

**F. RONDINO, V. ORSETTI, A. SANTONI**

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute  
Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica  
Centro Ricerche Frascati, Roma

**F. FABBRI, A. RUFOLONI**

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Centro Ricerche Frascati, Roma

# CRESCITA VIA CVD DI NANOFILI DI SILICIO SU SUBSTRATI DI ACCIAIO FUNZIONALIZZATI CON ORO, ARGENTO E RAME

RT/2016/3/ENEA

**ENEA**

AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

F. RONDINO, V. ORSETTI, A. SANTONI  
Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute  
Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica  
Centro Ricerche Frascati, Roma

F. FABBRI, A. RUFOLONI  
Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Centro Ricerche Frascati, Roma

# CRESCITA VIA CVD DI NANOFILI DI SILICIO SU SUBSTRATI DI ACCIAIO FUNZIONALIZZATI CON ORO, ARGENTO E RAME

RT/2016/3/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina <http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

## **CRESCITA VIA CVD DI NANOFILI DI SILICIO SU SUBSTRATI DI ACCIAIO FUNZIONALIZZATI CON ORO, ARGENTO E RAME**

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

### **Riassunto**

In questo rapporto si presenta uno studio sulla sintesi e caratterizzazione di materiali nanostrutturati nella forma di strutture nanometriche filiformi di silicio da utilizzare come materiali anodici in batterie litio-ione.

In particolare si presentano dei campioni ottenuti mediante la tecnica di Chemical Vapor Deposition (CVD) utilizzando come metallo catalizzatore, oro, argento e rame.

**Parole chiave:** tokamak, magneti toroidali, forse elettromagnetiche, flusso magnetico poloidale.

## **CVD GROWTH OF SILICON NANOWIRES ON STAINLSTEEL SUBSTRATES FUNCTIONALIZED BY GOLD, SILVER, COPPER**

### **Abstract**

*This report shows a study on the synthesis and characterization of nanostructured materials in the form of silicon nanowires for applications in lithium-ion batteries. In particular, the growth by Chemical Vapor Deposition (CVD) of Si nanowires on stainless steel substrates by using gold, silver and copper as the catalyst will be reported.*

**Key words:** *silicon nanowires, CVD technique, lithium batteries*



# INDICE

I. Introduzione	7
II. Crescita CVD	8
III. Risultati sperimentali	11
IV. Conclusioni	15
Ringraziamenti	17
Bibliografia	18



## 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. 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. 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. In particolare, 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  $370 \text{ mA h g}^{-1}$  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].

In questo studio, il metodo di sintesi utilizzato per la produzione di nanofili è CVD con catalizzatore metallico che, grazie alla versatilità, l'affidabilità, la controllabilità ed il costo minore dei processi, risulta essere la tecnica più utilizzata. La funzionalizzazione della superficie del substrato con un metallo adeguato permette la crescita delle strutture filari. La maggior parte dei lavori presenti in letteratura sull'argomento riporta l'utilizzo di Au che però presenta dei limiti per la produzione di dispositivi elettronici. Qui, vengono riportati risultati ottenuti funzionalizzando i supporti di acciaio non solo con oro, ma anche con argento e rame depositandoli mediante sospensione colloidale. L'uso di una sospensione colloidale permette in linea di principio la

deposizione di nanoparticelle di metallo di diametro predeterminato. Inoltre il suo utilizzo ha dei notevoli vantaggi rispetto alla deposizione fisica da fase vapore (PVD) in quanto è un metodo semplice, poco costoso e veloce.

La messa a punto di una nuova fornace dedicata per la crescita CVD ha condotto, inoltre, ad 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 cm<sup>2</sup> o più), con la conseguente possibilità di produrre un prototipo di anodo di nanofili di Si su acciaio con

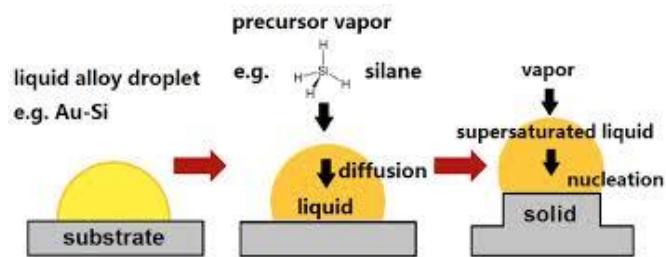


Figura 1. Schema del meccanismo di crescita VLS.

correnti di carica/scarica simili a quelle di sistemi reali.

## 2. Crescita CVD

### 2.1 Crescita CVD mediante metallo catalizzatore: meccanismo Vapor-Liquid-Solid (VLS).

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 "fili". 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].

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 diverse categorie [11,12] a secondo del loro diagramma di fase metallo/Si. In questo report vengono riportati i risultati di crescite funzionalizzando il supporto di acciaio con Au, Ag e Cu .

## 2.2 Funzionalizzazione e morfologia dei substrati.

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 sono stati utilizzati 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.

Qui verranno riportati solo i risultati su campioni funzionalizzati 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 e mostrato in figura 2. [13]

La deposizione da soluzione colloidale dovrebbe garantirci un maggior controllo sul diametro dei nanofili di silicio: infatti il diametro dell'isola di metallo-Si sul substrato determina l'area di precipitazione del Si e dunque il diametro dei nanofili.

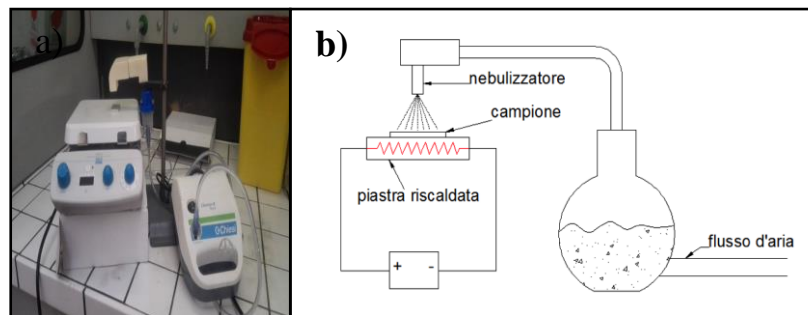


Figura 2. Foto a) e schema b) del sistema di nebulizzazione adattato per depositare da sospensioni colloidali nanoparticelle di metallo.

### 2.3 Apparato Sperimentale per la crescita CVD.

Per le crescite di nanofili è stato costruito un apparato dedicato che, come si osserva nella foto (Fig.3a) ed in particolare nell'immagine schematica di Fig.3b, consiste essenzialmente di un tubo di quarzo dove all'interno avviene la crescita, di un forno Lenton che può raggiungere la temperatura di 1200 °C e di un sistema di pompaggio che permette di ottenere nel tubo di quarzo pressioni di base dell'ordine di  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$ Pa.

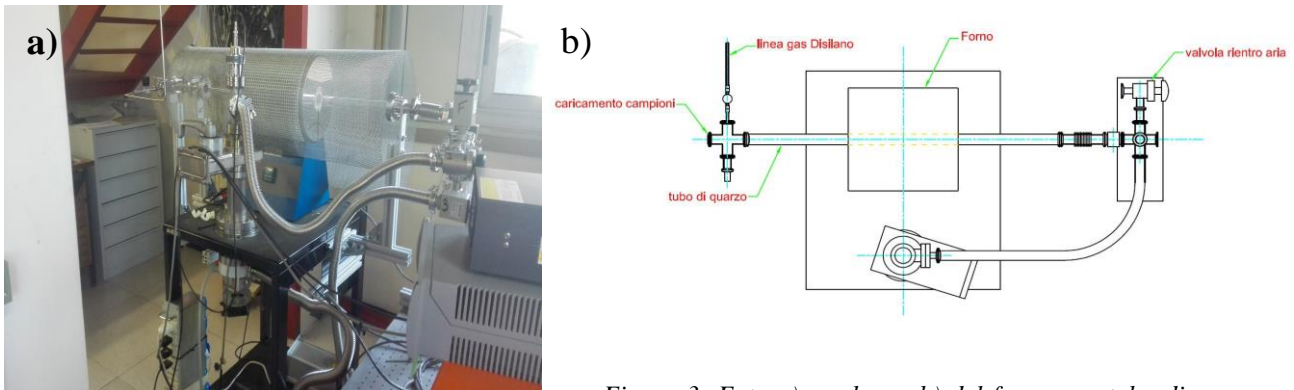


Figura 3. Foto a) e schema b) del forno con tubo di quarzo presso il laboratorio di spettroscopia

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°C-800°C) viene introdotto il gas disilano. La pressione del gas precursore desiderata (0,4-0,8 Torr, 50-100Pa) 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 crescite di nanofili di silicio su substrati funzionalizzati con oro, argento e rame. 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 ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 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  $\mu\text{g}$ .

### 3. Risultati Sperimentali

#### 3.1 Crescita di nanofili su substrati funzionalizzati con Au e Ag.

Sia l'oro che l'argento sono considerati metalli per i quali è previsto un solo punto di eutettico ad una concentrazione alta di Si. L'oro ha un basso punto di eutettico ( $T=363^{\circ}\text{C}$ ) ad una concentrazione elevata di Si, circa 19 at%/6% wt. Nel caso dell'argento, la temperatura dell'eutettico è circa  $830^{\circ}\text{C}$  con una concentrazione di Si circa 4.5% wt. Nel nostro caso, tutti i substrati di acciaio sono stati funzionalizzati con circa  $6\mu\text{g}$  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.

Nella Tabella 1 e 2 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).*

<b>Campione</b>	<b>t (minuti)</b>	<b>T (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>P (Torr)</b>	<b>F (sccm)</b>	<b>d (<math>\mu\text{g}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>dia (nm)</b>
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 esempio in Fig.8a i nanofili appaiono ben uniformemente distribuiti e con una buona densità; nel caso dei nanofili cresciuti a 620°C la densità superficiale raggiunge i 700µgcm<sup>-2</sup>.

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.4b mostra che i nanofili del campione SiNW365, cresciuti in queste condizioni, presentano un' alta densità, ma mostrano una morfologia di forma lanceolata.

La forma lanceolata è stata già osservata in passato [13] ed è dovuta alla temperatura. E' 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.

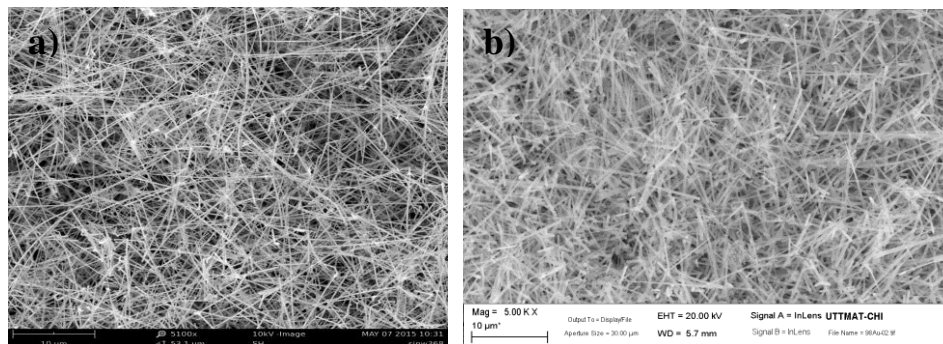


Figura 4. Immagini SEM dei campioni a) SINW368, d) SINW365 funzionalizzati con nanoparticelle di oro.

Sebbene i nanofili dei campioni funzionalizzati con l'argento SINW346,355,352 (tabella 2) 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, come esempio, l' immagine SEM della Fig.5a, che siamo comunque riusciti ad ottenere una buona crescita di nanofili [15], ipotizzando una crescita mediante meccanismo VSS. Inoltre, le immagini SEM di Figura4a 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.5b è mostrata un immagine SEM di un campione preparato alla temperatura di 800°C in cui è evidente l'assenza di 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*) ed il loro diametro (*dia*).

Campione	t (minuti)	T (°C)	P (Torr)	F (sccm)	d (µg/cm <sup>2</sup> )	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

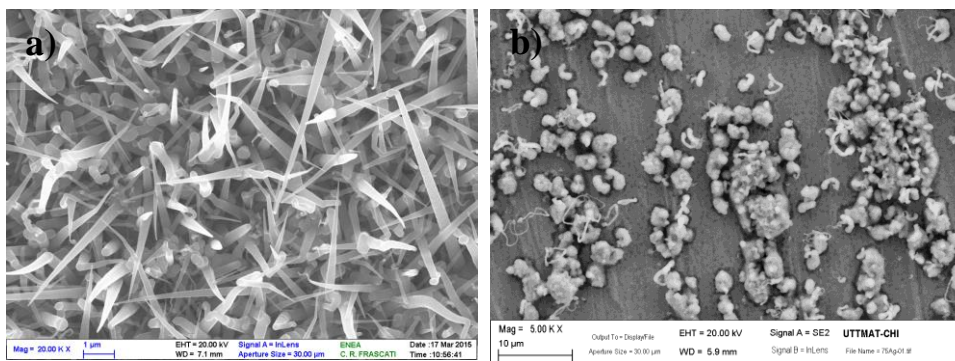


Figura 5. Immagini SEM dei campioni a) SINW346 e b) SINW356 funzionalizzati con nanoparticelle di argento ottenuti in diverse condizioni di crescita come riportato in Tabella 2.

### 3.2 Crescita di nanofili su substrati funzionalizzati con Cu.

Nanofili di silicio sono stati preparati funzionalizzando l'acciaio con il rame mediante sospensione colloidale da 40nm di diametro.

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 cresciuto nanofili a temperature più basse. Nel campione SiNW371, ottenuto crescendo i nanofili a 570°C, appare una crescita disomogenea e i nanofili appaiono corti e contorti. In letteratura [10] è stato dimostrato che, nel caso del Cu, 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 (vedere Figura 6a,b).

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 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	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	/	/

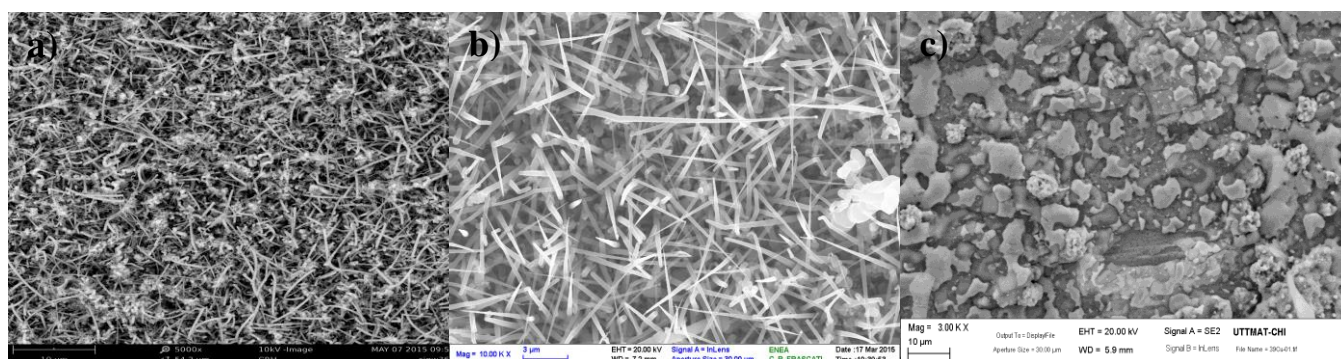


Figura 6. Immagini SEM dei campioni SINW369 a), SINW345 b) e SINW350 c) funzionalizzati con nanoparticelle di rame ottenuti in diverse condizioni di crescita come riportato nella tabella 3.

Con l'intento di scalare in modo significativo i parametri elettrochimici del prototipo di cella Litio 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  $100\text{cm}^2$ . Per ragioni tecniche abbiamo cresciuto i nanofili su cinque supporti di acciaio da  $20\text{cm}^2$ .

Utilizzando le stesse procedure descritte sopra, abbiamo funzionalizzato i cinque supporti con l'oro proveniente da una sospensione colloidale di nanoparticelle di Au da  $40\text{nm}$  di diametro e nebulizzate sul supporto come descritto precedentemente. Dopo che i supporti sono stati funzionalizzati, abbiamo eseguito le crescite tenendo conto dei risultati descritti nel paragrafo 4.1. In Figura 7 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  $620^\circ\text{C}$  con una pressione di disilano di circa  $0.5\text{ Torr}/65\text{Pa}$ . In questa maniera siamo riusciti ad ottenere un elettrodo da  $100\text{cm}^2$  con una densità di circa  $770\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

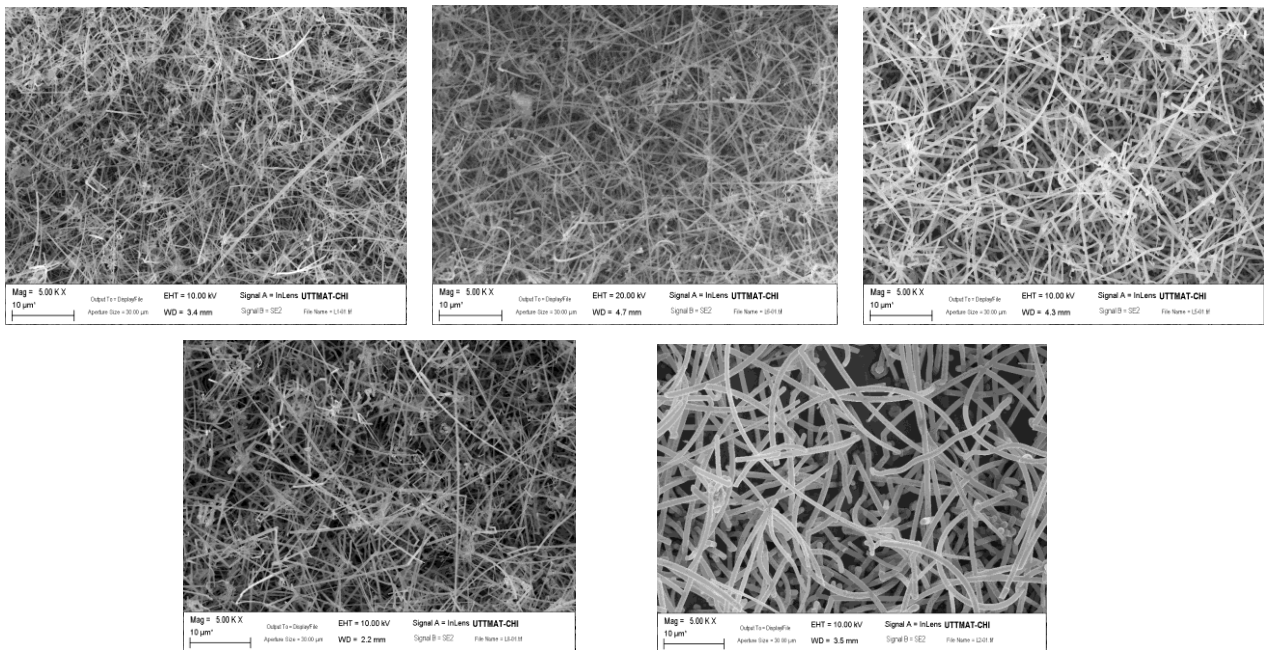


Figura 7. Foto SEM dei cinque supporti da  $20\text{cm}^2$  su cui sono stati cresciuti i nanofili di silicio.

#### 4. Conclusioni

In questo rapporto sono stati descritti i risultati ottenuti per la crescita di nanofili di silicio su substrati di acciaio 304 funzionalizzati mediante nebulizzazione di una sospensione colloidale. L'utilizzo di una sospensione colloidale ha permesso di depositare oltre all'Au, anche Cu e Ag. I substrati catalizzati con questi metalli colloidali sono stati utilizzati per la crescita di nanofili in un forno CVD. Il forno CVD è un sistema dedicato, costruito ad hoc, 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 100cm<sup>2</sup>.

## **RINGRAZIAMENTI**

Questo lavoro è stato compiuto nell'ambito delle attività "Ricerca Sistema Elettrico" finanziato dal Ministero dello Sviluppo Economico. Si ringrazia il Dott. Pier Paolo Prosini per il proficuo contributo alla discussione dei risultati e la Dr.ssa Rosa Maria Montereali per la rilettura critica di questo rapporto.

## BIBLIOGRAFIA

- [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 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 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”v, *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, “Ledger-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth”, *Nat. Mater.*, 7 (2008), 372-375

[15] L. Weber, "Equilibrium solid solubility of silicon in silver", *Metall. Mater. Trans. A*, 33A (2002), 1145

Edito dall'ENEA  
Servizio Promozione e Comunicazione  
Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma

*www.enea.it*

Pervenuto il 11.2.2016

Stampato presso il Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati

Finito di stampare nel mese di febbraio 2016