



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi via CVD di anodi di Si nanostrutturato per batterie litio-ione ottenuti su substrati di acciaio funzionalizzati con Au, Ag e Cu

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

SINTESI VIA CVD DI ANODI DI SI NANOSTRUTTURATO PER BATTERIE LITIO-IONE OTTENUTI SU SUBSTRATI DI ACCIAIO FUNZIONALIZZATI CON AU, AG E CU

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 2014

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Ottimizzazione e produzione di materiali elettrodi a più alte prestazioni e/o più basso costo e prove in celle da laboratorio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, 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 FUNZIONALIZZAZIONE DEL SUBSTRATO	7
2.1 MECCANISMO VAPOR-LIQUID-SOLID (VLS) E VAPOR-SOLID-SOLID (VSS).....	7
2.2 I METALLI UTILIZZATI COME CATALIZZATORI	7
2.3 FUNZIONALIZZAZIONE E MORFOLOGIA DEI SUBSTRATI ATTRAVERSO DIVERSE TECNICHE DI DEPOSIZIONE.	8
2.3.1 <i>Nebulizzazione</i>	8
2.3.2 <i>Plasma sputtering</i>	9
3 CRESCITA CVD DI NANOFILI DI SILICIO CON DIVERSI METALLI CATALIZZATORI.....	9
3.1 CRESCITA DEI NANOFILI IN CAMERA UHV.	10
3.2 CRESCITA DEI NANOFILI NELLA FORNACE CON TUBO DI QUARZO	11
3.2.1 <i>Crescita di nanofili su substrati funzionalizzati con Au, Ag e Cu.</i>	12
3.2.1.1 <i>Funzionalizzazione con Au: effetto della temperatura e della pressione.</i>	12
3.2.1.2 <i>Funzionalizzazione con Ag</i>	13
3.2.1.3 <i>Funzionalizzazione con Cu</i>	15
4 CRESCITA CVD DI NANOFILI DI SILICIO SU SUPPORTI DI GRANDE AREA.....	17
5 CONCLUSIONI.....	18
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18

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.

I risultati sperimentali ottenuti durante la prima annualità sulla sintesi di nanofili su acciaio funzionalizzato con Au depositato con evaporazione da cella di Knudsen in camera UHV hanno individuato l'importanza di poter controllare la quantità e morfologia del catalizzatore metallico Au per poter ottenere nanofili di diametro e densità ottimali.

Nella seconda annualità è stata studiata l'applicazione di due diverse metodologie (alternative all'evaporazione termica mediante cella di Knudsen) di funzionalizzazione dei substrati di acciaio con il catalizzatore metallico Au: evaporazione fisica mediante bombardamento elettronico e deposizione di una sospensione colloidale. E' risultato che l'Au deposto da sospensione colloidale è in grado di produrre una buona densità di nanofili, mentre la deposizione di Au con e-beam produce nanofili di densità adeguata solo se il substrato di acciaio viene sottoposto ad un pre-annealing a temperatura superiore di quella di crescita CVD (Chemical Vapor Deposition), utilizzata per i nanofili di silicio.

Di conseguenza, in questa terza annualità sono state utilizzate sospensioni colloidali per la deposizione del catalizzatore metallico sul substrato. Accanto al ben conosciuto Au, sono state anche utilizzate sospensioni colloidali a base di Cu e Ag. Solo per l'Au è stata anche esplorata la tecnica di plasma sputtering usando un sputter coater per la preparazione di campioni per microscopia elettronica.

La crescita dei nanofili di silicio sui substrati di acciaio catalizzati con questi tre metalli è stata effettuata in un sistema CVD dedicato, progettato e costruito nella corrente annualità. Questo consiste in un tubo di quarzo pompato in alto vuoto e riscaldato con una forno ad alta temperatura. Utilizzando il forno CVD si sono studiate le crescite di nanofili catalizzate con i diversi metalli in funzione della temperatura e pressione. Il forno CVD ha anche permesso la crescita di nanofili di silicio su substrati di grande area. Con l'obiettivo di scalare in modo significativo i parametri elettrochimici della cella al litio con anodi nanostrutturati ed avvicinarsi a correnti di carica/scarica simili a quelle di sistemi reali, sono state prodotte strisce di nanofili/acciaio per un totale di 100cm². La caratterizzazione dei substrati funzionalizzati e dei nanofili prodotti è stata effettuata mediante SEM (Scanning Electron Microscopy).

1 Introduzione

Applicazioni sempre più diffuse di reti intelligenti, di veicoli a trazione elettrica, di fonti rinnovabili (celle fotovoltaiche, impianti eolici) richiedono l'utilizzo di sistemi di accumulo adeguati. Le batterie al litio-ione sono degli importanti candidati e quindi la loro capacità specifica e il regime di corrente di carica/scarica divengono caratteristiche cruciali per poter rendere realizzabile la loro applicazione in questi contesti. Questo è il motivo per cui 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. L'interesse per il silicio come materiale attivo anodico per batterie litio-ione risiede nella 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. Sinora l'utilizzo di Si come materiale anodico è stato impossibilitato a causa della rapida perdita di capacità durante i cicli di carica/scarica, essenzialmente dovuta al considerevole aumento di volume (300%, conseguente all'intercalazione degli ioni litio) che comporta una 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. Studi recenti hanno indicato che l'uso di nano-strutture a base di Si potrebbe risolvere questo inconveniente. In questo ambito, i nanofili di silicio si sono mostrati molto promettenti in quanto queste strutture sono 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].

MBE (Molecular Beam Epitaxy), PLD (Pulsed Laser Deposition) e CVD (Chemical Vapour Deposition) sono solo alcune tra le varie tecniche di crescita riportate in letteratura utilizzate per la sintesi dei nanofili. La più utilizzata risulta essere il metodo CVD che è molto competitivo grazie alla versatilità, l'affidabilità, la controllabilità ed il costo minore dei processi. In questo studio, il metodo di sintesi utilizzato nei nostri laboratori per la produzione di nanofili è CVD con catalizzatore metallico. La funzionalizzazione della superficie del substrato con un metallo adeguato induce la successiva crescita delle strutture filari mediante CVD. La maggior parte dei lavori presenti in letteratura sull'argomento riporta l'utilizzo di Au. L'Au risulta più adatto per la bassa temperatura dell'eutettico, la bassa tensione di vapore e la compatibilità con il sistema da vuoto [5]. Durante la prima annualità del corrente accordo di programma è stata dimostrata la crescita di nanofili di silicio per CVD su substrati di acciaio 304 funzionalizzati con Au come catalizzatore depositato con una cella di Knudsen. I risultati hanno evidenziato la necessità di avere un controllo preciso delle dimensioni e della densità del catalizzatore metallico al fine di ottenere nanofili di densità e diametro ottimale per l'uso come materiali anodici in celle litio-ione. Questo è stato il tema di studio della seconda annualità dell'accordo di programma. In alternativa al metodo di funzionalizzazione basato sulla cella di Knudsen, che è in grado di produrre quantità di nanofili adeguate ma con poco controllo su diametro e densità, sono state applicate due tecniche di deposizione per il catalizzatore metallico Au: nebulizzazione di una sospensione colloidale di nanoparticelle di Au di diverso diametro ed evaporazione PVD (Physical Vapour Deposition) tramite un evaporatore a bombardamento elettronico (e-beam). L'uso di una sospensione colloidale permetterebbe in linea di principio la deposizione di nanoparticelle di Au di diametro predeterminato. Nel caso del secondo metodo invece si assume che l'uso di un evaporatore a bombardamento elettronico possa permettere un controllo più preciso del rateo di deposizione di Au rendendo quindi possibile il controllo idealmente "a piacere" della dimensione delle nanoparticelle di Au sul substrato. I risultati ottenuti hanno indicato che l'uso della sospensione colloidale per la funzionalizzazione del substrato ha dei notevoli vantaggi rispetto alla deposizione fisica da fase vapore (PVD) in quanto è un metodo semplice, poco costoso e veloce.

Nella terza annualità abbiamo quindi focalizzato gli studi sull'uso di sospensioni colloidali per depositare il catalizzatore su acciaio 304 e solo per l'Au abbiamo anche esplorato la deposizione mediante plasma sputtering. L'uso delle sospensioni colloidali ha permesso la funzionalizzazione con altri metalli: Cu e Ag. La messa a punto di una nuova fornace dedicata per la crescita CVD, che è andata a sostituire il poco adatto sistema precedente consistente in una camera UHV, ha condotto a un migliore controllo della temperatura di processo, della pressione e del tempo di esposizione al gas precursore. Inoltre, la fornace ha permesso la crescita di nanostrutture su grande area (20 cm² o più), con la conseguente possibilità di produrre un prototipo di anodo di nanofili di Si su acciaio con correnti di carica/scarica simili a quelle di sistemi reali.

2 Funzionalizzazione del substrato

2.1 Meccanismo Vapor-Liquid-Solid (VLS) e Vapor-Solid-Solid (VSS)

Al fine di ottenere nanostrutture filari, cioè limitate nelle dimensioni del piano nell'ordine dei nanometri ed estese nella terza dimensione anche per decine di micron è necessaria, in genere, la mediazione catalitica di un metallo che viene depositato sulla superficie del substrato prima dell'esposizione al precursore gassoso. La tecnica utilizzata nel nostro caso per la crescita dei nanofili è quella della CVD (Chemical Vapor Deposition). Atomi di silicio, formati per pirolisi dal gas disilano, tenderanno 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. Sul substrato funzionalizzato con Au e scaldato alla temperatura del punto di eutettico 360°C si formano gocce di una lega eutettica Si-Au. Il silicio proveniente dalla dissociazione del disilano, tenderà a diffondere preferenzialmente nel liquido e nucleerà all'interfaccia solido-liquido. Ne risulta una crescita unidirezionale che porta alla formazione dei "filari". La dimensione nanometrica dei nanofili sulla superficie è determinata dalle dimensioni delle "isole" in cui si dispone il metallo catalizzatore sul substrato. Il meccanismo VSS (Vapor-Solid-Solid) ha luogo quando il punto di eutettico è maggiore della temperatura utilizzata per la crescita. In questa situazione la lega non è liquida e si assume che la crescita del silicio avvenga per diffusione nel solido [9,10].

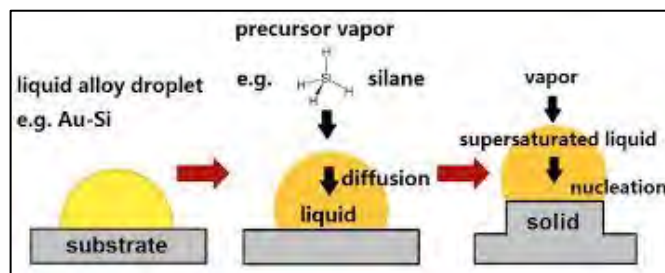


Figura 1. Schema del meccanismo di crescita VLS

2.2 I metalli utilizzati come catalizzatori

In passato è stato sempre utilizzato l'oro come catalizzatore metallico. Infatti questo materiale non tossico, chimicamente inerte e stabile possiede un punto di eutettico a bassa temperatura (360°C) e ad alta solubilità per il Si (circa il 19at%). Sfortunatamente l'oro è però 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 [11,12]:

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 >10at%. 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 <1at%. 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 siliciuri 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.

Nel corso di questa annualità, insieme a Au e Ag (Tipo A) abbiamo anche investigato la crescita di nanofili da substrati funzionalizzati con Cu (Tipo C).

2.3 Funzionalizzazione e morfologia dei substrati attraverso diverse tecniche di deposizione.

2.3.1 Nebulizzazione

La funzionalizzazione dei substrati di acciaio con il metallo catalizzatore è un passo cruciale per la successiva crescita dei nanofili di silicio. Per questa ragione, in passato, abbiamo testato diversi metodi di funzionalizzazione tra i quali la cella di Knudsen, il cannone elettronico, plasma sputtering e deposizione da soluzione colloidale con lo scopo di stabilire quali di questi permettesse di ottenere una deposizione uniforme e con spessore controllabile. Tra tutti i metodi, la deposizione mediante plasma sputtering e sospensione colloidale si sono rivelati essere metodi facili e veloci per garantire una deposizione di metallo uniforme su tutto il supporto.

Mentre l'oro è stato depositato con entrambi i metodi, il rame e l'argento sono stati depositati solo mediante soluzione colloidale.

Le sospensioni di nanoparticelle dei diversi metalli con diverso diametro da 5nm a 40nm sono state acquistate dalla ditta PlasmaChem. Si tratta di sospensioni in soluzione acquosa stabili a basse temperature ($T= 4^{\circ}\text{C}$) utilizzando diversi disperdenti. La concentrazione nominale è circa $60 \mu\text{g/ml}$. Per depositare le nanoparticelle disperse è stato utilizzato un nebulizzatore commerciale di tipo pneumatico per uso medicale adattato per i nostri scopi [13]. In questo procedimento di deposizione la dispersione colloidale inserita nell'apposita ampolla viene nebulizzata dall'azione di un getto d'aria e depositata sul substrato di acciaio in forma di microgocce. Il loro diametro dipende dalle caratteristiche dell'ampolla e degli ugelli, dalla pressione dell'aria e dall'entità del flusso. Un'accurata analisi morfologica mediante SEM ha evidenziato goccioline di dispersione depositate sul substrato di circa $5 \mu\text{m}$. Nelle zone ai bordi delle gocce sono presenti grani di circa $1 \mu\text{m}$, che misure con microanalisi EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) hanno individuato come sali di Na e K utilizzati come riducenti per impedire l'aggregazione delle nano particelle durante la preparazione della dispersione. In Fig.2 è riportato il sistema nebulizzatore utilizzato per le nostre deposizioni. Questo consiste in un'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 5mm dall'uscita dello spray. Come mostrato dalle immagini SEM di Figura 3, questo metodo permette di depositare in maniera uniforme le nanoparticelle limitando la formazione di nanoparticelle aggregate.

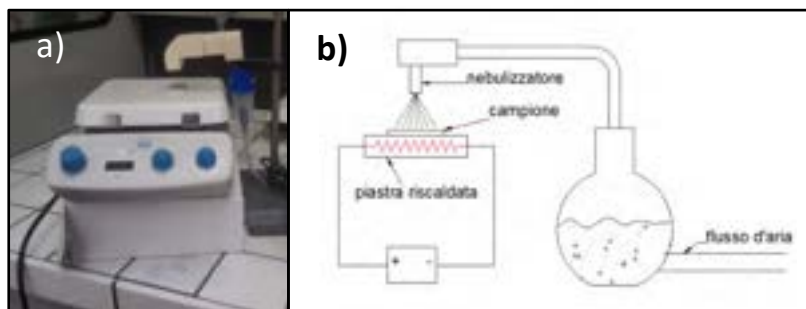


Figura 2. Foto a) e schema b) del sistema di nebulizzazione adattato per depositare da sospensioni colloidali nanoparticelle di metallo

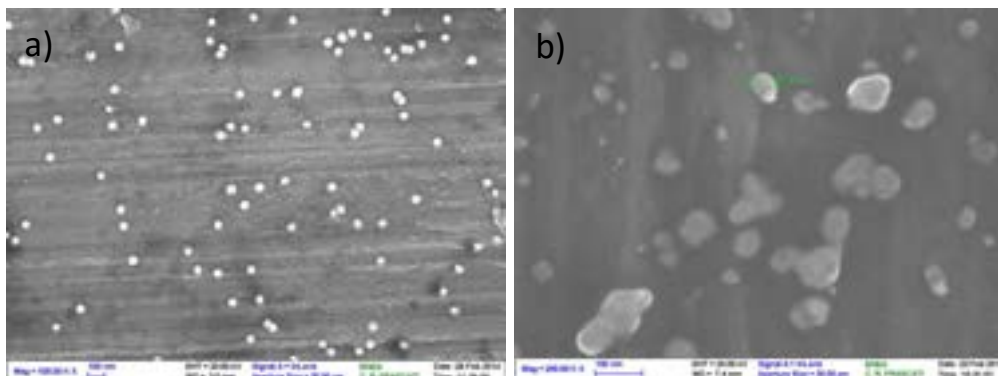


Figura 3. Immagini SEM di deposizioni mediante nebulizzatore di nanoparticelle; a) Au da 40nm di diametro e b) Ag da 10nm di diametro.

La deposizione da soluzione colloidale potrebbe garantire un maggior controllo sul diametro dei nanofili di silicio: infatti, come già descritto nel paragrafo 2.1, il diametro dell'isola di metallo-Si sul substrato determina l'area di precipitazione del Si e dunque il diametro dei nanofili.

2.3.2 Plasma sputtering

La tecnica del plasma sputtering per funzionalizzare i substrati di acciaio è stata investigata solo per l'oro utilizzando un semplice sputter coater per la preparazione di campioni per osservazioni con il SEM.

Il plasma sputtering è un mezzo di sintesi di film sottili largamente usato che permette di depositare sia materiali metallici che materiali isolanti su di un substrato. Questo avviene mediante l'emissione di particelle del materiale da depositare (detto target, nel nostro caso Au) per effetto del bombardamento da parte degli ioni di un plasma prodotto eccitando un gas (nel nostro caso Ar) ad elevata purezza e a bassa pressione per mezzo di una scarica elettrica applicata tra due elettrodi. Gli ioni provenienti dal gas con un'energia sufficientemente elevata permettono l'emissione di atomi da parte del target. In questa maniera i supporti di acciaio opportunamente posizionati all'interno della camera di sputtering verranno ricoperti di oro. Si è trovato che con il plasma sputtering non è necessario il preannealing del substrato di acciaio, al contrario di quanto riscontrato con le tecniche di deposizione PVD [13]. Con questa tecnica abbiamo funzionalizzato con l'oro diversi campioni con spessori stimati di 10nm e 5nm.

3 Crescita CVD di nanofili di Silicio con diversi metalli catalizzatori

Come già in parte discusso nel paragrafo 2.1, i nanofili sono cresciuti mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD). Il gas precursore usato è il disilano che viene immesso nella camera di crescita tramite un sistema di controllo di flusso. In vicinanza del substrato, mantenuto in temperatura, il disilano si dissocia per pirolisi producendo atomi di silicio che tendono a depositarsi sulla superficie dando avvio alla crescita di un film.

In questo capitolo verranno mostrate le crescite di nanofili ottenute funzionalizzando il substrato di acciaio con oro, argento e rame. Inoltre verranno descritti due diversi sistemi di crescita: il primo è un sistema di deposizione CVD/PVD non dedicato costituito da una camera ad ultra-alto-vuoto (UHV) dove l'acciaio viene riscaldato per contatto con un portastrato riscaldabile. Il secondo è un sistema dedicato CVD in cui il substrato d'acciaio viene riscaldato per irraggiamento da una fornace. Quest'ultimo sistema è stato costruito nel corso di questa annualità per la crescita dei nanofili.

Tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante immagini SEM acquisite presso FSN (ENEA Frascati), SSPT-PROMAS-MATPRO (ENEA Casaccia) ed in collaborazione con la ditta Alfatest che ci ha messo a disposizione un SEM da banco PhenomPro. E' stato possibile anche determinare la densità 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 Crescita dei nanofili in camera UHV.

In questo paragrafo descriviamo il sistema di deposizione con camera da UHV utilizzato inizialmente per preparare una prima serie di campioni utilizzando come metallo catalizzatore non solo l'oro, ma anche l'argento ed il rame (Figura 4). In accordo con i risultati ottenuti nella seconda annualità [13], la crescita dei nanofili su superfici di acciaio funzionalizzate con nanoparticelle da sospensione colloidale o da plasma sputtering mediante tecnica CVD non necessita dell'annealing preliminare dell'acciaio. Questo si ritiene dovuto al fatto che le nanoparticelle di catalizzatore, depositate mediante nebulizzazione o plasma sputtering, non vengono agglomerate nei prodotti di segregazione della superficie dell'acciaio ad alta temperatura come invece avviene nel caso delle funzionalizzazioni per evaporazione fisica.



Figura 4. Camera di crescita CVD e camera di analisi XPS.

Il sistema di pompaggio della camera permette di raggiungere un vuoto di base senza bakeout dell'ordine di 1×10^{-6} Pa. La deposizione CVD avviene in regime dinamico con un flusso continuo di precursore in ingresso e camera di crescita a pressione costante. Si utilizzano in genere flussi nell'ordine di circa una decina di sccm e pressioni fino a circa 100 Pa. Il substrato è un supporto riscaldabile di materiale ceramico e può essere utilizzato a temperature tra i 400°C e 700°C. Un collegamento diretto della camera di analisi alla camera di deposizione permette l'analisi in-situ dei materiali depositati. La crescita dei nanofili è stata effettuata per CVD come precedentemente descritto utilizzando gas disilano (Si_2H_6) come precursore a pressioni tra 20 e 40 Pa e variando la temperatura del substrato a seconda del metallo utilizzato come catalizzatore.

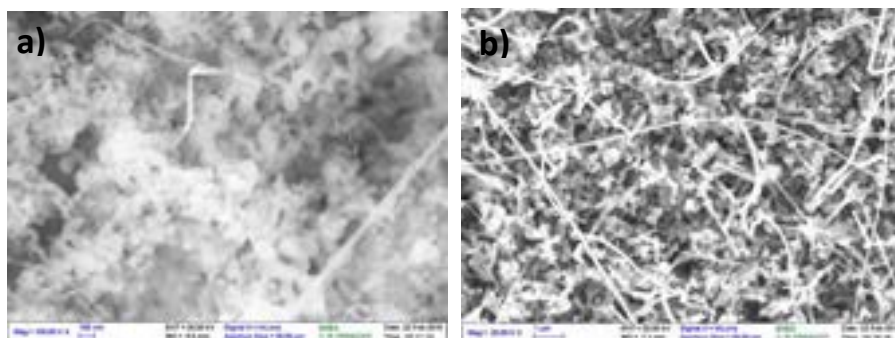


Figura 5. Foto SEM di nanofili di Si cresciuti a $T=650$ °C (durata di crescita: 6') utilizzando come metallo catalizzatore il rame a) e l'argento b).

Dopo aver definito i parametri di crescita per ciascun metallo abbiamo confrontato i diversi campioni mediante caratterizzazione morfologica e studiato le proprietà elettrochimiche degli elettrodi presso i

laboratori DTE-PCU-SPCT del Centro Ricerche ENEA Casaccia. Esempi di nanofili di silicio cresciuti in camera UHV ad una temperatura $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ con due diversi metalli catalizzatori, rame e argento, sono mostrati in Fig.5.

Le immagini SEM mostrano nanofili uniformemente cresciuti nel caso sia stato utilizzato come metallo catalizzatore il rame; la crescita, invece, è scarsa nel caso dell'argento. Inoltre, in entrambi i campioni i nanofili sono corti e mostrano una morfologia aggrovigliata. Questo è dovuto probabilmente a difetti indotti dalla bassa temperatura di crescita rispetto alla temperatura dell'eutettico che, in per entrambi i metalli, è intorno agli $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. La crescita in camera da UHV con l'utilizzo del supporto riscaldabile di materiale ceramico non ha permesso di raggiungere queste temperature che invece sono accessibili nel forno con tubo di quarzo descritto nel prossimo paragrafo.

In Fig. 6 sono mostrate delle foto SEM di nanofili/acciaio ottenuti per CVD in camera UHV da substrati funzionalizzati con Au deposto con plasma sputtering senza pre-annealing. I nanofili ottenuti mostrano un buon diametro ($\leq 100\text{nm}$) ed una densità (circa $600\mu\text{g}/\text{cm}^2$) adeguata per queste applicazioni.

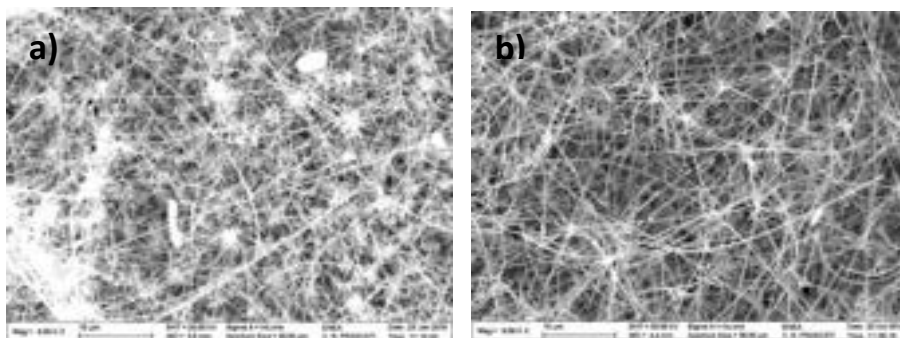


Figura 6. Immagini SEM di nanofili di Si cresciuti su substrati di acciaio funzionalizzati con Au da plasma sputtering; a) $T=540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (durata di crescita: 8'); b) $T=560\text{ }^{\circ}\text{C}$ (durata di crescita: 10')

3.2 Crescita dei nanofili nella fornace con tubo di quarzo

Nel corso di questa annualità è stato costruito un apparato dedicato alla crescita dei nanofili che, come si osserva nella foto (Figura 7a) ed in particolare nell'immagine schematica di Figura 7b, consiste essenzialmente di un tubo di quarzo dove all'interno avviene la crescita, di un forno Lenton che può raggiungere la temperatura di $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e di un sistema di pompaggio che permette di ottenere nel tubo di quarzo pressioni di base dell'ordine di $10^{-3} - 10^{-4}\text{Pa}$.

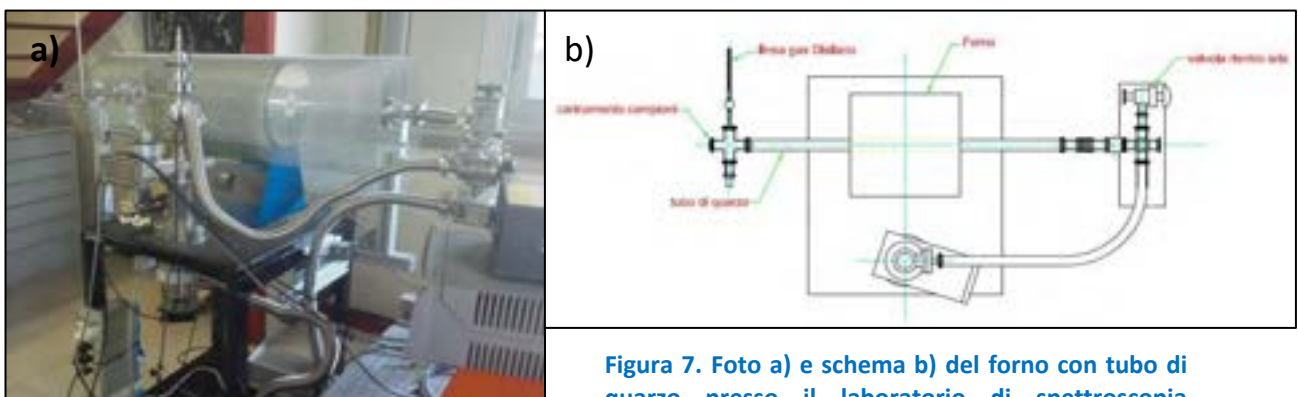


Figura 7. Foto a) e schema b) del forno con tubo di quarzo presso il laboratorio di spettroscopia elettronica nel Centro Ricerche ENEA Frascati

Il campione viene introdotto all'interno del tubo di quarzo e posizionato al centro dove la temperatura è uniforme. Raggiunta la pressione di circa 10^{-4}Pa e la temperatura desiderata ($570\text{ }^{\circ}\text{C}-800\text{ }^{\circ}\text{C}$) viene introdotto il gas disilano. La pressione del gas precursore desiderata ($0,4-0,8\text{ Torr}$, $50-100\text{Pa}$) 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) e flusso di gas disilano (F), temperatura di crescita del supporto (T), durata della crescita (t) e quantità di metallo catalizzatore depositato. Inoltre questi parametri possono cambiare quando si utilizzano, come nel nostro caso, metalli catalizzatori differenti. Nel paragrafo che segue verranno descritte nel dettaglio le crescite di nanofili di silicio su substrati funzionalizzati con oro, argento e rame.

3.2.1 Crescita di nanofili su substrati funzionalizzati con Au, Ag e Cu.

Sia l'oro che l'argento sono considerati metalli di Tipo A per i quali è previsto un solo punto di eutettico ad una concentrazione alta di Si. 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°C) ad una concentrazione elevata di Si, circa 19 at%/6%wt. Nel caso dell'argento, la temperatura dell'eutettico è circa 830°C con una concentrazione di Si circa 4.5%wt. Non era stato possibile raggiungere questa temperatura in camera UHV, mentre l'utilizzo del forno permette di raggiungere temperature fino a 1200°C.

Nel nostro caso, tutti i substrati di acciaio sono stati funzionalizzati con circa 6µg di oro o argento in modo da avere uno strato di metallo depositato di spessore intorno a 3nm e 6nm rispettivamente.

Per l'oro è stata utilizzata una sospensione colloidale di nanoparticelle da 40 nm di diametro mentre l'argento è stato depositato utilizzando una sospensione colloidale da 10nm di diametro.

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.

3.2.1.1 Funzionalizzazione con Au: effetto della temperatura e della pressione.

Nella Tabella 1 vengono riportati i parametri di crescita (t, P, T, F) insieme con la densità dei nanofili cresciuti e la loro morfologia. Da un'analisi dei dati appare evidente che la temperatura di crescita (T) gioca un ruolo importante non solo sulla densità superficiale dei nanofili cresciuti, ma anche sul loro diametro.

Tabella 1. 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 (°C)	P (Torr)	F (sccm)	d (µg/cm ²)	dia (nm)
SiNW353	6	650	0.5	6	400	300
SiNW368	6	620	0.5	6	700	170
SiNW370	6	570	0.5	6	300	150
SiNW365	6	650	0.7	6	1000	300
SiNW367	4	650	0.7	6	/	300

Infatti nei campioni SiNW353/368/370, mantenendo costanti tutti i parametri di crescita (t, P, F), al diminuire della temperatura, si osserva una diminuzione del diametro dei nanofili da 300nm a 150nm. Il meccanismo di crescita VLS prevede la formazione di isole di oro che possono essere più grandi a più alta temperatura e quindi portare alla crescita di nanofili con dimensioni maggiori. Come mostrato in Fig.8a,b,c,

i nanofili appaiono ben uniformemente distribuiti e con una buona densità; nel caso dei nanofili cresciuti a 620°C la densità superficiale è maggiore e raggiunge i $700\mu\text{gcm}^{-2}$.

Altro parametro considerato è la pressione del gas precursore. Questo parametro agisce direttamente sulla velocità della crescita [14] e quindi ci si aspetta possa giocare un ruolo molto importante sulla morfologia dei nanofili. Per questo motivo è stata aumentata la pressione del gas precursore disilano da 0.5 Torr a 0.7 Torr mantenendo temperatura e flusso del gas disilano invariati. Inizialmente la durata della crescita è stata fissata a 6 minuti come nei casi precedenti.

L'immagine SEM di Fig.8d mostra che i nanofili del campione SiNW365, cresciuti in queste condizioni, presentano un'alta densità, ma mostrano una morfologia di forma lanceolata.

È stato variato il tempo di deposizione per verificarne l'effetto sulla morfologia (SiNW367 in Fig.8e). Tra il campione SiNW365 e SiNW367 non si osservano grandi differenze; anche in questo caso le immagini SEM, (Fig.8d,e) mostrano dei nanofili lanceolati. La forma lanceolata è stata già osservata in passato [13] ed è dovuta alla temperatura. È noto, infatti, che l'acciaio austenitico subisce un processo denominato sensibilizzazione ("sensitization") superficiale se esposto a temperature superiori a 400°C. Per temperature maggiori di 620°C T si innesca l'azione di siliciuri diversi da quelli di Au indotti dalla segregazione superficiale nell'acciaio che conducono a questa particolare morfologia.

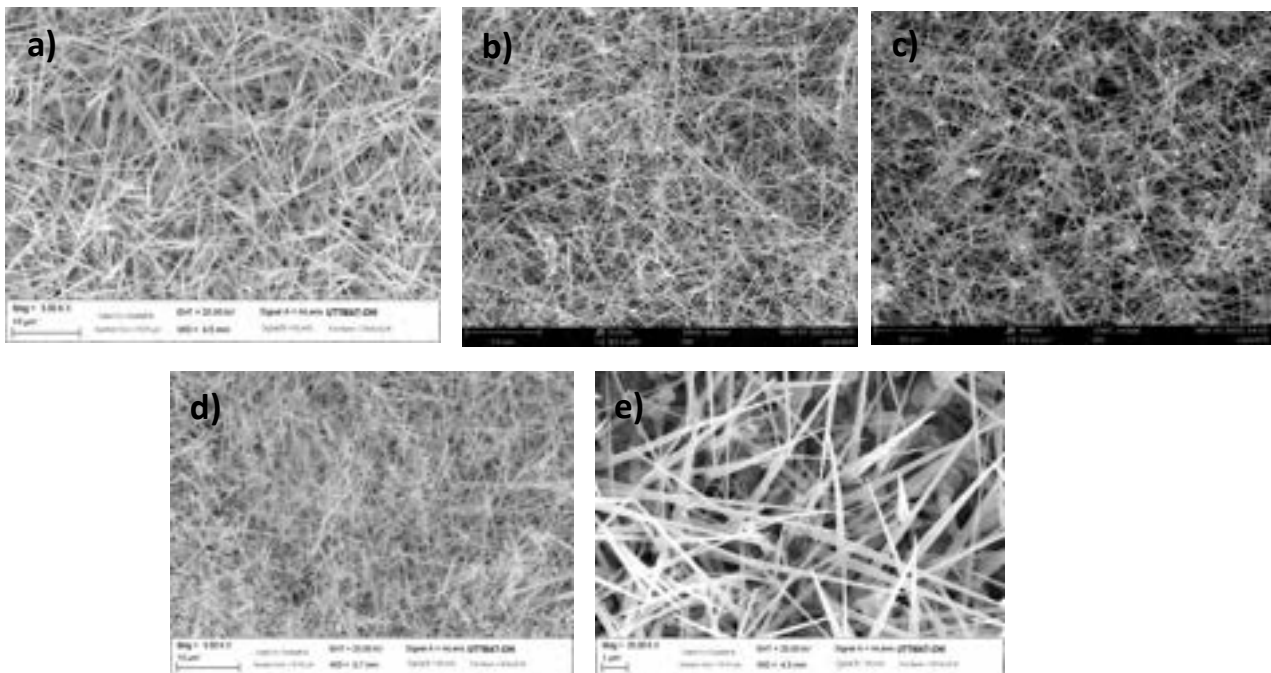


Figura 8. Immagini SEM dei campioni a) SiNW353, b) SiNW368, c) SiNW370, d) SiNW365, e) SiNW367 funzionalizzati con nanoparticelle di oro ottenuti in diverse condizioni di crescita come riportato in Tabella 1

3.2.1.2 Funzionalizzazione con Ag

L'argento, come l'oro, fa parte del gruppo Tipo A, ma la lega Ag-Si possiede un punto di eutettico a 830°C alla concentrazione di circa 11 at% di Si. In queste condizioni, il meccanismo previsto per la crescita dei nanofili è il VLS.

Dopo aver depositato l'Ag sui substrati di acciaio mediante sospensione colloidale con nanoparticelle di diametro di 10nm, abbiamo cresciuto i nanofili nelle stesse condizioni come fatto per l'oro. Tutti i parametri di crescita, insieme con il diametro e la densità dei nanofili, sono stati riportati in Tabella 2. La densità dei nanofili è stata determinata solo per i campioni SiNW355 e SiNW352. Similmente ai campioni funzionalizzati con l'oro, sono state effettuate crescite aumentando la temperatura da 620°C a 800°C mantenendo tutti gli altri parametri costanti in modo da verificare l'effetto della temperatura sulla morfologia dei nanofili.

Tabella 2. 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 (°C)	P (Torr)	F (sccm)	d (µg/cm ²)	dia (nm)
SiNW346	6	620	0.6	6	/	300
SiNW355	6	650	0.6	6	200	300
SiNW352	6	670	0.6	6	350	300
SiNW356	6	800	0.8	6	/	300

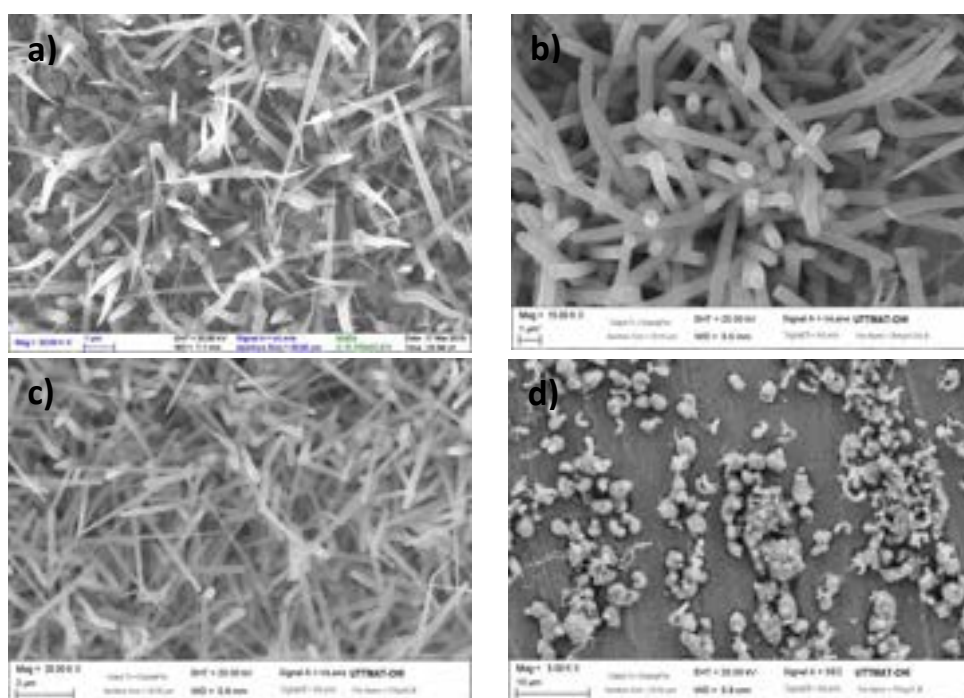


Figura 9. Immagini SEM dei campioni a) SINW346, b) SINW355, c) SINW352 e d) SINW356 funzionalizzati con nanoparticelle di argento ottenuti in diverse condizioni di crescita come riportato in Tabella 2

Sebbene i nanofili dei campioni SINW346,355,352 siano stati cresciuti ad una temperatura intorno ai 650°C, ben al di sotto di quella prevista dal diagramma di fase (PD) del sistema Ag/Si [15], notiamo, osservando le immagini SEM della Fig.9, che siamo comunque riusciti ad ottenere una buona crescita di nanofili. Infatti, studi recenti sul PD di questo sistema [16], hanno mostrato a questa temperatura una solubilità del Si in Ag solido di circa 0.2 at%. In queste condizioni sperimentali, si ipotizza che la crescita dei nanofili sia avvenuta con un meccanismo VSS.

Inoltre, le immagini SEM di Figura 9a-c mostrano l'evidente forma lanceolata di alcuni nanofili dovuta probabilmente alla presenza di siliciuri indotti dalla segregazione dell'acciaio. Queste reazioni superficiali

tra i prodotti di segregazione dell'acciaio e l'argento crediamo impediscano la crescita dei nanofili alla temperatura vicina all'eutettico di 830°C. In Fig.9d è mostrata un'immagine SEM di un campione preparato alla temperatura di 800°C in cui è evidente l'assenza di nanofili.

3.2.1.3 Funzionalizzazione con Cu

Nanofili di silicio sono stati preparati funzionalizzando l'acciaio con il rame mediante sospensione colloidale da 40nm di diametro. A differenza dell'oro e argento che sono stati depositati mediante nebulizzazione, il rame è stato depositato prelevando circa 1-2 µl di sospensione madre (47g/L) di nanoparticelle di rame da 40nm di diametro e stendendoli in maniera uniforme sul supporto di acciaio.

Come descritto nel paragrafo 2.2, il rame fa parte del gruppo Tipo C e presenta la possibilità di far avvenire la crescita di nanofili anche mediante il meccanismo VSS formando siliciuri. In Tab.3 sono riportati tutti i parametri di crescita per alcuni dei campioni cresciuti, insieme con alcuni dati morfologici relativi ai nanofili. I valori di densità sono disponibili solo per i campioni SiNW371 e SiNW369. Sebbene la temperatura dell'eutettico Cu-Si sia 802°C, abbiamo voluto comunque provare a crescere nanofili a temperature più basse. Osservando le immagini SEM del campione SiNW371 (Fig.10a) ottenuto crescendo i nanofili a 570°C appare evidente che la crescita sia poco uniforme con fili corti e contorti.

Tabella 3. 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	Annealing	t (minuti)	T (°C)	P (Torr)	F (sccm)	d (µg/cm ²)	dia (nm)
SiNW371	No	6	570	0.5	6	100	300
SiNW369	NO	6	620	0.5	6	800	300
SiNW345	NO	6	650	0.5	6	/	300
SiNW375	NO	6	720	0.6	6	/	/
SiNW372	SI	6	720	0.6	6	/	/
SiNW350	NO	6	800	0.6	6	/	/

Come si osserva dalla Tabella 3, i successivi campioni (SiNW369,345,375) sono stati cresciuti aumentando ogni volta la temperatura, mantenendo il resto dei parametri invariato. In Figura 10 b e c, sebbene i nanofili dei campioni SiNW369,345 siano ben uniformemente distribuiti, appaiono comunque più corti e con difetti. Inoltre ci sono alcune zone in cui la crescita non è avvenuta lasciando invece il posto ad un deposito di silicio. In letteratura [10] è stato dimostrato che nel caso del Cu, così come per il resto dei metalli di Tipo C, lavorare a temperature inferiori al punto di eutettico può portare alla crescita di nanofili di bassa qualità, ovvero con un elevato numero di difetti cristallografici.

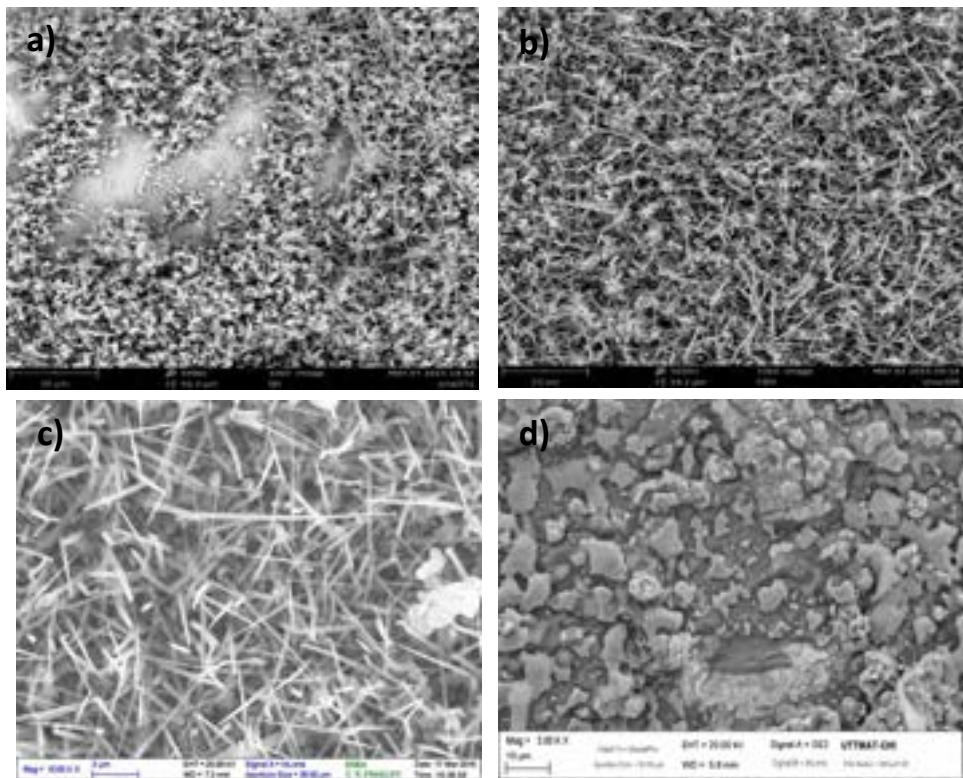


Figura 10. Immagini SEM dei campioni SINW371 a), SINW369 b), SINW345 c) e SINW350 d) funzionalizzati con nanoparticelle di rame ottenuti in diverse condizioni di crescita come riportato nella tabella 3.

Sebbene la crescita del campione SiNW350 di Fig.10d sia avvenuta alla temperatura dell'eutettico 800°C, i nanofili non sono cresciuti; è avvenuta, invece, la deposizione di uno strato di silicio. Come già precedentemente osservato, la mancata crescita dei nanofili potrebbe risiedere nelle reazioni superficiali tra i prodotti di segregazione dell'acciaio ed il rame dovute all'annealing intrinseco a cui è sottoposto il substrato durante la crescita CVD. Si ritiene, infatti, che la modifica della morfologia della superficie del substrato di acciaio, che avviene a queste elevate temperature, possa provocare una diminuzione della densità superficiale di catalizzatore disponibile per la reazione di crescita VLS.

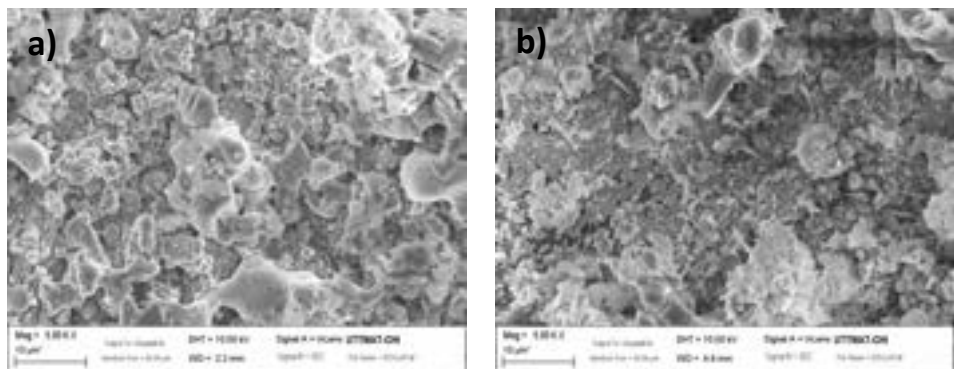


Figura 11. Immagini SEM dei campioni ottenuti a 720°C senza annealing del supporto di acciaio a) e con annealing b).

Per questo motivo, abbiamo provato a crescere i nanofili ad una temperatura di 720°C. I campioni SiNW375,372 sono stati preparati rispettivamente senza e con l'annealing a 720°C del supporto di acciaio prima di effettuare la funzionalizzazione con il rame. In entrambi i casi, come dimostrato dalle immagini

SEM di Fig. 11, la crescita dei nanofili non avviene. Si assume che la temperatura di 720 °C sia ancora troppo alta per evitare i processi di segregazione che riguardano l'acciaio.

4 Crescita CVD di nanofili di Silicio su supporti di grande area

Con l'intento di scalare in modo significativo i parametri elettrochimici del prototipo di cella Li-ione con anodi nanostrutturati ed avvicinarsi a correnti di carica/scarica simili a quelle di sistemi reali, sono stati cresciuti anodi di nanofili di silicio su un substrato di acciaio di 100cm². Per ragioni tecniche abbiamo cresciuto i nanofili su cinque supporti di acciaio da 20cm².



Figura 12. Foto dell'uscita del nebulizzatore. Questo sistema con beccuccio è stato realizzato per i supporti da 20 cm²

Utilizzando le stesse procedure descritte sopra, abbiamo funzionalizzato i cinque supporti con l'oro proveniente da una sospensione colloidale di nanoparticelle di Au da 40nm di diametro e nebulizzate sul supporto come descritto nel paragrafo 2. Per poter depositare la sospensione su una superficie così ampia è stato necessario modificare l'uscita del nebulizzatore (vedi Fig.12) costruendo con una stampante 3D un apposito beccuccio in grado di coprire con il nebulizzato un'area maggiore.

Dopo che i supporti sono stati funzionalizzati, abbiamo eseguito le crescite tenendo conto dei risultati descritti nel paragrafo 3. In

Fig.13 sono riportate le immagini SEM dei cinque supporti che mostrano come tutti i nanofili siano cresciuti con elevata densità ed in maniera uniforme. Tutte le crescite sono avvenute ad una temperatura di 620°C con una pressione di disilano di circa 0.5 Torr/65Pa. In questa maniera siamo riusciti ad ottenere un elettrodo da 100cm² con una densità di circa 770 µg/cm².

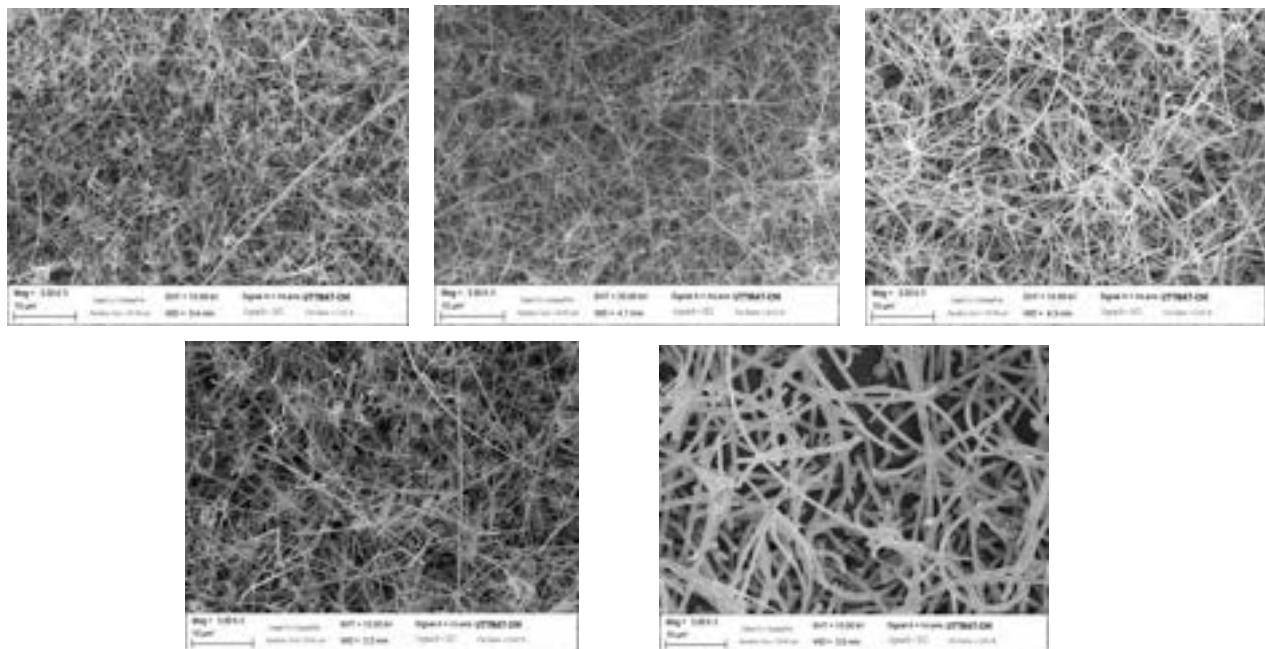


Figura 13. Foto SEM dei cinque supporti da 20cm² su cui sono stati cresciuti i nanofili di silicio

5 Conclusioni

In questo rapporto sono stati descritti i risultati ottenuti per la crescita di nanofili di silicio su substrati di acciaio 304 utilizzando due modi diversi di funzionalizzazione del substrato con catalizzatore metallico di Au: plasma sputtering e nebulizzazione di una sospensione colloidale. Con il plasma sputtering si sono ottenuti film di Au che hanno portato ad una crescita di nanofili di silicio, tramite CVD in camera UHV, con buone proprietà. Tramite sospensione colloidale è stato possibile depositare oltre all’Au, anche Cu e Ag. I substrati catalizzati con questi metalli colloidali sono stati utilizzati per la crescita di nanofili sia in camera UHV che in un forno CVD. Il forno CVD è un sistema dedicato, costruito ad hoc in questa annualità, che permette di utilizzare alte temperature e substrati di grande area. Lo studio dei parametri di sintesi dei nanofili ha mostrato che con l’Au la crescita avviene sempre in modo ottimale e riproducibile a temperature intorno ai 600 °C in quanto si riesce pienamente a sfruttare il regime di crescita VLS con un’influenza trascurabile dei processi di segregazione dell’acciaio. Nel caso dell’Ag e del Cu si dimostra che è possibile crescere nanofili, sebbene si debba mantenere la temperatura di sintesi sotto ai 700°C a causa dei fenomeni intensi di segregazione dell’acciaio che si sono osservati a temperature superiori. In queste condizioni, la crescita è in regime VSS che porta alla sintesi di nanofili con proprietà morfologiche soddisfacenti anche se in certi casi con difetti di natura strutturale. Infine, sono stati sintetizzati nanofili di Si catalizzati con Au colloidale su substrati di grande area per un totale di 100cm². Questi anodi nanostrutturati verranno utilizzati nei laboratori di elettrochimica per l’assemblaggio di una batteria prototipale.

6 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. Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz and U. Gösele, "Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst" *Nature Nanotechnology*, 1 (2006), 186-189
10. J. Arbiol, B. Kalache, P. Roca i Cabarrocas, J. R. Morante and A. Fontcuberta i Morral, "Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour–solid–solid mechanism" *Nanotechnology*, 18 (2007), 305606 (8pp)
11. 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
12. F.-W. Yuan, H.-J. Yang and H.Y. Tuan, "Seeded silicon nanowire growth catalyzed by commercially available bulk metals: broad selection of metal catalysts, superior field emission performance, and versatile nanowire/metal architectures", *J. Mater. Chem.*, 21 (2011), 13793-13800
13. 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)
14. S. Hofmann, R. Sharma, C. T. Wirth, F. Cervantes-Sodi, C. Ducati, T. Kasama, R. E. Dunin-Borkowski, J. Drucker, P. Bennett, J. Robertson, "Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth", *Nat. Mater.*, 7 (2008), 372-375
15. Y. Tatsumi, M. Shigi, M. Hirata, "Visual observation of whisker growth in amorphous Silicon", *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45 (1978), 703
16. L. Weber, "Equilibrium solid solubility of silicon in silver", *Metall. Mater. Trans. A*, 33A (2002), 1145