



Ricerca di Sistema elettrico

Funzionalizzazione e morfologia di substrati di acciaio per la sintesi di anodi di silicio nanostrutturati per batterie litio-ione

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

FUNZIONALIZZAZIONE E MORFOLOGIA DI SUBSTRATI DI ACCIAIO PER LA SINTESI DI ANODI DI SILICIO
NANOSTRUTTURATI PER BATTERIE LITIO-IONE

F. Rondino¹, V. Orsetti¹, A. Rufoloni², A. Santoni¹

1. ENEA, UTAPRAD-MNF
2. ENEA, UTFUS - COND

Settembre2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio di nuovi materiali elettrodici a più alte prestazioni e/o più basso costo

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, il Dott. Stefano Lecci per la preziosa collaborazione nelle misure SEM, e Luciano Cantarini per il valido ed esperto supporto tecnico.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 METODI DI FUNZIONALIZZAZIONE CON AU DEI SUBSTRATI DI ACCIAIO	7
2.1 MORFOLOGIA DI AU DEPOSTO SU ACCIAIO MEDIANTE L'USO DI SOSPENSIONI COLLOIDALI.....	7
2.2 MORFOLOGIA DI AU DEPOSTO SU ACCIAIO MEDIANTE L'USO DI UN EVAPORATORE A BOMBARDAMENTO ELETTRONICO	10
3 EFFETTO DELL'ANNEALING SUI SUBSTRATI FUNZIONALIZZATI CON AU.....	12
3.1 ANNEALING SU SUBSTRATI FUNZIONALIZZATI CON AU IN SOSPENSIONE COLLOIDALE	12
3.2 ANNEALING SU SUBSTRATI FUNZIONALIZZATI CON AU DEPOSTO VIA PVD.....	13
4 CRESCITA CVD DI NANOFILI DI SILICIO SU SUBSTRATI FUNZIONALIZZATI	14
4.1 CRESCITA CVD CON FUNZIONALIZZAZIONE TRAMITE CELLA DI KNUDSEN	15
4.2 CRESCITA CVD CON FUNZIONALIZZAZIONE TRAMITE E-BEAM PVD	16
4.3 CRESCITA CVD CON FUNZIONALIZZAZIONE CON AU COLLOIDALE	16
5 CONCLUSIONI	17
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	18

Sommario

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 ad un notevole breakthrough tecnologico. 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. I risultati ottenuti durante la prima annualità sulla sintesi di nanofili su acciaio funzionalizzato con Au (oro) depositato con evaporazione da cella di Knudsen hanno focalizzato l'importanza di poter controllare la quantità e morfologia del catalizzatore metallico Au per poter ottenere nanofili di diametro e densità ottimali.

In questo rapporto s'illustrano i risultati ottenuti riguardo all'applicazione di due diverse metodologie (alternative alla cella di Knudsen) di funzionalizzazione dei substrati di acciaio con il catalizzatore metallico Au e come queste influenzano la crescita di nanofili di silicio (SiNW) mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD) con precursore gas disilano.

La superficie dei substrati è stata funzionalizzata sia con Au depositato con un semplice nebulizzatore da una sospensione colloidale, sia con un più complicato sistema basato su un evaporatore a bombardamento elettronico. La morfologia superficiale ottenuta è stata studiata mediante microscopia SEM. Successivamente, è stata investigata l'influenza dell'annealing del substrato funzionalizzato sulla morfologia superficiale del sistema Au/acciaio. E' risultato che substrati funzionalizzati con Au da sospensione colloidale e riscaldamento (annealing) alle temperature di crescita CVD dei nanofili non risentono delle modificazioni superficiali indotte dalla sensibilizzazione dell'acciaio. Al contrario, i substrati funzionalizzati per evaporazione con e-beam subiscono notevoli modificazioni che inibiscono la crescita dei nanofili. Infine, è stata studiata la crescita di nanofili su substrati di acciaio funzionalizzati con le due tecniche e con cella di Knudsen come riferimento. E' risultato che l'Au 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.

1 Introduzione

La capacità specifica e il regime di corrente di carica/scarica nelle batterie al litio sono caratteristiche cruciali per la loro applicazione in veicoli elettrici, per l'accumulo di energia prodotta da fonti rinnovabili (celle fotovoltaiche, impianti eolici) e per la stabilizzazione delle reti di distribuzione di elettricità. Queste applicazioni richiedono, tuttavia, lo studio e lo 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 mAh g⁻¹ contro 370 mAh g⁻¹ della grafite usata nelle batterie commerciali) che risulta persino maggiore di quella del Li metallico (3.800 mAh 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. Nonostante le caratteristiche favorevoli, questo tipo di nanostrutture attualmente soffre ancora di una diminuzione della capacità dopo cicli ripetuti di carica e scarica. Questo problema risiede fondamentalmente nei fenomeni di base legati all'interazione del materiale con l'elettrolita [1-4]. Poiché l'utilizzo di anodi nanostrutturati è un tema di ricerca e sviluppo estremamente innovativa e particolarmente promettente per i benefici che ne deriverebbero in termini sia di prestazioni che di versatilità e costo dei sistemi di accumulo, la comunità scientifica internazionale sta investendo notevoli risorse per capire a fondo i meccanismi chimico-fisici che governano le proprietà di questi sistemi per migliorarne di conseguenza le prestazioni.

I metodi di sintesi utilizzati per la crescita di nanofili riportati in letteratura sono molteplici. Tuttavia, nessuna tra le varie tecniche alternative, le più importanti sono MBE (Molecular Beam Epitaxy) e PLD (Pulsed Laser Deposition), ha la possibilità di competere con la versatilità, l'affidabilità e la controllabilità dei processi dati dalla CVD (Chemical Vapour Deposition). In questo studio, il metodo di sintesi utilizzato per la produzione di nanofili è CVD con catalizzatore metallico. In questa fase iniziale è stato utilizzato Au come catalizzatore per funzionalizzare la superficie del substrato alla crescita dei nanofili. 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 di questa seconda annualità nell'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). La motivazione sulla scelta del primo metodo si basa sul fatto che 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 della dimensione delle nanoparticelle di Au sul

substrato. La morfologia dei substrati funzionalizzati è stata studiata mediante microscopia SEM così come l'evoluzione morfologica del sistema Au/acciaio dovuta alle reazioni superficiali di Au con i prodotti di segregazione dell'acciaio indotte dal riscaldamento (annealing) dei substrati alla temperatura di crescita dei nanofili. I substrati funzionalizzati tramite cella di Knudsen, Au colloidale ed Au evaporato tramite e-beam sono stati utilizzati per la crescita di nanofili di silicio e confrontati al fine di determinare i pro e contro di ciascuna metodologia di funzionalizzazione.

2 Metodi di funzionalizzazione con Au dei substrati di acciaio

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 disilano. Nel corso di questi studi abbiamo utilizzato come catalizzatore Au che induce la crescita dei nanofili di Si secondo un meccanismo denominato Vapor-Liquid-Solid (VLS) [6]. Infatti, utilizzando la tecnica CVD con il substrato mantenuto ad una certa temperatura l'interazione con il gas precursore disilano provoca una dissociazione della molecola per pirolisi. Nel caso del disilano, i prodotti di dissociazione contenenti atomi di silicio tendono a depositarsi sul substrato dando avvio alla crescita di un film. In presenza di silicio, l'oro forma una lega eutettica che per una T superiore a $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ è liquida. Poiché il silicio proveniente da fase gassosa tende a diffondere preferenzialmente nel liquido e nuclea all'interfaccia solido-liquido, ne risulta una crescita unidirezionale che porta alla formazione dei "fili". Questo meccanismo è illustrato in Figura 1. La dimensione nanometrica delle dimensioni dei nanofili sul piano si ottiene disponendo in "isole" l'Au sul substrato. Da queste isole parte poi la crescita unidirezionale dei fili che sono limitati nel piano dalle dimensioni dell'isola di partenza. Nel corso della prima annualità, è stato depositato sul substrato l'Au per mezzo di deposizione fisica da fase vapore (PVD) mediante l'utilizzo di una cella di Knudsen. Nei successivi paragrafi verranno descritti due differenti metodi di funzionalizzazione del substrato testati nel corso di questa seconda annualità: 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).

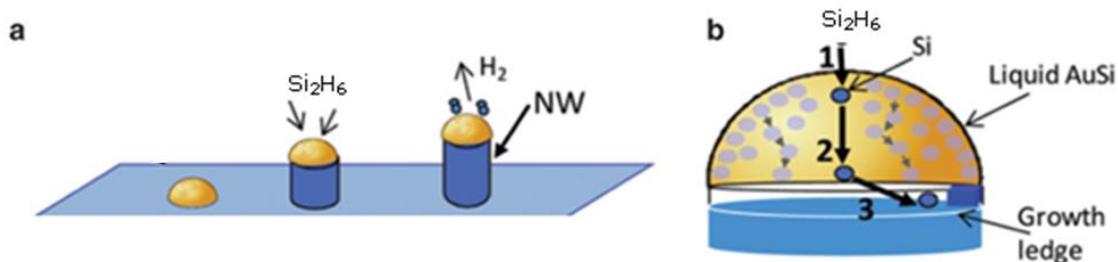


Fig.1 Schema del meccanismo di crescita VLS.

2.1 Morfologia di Au depositato su acciaio mediante l'uso di sospensioni colloidali

Le sospensioni di nanoparticelle di Au con diametro da 40 nm, 100 nm e 200 nm sono state acquistate da BBI solutions. Si tratta di sospensioni di Au disperso in soluzione acquosa e stabili a basse temperature ($T = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizzando vari disperdenti. Per tutte e tre le sospensioni, la concentrazione nominale è di circa $60\text{ }\mu\text{g/ml}$. Inizialmente la deposizione di Au mediante l'utilizzo di queste sospensioni è stata intrapresa facendo cadere, goccia a goccia, la sospensione sul substrato di acciaio riscaldato (lamine di Acciaio 304 da $30\text{ }\mu\text{m}$ di spessore). In un secondo tempo è stato utilizzato un nebulizzatore commerciale per uso medicale.

La prima metodologia, consistente nel dosare gocce di sospensione su un substrato di acciaio riscaldato intorno ai $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, permette la formazione di un film di nanoparticelle di Au per mezzo dell'evaporazione del solvente. Questa procedura, a causa del moto centrifugo di dispersione della goccia sul substrato, provoca un accumulo di oro ai bordi della goccia rispetto al centro che si traduce di conseguenza in una deposizione di Au non uniforme. Come esempio, in Figura 2 sono riportate le immagini SEM di un campione di acciaio (# 1) in cui utilizzando questo semplice metodo è stato depositato dell' Au con diametro di 200 nm (Figura 2a). L'evaporazione del solvente causa l'aggregazione delle nano particelle di Au con la formazione di agglomerati di circa $1\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 2b).

Nelle zone ai bordi della goccia (Figure 2c e 2d) sono evidenti grossi grani di dimensioni >1 µm non attribuiti all'aggregazione delle nanoparticelle di Au. Per capire l'origine di questi grani sono state effettuate misure di microanalisi EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) al microscopio a scansione di cui un esempio è mostrato in Fig. 2e. L'analisi ha rilevato la presenza in maggioranza di K, Na, Cl ed Al. La presenza di Cl, Na e K può essere attribuita a sali di Na e K utilizzati come riducenti (stabilizzatori) per impedire l'aggregazione delle nano particelle durante la preparazione della dispersione. Queste sostanze riducenti non sono state rese note dall'azienda produttrice. L'alluminio proviene invece dal supporto utilizzato per scaldare il campione di acciaio.

Per cercare di migliorare l'uniformità delle particelle di Au deposte sul substrato, è stato utilizzato un nebulizzatore commerciale di tipo pneumatico per uso medicale. In questo procedimento di deposizione, la dispersione colloidale inserita nell'apposita ampolla viene polverizzata 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. Nel nostro caso le goccioline sono di circa 5µm.

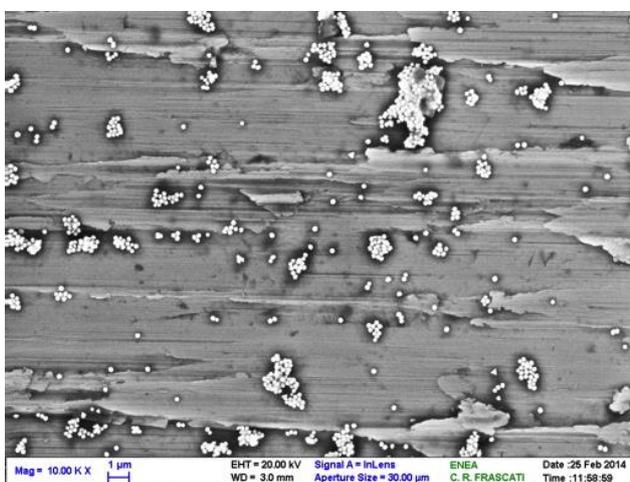


Figura 2a. Au colloidale depositato su acciaio con il metodo della goccia.

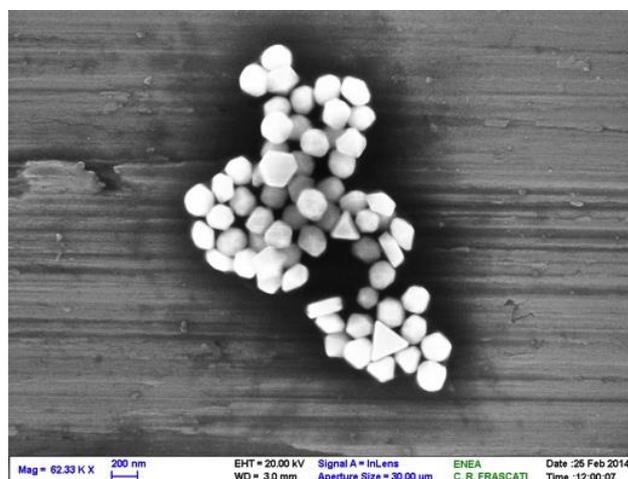


Figura 2b. Esempio di un aggregato di Au colloidale 200 nm formatosi su acciaio con il metodo della goccia.

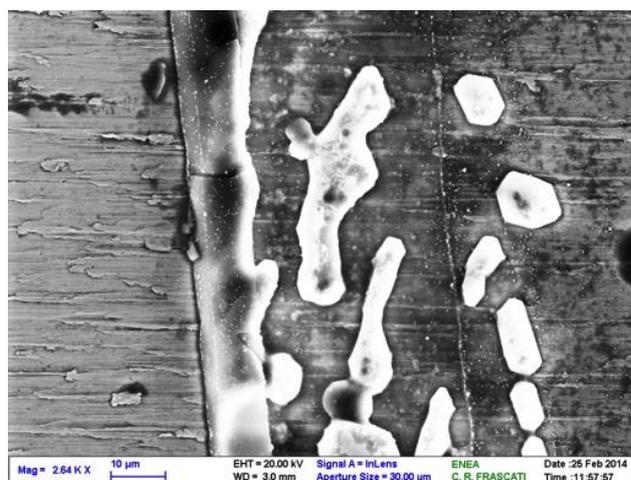


Figura 2c. Agglomerati dovuti alla presenza di stabilizzatori nella sospensione colloidale

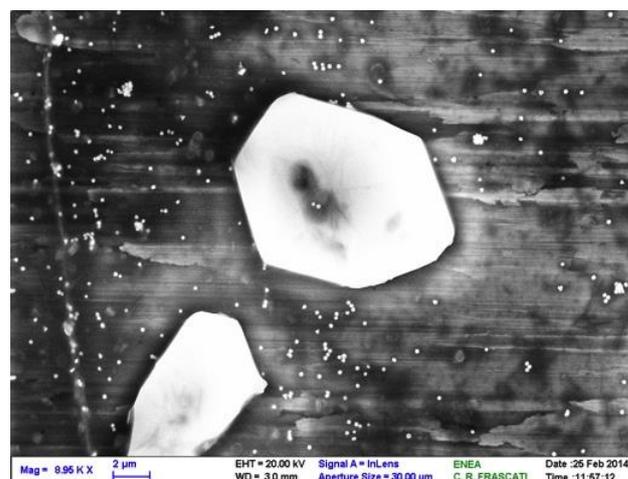


Figura 2d. Particolare dei sali di Na, Cl e K trovati nella sospensione colloidale

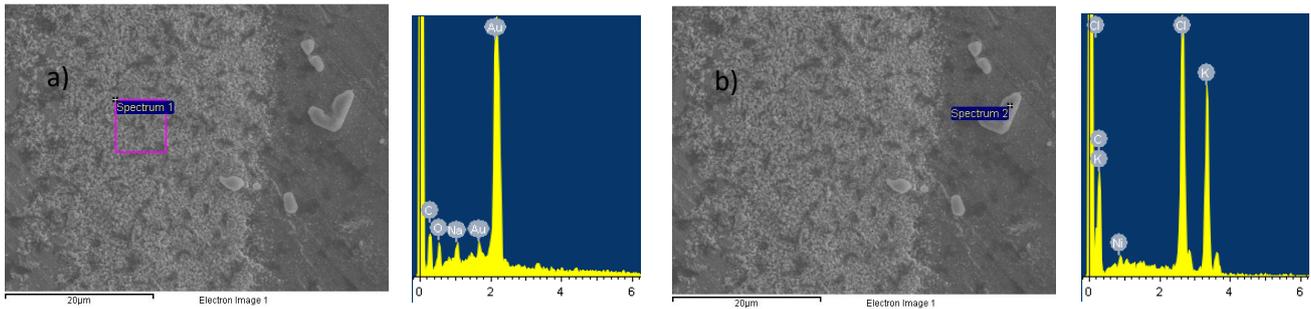


Fig. 2e: a) Spettro EDX sulle nanoparticelle di Au deposte da sospensione colloidale. b) Spettro EDX sui grani originati dalla sospensione colloidale

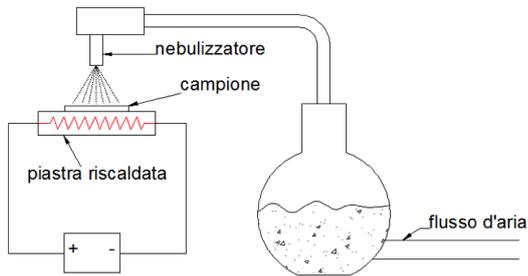


Fig. 3. Schema del sistema di nebulizzazione utilizzato per depositare l' Au da sospensione colloidale.

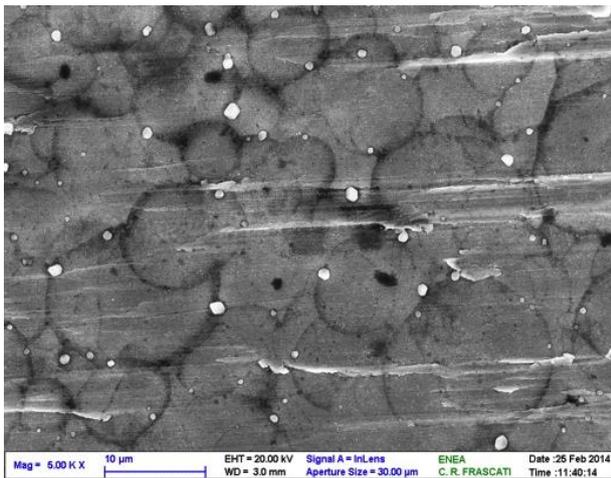


Figura 4a. Foto SEM a basso ingrandimento che evidenzia i diametri delle microgocce

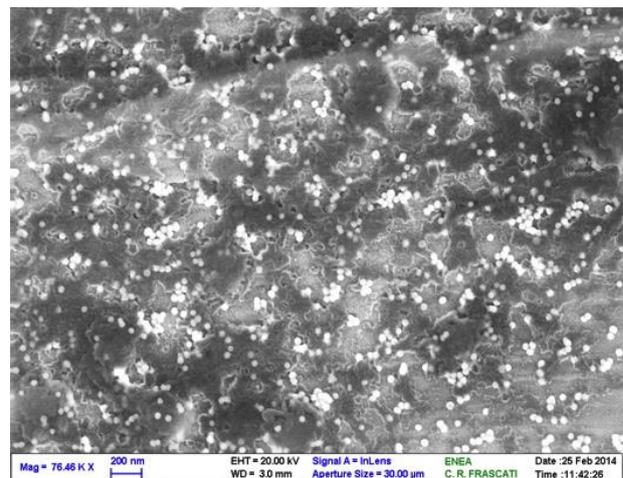


Figura 4b. Foto SEM: deposizione di Au colloidale 40nm con nebulizzatore

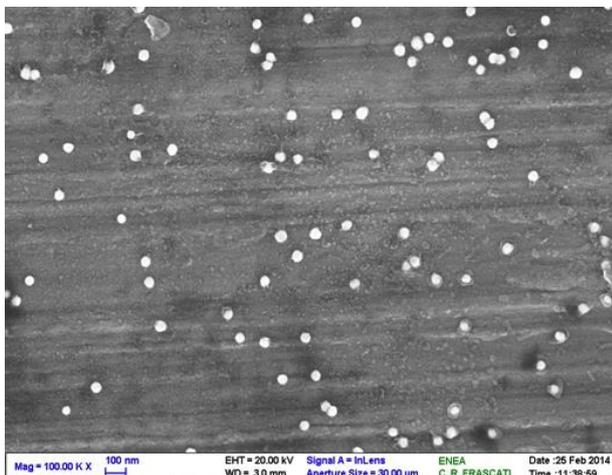


Figura 4c. Foto SEM: particolare ad alto ingrandimento di Au colloidale 40nm deposto su acciaio con nebulizzatore

In Figura 3 è riportato il sistema nebulizzatore (“spray nebulizer”) utilizzato per le nostre deposizioni. Questo consiste di un’ampolla contenente la soluzione in quantità minima di 2 ml, di un tubicino per il flusso dell’aria, un doppio ugello con apertura di circa 5mm. Il substrato di acciaio viene posto su una piastra riscaldante ad una distanza di circa 5mm dall’uscita dello spray. Durante l’operazione di deposizione la temperatura viene mantenuta costante a circa 150 °C.

Le immagini SEM di un campione (#69) preparato seguendo questa procedura sono riportate nelle immagini SEM di Figura 4. Il campione è stato ottenuto nebulizzando circa 1ml di dispersione di Au di diametro 40nm preparata diluendo con acqua a 3,5ml 400µl di sospensione madre. In Figura 4a l’analisi SEM a basso ingrandimento rende evidenti le goccioline di dispersione depositate sul substrato. I grani da circa 1µm che sono presenti in maniera piuttosto uniforme su tutto il campione possono essere attribuiti ai sali di K e Na.

Le foto SEM ad alto ingrandimento mostrano che le nanoparticelle di Au da 40nm presentano una distribuzione uniforme (Figure 4b,c). Inoltre, l’utilizzo dello spray riduce drasticamente la formazione di aggregati, presenti invece in quantità depositando la dispersione “goccia a goccia”.

Quindi l’utilizzo delle sospensioni di nano particelle di Au depositate mediante l’utilizzo di uno spray nebulizer può essere considerato un valido e versatile metodo per funzionalizzare i supporti di acciaio.

2.2 Morfologia di Au deposto su acciaio mediante l’uso di un evaporatore a bombardamento elettronico

L’evaporatore a bombardamento elettronico utilizzato per la deposizione di Au è uno strumento commerciale costruito da TECTRA, Germania (Figura 5), che dispone di una schermatura del crogiolo raffreddata ad acqua e di un movimento lineare che permette di posizionare il crogiolo o altro elemento di supporto rispetto all’apertura di uscita.

Al fine di depositare Au, l’evaporatore è stato configurato nella versione “wetwire”. In questo caso al posto del crogiolo viene inserita una barretta di W sulla quale viene avvolto un filo di Au.



Figura 5. Evaporatore a bombardamento elettronico

La deposizione PVD (Physical Vapour Deposition) mediante evaporatore ha permesso di avere un maggior controllo sullo spessore di Au depositato. Inizialmente è stata determinata l’influenza dei parametri di controllo dell’evaporatore (corrente di filamento, corrente di emissione, HV) sul rateo di deposizione. Questo è stato possibile inserendo in camera da vuoto davanti all’evaporatore una microbilancia al quarzo posizionata molto vicino alla posizione del substrato di acciaio. I cicli di ottimizzazione hanno portato a fissare la corrente di filamento (7.5A), di emissione (14mA) e HV (1kV) in modo da ottenere un rateo di deposizione di circa 0.1Å/s alla superficie del substrato.

In Figura 6 sono riportate le immagini SEM del substrato di acciaio #27 su cui è stata effettuata una deposizione di circa 30". Con questo basso tempo di deposizione abbiamo stimato di ottenere uno spessore di Au di circa 0.3 nm. Il tempo di deposizione per questi campioni è stato stimato da quando la barra ("rod") di Au era in posizione con l'emissione fissata a 14mA fino al momento in cui si è allontanato il rod dalla posizione di emissione e cominciato ad alzare i campioni allontanandoli dal cono di deposizione dell'evaporatore. Questa procedura richiede circa 10 secondi in cui l'Au probabilmente ancora viene in parte depositato, quindi ai 30 secondi di reale deposizione ne vanno aggiunti probabilmente altri 10. Per entrambi i campioni, la deposizione di Au appare uniformemente distribuita con nanoparticelle inferiori a 10nm come mostrato nelle immagini di Fig. 6.

In seguito a queste preliminari deposizioni davanti all'evaporatore è stato montato uno shutter in modo da

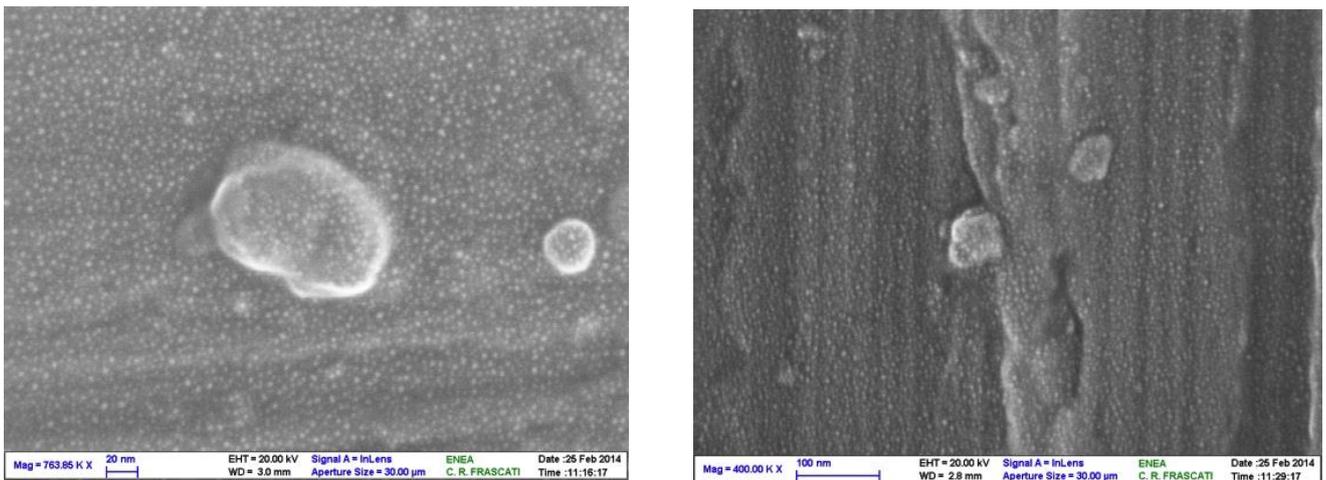


Figura 6: Immagini SEM ad alta risoluzione raffiguranti nanoparticelle di Au su acciaio ottenute mediante evaporazione PVD

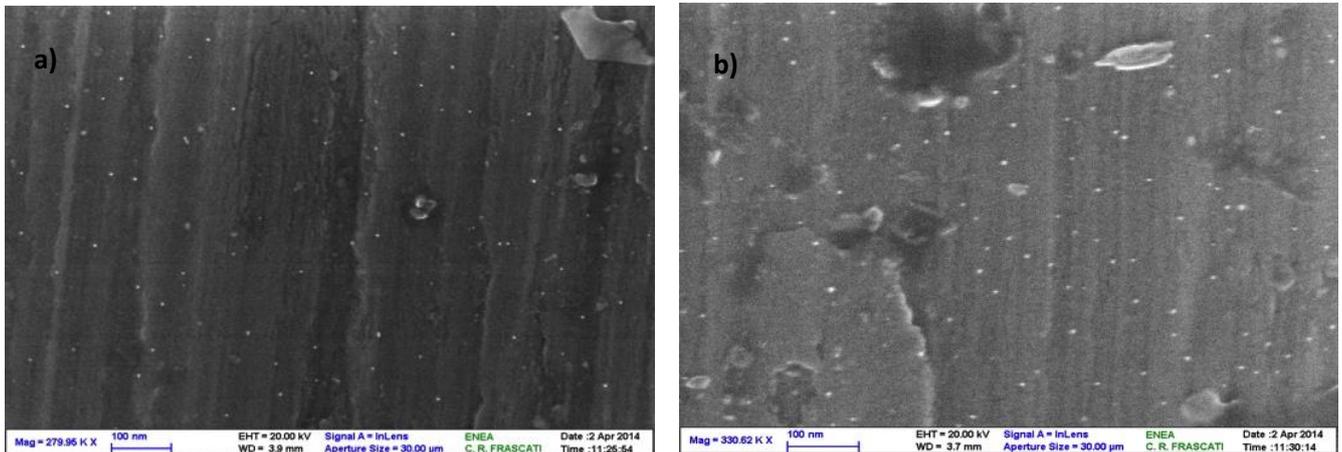


Figura 7: Immagini SEM ad alta risoluzione raffiguranti nanoparticelle di Au su acciaio ottenute mediante evaporazione PVD; a) t=30"; b)t=60"

poter stimare precisamente il tempo di deposizione. In Figura 7 sono riportate le immagini SEM dei campioni #64 e #50 ottenuti con tempi di evaporazione di 30" e 60" rispettivamente. Come già osservato per il campione #27, l'Au appare depositato in maniera uniforme con nanoparticelle di diametro inferiore a 10nm. Dal confronto con le immagini dei campioni #27, si nota una densità più rada di quella osservata per i campioni precedenti; questo può essere attribuito all'uso dello shutter che rende più affidabile la stima del tempo di deposizione.

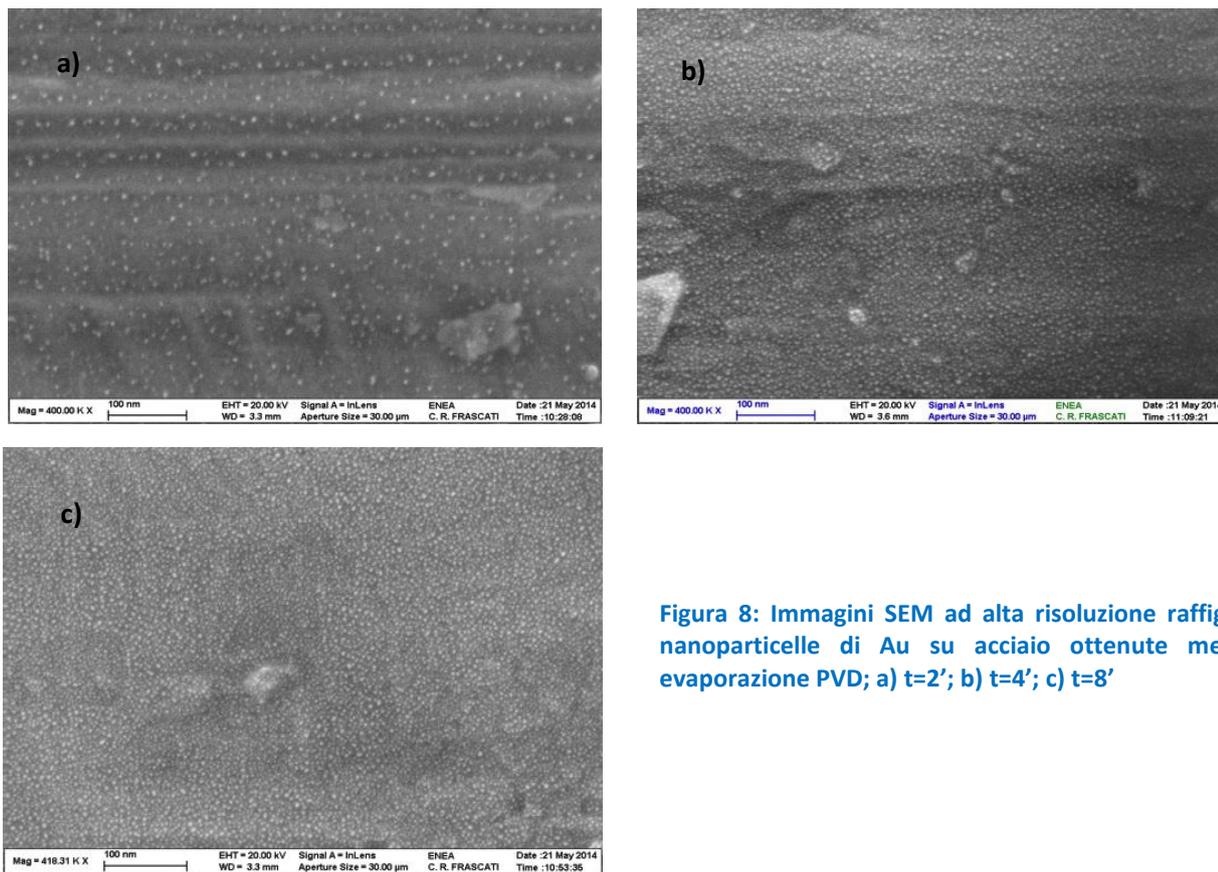


Figura 8: Immagini SEM ad alta risoluzione raffiguranti nanoparticelle di Au su acciaio ottenute mediante evaporazione PVD; a) $t=2'$; b) $t=4'$; c) $t=8'$

Le immagini SEM in Figura 8 mostrano campioni Au/acciaio su cui abbiamo depositato Au con PVD con tempi di deposizione 2' (Figura 8a), 4' (Figura 8b) e 8' (Figura 8c). Si nota chiaramente una maggiore densità di Au aumentando i tempi di deposizione. Utilizzando questa procedura abbiamo potuto determinare i corretti parametri di evaporazione in modo da ottenere una corretta relazione tra tempi di deposizione e spessore di Au depositato.

3 Effetto dell'annealing sui substrati funzionalizzati con Au

La crescita dei nanofili mediante tecnica CVD avviene in genere con i substrati di acciaio funzionalizzati con Au mantenuti a temperature superiori ai 600 °C. Di conseguenza, è necessario investigare gli effetti sulla morfologia e composizione chimica della superficie dovuti all'interazione Au/acciaio a temperature così elevate. Per questo scopo i campioni che verranno mostrati nei paragrafi successivi sono stati caratterizzati mediante immagini SEM prima e dopo l'annealing. In particolare i campioni vengono portati in circa 30' alla temperatura di 670 °C e riscaldati a questa temperatura per circa 5'.

3.1 Annealing su substrati funzionalizzati con Au in sospensione colloidale

In Figura 9 è illustrato il confronto prima (Figure 9a,c) e dopo l'annealing (Figure 9b,d) per il campione #57 in cui l'Au, come descritto in dettaglio nel paragrafo 2.1, è stato depositato utilizzando una sospensione. Nelle Figure 9a e 9c sono riportate le immagini SEM a basso ed alto ingrandimento prima dell'annealing. Le nanoparticelle di 40nm sono ben distinte insieme a grani di dimensioni di circa 1μm che sono attribuiti alla presenza di sali di NaCl e KCl provenienti dalle sostanze utilizzate per stabilizzare la sospensione. Le Figure 9b e 9d rappresentano gli stessi campioni osservati al SEM dopo l'annealing. Le immagini mostrano che la temperatura di annealing non provoca un incremento del diametro dovuto ad aggregazione delle nanoparticelle che rimangono ben distinte mentre causa la fusione dei sali clorurati.

La presenza di questi sali fusi è mostrata più chiaramente in Figura 9d da macchie più chiare di circa $1\mu\text{m}$. Inoltre si può osservare un cambio nella morfologia della superficie dell'acciaio per effetto della temperatura di annealing (Figure 9b, d). E' noto infatti che l'acciaio austenitico subisce un processo denominato sensibilizzazione ("sensitization") superficiale se esposto a temperature superiori a 400°C e che produce un impoverimento della resistenza alla corrosione a causa della formazione di carburi (principalmente di cromo) ai bordi di grano [7,8].

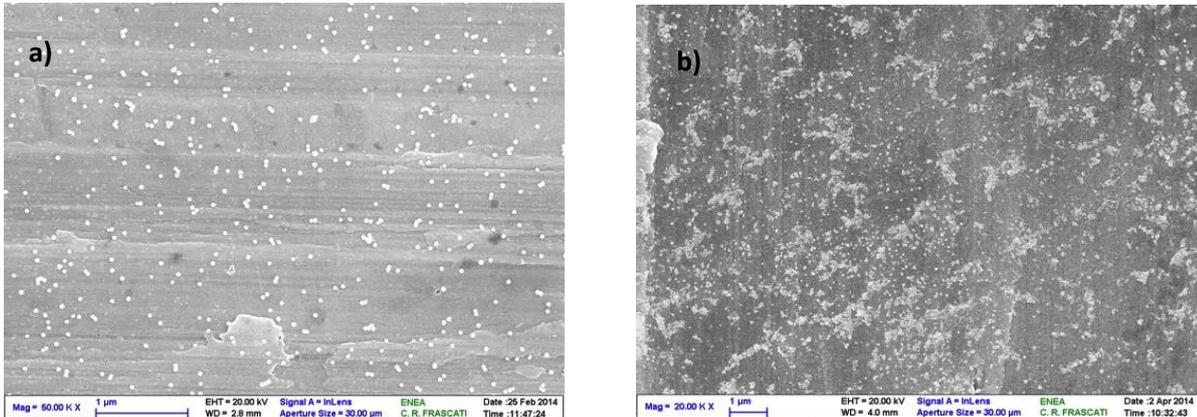


Figura 9a,b. Foto SEM a basso ingrandimento di Au colloidale su acciaio prima (a) e dopo (b) l'annealing.

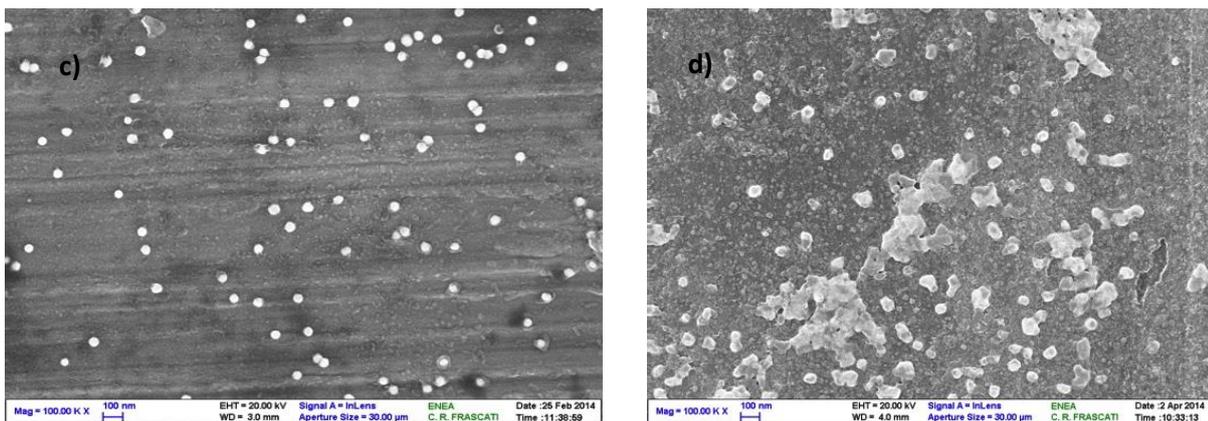


Figura 9c,d. Foto SEM ad alto ingrandimento di Au colloidale su acciaio prima (c) e dopo (d) l'annealing.

3.2 Annealing su substrati funzionalizzati con Au depositato via PVD

In Figura 10 sono riportate le immagini SEM dei campioni #10 e #27 prima (Figure 10a,c) e dopo (Figure 10b,d) l'annealing. Questi campioni sono stati ottenuti per evaporazione di Au mediante e-beam. L'annealing è stato eseguito utilizzando la stessa procedura descritta precedentemente. Le immagini in Figura 10a,c mostrano i campioni #10 e #27 subito dopo l'evaporazione di Au e prima dell'annealing. Come già descritto nel paragrafo 2.2 è evidente per entrambi i campioni prima dell'annealing un uniforme deposito di nanoparticelle di Au con diametro $<10\text{nm}$. Le foto SEM in Figure 10b e 10d mostrano che la microstruttura formatasi sul supporto di acciaio dopo l'annealing non rende più osservabile l'Au precedentemente depositato. Questo è dovuto alla segregazione superficiale (sensitization) dell'acciaio 304 austenitico che porta alla formazione di specie chimiche, fondamentalmente carburi, che modificano in modo cruciale la morfologia preesistente e coinvolgono il ricoprimento di Au. La differenza di morfologia rispetto ai campioni ottenuti via spray è drammatica: sebbene anche l'annealing del campione trattato con lo spray nebulizer (Par.3.1) comporti una variazione significativa nella morfologia del supporto di acciaio, in

quel caso sono ancora chiaramente distinguibili sulla superficie dell'acciaio le nanoparticelle di Au. Nel caso presente invece la superficie finale mostra degli agglomerati irregolari che non riflettono la morfologia iniziale.

Questo comportamento ha delle dirette conseguenze sulla crescita CVD di nanofili come descritto nel prossimo capitolo.

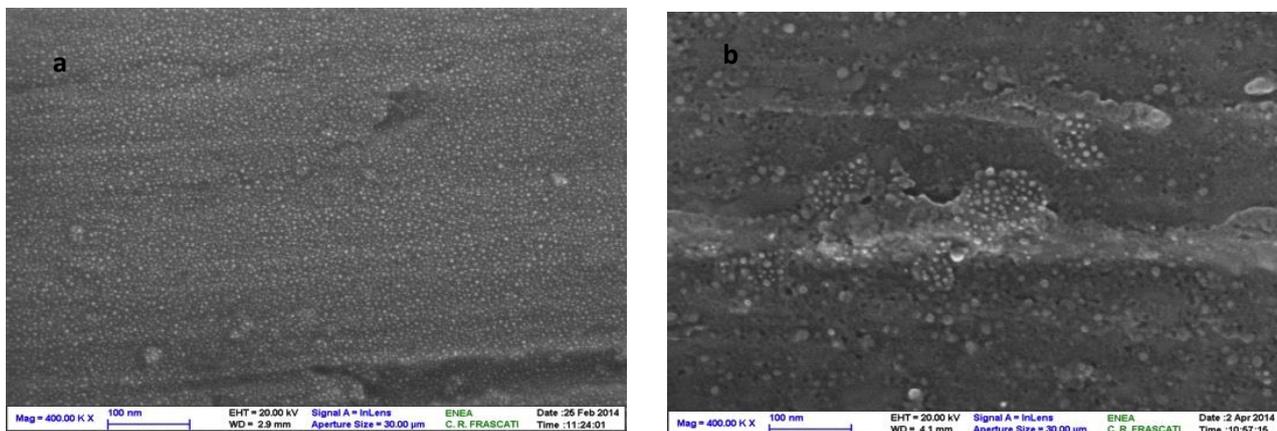


Figura 10a,b. Foto SEM di Au depositato tramite e-beam su acciaio (substrato #10) prima (a) e dopo (b) l'annealing.

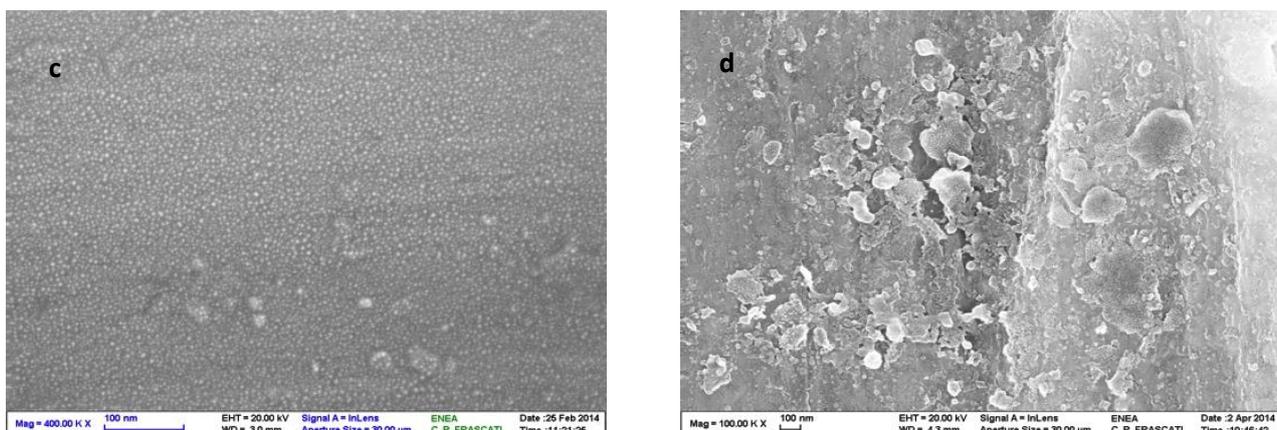


Figura 10c,d. Foto SEM di Au depositato tramite e-beam su acciaio (substrato #27) prima (c) e dopo (d) l'annealing.

4 Crescita CVD di nanofili di silicio su substrati funzionalizzati

Come già in parte discusso nell'introduzione del capitolo 2, 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. Il substrato è mantenuto in temperatura e nell'interazione con il precursore si provoca una dissociazione della molecola per pirolisi.

Nel caso del disilano, prodotti di dissociazione contenenti atomi di silicio tendono a depositarsi sul substrato dando avvio alla crescita di un film. Come già descritto nei precedenti paragrafi, per ottenere i nanofili è necessario l'utilizzo di un metallo come catalizzatore. Nel corso di questi studi abbiamo utilizzato l' Au che è stato depositato sul substrato sia per mezzo deposizione fisica da fase vapore (PVD) (cella di Knudsen e e-beam) sia per mezzo di una dispersione di nanoparticelle di Au con diversi diametri.

Il sistema di deposizione CVD/PVD (Figura 11) è costituito da una camera ad ultra-alto-vuoto (UHV) dotata di un sistema a manifold che controlla l'immissione di 4 differenti gas. La pressione della camera è controllata da una pompa turbomolecolare con cui è possibile raggiungere un vuoto 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 qualche decina di cm^3 standard (sccm) e pressioni fino a circa 100 Pa. Il substrato è un supporto riscaldabile di materiale ceramico e viene utilizzato a temperature tra i 400°C e 800°C . Un collegamento diretto della camera di analisi a quella di deposizione permette analisi in-situ dei materiali depositati.

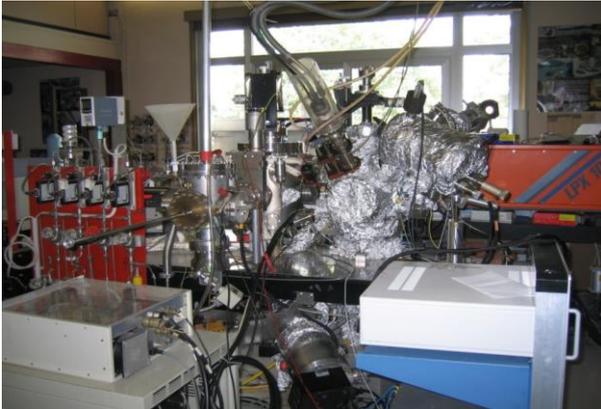


Figura 11. Sistema di deposizione CVD e sistema di analisi XPS presso UTAPRAD-MNF.

In questo capitolo vogliamo mettere in luce il ruolo cruciale della morfologia dell'Au depositato e l'effetto dell'annealing. Le procedure di funzionalizzazione del supporto di acciaio con Au mediante sia evaporazione da e-beam sia da spray finora elaborate non prevedono l'annealing del substrato. Quindi abbiamo depositato l'Au sia prima che dopo l'annealing e successivamente cresciuto i nanofili di silicio.

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 fissando la temperatura T del substrato a 670°C .

Con questo obiettivo abbiamo ritenuto utile anche confrontare i risultati ottenuti in questa annualità utilizzando diversi metodi di funzionalizzazione dell'Au con quelli dell'anno precedente (paragrafo 4.1). I parametri di crescita dei nanofili ampiamente descritti in [9] sono gli stessi per tutti i campioni sotto descritti.

4.1 Crescita CVD con funzionalizzazione tramite cella di Knudsen

Come discusso già nel corso della prima annualità di progetto [9], i substrati di acciaio dopo essere stati sottoposti ad annealing sono stati funzionalizzati con l'Au mediante evaporazione con cella di Knudsen. La Figura 12 mostra che nanofili di Si cresciuti mediante questa procedura in questo caso mostrano una buona densità (g/cm^2) che nel campione della foto è di circa $500\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e diametri di dimensioni variabili tra 100 nm e 400 nm circa. Questa procedura sebbene in grado di produrre quantità di nanofili adeguate permette poco controllo su diametro e densità.

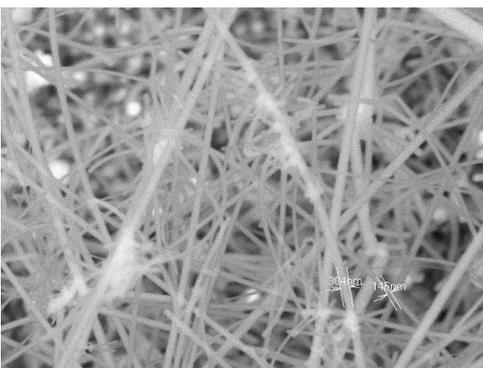


Figura 12. Immagine SEM di un campione in cui l'Au è stato depositato mediante cella di Knudsen. La barra nella foto è lunga $10\mu\text{m}$.

329HI0007 2014/06/04 NL D5.5 x10k 10 ?m
ENEA Frascati

4.2 Crescita CVD con funzionalizzazione tramite e-beam PVD

Come precedentemente descritto, la crescita dei nanofili è stata effettuata per CVD utilizzando gas disilano come precursore a pressioni tra 20 e 40Pa e fissando la temperatura T del substrato a 670 °C. Come mostrato nel precedente paragrafo, la funzionalizzazione con Au deposto per e-beam PVD non favorisce una crescita di nanofili con alta densità. La Figura 13a mostra un campione dopo la crescita CVD su questo tipo di substrati.

Successivi esperimenti hanno dimostrato che la causa della mancata crescita risiede nelle reazioni superficiali (vedi Par. 3.2) tra i prodotti di segregazione dell'acciaio e l'Au e dovute all'annealing intrinseco a cui è sottoposto il substrato durante la crescita CVD. Si assume che la formazione di carburi conduca ad un inglobamento delle nanoparticelle di Au, favorito anche dalle dimensioni di queste (<10nm), che porta ad una diminuzione della densità superficiale di catalizzatore disponibile per la reazione di crescita VLS.

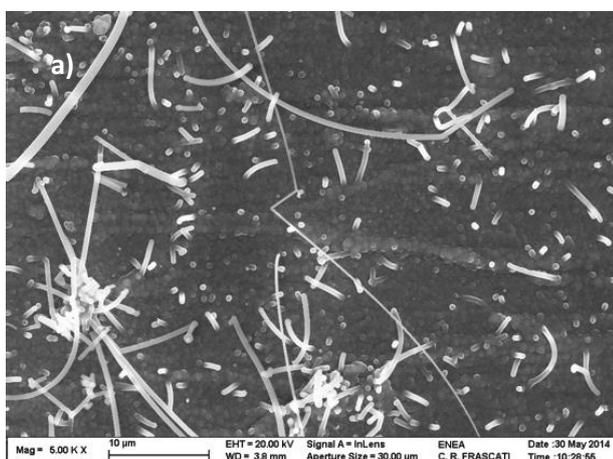


Figura 13a. Immagine SEM di un campione non sottoposto ad annealing preliminare prima della funzionalizzazione.

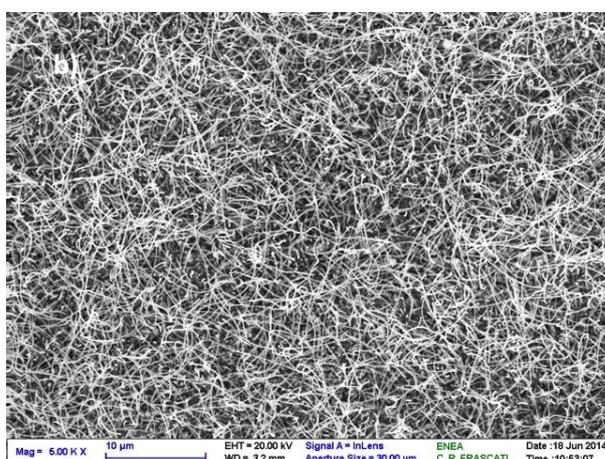


Figura 13b. Immagine SEM del campione #65 annilato a 700 °C prima di essere funzionalizzato con Au .

Come già accennato nel paragrafo 3.2, la soluzione a questo problema consiste nel sottoporre il substrato di acciaio ad un annealing preliminare fino ad una temperatura superiore a quella di crescita CVD. In questo modo l'Au evaporato con e-beam viene a trovarsi sulla superficie già stabilizzata. In Figura 13b si vede una foto SEM del campione #65 che è il risultato di questa procedura che permette di ottenere nanofili di silicio a densità elevata (circa 350 µg/cm²) e diametro uniforme di circa 160nm. Prima della funzionalizzazione con Au mediante e-beam PVD con tempo di deposizione di 8', il campione #65 è stato portato a 700 °C. La crescita dei nanofili di Si è avvenuta a 640 °C per 6'.

4.3 Crescita CVD con funzionalizzazione con Au colloidale

Diversamente al caso in cui la deposizione dell'Au avviene mediante PVD, la crescita CVD su superfici di acciaio funzionalizzate con Au colloidale risulta aver luogo senza annealing preliminare dell'acciaio. Questo è probabilmente dovuto alle maggiori dimensioni delle nano particelle colloidali di Au che non vengono agglomerate nei prodotti di reazione superficiali. In Figura 14 è mostrata un'immagine SEM di nanofili cresciuti su una superficie non pre-riscaldata (annealing) e funzionalizzata con Au colloidale da 40nm deposto tramite spray. La Figura 14 dimostra che il metodo della nebulizzazione permette di ottenere nanofili con una buona densità superficiale (300µg/cm²) e che i nanofili sintetizzati hanno un diametro dell'ordine di 300nm, valore che non rispecchia il diametro nominale delle nanoparticelle originali. Come discusso nel par.3.1, questo è dovuto a effetti di agglomerazione delle particelle originali indotti alla temperatura di crescita CVD

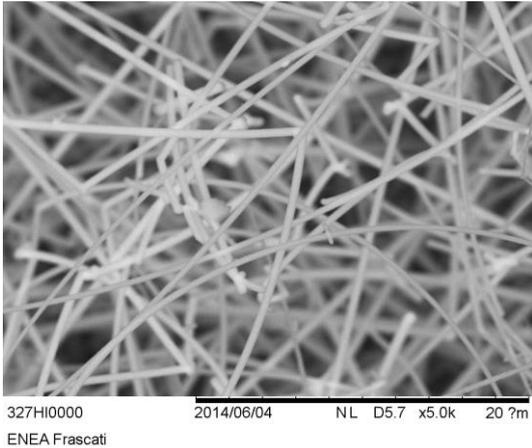


Figura 14. Immagine SEM ottenuta da una superficie funzionalizzata con Au colloidale 40nm senza pre-annealing. La barra nella foto è lunga 20 μ m.

5 Conclusioni

In questo rapporto sono stati descritti i risultati ottenuti riguardo l'applicazione di due diverse metodologie (alternative alla cella di Knudsen) di funzionalizzazione dei substrati di acciaio 304 con il catalizzatore metallico Au. La superficie dei substrati è stata funzionalizzata sia con Au depositato con un semplice nebulizzatore da una sospensione colloidale, sia con un più complicato sistema basato su un evaporatore a bombardamento elettronico. La morfologia superficiale ottenuta è stata studiata mediante microscopia SEM. Successivamente, è stata investigata l'influenza dell'annealing del substrato funzionalizzato sulla morfologia superficiale del sistema Au/acciaio e come questa influenza la crescita di nanofili di silicio (SiNW) mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD) con precursore gas disilano.

Il metodo di funzionalizzazione mediante nebulizzazione da una sospensione di Au colloidale si è rivelato semplice e veloce in quanto non necessita di operazioni in camera a vuoto e il substrato di acciaio non richiede pre-trattamento termico prima della funzionalizzazione. I nanofili prodotti mostrano una buona densità. Tuttavia, il sistema di nebulizzazione deve essere migliorato in modo da permettere una deposizione di nanoparticelle con densità riproducibili e le temperature di crescita CVD rimodulate in modo da ottimizzare i diametri dei nanofili.

L'uso di un evaporatore a bombardamento elettronico per la funzionalizzazione richiede innanzitutto il pre-annealing del substrato di acciaio al fine di evitare la diminuzione di Au superficiale a causa della formazione di carburi dovuta alla segregazione di Cr alla superficie del substrato che si verifica alle temperature di crescita dei nanofili via CVD. Il condizionamento del substrato tramite pre-annealing a temperature poco sopra quella di deposizione è un risultato molto importante per la tecnologia del processo di sintesi dei nanofili di silicio su acciaio. L'uso di un evaporatore e-beam ha dimostrato la potenzialità di una funzionalizzazione con nanoparticelle di Au di densità e di diametro uniformi. I nanofili prodotti hanno buona densità e diametro costante. Questo studio ha però evidenziato che risulta necessario un ulteriore lavoro di ottimizzazione dei parametri di deposizione per ottenere nanoparticelle di Au di diametro >10nm al fine di ridurre gli effetti di impoverimento di Au causati dal trattamento della superficie ad alte temperature. In conclusione, risulta che ambedue le tecniche di funzionalizzazione rappresentano una valida alternativa al sistema con cella di Knudsen utilizzato precedentemente. La sospensione colloidale si caratterizza per la sua semplicità. L'evaporazione con e-beam permette la sintesi completa delle nanostrutture in un sistema controllato e protetto da contaminazioni. Ambedue richiedono ulteriori aggiustamenti per ottenere un'ottimizzazione della morfologia dei nanofili. Data l'importanza dello stadio di funzionalizzazione del substrato nel processo tecnologico di produzione dei materiali nanostrutturati per anodi di batterie litio-ione sarebbe inoltre auspicabile nel futuro investigare altre tecniche di deposizione che permettano la deposizione di un film di Au (o altro catalizzatore più economico) in modo semplice, veloce e ripetibile.

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 Nanotech.* 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] Mohd Warikh Abd Rashid, Miron Gakim, Zulkifli Mohd Rosli, Mohd 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] 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 (2013)