度下反应,得到黑磷单晶。

[0006] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中所述反应是将反应物密封于石英管中,在马弗炉中进行加热反应的。

[0007] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中金属锡可配合四碘化锡将粗制黑磷粉末转化为黑磷单晶,优选情况下,所述锡单质的锡元素含量不低于99质量%;更为优选情况,锡元素含量不低于99.999%。

[0008] 根据本发明,四碘化锡作为矿化剂配合金属锡将粗制黑磷粉末转化为黑磷单晶,优选情况下,所述四碘化锡中四碘化锡的含量不低于99质量%,更为优选情况,四碘化锡含量不低于99.999%。

[0009] 根据本发明,所述粗制黑磷粉末、金属锡及四碘化锡的质量比可在一个较宽泛的范围内变化,优选情况下,黑磷粉末、金属单质锡和矿化剂四碘化锡的质量比为 $10\sim 200:1\sim 10:1$;更为优选情况下,其质量比为 $20\sim 100:2\sim 5:1$ 。

[0010] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中所述反应包括控温的步骤,首先将温度经60

分钟升到350~500℃后,保温1~2小时;然后开始降温,降温过程为经6~20小时降到200~350℃,然后经6~20h降到50~200℃,然后经0.5小时或以上降至室温;更优选经1小时降至室温。

[0011] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中所述控温过程是通过马弗炉自带控制器实现的程序升温 and 降温。

[0012] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中所述反应温度在380~480℃之间;更优选400~480℃之间。

[0013] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中所述的真空条件的压力为1Pa以下;更优选0.1Pa以下。

[0014] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中所述磷原料粗制黑磷粉末可以视为制备黑磷单晶的前驱物,所述原料粗制黑磷粉末是通过高速球磨机球磨红磷得到的。

[0015] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中所述高速球磨机球磨红磷中球磨的球量比为100~20:1,球磨转速为500~2000转/分钟,球磨时间为1~15h。

[0016] 根据上述的黑磷单晶制备方法,其中对红磷的形状无特殊要求,但为了提高黑磷单晶的产率,优选采用的红磷中磷含量不低于98质量%,更优选地,磷含量不低于99.999质量%。

[0017] 根据本发明的方法,通过程序控温下的反应,得到体积较大、纯度更高的黑磷单晶。

[0018] 本发明的有益效果是:与现有技术相比,以球磨法得到的黑磷粉末为磷原料,利用球磨黑磷的升华温度(393.5℃)较红磷的升华温度(525.5℃)低一百多摄氏度,优化了制备黑磷晶体的反应温度,较大地降低了能耗,能够以较低的成本制备得到黑磷晶体,有利于黑磷晶体制备产业化。

[0019] 本发明的实现原理是利用高速球磨机将红磷块体材料转化成纳米粉体粗制黑磷,由于量子尺寸效应使得纳米粉体粗制黑磷的物理化学性质发生了显著改变,使得其升华温度大大降低。

附图说明

[0020] 图1为实施例1制备得到的黑磷晶体光学图。

[0021] 图2为粗制黑磷粉末的XRD表征图。

[0022] 图3为实施例1制备得到的黑磷晶体XRD表征图。

[0023] 图4为实施例1制备得到的黑磷晶体拉曼光谱图。

具体实施方式

[0024] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明,应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于解释和说明本发明,而并不用于限制本发明。

[0025] 实施例1

[0026] 称取5g 99.999质量%的红磷,加入160g的不锈钢小球,在转速1500r/min的转速下球磨7h,即可收集得到粗制的黑磷粉末。

[0027] 称取以上粗制黑磷粉末300mg,锡单质12mg,四碘化锡6mg,置于长度约10cm的石英

管中,抽真空至石英管中压强为0.1Pa,密封石英管。将密封好的石英管置于马弗炉中,经60min从室温升到480℃,保温2h,然后开始降温,降温过程为从480℃经12h降到300℃,然后经10h降到100℃,然后经1h降温至室温。

[0028] 实施例2

[0029] 称取2g 99.999质量%的红磷,加入120g的不锈钢小球,在转速1000r/min的转速下球磨7h,即可收集得到粗制的黑磷粉末。

[0030] 称取以上粗制黑磷粉末300mg,锡单质12mg,四碘化锡6mg,置于长度约10cm的石英管中,抽真空至石英管中压强为0.1Pa,密封石英管。将密封好的石英管置于马弗炉中,经60min从室温升到480℃,保温2h,然后开始降温,降温过程为从480℃经12h降到300℃,然后经10h降到100℃,然后经1h降温至室温。

[0031] 实施例3

[0032] 称取5g 99.999质量%的红磷,加入160g的不锈钢小球,在转速1500r/min的转速下球磨7h,即可收集得到粗制的黑磷粉末。

[0033] 称取以上粗制黑磷粉末300mg,锡单质12mg,四碘化锡6mg,置于长度约10cm的石英管中,抽真空至石英管中压强为0.1Pa,密封石英管。将密封好的石英管置于马弗炉中,经60min从室温升到400℃,保温2h,然后开始降温,降温过程为从400℃经12h降到300℃,然后经12h降到100℃,然后经1h降温至室温。

[0034] 实施例4

[0035] 称取5g 98质量%的红磷,加入160g的不锈钢小球,在转速1500r/min的转速下球磨7h,即可收集得到粗制的黑磷粉末。

[0036] 称取以上粗制黑磷粉末300mg,锡单质12mg,四碘化锡6mg,置于长度约10cm的石英管中,抽真空至石英管中压强为0.1Pa,密封石英管。将密封好的石英管置于马弗炉中,经60min从室温升到480℃,保温2h,然后开始降温,降温过程为从480℃经12h降到300℃,然后经10h降到100℃,然后经1h降温至室温。

[0037] 实施例5

[0038] 称取5g 98质量%的红磷,加入160g的不锈钢小球,在转速1500r/min的转速下球磨7h,即可收集得到粗制的黑磷粉末。

[0039] 称取以上粗制黑磷粉末300mg,锡单质36mg,四碘化锡18mg,置于长度约10cm的石英管中,抽真空至石英管中压强为0.1Pa,密封石英管。将密封好的石英管置于马弗炉中,经60min从室温升到480℃,保温2h,然后开始降温,降温过程为从480℃经12h降到300℃,然后经12h降到100℃,然后经1h降温至室温。

[0040] 实施例6

[0041] 称取5g 98质量%的红磷,加入160g的不锈钢小球,在转速1500r/min的转速下球磨7h,即可收集得到粗制的黑磷粉末。

[0042] 称取以上粗制黑磷粉末100mg,锡单质12mg,四碘化锡6mg,置于长度约10cm的石英管中,抽真空至石英管中压强为0.1Pa,密封石英管。将密封好的石英管置于马弗炉中,经60min从室温升到480℃,保温2h,然后开始降温,降温过程为从480℃经12h降到300℃,然后经12h降到100℃,然后经1h降温至室温。

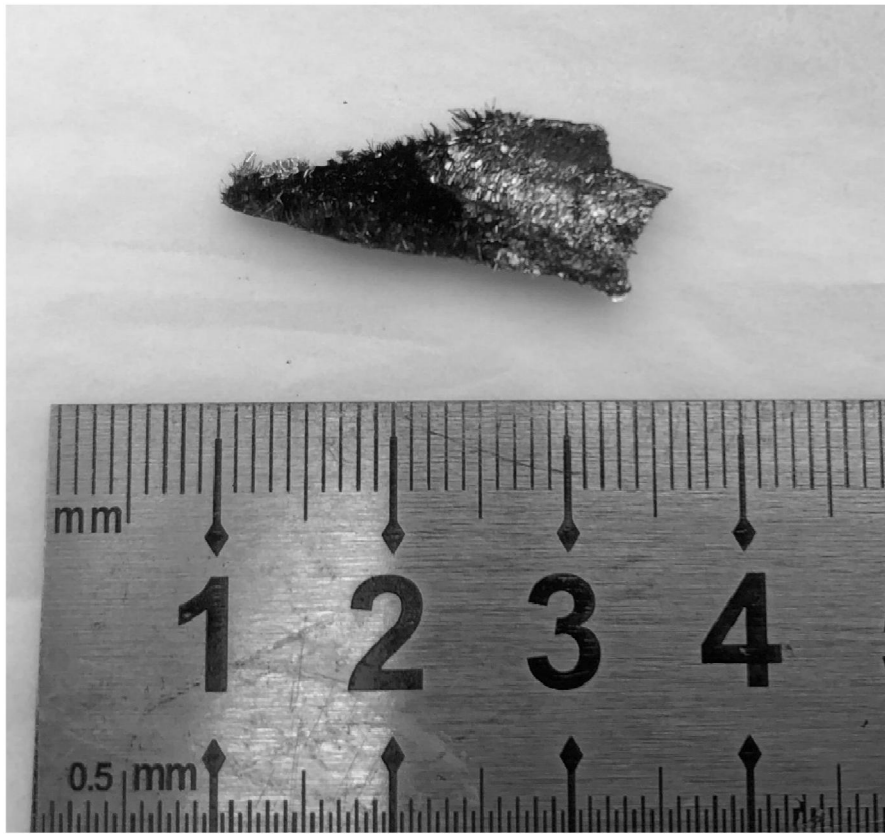


图1

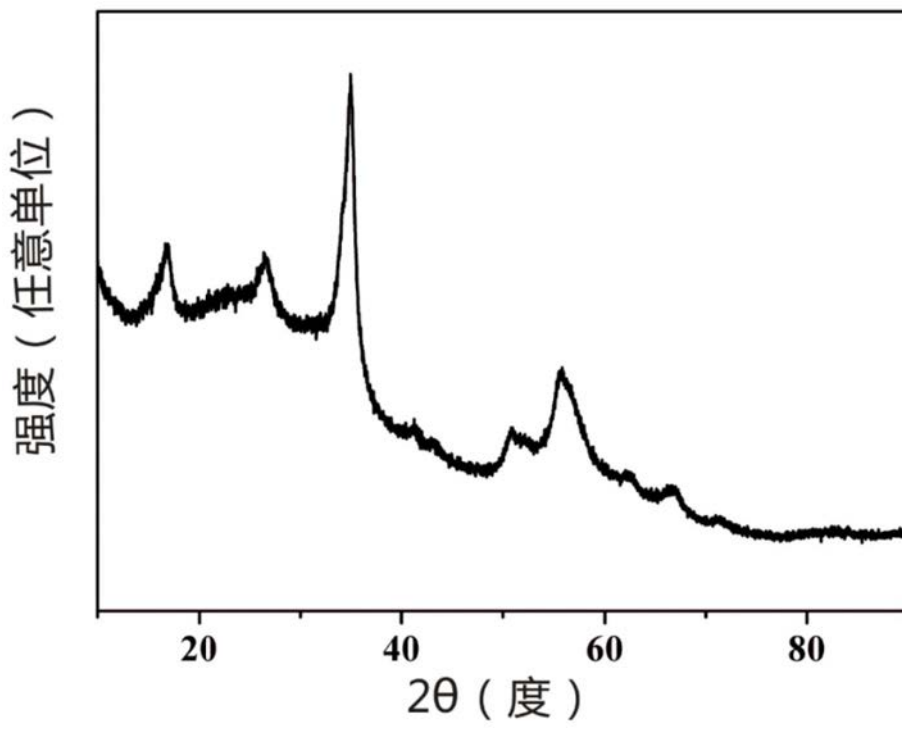


图2

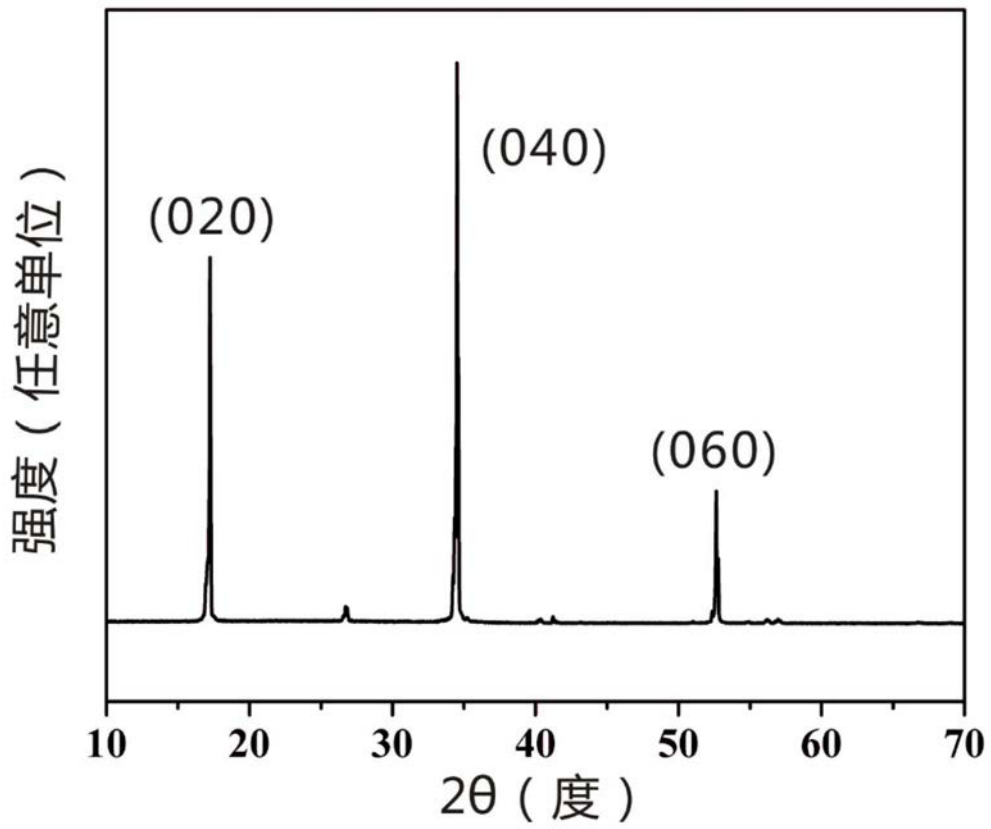


图3

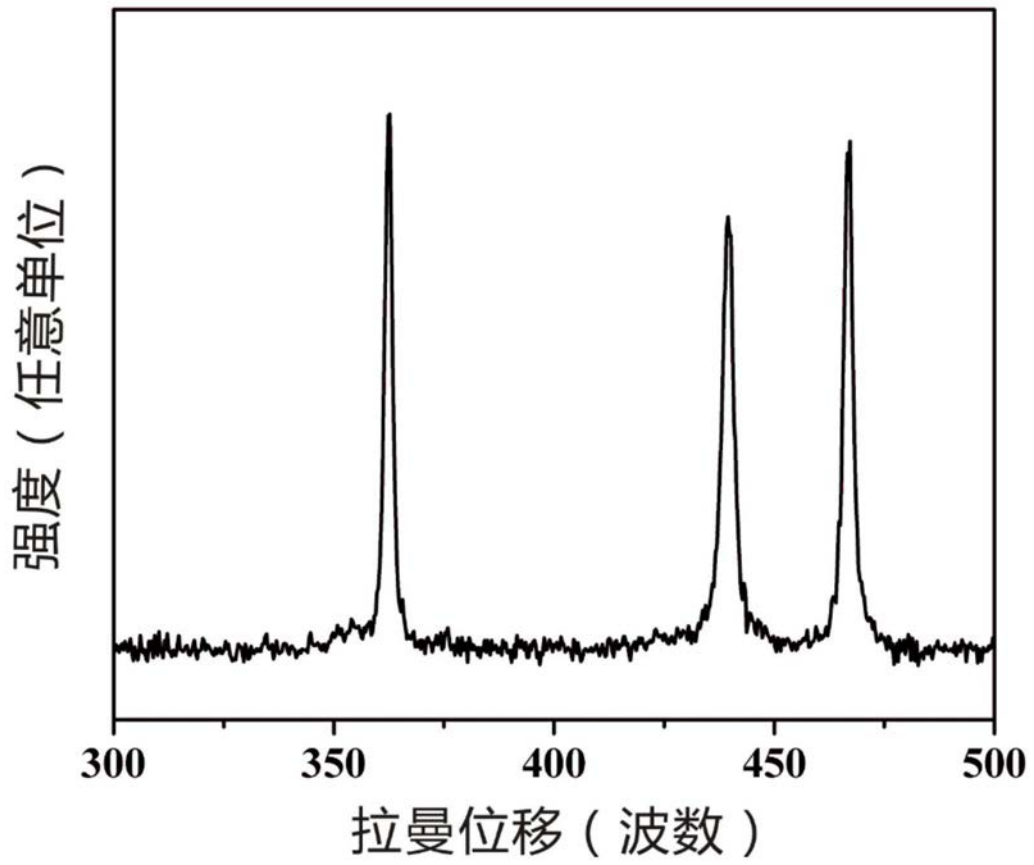


图4