



Ricerca di Sistema elettrico

Crescita CVD di nanofili di Si su acciaio funzionalizzato con oro e rame

F. Rondino, V. Orsetti, F. Fabbri, A. Rufoloni, A. Santoni

CRESCITA CVD DI NANOFILI DI SI SU ACCIAIO FUNZIONALIZZATO CON ORO E RAME.

F. Rondino, V. Orsetti, F. Fabbri, A. Rufoloni, A. Santoni (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi litio-zolfo o zolfo-ione e realizzazione di preserie industriali di celle/stack su linee di produzione pilota

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Si ringrazia la Dr.ssa Rosa Maria Montereali per le discussioni scientifiche e la rilettura critica di questo report.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 SINTESI DEI NANOFILI SU SUBSTRATO DI ACCIAIO:MECCANISMO VAPOR-LIQUID-SOLID	7
2.1 VELOCITÀ DI CRESCITA DEI NANOFILI	7
2.2 RUOLO DEI METALLO CATALIZZATORE	8
2.2.1 <i>Metallo catalizzatore: sospensioni di Au e Cu</i>	9
2.3 FUNZIONALIZZAZIONE DEL SUBSTRATO DI ACCIAIO CON IL METALLO CATALIZZATORE	10
2.3.1 <i>Nebulizzatore</i>	10
2.3.2 <i>Deposizione per via chimica</i>	11
3 CRESCITA DEI NANOFILI	11
3.1 APPARATO SPERIMENTALE PER LA CRESCITA.	12
3.2 CRESCITA CVD DEI NANOFILI DI SILICIO UTILIZZANDO AU E CU COME METALLO CATALIZZATORE	13
3.2.1.1 <i>Funzionalizzazione con Au</i>	13
3.2.1.2 <i>Funzionalizzazione con Cu</i>	16
4 CONCLUSIONI.....	18
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19

Sommario

Nell'ambito del corrente accordo di programma, è stato intrapreso lo studio della sintesi di materiali nanostrutturati nella forma di strutture nanometriche filiformi di silicio da utilizzare come materiali anodici in batterie litio-ione. La capacità specifica di carica del silicio è di oltre un ordine di grandezza maggiore della grafite e quindi l'utilizzazione di questo materiale in sistemi di accumulo condurrebbe a un notevole avanzamento tecnologico.

Nelle precedenti annualità abbiamo individuato l'importanza di poter controllare la quantità e morfologia del catalizzatore metallico per poter ottenere nanofili di diametro e densità ottimali. Tra le tecniche di deposizione accessibili (cella di Knudsen, evaporazione mediante bombardamento elettronico, sputtering) abbiamo preferito depositare nanoparticelle metalliche da sospensione colloidale utilizzando un nebulizzatore commerciale adattato per i nostri scopi. Questa procedura ci ha permesso di ottenere una buona crescita di nanofili non solo utilizzando l'Au, ma anche con Ag e Cu.

Di conseguenza, in questa annualità abbiamo continuato con l'utilizzo di sospensioni colloidali per ottenere un deposito uniforme di nanoparticelle con densità e diametro controllato. Accanto al ben conosciuto Au, abbiamo utilizzato anche sospensioni colloidali a base di Cu. Nel caso del Cu, abbiamo esplorato una nuova metodologia di deposizione basata sulla formazione di un film sottile con alcool polivinilico mediante spin coater. Questo nuovo approccio sperimentale, rapido e versatile, permette di ottenere un'uniforme funzionalizzazione del metallo.

La crescita dei nanofili di silicio catalizzati con questi due metalli è stata effettuata in un forno dedicato alla crescita dei nanofili mediante la tecnica Chemical Vapour Deposition (CVD). Progettato nel corso delle precedenti annualità, questo sistema consiste in un tubo di quarzo pompato in alto vuoto e riscaldato ad elevate temperature. Utilizzando il forno CVD si sono studiate le crescite di nanofili catalizzate con Au e Cu avendo particolare attenzione al ruolo determinante della pressione del silano e della durata della crescita. La caratterizzazione dei substrati funzionalizzati e dei nanofili prodotti è stata effettuata mediante immagini SEM (Scanning Electron Microscopy).

1 Introduzione

Sebbene le batterie al litio-ione siano da considerarsi tra i più importanti candidati tra i sistemi di accumulo per applicazioni di reti intelligenti, di veicoli a trazione elettrica, di fonti rinnovabili (celle fotovoltaiche, impianti eolici), queste ancora possiedono una capacità modesta. Infatti, le attuali batterie al litio, costituite dalla grafite all'anodo e dall'inserzione di materiale a base di ossidi o fosfati al catodo, non possono competere con i carburanti liquidi. Per questa ragione, la comunità scientifica internazionale sta mostrando grande interesse allo sviluppo di materiali e processi che permettano un incremento di energia gravimetrica e volumetrica dei dispositivi di accumulo pari ad almeno un ordine di grandezza. Il silicio è uno dei più promettenti materiali anodici data la sua elevata capacità teorica ($4.200 \text{ mA h g}^{-1}$ contro 370 mA h g^{-1} della grafite usata nelle batterie commerciali) che risulta persino maggiore di quella del Li metallico ($3.800 \text{ mA h g}^{-1}$). La sostituzione della grafite con Si come materiale anodico permetterebbe quindi un aumento di un fattore 10 della capacità anodica e, pertanto, un analogo decremento in peso e volume dell'anodo, con conseguente incremento della densità di energia.

L'elevato aumento di volume di circa il 320%, conseguente all'intercalazione degli ioni litio, provoca la progressiva disgregazione della struttura del silicio causando la polverizzazione del materiale e la conseguente perdita di contatto tra il Si ed il collettore di corrente. Questo causa la rapida perdita di capacità durante i cicli di carica/scarica. Per risolvere questo inconveniente strutturale, molti studi hanno rivolto l'attenzione sulla possibilità di utilizzare nano-strutture a base di Si.

In questo ambito, i nanofili di silicio si sono mostrati molto promettenti perchè in grado di disporre di spazio vuoto per sopportare le variazioni di volume e permettono un più facile rilassamento delle sollecitazioni indotte dall'inserzione dello ione litio. Malgrado le caratteristiche favorevoli, questo tipo di nanostrutture attualmente soffre ancora di una diminuzione della capacità dopo cicli ripetuti di carica e scarica[1-4].

Tra le varie tecniche di sintesi dei nanofili, la CVD (Chemical Vapour Deposition) è la più utilizzata grazie alla sua versatilità, affidabilità, controllabilità ed al costo minore rispetto ad altri processi. Come è ben noto, per ottenere nanostrutture filari, la tecnica prevede che atomi di silicio, formati per pirolisi dal gas precursore (nel nostro caso silano) tendano a depositarsi sul substrato dando avvio alla crescita di un film. In particolare, il meccanismo vapour- liquid- solid (VLS) richiede l'utilizzo di un catalizzatore metallico depositato sul supporto prima della crescita che, inducendo la crescita unidirezionale, porta alla formazione dei "fili". Per questo motivo, la scelta del metallo catalizzatore e la sua deposizione sulla superficie del substrato sono un passo cruciale per la riuscita della sintesi dei nanofili.

E' importante che il catalizzatore soddisfi alcune caratteristiche importanti, tra cui essere chimicamente inerte e stabile, possedere un punto di eutettico a bassa temperatura, ma elevata solubilità ed avere un'elevata tensione superficiale (maggiore di 0.85 Jm^{-2}). Considerando tutti questi fattori, in passato, è stato frequentemente utilizzato l'oro. Sfortunatamente l'oro è considerato incompatibile con la produzione di dispositivi elettronici [5], ma soprattutto ha un elevato costo. Per questa ragione nel corso di questa annualità sono stati cresciuti nanofili funzionalizzando il substrato di acciaio 304 sia con l'Au che con il Cu.

In alternativa ai metodi più convenzionali di funzionalizzazione del substrato (evaporazione mediante cella di Knudsen o evaporatore a bombardamento elettronico, sputtering), abbiamo messo a punto un nuovo sistema che prevede l'utilizzo di sospensioni di nanoparticelle metalliche depositate sul substrato di acciaio mediante un nebulizzatore commerciale per uso medico adattato al nostro scopo. Questo metodo, rapido e versatile, ha permesso di ottenere depositi uniformi di nanoparticelle di Au. Nel caso del Cu, nel corso di questa annualità, è stato sperimentato un nuovo metodo di deposizione per via chimica utilizzando un alcool polivinilico (PVA). Aggiungendo alla sospensione di Cu una soluzione di PVA è stato possibile depositare un film omogeneo sul supporto di acciaio mediante spin coater. L'elevata temperatura a cui il supporto è soggetto durante la crescita CVD provoca la decomposizione del PVA lasciando il deposito di nanoparticelle di Cu.

La combinazione di nanoparticelle provenienti dalla sospensione e nebulizzatore permette un maggiore controllo sulle dimensioni e sulla densità del catalizzatore metallico al fine di ottenere nanofili di densità e

diametro ottimale per il loro uso come materiali anodici in celle litio-ione. In questa annualità, le crescite sono tutte avvenute in un forno, costruito già nelle precedente annualità, dedicato alle crescite CVD. Rispetto alla camera ad UHV, questo sistema permette di crescere contemporaneamente più campioni (anche quattro per volta) avendo con un migliore controllo della temperatura di processo, della pressione e soprattutto del tempo di esposizione al gas precursore.

In questa annualità, abbiamo focalizzato lo studio sul ruolo cruciale della pressione del gas precursore silano e della durata della crescita sulla sintesi dei nanofili, con particolare attenzione alla loro densità e morfologia. Un'accurata indagine morfologica mediante immagini SEM (Scanning Electron Microscopy) dei nanofili cresciuti insieme con la determinazione della loro densità, ci ha aiutato in una migliore comprensione del complesso meccanismo VLS. L'uso di entrambi i metalli ha permesso di crescere nanofili di silicio con elevata densità e buona morfologia.

2 Sintesi dei nanofili su substrato di acciaio: meccanismo Vapor-Liquid-Solid

Per ottenere nanostrutture filari, abbiamo utilizzato la tecnica CVD (Chemical Vapor Deposition). Questa prevede che atomi di silicio, formati per pirolisi dal gas silano, tendano a depositarsi sul substrato dando avvio alla crescita di un film. Il meccanismo generalmente proposto è quello del VLS (Vapor Liquid Solid) [5-8] ed è illustrato in Fig. 1. Questo meccanismo prevede l'azione catalitica di un metallo che viene depositato sulla superficie del substrato prima dell'esposizione al gas precursore. Successivamente scaldato alla temperatura del punto di eutettico si formano gocce di una lega eutettica Si-metallo. Il silicio proveniente dalla dissociazione del silano, tenderà a diffondere preferenzialmente nel liquido e cristallizzerà all'interfaccia solido-liquido. Ne risulta una crescita unidirezionale che porta alla formazione dei "fili". La dimensione nanometrica dei nanofili sulla superficie è determinata dalle dimensioni delle "isole" in cui si dispone il metallo catalizzatore sul substrato. Nei successivi paragrafi verrà descritto il meccanismo VLS attraverso la cinetica di crescita, ma soprattutto particolare importanza è stata data al ruolo fondamentale del metallo catalizzatore.

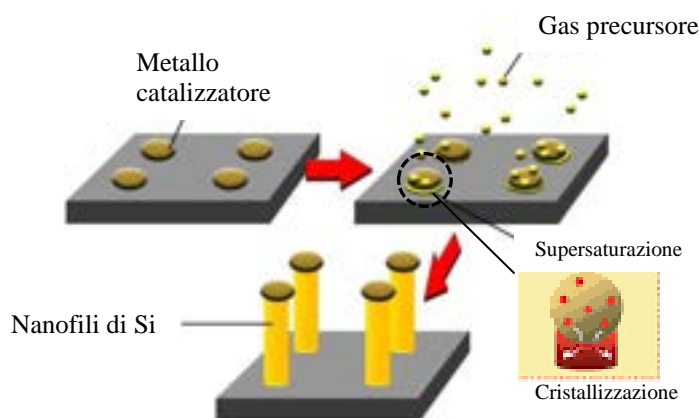


Figura 1. Schema del meccanismo VLS.

2.1 Velocità di crescita dei nanofili.

Per avere un quadro più completo sulla crescita dei nanofili, di seguito viene introdotta una breve descrizione della cinetica del meccanismo di sintesi.

Il processo di crescita dei nanofili mediante meccanismo VLS coinvolge, in pratica, tre fasi (gas, liquida, solida) e due interfacce (gas/liquido e liquido/solido). Per chiarezza viene suddiviso in tre steps [9] (vedere la figura 2):

1. **Incorporation Step:** il gas precursore si dissocia per pirolisi alla superficie del metallo catalizzatore, formando atomi di Si che vengono incorporati nelle gocce della lega metallo/Si.
2. **Diffusion Step:** la diffusione degli atomi di Si attraverso il catalizzatore metallico
3. **Crystallization Step:** il silicio cristallizza all'interfaccia solido-liquido per formare i nanofili.

L'identificazione dello step che influenza la cinetica della crescita è un passo cruciale per la comprensione del meccanismo VLS. Tra gli steps descritti sopra, lo step 2 può essere escluso, in quanto la diffusione degli atomi di silicio attraverso un liquido metallico è veloce ($<10^{-5}$ s nel caso di Fe) per influenzare la velocità della crescita dei nanofili. D'altra parte è stato osservato in molti esperimenti che la pressione del gas precursore gioca un ruolo fondamentale sulla cinetica della sintesi e quindi lo step 1 potrebbe essere quello

dominante. Tuttavia questa spiegazione non supporta tutti i fenomeni osservati durante la crescita, e quindi si preferisce credere che siano insieme gli steps 1 e 3 a determinarne la velocità.

In particolare, si è osservato che la supersaturazione del Si influenza fortemente il processo di cristallizzazione all'interfaccia liquido/solido. Senza una sufficiente supersaturazione non c'è cristallizzazione e quindi la crescita non avviene. Quindi anche la pressione del gas precursore è un parametro decisivo nello step d'incorporazione degli atomi di silicio nella lega metallo/Si liquida. La supersaturazione del Si e la pressione del gas precursore sono insieme determinanti nella crescita dei nanofili e hanno un ruolo fondamentale sulla loro cinetica.

In particolare il ruolo della pressione del gas precursore verrà ampiamente discusso ed analizzato nel successivo capitolo dove si descriverà dettagliatamente la crescita dei nanofili.

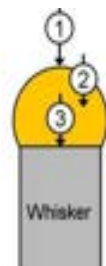


Figura 2. I tre steps nel processo cinetico del meccanismo VLS; (1) reazione chimica sull'interfaccia gas/liquido e incorporazione degli atomi di Si; (2) diffusione degli atomi di silicio nella fase liquida; (3) cristallizzazione all'interfaccia liquido/solido e formazione dei nanofili.

2.2 Ruolo del metallo catalizzatore.

Come già precedentemente accennato, ruolo fondamentale sulla dimensione e geometria dei nanofili è quello del metallo catalizzatore. Non tutti i metalli possono però essere utilizzati, devono soddisfare alcuni requisiti: (1) chimicamente inerte. Infatti l'eventuale presenza di reazioni chimiche potrebbe limitare il suo ruolo di catalizzatore; (2) elevata stabilità termica; (3) deve formare una soluzione liquida con il componente della fase solida (lega). Inoltre, deve possedere una solubilità nella fase liquida maggiore che nella fase solida; (4) bassa tensione di vapore ad elevate temperature; (5) tensione superficiale (σ_l) della lega metallo/Si $> 0.85 \text{ Jm}^{-2}$. Questo punto verrà meglio descritto di seguito nel paragrafo.

Considerando tutti questi fattori, in passato, è stato frequentemente utilizzato l'oro. Chimicamente inerte e stabile, possiede un punto di eutettico a bassa temperatura $T = 360^\circ\text{C}$ ed elevata solubilità del Si 19at%. Sfortunatamente l'oro è considerato incompatibile con la produzione di dispositivi elettronici. Per questa ragione nel corso degli ultimi anni si sono investigati altri possibili catalizzatori metallici in sostituzione all'oro. I potenziali catalizzatori per la crescita di nanofili, sono stati raggruppati in tre categorie [10]:

Tipo A: sono i metalli che hanno un diagramma di fase (PD) metallo/Si con un solo punto di eutettico posto ad una concentrazione di Si $> 10\text{at}\%$. In questa classe di metalli troviamo insieme all'Au, anche l'Ag ed l'Al. Nel corso di questa seconda annualità, è stato investigato non solo il sistema Au/Si ma anche quello Ag/Si che verranno descritti in dettaglio nel prossimo paragrafo.

Tipo B: sono i metalli che presentano un punto di eutettico ad una bassa concentrazione di Si $< 1\text{at}\%$. In questa classe di metalli troviamo per esempio, Zn, Ga, In, Sn, Sb, Bi, Pb. Nessuno di questi metalli è stato testato nel corso di quest'anno.

Tipo C: in questa classe di metalli ci sono quelli che formano una o più fasi di silicuri con vari punti di eutettico a temperature maggiori degli 800°C . Possiedono un PD piuttosto complesso e, accanto ad una

crescita mediante un meccanismo VLS, questi metalli offrono anche l'opportunità di una crescita via VSS. Qui troviamo Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd .

Da quanto discusso sopra, appare evidente che la crescita di nanofili di Si utilizzando come catalizzatori gli elementi del gruppo B diviene difficile. Questo potrebbe essere attribuito non solo alla bassa solubilità del silicio alla temperatura di crescita (<1at%), ma anche alla loro bassa tensione superficiale (σ_l).

E' stato dimostrato[11] che, per ottenere una crescita di nanofili mediante il meccanismo VLS, il metallo liquido deve possedere un certo valore di σ_l . Il meccanismo di crescita dei nanofili di Si può essere considerato come la ripetizione di due diversi steps di crescita: il primo step, consiste nella nucleazione e crescita di uno strato di Si all'interfaccia Si/metallo, il secondo step è invece il dewetting della goccia sulla superficie del filo. Perché entrambi i processi avvengano è necessario un bilancio tra la tensione superficiale del liquido σ_l (la goccia del metallo catalizzatore), quella del solido σ_s (nanofilo di Si) e la tensione superficiale σ_{sl} dell'interfaccia solido/liquido. Questo bilanciamento viene descritto dal criterio di Nebo'sin (non riportato qui) da cui si ottiene questa importante relazione:

$$\sigma_l > \sigma_s / \sqrt{2}.$$

Quindi, nel caso di nanofili di Si con $\sigma_s = 1.2 \text{ Jm}^{-2}$, il valore minimo di σ_l è 0.85 Jm^{-2} . Nel caso dei metalli catalizzatori presi in considerazione in questo rapporto, oro e rame, i valori di σ_l sono 0.9 Jm^{-2} e $> 1.3 \text{ Jm}^{-2}$ rispettivamente, entrambi sopra al valore soglia.

2.2.1 Metallo catalizzatore: sospensioni di Au e Cu

Determinato il metallo catalizzatore idoneo per la crescita dei nanofili lo step successivo è la sua deposizione sul supporto di acciaio. La funzionalizzazione dei substrati è un passo cruciale per la successiva crescita dei nanofili di silicio. Solitamente film sottili di metallo catalizzatore vengono ottenuti mediante diverse tecniche. Alcune sono state anche utilizzate da noi e descritte durante le precedenti annualità, tra cui la cella di Knudsen, il cannone elettronico, il plasma sputtering. Tra tutte queste tecniche abbiamo scelto di funzionalizzare il substrato mediante nanoparticelle da soluzione colloidale. Mentre la lunghezza dei nanofili è controllata essenzialmente dalla durata della crescita, il diametro e la densità sono strettamente legati alle dimensioni delle nanoparticelle del metallo catalizzatore e dalla sua densità. Per questa ragione, sospensioni di nanoparticelle metalliche di dimensione e densità note, sono da considerarsi una promettente sorgente di catalizzatori metallici. Nel nostro caso, abbiamo acquistato sospensioni commerciali (PlasmaChem) di Au e Cu con nanoparticelle da 40nm di diametro. La concentrazione nominale delle sospensioni di Au è circa $60 \mu\text{g/ml}$. Nel caso del Cu, la ditta fornisce una sospensione molto densa al 80%w in etanolo. Per ottenere una sospensione stabile per i nostri scopi, abbiamo dovuto miscelare la "pasta" di Cu commerciale con un solvente, in questo caso etanolo.

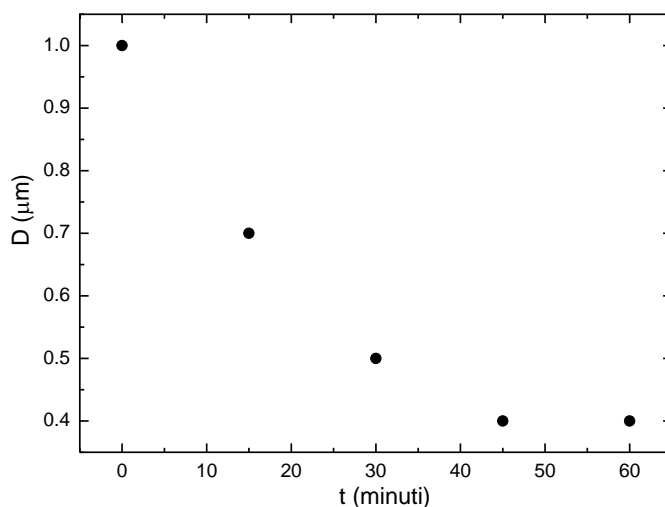


Figura 3. Andamento della dimensione degli aggregati di nanoparticelle di Cu in funzione del tempo di sonicazione con la punta ad ultrasuoni.

In questa maniera abbiamo ottenuto una sospensione formata da grossi agglomerati di Cu che non è possibile disaggregare con la semplice agitazione mediante bagno ad ultrasuoni. Così, senza aggiunta di ulteriore stabilizzante, abbiamo sottoposto la sospensione all'azione di una sonda ad ultrasuoni ad alta potenza (BRANSON 450). Dopo diversi trattamenti siamo riusciti ad ottenere una sospensione stabile disaggregando i clusters metallici. In figura 3 mostriamo l'evoluzione del diametro degli aggregati di nanoparticelle di rame in funzione della durata di agitazione sotto la sonda ottenuta mediante misure di Dynamic Light Scattering (DLS) effettuate presso il Laboratorio di Spettroscopia Laser Ultraveloce, FSN-TECFIS presso il Centro Ricerche Casaccia. Dopo 30 minuti di trattamento abbiamo ottenuto una sospensione piuttosto stabile con aggregati di nanoparticelle di Cu da 400nm di diametro. In entrambe le sospensioni la ditta ha utilizzato come stabilizzanti citrati o acido oleico.

2.3 Funzionalizzazione del substrato di acciaio con il metallo catalizzatore.

Un altro passaggio cruciale è il modo in cui il supporto di acciaio viene funzionalizzato dalle nanoparticelle metalliche. Uno dei problemi da considerare è quello dell'agglomerazione. Infatti, è probabile che alla temperatura di crescita le nanoparticelle diffondano sulla superficie del substrato per formare agglomerati più grandi. Dunque, è necessaria particolare attenzione al modo in cui le nanoparticelle, provenienti da una sospensione, vengono posizionate sul substrato e la temperatura e la durata della crescita. Tenendo conto di queste osservazioni, per depositare l'Au e Cu sono stati testati due diversi metodi, la nebulizzazione per quanto riguarda l'Au, la via chimica per il Cu.

2.3.1 Nebulizzatore

Proprio per rendere il deposito uniforme su tutta la superficie del substrato e limitare al minimo gli effetti di aggregazione delle nanoparticelle, recentemente, abbiamo messo a punto un sistema che prevede l'utilizzo di un nebulizzatore commerciale di tipo pneumatico per uso medico [12]. Il procedimento consiste nell'inserire la dispersione colloidale nell'apposita ampolla e nebulizzarla sotto l'azione di un getto d'aria. In Figura 4 è riportato il sistema nebulizzatore utilizzato per le nostre deposizioni. Si vede chiaramente l'ampolla contenente la soluzione in quantità minima di 3 ml, di un tubicino per il flusso dell'aria, un doppio ugello con apertura di circa 3mm. Il substrato di acciaio viene posto su una piastra riscaldante mantenuta a circa 150°C ad una distanza di circa 4cm dall'uscita dello spray. La temperatura è necessaria per evaporare in maniera istantanea il solvente. Nel corso di questa annualità, è stata modificata l'uscita del nebulizzatore e costruito mediante stampante 3D un nuovo beccuccio ad unico ugello di diametro 5mm mostrato in figura 5.



Figura 4. Foto a) e schema b) del sistema di nebulizzazione adattato per depositare da sospensioni colloidali nanoparticelle di metallo. Nell'inset l'ugello costruito ad hoc per i nostri scopi.

In queste condizioni, un'accurata analisi morfologica mediante SEM, mostrata in figura 6, ha evidenziato la formazione di goccioline di dispersione di circa 5 µm di diametro (figura 6a). All'interno delle suddette goccioline appare evidente (figura 6b) l'omogeneità e l'elevata densità (10^8 particelle/cm²) di nanoparticelle di Au, mentre nelle zone ai bordi delle gocce (figura 6c) sono presenti agglomerati di nanoparticelle di

grandi dimensioni. Misure con microanalisi EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) hanno rilevato che i grani che si osservano da circa 1 μm sono sali di Na e K utilizzati come riducenti per impedire l'aggregazione delle nano particelle durante la preparazione della dispersione.

Il nebulizzatore si è rivelato un valido metodo alternativo per la deposizione omogena di nanoparticelle metalliche partendo da sospensioni.

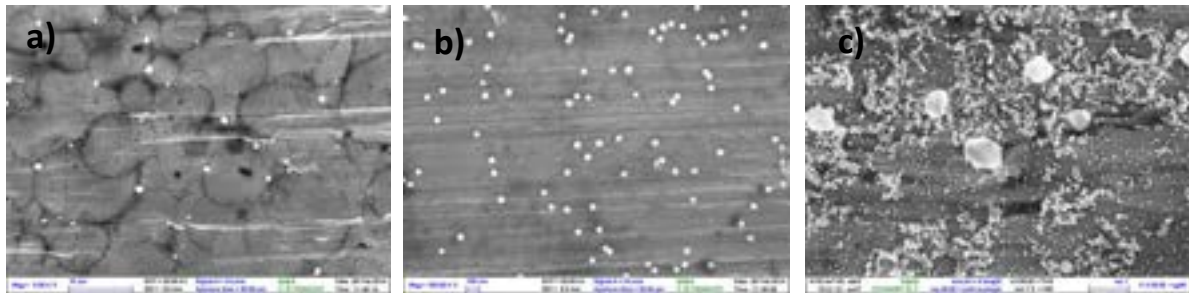


Figura 6. Immagini SEM di deposizioni mediante nebulizzatore di nanoparticelle di Au da 40nm di diametro.

2.3.2. Deposizione per via chimica.

Nel caso del Cu abbiamo eseguito un procedimento di deposizione diverso rispetto a quello utilizzato per l' Au. Lo scopo è sempre quello di ottenere un deposito omogeneo su tutta la superficie del supporto di acciaio. La funzionalizzazione dei supporti di acciaio è avvenuta con due diverse metodologie descritte in dettaglio di seguito.

Alcuni campioni sono stati preparati semplicemente mettendo 100 μl di sospensione madre di Cu (3g/L) e facendo evaporare il solvente scaldando a T 60 $^{\circ}\text{C}$. Questo procedimento, come è ben noto, provoca un addensamento di materiale ai bordi della goccia rendendo il deposito poco omogeneo creando zone più ricche di nanoparticelle rispetto ad altre.

Per questo motivo, abbiamo deciso di optare per una metodologia chimica, ampiamente utilizzata nei depositi film sottili. Il metodo consiste nel mescolare quantità note della sospensione metallica madre con una soluzione 0.1g/ml di alcol polivinilico (PVA 70kDa) preparata sciogliendo il PVA in acqua fredda e scaldando per circa 4 ore alla temperatura di 60 $^{\circ}\text{C}$. Seguendo questa procedura, si ottiene una miscela Cu/PVA abbastanza viscosa da essere depositata facilmente sul supporto di acciaio mediante spin coater. Diversi steps di deposizione sono stati effettuati ed ogni volta si è "spinnato" via il solvente in eccesso. Alla fine, un film uniforme di PVA con nanoparticelle di Cu è stato depositato sul supporto. Il PVA verrà eliminato nella successiva fase di riscaldamento del campione durante la crescita dei nanofili.

La funzionalizzazione per via chimica mediante utilizzo di polimeri verrà approfondita nel prossimo anno.

3 Crescita dei nanofili

Come già in parte discusso nell'introduzione del capitolo 2, i nanofili sono cresciuti mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD). Mentre nelle precedenti annualità le crescite erano effettuate utilizzando il gas disilano, ora il gas utilizzato è il silano. Il gas precursore, immesso nella camera di crescita tramite un sistema di controllo di flusso, in vicinanza del substrato, mantenuto in temperatura, si dissocia per pirolisi producendo atomi di silicio che tendono a depositarsi sulla superficie dando avvio alla crescita di un film. Sebbene il meccanismo di crescita, utilizzando il silano rispetto al disilano non cambi, alcuni parametri potrebbero subire variazioni. In questo capitolo verranno mostrate in dettaglio le crescite di nanofili ottenute funzionalizzando il substrato di acciaio con oro e rame ed inoltre, verrà descritto l'apparato sperimentale dedicato alla crescita via CVD in cui il substrato d'acciaio viene riscaldato per irraggiamento da una fornace.

Tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante immagini SEM acquisite presso FSN (ENEA Frascati) e SSPT-PROMAS-MATPRO (ENEA Casaccia). E' stato possibile anche determinare la quantità dei nanofili, parametro cruciale per determinare la capacità specifica (mAhg^{-1}) dell'anodo. Per questo scopo, è stata utilizzata una bilancia analitica ad alta precisione messa a disposizione dal laboratorio di FSN (ENEA Frascati) con una risoluzione di 0.01mg, mentre l'incertezza sul peso è stata determinata essere di circa 50 μg .

3.1 Apparato sperimentale per la crescita

Come già descritto nella scorsa annualità, la crescita dei nanofili avviene in un tubo di quarzo (mostrato in figura 7) all'interno di un forno (modello Lenton) che può raggiungere la temperatura di 1200 °C. Un sistema di pompaggio permette di ottenere nel tubo pressioni di base dell'ordine di 10^{-3} - 10^{-4} Pa.

Seguendo lo schema di figura 7b, il campione viene introdotto all'interno del tubo di quarzo mediante un portacampioni ceramico e posizionato al centro dove la temperatura è uniforme. Raggiunta la pressione di circa 10^{-4} Pa e la temperatura desiderata (570°C-800°C), viene introdotto il gas silano. La pressione del gas precursore desiderata (0,5-4 Torr, 67-500 Pa) viene raggiunta e mantenuta poi costante per tutto il tempo di crescita da una linea di pompaggio parallela che viene azionata solo durante la sintesi.

La crescita dei nanofili è drasticamente sensibile a parametri quali pressione (P), flusso di gas silano (F), temperatura di crescita del supporto (T), durata della crescita (t) e quantità di metallo catalizzatore

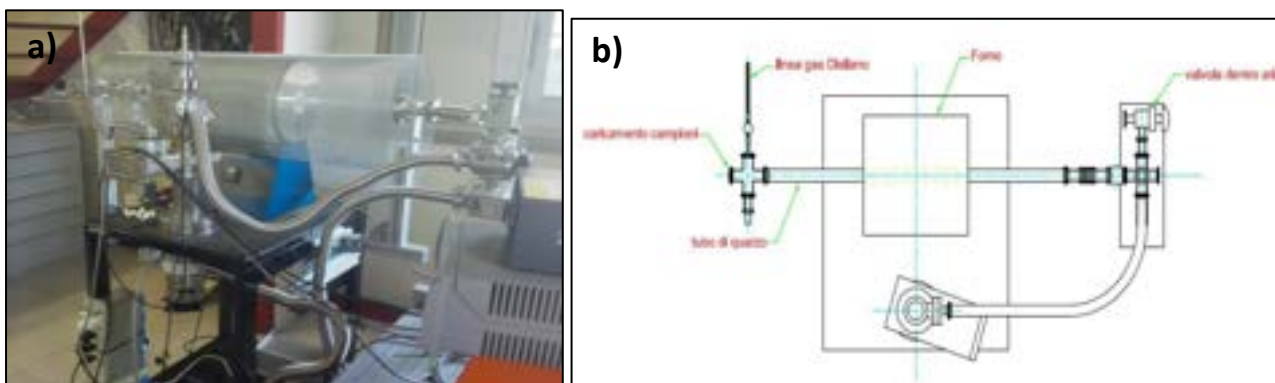


Figura 7. Foto a) e schema b) del forno con tubo di quarzo presso il laboratorio di spettroscopia elettronica nel Centro Ricerche ENEA Frascati.

depositato. Inoltre questi parametri possono cambiare quando si utilizzano, come nel nostro caso, metallo catalizzatori differenti. Nel paragrafo che segue verranno descritte nel dettaglio le crescite di nanofili di silicio su substrati funzionalizzati con oro e rame.

3.2 Crescita CVD di nanofili di Silicio utilizzando Au e Cu come metalli catalizzatori

L'utilizzo dell'oro come metallo catalizzatore è già stato ampiamente discusso nel corso delle precedenti annualità. Questo metallo ha un basso punto di eutettico ($T=363^\circ\text{C}$) ad una concentrazione elevata di Si, circa 19 at%, - 6%wt. A differenza dell'Au, il Cu fa parte dei metalli del gruppo C. In questa classe di metalli ci sono quelli che formano una o più fasi di siliciuri con vari punti di eutettico a temperature maggiori degli 800 °C. Possiedono un diagramma di fase piuttosto complesso e, accanto ad una crescita mediante un meccanismo VLS, questi metalli offrono anche l'opportunità di una crescita via VSS (Vapour Solid Solid). Qui troviamo Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd. Come già descritto nel paragrafo 2.1.2, il Cu possiede una σ_1 con un valore molto al di sopra del valore soglia di 0.85 Jm^{-2} e quindi risulta essere un buon candidato per la crescita dei nanofili.

Inoltre, in elettrodi con l'anodo formato da nanofili di Si con Cu, non si osserva nessuna reazione tra il Li ed il Cu a danno del funzionamento della cella elettrolitica (contrariamente a quanto accade per l'Au).

In entrambi i casi, abbiamo stimato la temperatura e la durata ottimale di crescita, prendendo in riferimento la densità (d) dei nanofili cresciuti, ma anche il loro diametro (dia) e la loro morfologia generale.

E' importante ricordare che la durata della crescita (t) influenza soprattutto la lunghezza dei nanofili e la temperatura di crescita (T) il loro diametro, mentre la pressione del gas precursore (P) influenza la supersaturazione del silicio giocando un ruolo determinante sugli step di "incorporation" e "crystallization" (steps 1,3) e quindi sulla possibilità di far avvenire la crescita.

3.2.1 Funzionalizzazione con Au.

Nella Tabella 1 vengono riportati i parametri di crescita (t, P, T, F) insieme con la densità dei nanofili cresciuti e la loro morfologia. Tutti i supporti di acciaio sono stati funzionalizzati con nanoparticelle di Au da 40nm di diametro utilizzando il nebulizzatore. Riteniamo che la quantità di nanoparticelle di Au depositate sia la stessa (circa $6\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Abbiamo eseguito una serie di crescite a tre diverse temperature (620°C , 570°C e 520°C). In figura 8 vengono riportate tutte le immagini SEM dei nanofili ottenuti.

Tabella 1. Funzionalizzazione con Au. In tabella vengono riportati tutti i parametri di crescita quali, durata della crescita (t), temperatura del supporto (T), pressione del gas precursore (P) e flusso del gas (F). Inoltre sono riportati i dati relativi alla densità dei nanofili (d) e il loro diametro (dia).

Campione	t (minuti)	T ($^\circ\text{C}$)	P (Torr)	F (sccm)	d (mg/cm^2)	dia (nm)
SiNW382	6	620	4	6	0.27	40
SiNW383	3	620	4	6		Pochi nanofili da 40nm
SiNW384	1	620	4	6		Pochi nanofili da 40nm
SiNW387	6	620	2	6		Non otteniamo un deposito uniforme 150nm
SiNW389	12	620	2	6	2.06	<250
SiNW396	24	620	1	6		150-300
SiNW398	24	570	2	6	/	200-400
SiNW400	18	570	2	6	/	150-300
SiNW405	24	570	1	6	/	150
SiNW391	6	520	4	6	/	/
SiNW393	12	520	4	6	/	200

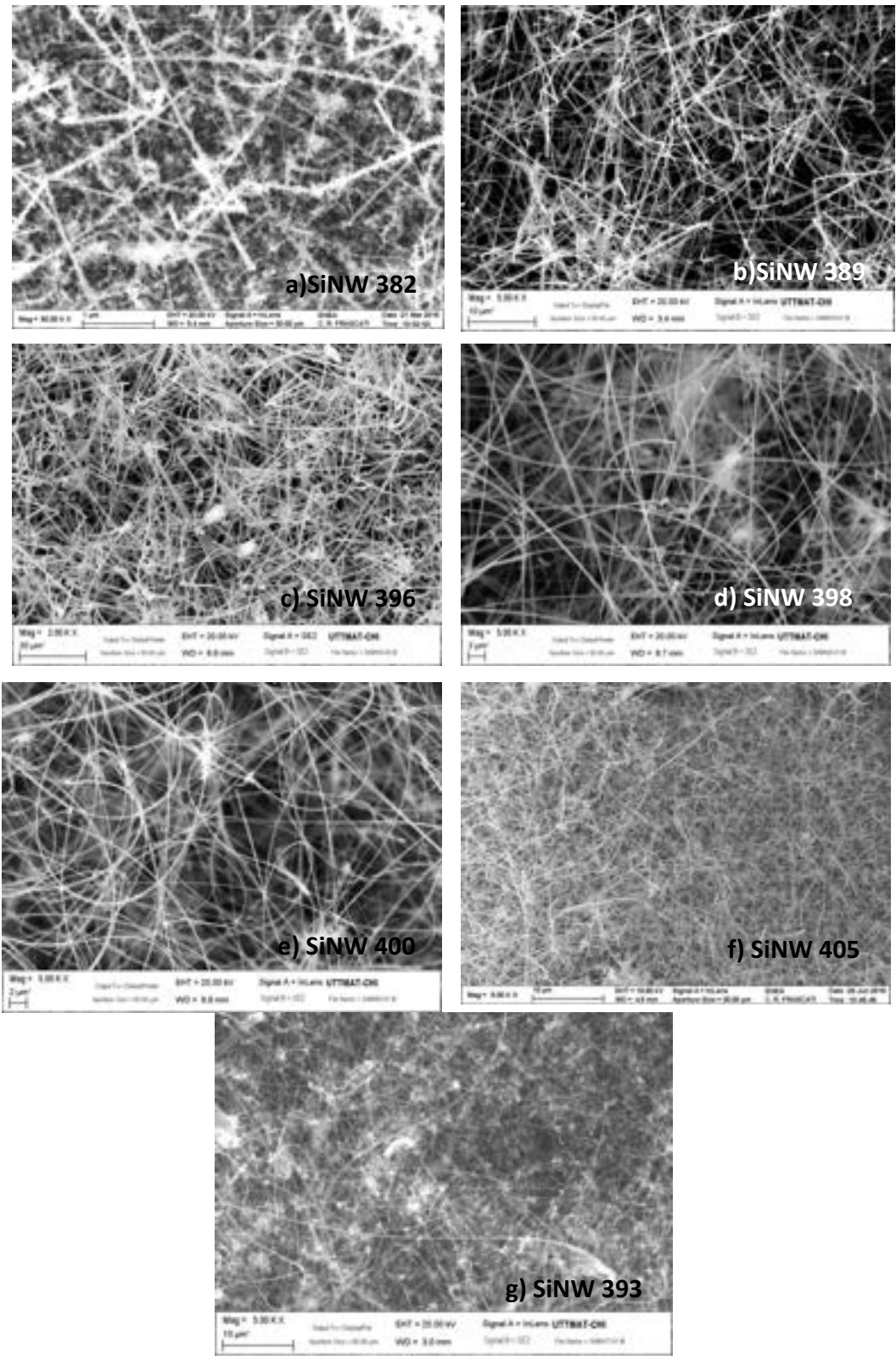


Figura 8. Immagini SEM dei nanofili cresciuti secondo i parametri descritti nella tabella 1; a) SiNW382, b) SiNW389, c) SiNW396, d) SiNW 398, e) SiNW 400, f) SiNW405, g) SiNW393.

Ci siamo soffermati soprattutto su due parametri fondamentali per la crescita dei nanofili, come la pressione del silano P e la durata della crescita t. Ogni volta abbiamo poi stimato la quantità di nanofili cresciuti, ma soprattutto il diametro e la loro morfologia.

La correlazione tra i due parametri P e t non è subito evidente. Infatti, mentre la pressione influenza direttamente l'incorporazione degli atomi di Si e successivamente la cristallizzazione del silicio all'interfaccia, il tempo di crescita, in principio, gioca un ruolo determinante nella loro lunghezza. Tuttavia è osservata un'influenza della durata della crescita sul meccanismo della sintesi e sulla dimensione dei nanofili. In figura 9 è mostrato l'andamento della durata della crescita in funzione della pressione del gas precursore a T costante. Notiamo che, per far avvenire la crescita di nanofili variando la pressione del silano da 4 a 1, il tempo di crescita aumenta da 6 a 24 minuti. Questo significa che il campione è sottoposto al riscaldamento per un tempo maggiore e questo va a influenzare il diametro dei nanofili. Infatti, possiamo pensare, che a tempi di crescita > 6 minuti il riscaldamento subito dal campione provoca una maggiore diffusione delle nanoparticelle di Au sulla superficie del supporto di acciaio e quindi facilita la loro agglomerazione. In figura 10, si mostra una corrispondenza tra il diametro dei nanofili e la durata della crescita. A parità di temperatura del processo, all'aumentare della sua durata troviamo nanofili con diametri in media sempre più grandi. Non è da escludere anche la possibilità che a tempi maggiori della durata necessaria per far avvenire la crescita VLS si formi uno strato di silicio che va ad aumentare il diametro dei nanofili. Dai risultati ottenuti e mostrati in tabella 1, inoltre si osserva che ogni volta variamo la temperatura della crescita i parametri P e t vanno ottimizzati. Se alla temperatura di 620°C con una pressione di silano intorno a 4 Torr sono stati cresciuti nanofili con una durata di crescita di circa 6 minuti, abbassando la temperatura di 100 °C ne servono almeno il doppio.

Questi risultati mettono alla luce ancor di più la complessità del meccanismo VLS, regolato da un sottile bilanciamento di tutti i parametri di crescita.

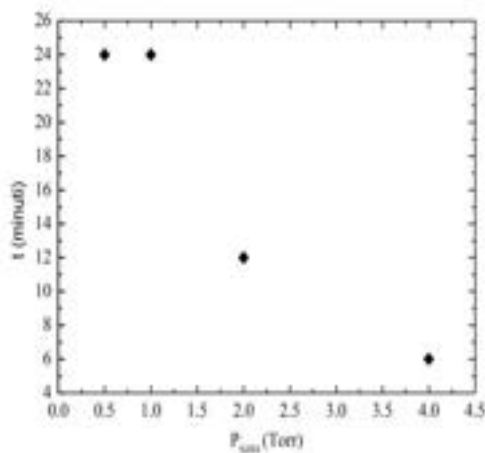


Figura 9. Andamento delle durata della crescita (t) in funzione della pressione del gas silano (P).

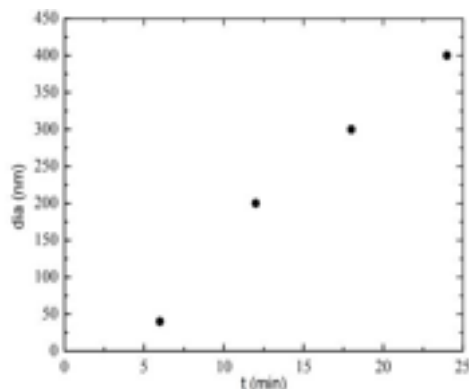


Figura 10. Dimensione del diametro dei nanofili in funzione della durata della crescita.

In conclusione, mostriamo in figura 11a un'immagine SEM della crescita avvenuta per il campione 382. Il diametro ottenuto è di circa 40nm (come il diametro delle nanoparticelle depositate), i nanofili appaiono molto interconnessi e con lunghezze superiori alle decine di micron.

Inoltre, come è previsto dal meccanismo VLS (paragrafo 2.2), a termine della crescita, sulla punta dei nanofili è presente e ben visibile l'Au. Questo è mostrato chiaramente dalle immagini SEM di figura 11a,b.

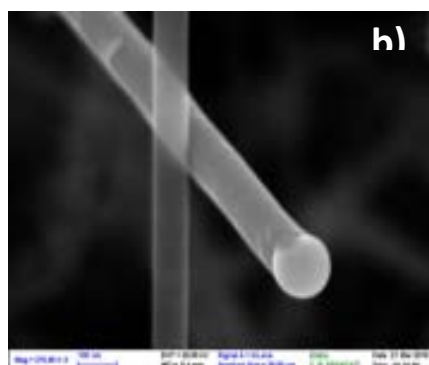
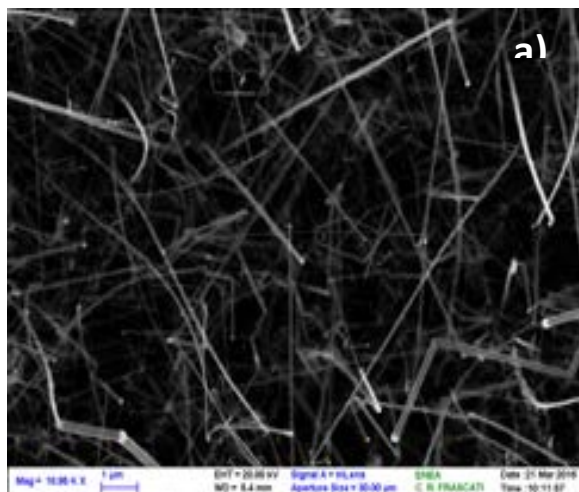


Figura 11. Immagine SEM dei nanofili del campione 382 a) dove appare chiara la presenza dell'Au sulla punta dei nanofili b).

3.2.2. Funzionalizzazione con Cu

Nanofili di silicio sono stati preparati funzionalizzando l'acciaio con il rame mediante sospensione colloidale da 40nm di diametro. I metodi utilizzati per la funzionalizzazione dell'acciaio sono stati descritti in dettaglio nei precedenti paragrafi, qui verranno confrontati alla luce dei risultati ottenuti con la crescita.

Come descritto nel paragrafo 2.1.2, il rame fa parte del gruppo Tipo C e la temperatura al punto dell'eutettico è intorno agli 800°C. In questo caso, come già è stato osservato, la crescita di nanofili può avvenire, non solo mediante meccanismo VLS, ma anche mediante meccanismo VSS (Vapour Solid Solid) formando siliciuri.

Purtroppo, come abbiamo già in parte spiegato nel corso della precedente annualità, alla temperatura dell'eutettico 800°C, la crescita non avviene; al posto di nanofili, viene depositato uno strato di silicio.[]

La ragione di questo comportamento risiede nella presenza, a queste temperature, di processi di segregazione dell'acciaio che ne limitano la crescita. Per ovviare a questo problema, è possibile crescere nanofili di Si con Cu anche a temperature inferiori, intorno anche ai 500 °C eliminando i problemi causati dall'uso di temperature elevate come il punto di eutettico richiederebbe [13].

In questa situazione, è chiaro che l'utilizzo del Cu richiede particolare attenzione nell'ottimizzazione dei parametri di crescita.

Tabella 2. Funzionalizzazione con Cu. In tabella vengono riportati tutti i parametri di crescita quali, durata della crescita (t), temperatura del supporto (T), pressione (P) e flusso (F) del gas precursore e temperatura di annealing. Inoltre sono riportati i dati relativi alla densità dei nanofili (d) e il loro diametro (dia).

Campione	t (minuti)	T (°C)	P (Torr)	F (sccm)	d (mg/cm ²)	dia (nm)
SiNW401	18	570	2	6		/
SiNW395	24	620	1	6		/
SiNW403	6	570	0.5	6	/	/
SiNW408	6	620	4	6	1.2	400
SiNW412	6	620	4	6	/	500

Come nel caso del l'Au, anche con il Cu le crescite sono state eseguite a diverse temperature, 620°C e 570°C. A temperature più basse a 520°C non si osserva nessuna crescita. Per entrambi i sets di misure sono state eseguite crescite variando pressione e durata della crescita lasciando sempre invariato il flusso di gas silano. Inoltre, eccetto il campione 408, la funzionalizzazione dell'acciaio con le nanoparticelle di Cu è stata fatta utilizzando la sospensione non trattata con la sonda ad ultrasuoni e quindi contenente grandi agglomerati di dimensioni micrometriche. Inoltre data la non uniformità della deposizione in alcune zone la crescita è praticamente assente (vedere figura 12c), in altre, invece la crescita nanofilare è avvenuta insieme alla presenza di grandi agglomerati di silicio (vedere figura 12a).

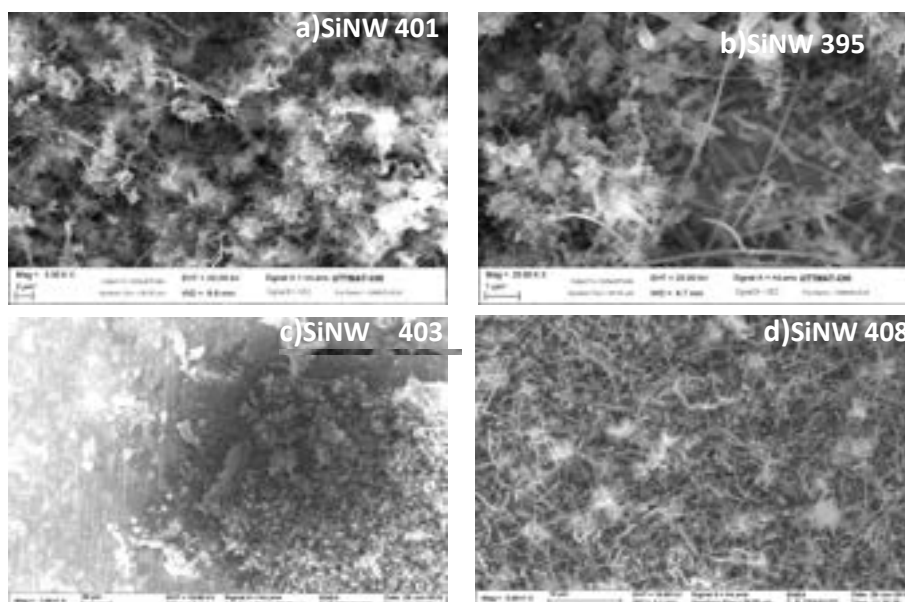


Figura 12. Immagini SEM dei campioni descritti in Tabella 2.

Il campione 408 (fig.12d) è stato invece preparato funzionalizzando il supporto di acciaio con la sospensione trattata con la sonda ad ultrasuoni. In questo caso, la superficie dei supporti di acciaio è stata funzionalizzata con clusters di nanoparticelle di Cu da circa 400nm di diametro. Qui la crescita appare omogenea con nanofili di diametro intorno a 400nm. Anche la quantità di nanofili cresciuti è molto buona, è stata stimata essere di $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$.

In figura 13 mostriamo invece dei preliminari risultati ottenuti sulla crescita di nanofili avvenuta utilizzando substrati di acciaio in cui le nanoparticelle di Cu sono state depositate mediante PVA. I nanofili (campione 412) appaiono ben uniformemente distribuiti con diametro di circa 500nm.

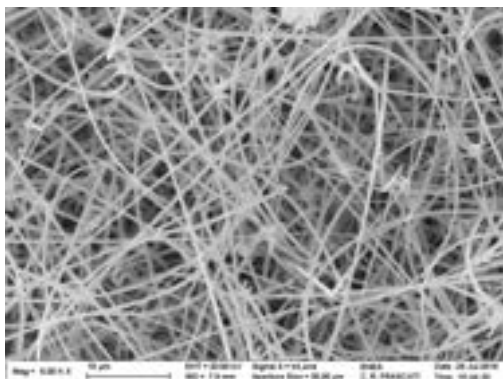


Figura 13. Immagine SEM dei campione SiNW412 cresciuto secondo i parametri di Tabella 2.

Conclusioni

In questo rapporto sono stati descritti i risultati ottenuti per la crescita di nanofili di silicio su substrati di acciaio 304 utilizzando differenti catalizzatori metallici, come Au e Cu. I supporti sono stati funzionalizzati mediante sospensioni di nanoparticelle da 40nm di diametro. Nel caso dell' Au abbiamo utilizzato un nebulizzatore commerciale per uso medico messo a punto ed adattato alle nostre esigenze; nel caso del Cu invece abbiamo utilizzato una metodologia chimica. Entrambi i metodi permettono di depositare in maniera uniforme un'elevata densità di nanoparticelle evitando i problemi di aggregazione.

Le crescite sono avvenute in un forno CVD dedicato, che permette di utilizzare alte temperature. Lo studio dei parametri di sintesi dei nanofili ha messo in luce il ruolo fondamentale della pressione del gas precursore e della durata del processo. La pressione del gas regola infatti l'incorporazione degli atomi di silicio all'interno del metallo catalizzatore e quindi gioca un ruolo fondamentale nella cristallizzazione all'interfaccia Si/metallo. Nel caso dell' Au all'aumentare della pressione del silano la durata della crescita diminuisce. Una dipendenza del diametro dei nanofili con il tempo di sintesi è anche osservata e descritta.

Nel caso del Cu si dimostra che è possibile crescere nanofili al di sotto della temperatura dell'eutettico (800°C), in modo da evitare i fenomeni intensi di segregazione dell'acciaio che limitano la crescita. In queste condizioni, sebbene la crescita è in regime VSS, nanofili con elevata densità sono stati cresciuti con proprietà morfologiche soddisfacenti anche se in certi casi è probabile la presenza di difetti di natura strutturale.

4. Riferimenti bibliografici

1. C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mcilwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, et al., "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature Nanotechnology*, 3 (2008), 31–35.
2. L.-F. Cui, R. Ruffo, C.K. Chan, H. Peng, Y. Cui, "Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes", *Nano Lett.*, 9 (2009), 491–495
3. L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, C. Yi, "Carbon-silicon Core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries", *Nano Lett.* 9 (2009), 3370–3374
4. M.-H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, et al., "Silicon Nanotube Battery Anodes", *Nano Lett.*, 9 (2009), 3844–3847.
5. V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, "Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties", *Adv. Mater.* 21 (2009), 2681–2702
6. R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964), 89-90
7. M. W. Abd Rashid, M. Gakim, Z. M. Rosli, M. Asyadi Azam, "Formation of Cr₂₃C₆ during the Sensitization of AISI 304 Stainless Steel and its Effect to Pitting Corrosion", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012), 9465 - 9477
8. C. L. Briant and A. M. Ritter, "The effect of cold work on the sensitization of 304 stainless steel", *Scripta Metallurgica*, 13 (1979), 177-181
9. E.I. Givargizov, "Fundamental aspects of VLS growth", *J.Cryst.Growth*, 31 (1975), 20.
10. G. A. Bootsma and H. J. Gassen, "A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium", *J. Cryst. Growth*, 10 (1971), 223-227
11. V.A. Nebol'sin, A. A. Shchetinin, "Role of surface energy in the vapor-liquid-solid growth of silicon", *Inorg. Mater.*, 39 (2003), 899–903
12. F. Rondino, V. Orsetti, A. Rufoloni, A. Santoni, "Preparazione e caratterizzazione morfologica di anodi di silicio nanostrutturati per batterie litio-ione", Report RdS/2013/239 (2014)
13. M. R. Zamfir, H. T. Nguyen, E. Moyen, Y. Hee Lee and D. Pribat, "Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review", *J. Mat. Chem. A*, 1, (2013) ,9566.