



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101560694 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200810011088. 1

(22) 申请日 2008. 04. 18

(73) 专利权人 中国科学院金属研究所
地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72 号

(72) 发明人 成会明 张宏立 李峰 刘畅
闻雷

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002
代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

C30B 29/10 (2006. 01)

C30B 29/60 (2006. 01)

C30B 25/00 (2006. 01)

C01B 33/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

J. Acker 等. Formation of transition metal silicides by solid-gas reactions: thermodynamic and kinetic considerations. 《Solid State Ionics》. 2001, 第 141-142 卷 583-591.

审查员 张华山

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法

(57) 摘要

本发明涉及可控制备硅化物纳米结构的技术, 具体为一种硅化物纳米带或纳米片的制备方法。本发明通过向反应室内同时引入氯代硅烷与氢气在金属基体表面于 500 ~ 1500℃ 下发生分解反应, 从而在金属基体表面原位生长出硅化物纳米带或纳米片。本发明通过控制氯代硅烷与氢气的流量比就可以容易地实现纳米带或纳米片的选择制备, 所制备硅化物纳米带的典型尺寸如下: 长度 10 ~ 50 μm, 宽度 0.5 ~ 5 μm, 厚度 100 ~ 200nm。硅化物纳米片的典型尺寸为: 长度和宽度都在 5 ~ 50 μm, 厚度 10 ~ 100nm。总之, 利用本发明提供的方法可以实现多种硅化物纳米带和纳米片的控制制备, 突破了目前硅化物只有纳米线存在的状态, 可望应用于纳米器件和锂离子电池负极材料。

1. 一种硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法, 其特征在于: 通过使用氯代硅烷和氢气在金属基体表面发生化学反应, 从而在基体表面原位生长出硅化物纳米带或纳米片;

将金属基体片放到加热炉中心处, 并以 $1 \sim 15\text{K}/\text{min}$ 速率在惰性保护气体下将加热炉升温到 $500 \sim 1500^\circ\text{C}$, 然后以氢气为载气将氯代硅烷引入到加热炉中, 同时还需再引入另一路氢气作为稀释气体, 通过调节两路氢气的流量, 经过 $10 \sim 180$ 分钟反应后, 实现可控地选择制备出硅化物纳米带或纳米片;

对于制备硅化物纳米带, 稀释气体与载气的流量比在 $3 \sim 10$ 范围内; 对于制备硅化物纳米片, 稀释气体与载气的流量比在 $1 \sim 3$ 范围内;

所制备硅化物纳米带的典型尺寸为: 长度 $10 \sim 50 \mu\text{m}$, 宽度 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$, 厚度 $100 \sim 200\text{nm}$; 所制备硅化物纳米片的典型尺寸为: 长度和宽度都在 $5 \sim 50 \mu\text{m}$, 厚度 $10 \sim 100\text{nm}$ 。

2. 按照权利要求 1 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法, 其特征在于: 稀释气体与载气的总流量则根据制备规模相应地确定, 在 $50 \sim 3000\text{mL}/\text{min}$ 范围内选择。

3. 按照权利要求 1 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法, 其特征在于: 金属基体选择 Fe、Co、Ni、Ti、Cr、Pt、Pd、W、Mo、Ta、Nb、Ru、Re、Ir、Os、Mn 或 Zr。

4. 按照权利要求 1 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法, 其特征在于: 氯代硅烷选择 SiHCl_3 和 SiCl_4 中的一种或两种混合物。

5. 按照权利要求 1 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法, 其特征在于: 惰性保护气体选择氮气、氩气或氦气。

一种硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及可控制备硅化物纳米结构的技术，具体为一种硅化物纳米带或纳米片的制备方法。

背景技术：

[0002] 硅化物由于具有高熔点、高强度、高抗氧化性和腐蚀性、窄带隙以及低电阻等特点，在微 / 纳电子器件和高温结构材料方面具有良好的应用前景。特别是过渡金属硅化物（如 NiSi、TiSi₂、CoSi₂），当前正被广泛应用于半导体工业中（如 CMOS 器件）作为欧姆接触、肖特基势垒接触、门电极、局域互连材料等。随着半导体工业中器件尺寸的不断减小，传统的基于自上而下思想的平版印刷方法已不能满足纳米尺度上的要求。然而，基于自下而上的思想制备出的各种纳米结构的硅化物却具有满足这种纳米尺度上要求的可能性。同时在电化学能量存储领域，纳米结构的硅化物也具有广泛的应用前景。因为硅化物作为锂离子电池的负极材料可以与锂发生可逆合金化反应，并且能够展现远高于传统石墨负极材料的电化学容量。不幸的是，微米级硅化物的循环能力一般都比较差。然而，通过使用纳米结构的硅化物来减小合金化过程中的绝对体积变化，有希望同时实现高容量和稳定的循环性能，这将极大地推动高能量密度锂离子电池的发展。因此纳米硅化物可望应用于纳米器件和锂离子电池负极材料

[0003] 目前，对于纳米结构的硅化物来说，其制备方法仍然比较复杂、昂贵，不适合大规模的应用，并且当前的各种方法只能制备出纳米线状形态的硅化物，不能合成出纳米带或纳米片状的硅化物。比如，Liber 等人 and Kohno 等人利用 Si 纳米线做模板分别制备了 NiSi 和 FeSi₂ 纳米线；Nogami 等人根据与 Si (001) 基体晶格匹配上的各向异性，合成了自组装的外延稀土硅化物纳米线；Bischoff 等人利用 FIB 技术辅助了 CoSi₂ 纳米线的生长；Kim 等人通过气相运输的方法制备了亚稳的 Fe₅Si₃ 和 CoSi 纳米线。

发明内容：

[0004] 本发明的目的在于提供一种简单、可控的制备硅化物纳米带或纳米片的方法，为了进一步研究纳米结构的硅化物特有的物理化学性质以及尽早实现其在纳米器件和锂离子电池负极材料方面的实际应用，首要解决的任务是扩大和提高它们的种类、形态及制备产量。

[0005] 本发明的技术方案是：

[0006] 一种硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法，通过使用氯代硅烷和氢气在金属基体表面发生化学反应，从而在基体表面原位生长出硅化物纳米带或纳米片。

[0007] 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法，将金属基体片放到加热炉中心处，并以 1 ~ 15K/min 速率在惰性保护气体下将加热炉升温到 500 ~ 1500℃，然后以氢气为载气将氯代硅烷引入到加热炉中，同时还需再引入另一路氢气作为稀释气体，通过调节两路氢气的流量，经过 10 ~ 180 分钟反应后，实现可控地选择制备出硅化物纳米带或纳米片。

[0008] 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法,对于制备硅化物纳米带,稀释气体与载气的流量比在 3 ~ 10 范围内;对于制备硅化物纳米片,稀释气体与载气的流量比在 1 ~ 3 范围内。

[0009] 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法,稀释气体与载气的总流量则根据制备规模相应地确定,在 50 ~ 3000mL/min 范围内选择。

[0010] 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法,金属基体选择 Fe、Co、Ni、Ti、Cr、Pt、Pd、W、Mo、Ta、Nb、Ru、Re、Ir、Os、Mn 或 Zr。

[0011] 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法,氯代硅烷选择 SiHCl_3 和 SiCl_4 中的一种或两种混合物。

[0012] 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法,惰性保护气体选择氮气、氩气或氦气。

[0013] 所述的硅化物纳米带 / 纳米片的可控制备方法,所制备硅化物纳米带的典型尺寸为:长度 10 ~ 50 μm ,宽度 0.5 ~ 5 μm ,厚度 100 ~ 200nm;所制备硅化物纳米片的典型尺寸为:长度和宽度都在 5 ~ 50 μm ,厚度 10 ~ 100nm。

[0014] 本发明的有益效果是:

[0015] 1、本发明通过向反应室内同时引入氯代硅烷与氢气在金属基体表面于 500 ~ 1500 $^{\circ}\text{C}$ 下发生分解反应,从而在金属基体表面原位生长出硅化物纳米带或纳米片。通过控制氯代硅烷与氢气的流量比就可以容易地实现纳米带或纳米片的选择制备。

[0016] 2、本发明的技术关键在于同时向反应室内引入氯代硅烷与氢气,使二者在金属基体表面发生分解反应,生成 HCl 与 Si。其中,HCl 会刻蚀金属基体的晶界,Si 会扩散到金属基体并与之形成固溶体。当 Si 含量增加到一定程度时,发生硅化物的晶界析出。析出的硅化物受到已刻蚀晶界的诱导影响,最终以纳米带或纳米片状形态生长出来。这里,调控稀释气体与载气的流量比是选择制备纳米带或纳米片的关键因素,因为它直接影响着 HCl 与 Si 在硅化物生长过程中的供给量。

[0017] 总之,利用本发明提供的方法可以实现多种硅化物纳米带 / 纳米片的控制制备,突破了目前硅化物只有纳米线存在的状态。

附图说明:

[0018] 图 1 为制备硅化物纳米带和纳米片的实验装置示意图。

[0019] 图 2 为以 Ni 为金属基体制备的镍硅化物 (Ni_3Si) 纳米带的扫描电镜照片。

[0020] 图 3 为以 Ni 为金属基体制备的镍硅化物 (Ni_3Si 和 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$) 纳米片的扫描电镜照片。

[0021] 图 4 为以 Ti 为金属基体制备的钛硅化物 (TiSi_2) 纳米带的扫描电镜照片。

具体实施方式:

[0022] 本发明硅化物纳米带或纳米片的可控制备方法,通过使用氯代硅烷和 H_2 在金属基体表面发生化学反应,从而在基体表面原位生长出硅化物纳米带或纳米片。具体实现方法:硅化物纳米带和纳米片的制备是在水平管式加热炉中,于大气压下进行的,其实验装置示意图如图 1 所示,加热炉 1 内放置金属基体 2,加热炉 1 内的温度通过热电偶 3 测温,保护气

和一路氢气直接通入加热炉 1 中,另一路氢气先通入氯代硅烷 4 后,再通入加热炉 1。将裁剪为一定尺寸的金属基体片(根据需要,可选择不同种类的金属)放到加热炉中心处,并以 1 ~ 15K/min 速率在惰性保护气体下将加热炉升温到 500 ~ 1500℃,然后以氢气为载气将氯代硅烷引入到加热炉中,同时还需再引入另一路氢气作为稀释气体(详见图 1)。通过调节两路氢气的流量,经过 10 ~ 180 分钟反应后,就可以实现可控地选择制备出硅化物纳米带或纳米片。

[0023] 实施例 1

[0024] 实验装置如附图 1。将一个尺寸为 10(长)×10(宽)×1(厚)mm 的泡沫镍片放到加热炉中心处,并以 10K/min 速率在 N₂ 保护下将加热炉升温到 900℃,然后以 H₂ 为载气将 SiHCl₃ 引入到加热炉中,同时另一路 H₂ 做为稀释气体也被引入到炉中。其中, H₂ 做稀释气体的流量为 85mL/min, H₂ 做载气的流量为 25mL/min。反应 30min 后,加热炉在 N₂ 保护下自然降温。本实施例主要化学反应式如下: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$ 和 $y\text{Si} + x\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_x\text{Si}_y$ 。本实施例 Ni_xSi_y 可以为 Ni₃Si、Ni₅Si₂、Ni₂Si、Ni₃Si₂、NiSi 或 NiSi₂ 等混合物。

[0025] 所得产物为镍硅化物纳米带,其形貌如附图 2 所示。本实施例纳米带长度 10 ~ 30 μm,宽度 1 ~ 5 μm,厚度 120 ~ 180nm。

[0026] 实施例 2

[0027] 实验装置如附图 1。将一个尺寸为 10(长)×10(宽)×0.16(厚)mm 的镍箔放到加热炉中心处,并以 10K/min 速率在 N₂ 保护下将加热炉升温到 900℃,然后以 H₂ 为载气将 SiHCl₃ 引入到加热炉中,同时另一路 H₂ 做为稀释气体也被引入到炉中。其中, H₂ 做稀释气体的流量为 50mL/min, H₂ 做载气的流量为 25mL/min。反应 30min 后,加热炉在 N₂ 保护下自然降温。本实施例主要化学反应式如下: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$ 和 $y\text{Si} + x\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_x\text{Si}_y$ 。本实施例 Ni_xSi_y 可以为 Ni₃Si、Ni₅Si₂、Ni₂Si、Ni₃Si₂、NiSi 或 NiSi₂ 等混合物。

[0028] 所得产物为镍硅化物纳米片,其形貌如附图 3 所示。本实施例纳米片长度 5 ~ 30 μm,宽度 5 ~ 20 μm,厚度 20 ~ 80nm。

[0029] 实施例 3

[0030] 实验装置如附图 1。将一个尺寸为 10(长)×10(宽)×0.27(厚)mm 的钛箔放到加热炉中心处,并以 10K/min 速率在 N₂ 保护下将加热炉升温到 900℃,然后以 H₂ 为载气将 SiHCl₃ 引入到加热炉中,同时另一路 H₂ 做为稀释气体也被引入到炉中。其中, H₂ 做稀释气体的流量为 80mL/min, H₂ 做载气的流量为 20mL/min。反应 30min 后,加热炉在 N₂ 保护下自然降温。本实施例主要化学反应式如下: $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$ 和 $y\text{Si} + x\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_x\text{Si}_y$ 。本实施例 Ti_xSi_y 可以为 Ti₃Si、Ti₅Si₄、TiSi 或 TiSi₂ 等混合物。

[0031] 所得产物为钛硅化物纳米带,其形貌如附图 4 所示。本实施例纳米带长度 5 ~ 20 μm,宽度 1 ~ 4 μm,厚度 150 ~ 200nm。

[0032] 实施例 4

[0033] 实验装置如附图 1。将一个尺寸为 10(长)×10(宽)×0.3(厚)mm 的钴金属片放到加热炉中心处,并以 5K/min 速率在 Ar 保护下将加热炉升温到 1000℃,然后以 H₂ 为载气将 SiCl₄ 引入到加热炉中,同时另一路 H₂ 做为稀释气体也被引入到炉中。其中, H₂ 做稀释气体的流量为 120mL/min, H₂ 做载气的流量为 25mL/min。反应 50min 后,加热炉在 Ar 保护下自然降温。本实施例主要化学反应式如下: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$ 和 $y\text{Si} + x\text{Co} \rightarrow \text{Co}_x\text{Si}_y$ 。本

实施例 Co_xSi_y 可以为 CoSi 、 Co_2Si 或 CoSi_2 等混合物。

[0034] 所得产物为钴硅化物纳米带。本实施例纳米带长度 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ ，宽度 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ ，厚度 $130 \sim 180\text{nm}$ 。

[0035] 实施例 5

[0036] 实验装置如附图 1。将一个尺寸为 $10(\text{长}) \times 10(\text{宽}) \times 0.5(\text{厚})\text{mm}$ 的铬金属片放到加热炉中心处，并以 $15\text{K}/\text{min}$ 速率在 Ar 保护下将加热炉升温到 1200°C ，然后以 H_2 为载气将 SiCl_4 引入到加热炉中，同时另一路 H_2 做为稀释气体也被引入到炉中。其中， H_2 做稀释气体的流量为 $50\text{mL}/\text{min}$ ， H_2 做载气的流量为 $30\text{mL}/\text{min}$ 。反应 40min 后，加热炉在 Ar 保护下自然降温。本实施例主要化学反应式如下： $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$ 和 $y\text{Si} + x\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_x\text{Si}_y$ 。本实施例 Cr_xSi_y 可以为 Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 CrSi 或 CrSi_2 等混合物。

[0037] 所得产物为铬硅化物纳米片。本实施例纳米片长度 $8 \sim 25 \mu\text{m}$ ，宽度 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ ，厚度 $10 \sim 60\text{nm}$ 。

[0038] 实验结果表明，金属基体可以选择 Fe、Co、Ni、Ti、Cr、Pt、Pd、W、Mo、Ta、Nb、Ru、Re、Ir、Os、Mn 或 Zr 等；对于氯代硅烷，可以选择 SiHCl_3 和 SiCl_4 中的一种或两种混合物。对于制备硅化物纳米带，稀释气体与载气的流量比在 $3 \sim 10$ 范围内；对于制备硅化物纳米片，稀释气体与载气的流量比在 $1 \sim 3$ 范围内。稀释气体与载气的总流量则根据制备规模（如加热炉的大小、金属基体的尺寸）相应地确定，一般在 $50 \sim 3000\text{mL}/\text{min}$ 范围内选择。惰性保护气体可以是：氮气、氩气或氦气等。应用本发明方法，所制备硅化物纳米带的典型尺寸如下：长度 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ ，宽度 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ ，厚度 $100 \sim 200\text{nm}$ ；硅化物纳米片的典型尺寸为：长度和宽度都在 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ ，厚度 $10 \sim 100\text{nm}$ ，可望应用于纳米器件和锂离子电池负极材料。

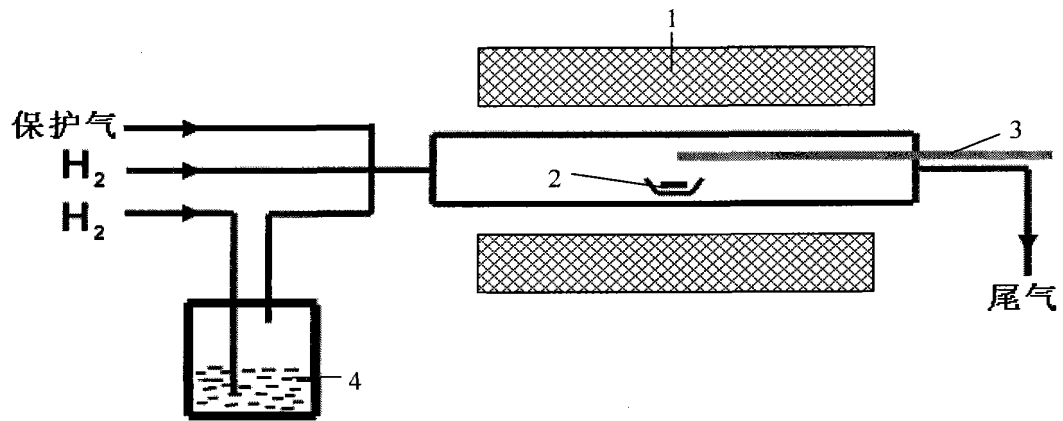


图 1

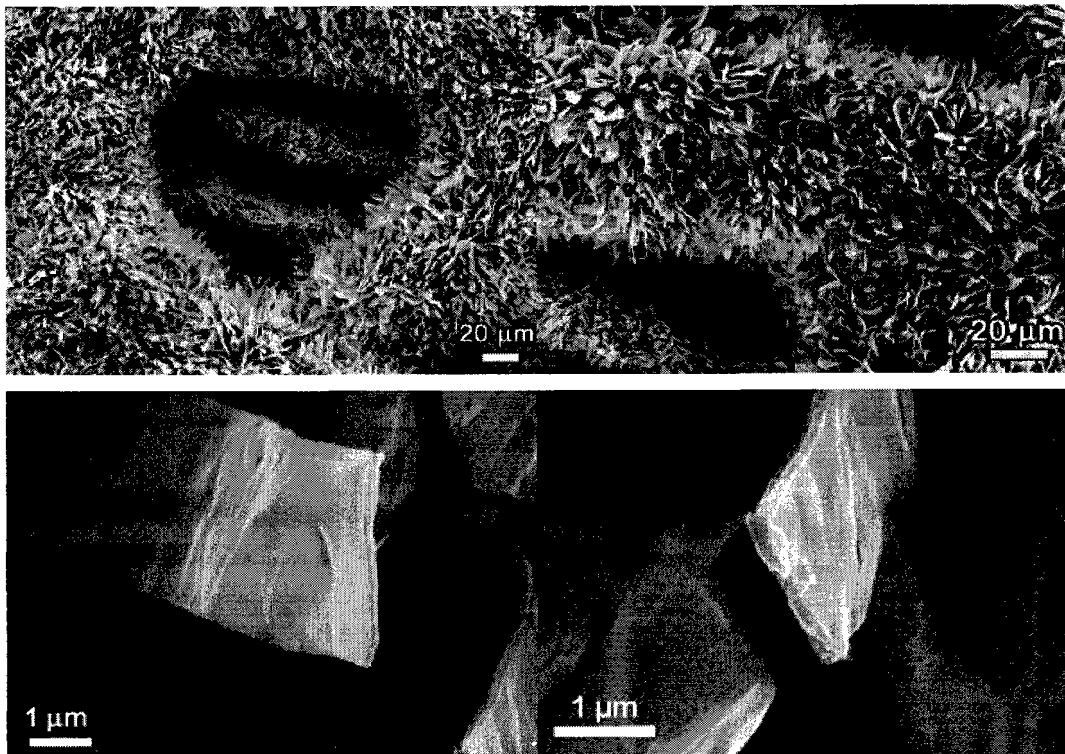


图 2

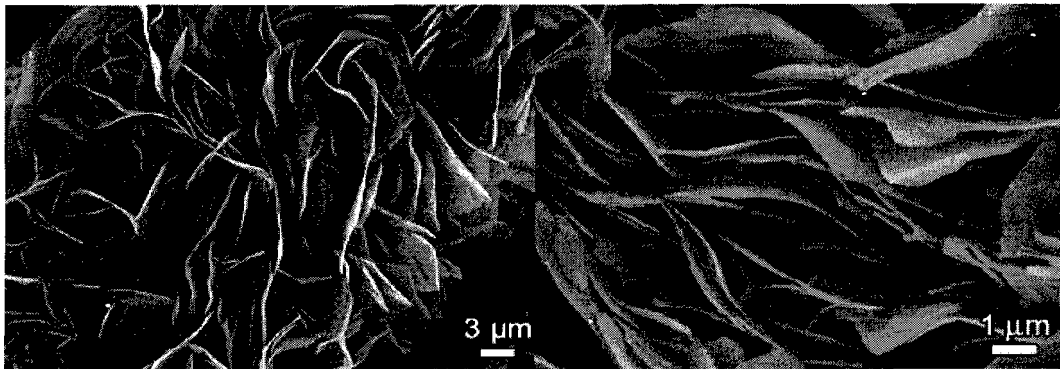


图 3

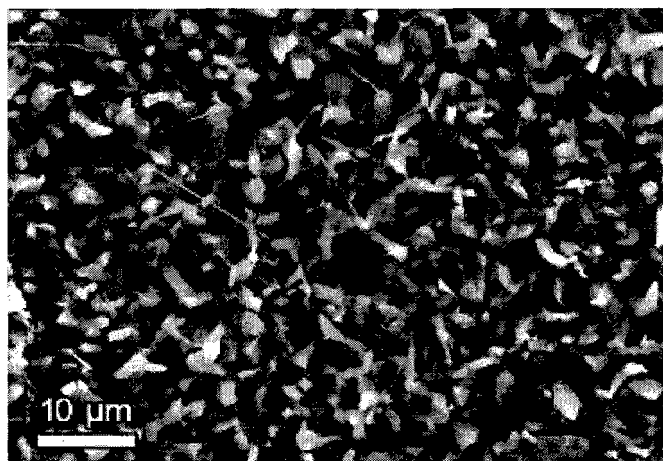


图 4