



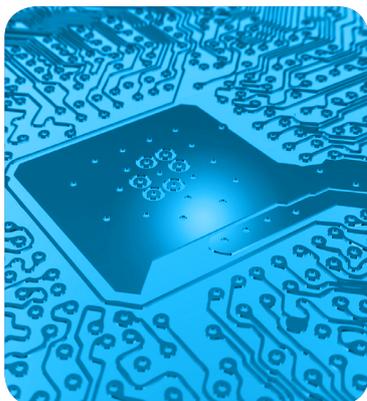
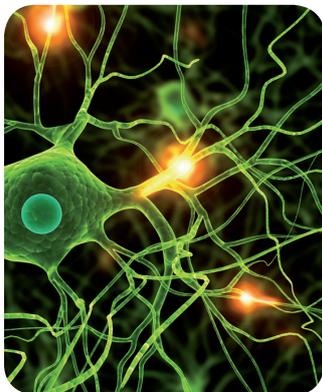
MÁSTERES de la UAM

Facultad de Ciencias /11-12

Máster en Materiales
Avanzados



**Nanoesferas de SiO₂
como soporte para
el crecimiento de
gran densidad de
nanohilos de Si**
*Arancha Gómez
Martínez*



Nanoesferas de SiO₂ como soporte para el crecimiento de gran densidad de nanohilos de Si

Arancha Gómez-Martínez*¹ Carmen Morant²

¹ Departamento de Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, C/Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049, Madrid, España.

² Tutora, Departamento de Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, C/Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049, Madrid, España.

Keywords nanohilos de silicio, nanoesferas, CVD, baterías ion-Li

* Corresponding author: e-mail arancha.gomez@estudiante.uam.es. Phone: +34 91 497 4920

En este artículo se presenta un mecanismo alternativo para el crecimiento de nanohilos de silicio (SiNWs) mediante un proceso térmico chemical vapor deposition (CVD) a 900°C y condiciones ambientales, usando una mezcla de H₂ y Ar. Como soporte para el crecimiento se utilizan nanoesferas de sílice (SiNSs) sintetizadas en nuestro laboratorio, depositadas sobre sustratos de Si (100) y recubiertas con una fina capa de Au, que tras el tratamiento térmico da lugar a las partículas catalizadoras de los SiNWs. Estos nanohilos son convenientemente caracterizados por diversas técnicas de microscopía (SEM, AFM, TEM), espectroscopia (EDX) y difracción de rayos X (XRD); con el fin último de encontrarlos adecuados para su uso en la elaboración de ánodos de batería ion litio.

1. Introducción

Las baterías de ion-Li se han convertido actualmente en un componente imprescindible para el funcionamiento de múltiples dispositivos de telecomunicación, computación y entretenimiento, llegando a producirse a un ritmo de varios millones de unidades mensuales, que aumenta continuamente para satisfacer la creciente demanda de la industria electrónica. Esta gran acogida es resultado de sus óptimas cualidades para el almacenamiento de energía, destacando entre ellas la ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética y resistencia a la descarga, la ausencia de efecto memoria o su habilidad para operar con un elevado número de ciclos. Sin embargo, también presentan una importante desventaja, su rápida degradación.

La estrategia propuesta para evitar este problema sería el uso de materiales nanoestructurados en los electrodos [1]. Ya que las nanoestructuras ofrecen numerosas ventajas en comparación con los materiales en volumen [2], como una mayor área activa del electrodo y una mayor elasticidad, reduciendo así las tensiones producidas por los iones de Li en los ciclos de

carga y descarga. Dentro de este desarrollo de nuevos electrodos nanoestructurados no tardaron en imponerse los materiales de carbono [3], utilizando capas de grafito como elemento para el ánodo. Con ello se consiguió reducir la degradación del material activo, desapareciendo el problema dendrítico del material en volumen; pero la vida útil de la batería seguía siendo corta a causa de los grandes cambios de volumen producidos. Nuestro grupo de investigación, viendo otro camino, apuesta por la elaboración de ánodos basados en nanoestructuras de silicio, por ser este uno de los materiales más utilizados dentro del campo de la electrónica. En concreto, nuestro estudio se centra en la elaboración de nanohilos de Si.

A través de estos nanohilos pretendemos conseguir una mayor densidad energética que con el grafito, puesto que durante los ciclos de carga y descarga los SiNWs, al tener mayor elasticidad, podrían soportar los grandes cambios de volumen producidos por la inserción del ion Li evitando el deterioro del electrodo y la consecuente pérdida de capacidad. Además los iones de Li podrían, asimismo, escapar de estas estructuras al cambiar de polaridad sin ocasionar-

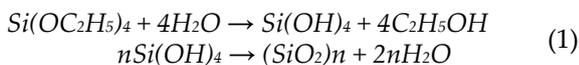
grandes daños en los nanohilos, lo que permitiría operar con un mayor número de ciclos.

El método utilizado, en este trabajo, para la síntesis de los SiNWs consiste en un proceso CVD a 900°C y condiciones ambientales [4]. Pero, a diferencia de otros procesos, múltiplemente utilizados por otros investigadores [5, 6], en los se usa el gas silano (SiH_4) como precursor de Si, en este caso la única fuente de Si procede del sustrato; eliminando así el posible riesgo que supone el uso de un gas altamente inflamable.

Con el fin de conseguir un alto y localizado crecimiento de SiNWs utilizamos como soporte para la síntesis nanoesferas de sílice. Este mecanismo da lugar a nanohilos de alta calidad y buenas propiedades.

2. Experimental

Las nanoesferas utilizadas en el crecimiento de los SiNWs fueron sintetizadas siguiendo el método descrito por Stöber-Fink-Bohn [7]. La primera parte de la síntesis consiste en la hidrólisis controlada de Tetraetil ortosilicato (TEOS), que actúa como precursor de Si, en una disolución de agua desionizada (DDW) y etanol, en presencia de amoníaco (NH_4OH) que actúa como catalizador de la reacción. En una segunda etapa se produce una reacción de condensación de los gérmenes generados (1), dando lugar a partículas nanométricas de óxido de silicio.



La cantidad de agua presente en la reacción será la que limite el rendimiento final de proceso. Si la proporción de agua aumenta, se generará más SiO_2 y se obtendrán partículas mayores. De este modo, para conseguir nanoesferas de menor tamaño se debe: eliminar el aporte de DDW, reducir la cantidad de NH_4OH y etanol (que puede estar hidratado o no ser absoluto y tener un porcentaje de agua) y aumentar la temperatura de síntesis [8].

Tabla 1 Parámetros de las distintas síntesis de nanoesferas

Síntesis	1	2	3	4	5
TEOS(ml)	2,18	2,18	2,18	2,18	2,18
DDW(ml)	0	0	0	0,65	1,30
NH_4OH (ml)	3,66	3,66	2,00	3,66	3,66
EtOH(ml)	15,00	30,15	30,15	30,15	28,86
$T(^{\circ}\text{C})$	50	50	50	23	23
D. esfera(nm)	103 ± 8	119 ± 9	120 ± 10	750 ± 10	800 ± 20

* El diámetro de las esferas (D. esfera) se obtuvo estadísticamente realizando una distribución del diámetro de las nanoesferas para cada una de las síntesis.

En este trabajo se realizó un estudio sistemático de los tamaños de las SiNSs. Los parámetros utilizados

para las síntesis realizadas se especifican en la Tabla 1, así como los diámetros de las nanoesferas obtenidas.

Una vez sintetizadas y en disolución, las SiNSs se depositaron sobre sustratos de Si (100) gota a gota o por *spin coating* (Fig1). Seguidamente, se recubrieron con una capa de Au (10nm de espesor) usando un equipo de deposición por sputtering (Sputter Caoter SC502).

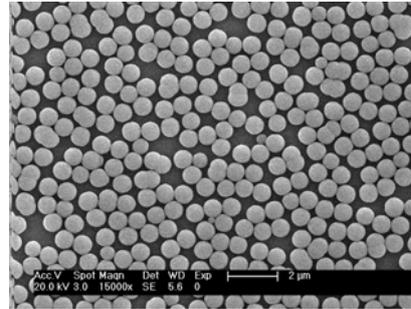


Figura 1 Imagen SEM de las nanoesferas de sílice depositadas sobre la superficie de Si(100), antes de realizar el CVD.

Los sustratos de Si con las nanoesferas recubiertas por Au, se colocaron en una barquilla de cuarzo dentro del horno CVD, donde se produciría el tratamiento térmico a 900°C en una atmósfera de Ar y H_2 durante 30 minutos.

Tras realizar el crecimiento, la superficie con los nanohilos se examinaba, en primera instancia, con un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Philips XL30 S-FEG para verificar que la síntesis se había realizado con éxito. Una vez confirmado, los SiNWs eran sonicados en una disolución con etanol y depositados sobre los sustratos convenientes para ser caracterización mediante un Microscopio de Fuerzas Atómicas (Nanotec), un Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución JEOL JEM 3000F TEM y un Difractómetro de Rayos X Siemens D-5000.

3. Resultados y discusión

3.1 Sustratos de silicio y tratamiento térmico

Al recubrir el Si (100) con una capa de Au y realizar el tratamiento térmico en el CVD aparece, por toda la

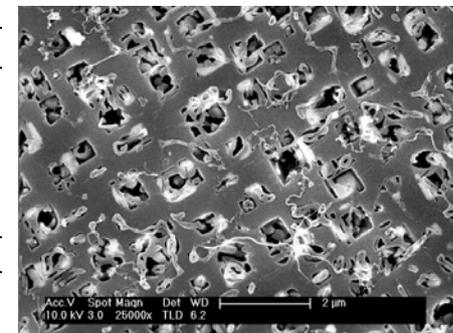


Figura 2 Imagen SEM de la superficie de Si(100) cubierta de Au tras el CVD.

muestra, un patrón de grietas rectangulares (Fig2). Estas hendiduras también se observaron cuando se realizaba el tratamiento térmico sin Au, pero en menor medida y mucho más aisladas. Es decir, a causa

de la alta temperatura (900°C) posibles defectos o impurezas en la superficie del Si monocristalino pueden generar grietas que evolucionan siguiendo ciertas direcciones privilegiadas, dando patrones rectangulares. Si previamente se ha evaporado una capa de Au, el proceso se acelera, ya que el Au a esa temperatura se funde propagándose por las hendiduras; haciendo que aumente su tamaño al formar una aleación con el Si de la superficie. Como resultado, al enfriar, lo que se observan son partículas de Au de tamaño cercano a la micra adheridas en el interior de cada hueco [9]. Estas partículas, de gran tamaño son incapaces de catalizar el crecimiento de los nanohilos, como se explicará más adelante, por lo que la superficie no resulta apta para la síntesis.

En la única zona donde siempre se obtenía gran densidad de nanohilos, de pequeño diámetro y gran longitud, es en los bordes de la muestra (Fig3). Esta región, por ser mucho más rugosa, supone una buena superficie de nucleación para las nanopartículas de Au, que dan lugar a multitud de nanohilos. Asimismo, al generar defectos de manera deliberada, como incisiones o indentaciones también se observaba crecimiento de nanohilos a lo largo de estas estructuras.

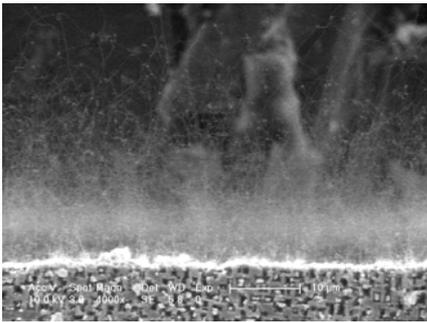


Figura 3 Imagen SEM del borde de la muestra. Esta región, más rugosa, promueve el crecimiento de los nanohilos.

La temperatura es otro factor crítico en la síntesis, debiendo ser superior a la temperatura eutéctica del Au-Si (365°C) pero sin exceder un límite de 1000°C, donde ya no se observaba crecimiento [10]. Como ya se ha dicho, al realizar el tratamiento térmico el Au alcanza su punto de fusión dando lugar a pequeñas gotas que se difunden por la superficie. Si además se trabaja a una temperatura superior a la eutéctica, el Si procedente del sustrato va incorporándose a las gotas hasta alcanzar el punto de sobresaturación (exceso de Si). En este momento el nanohilo comienza a formarse debajo de la gota de Au-Si, de modo que la adhesión sucesiva de átomos a la interfase gota-sustrato da lugar al crecimiento epitaxial del SiNW, por el llamado proceso VLS. Simultáneamente a este proceso, se va formando a lo largo del hilo una "coraza" de SiOx que da estabilidad al "núcleo" de Si, permitiendo que su longitud siga aumentando. La

presencia de oxígeno por tanto es fundamental, pero tampoco debe ser excesiva, por ello se debe introducir Ar para que la muestra no se oxide.

La relación Ar/H₂ también es importante. El H₂ juega un papel primordial, permitiendo y promoviendo la difusión de los átomos de silicio. Si se realizaba el CVD al aire o sólo con flujo de Ar, no había crecimiento de nanohilos.

3.2 Nanoesferas de sílice y nanohilos de Si.

Como sobre la superficie lisa del silicio no se conseguía un crecimiento óptimo de SiNWs, fue necesario buscar un soporte adecuado para este fin, encontrando la solución en las nanoesferas de SiO₂.

Una vez realizada la síntesis de nanoesferas, según se especifica en la parte experimental, y todavía en disolución, las SiNSs se depositaron sobre el Si(100) gota a gota o mediante *spin coating*. Luego se evaporó una fina capa de Au y se realizó el CVD.

Según se observa en la Fig4, al depositar una monocapa de nanoesferas, estas protegen la superficie del tratamiento térmico, reduciendo las tensiones que dan lugar a la formación de grietas y evitando de este modo el deterioro del sustrato. Además, también se vio que promovían la formación de una densa cantidad de SiNWs.

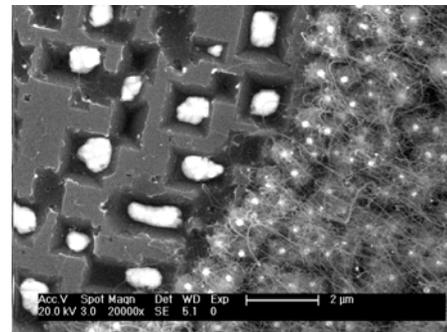


Figura 4 Imagen SEM. A la izq. el Si(100) sin esferas, con las típicas grietas rectangulares y a la dch. el Si(100) cubierto con una monocapa de SiNSs, a partir de la cual han crecido los SiNWs.

Las SiNSs proporcionan una buena superficie de nucleación. El Au al fundirse genera, por tensión superficial, gotas encima de cada una de las nanoesferas, a las cuales se va incorporando el Si procedente de las propias esferas y del sustrato hasta llegar a formar el SiNW (Fig5).

Este hecho nos proporciona una manera eficaz de poder controlar la densidad de nanohilos sintetizados. Puesto que, si encima de cada SiNSs se genera una sola partícula catalizadora y esta da lugar a un solo hilo, al realizar la deposición de SiNSs, antes siquiera de producir el crecimiento, ya se podría estimar la cantidad de SiNWs que se iban a obtener.

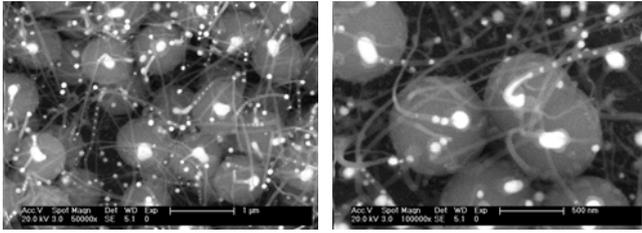


Figura 5 Imágenes SEM muestran la partícula de Au-Si formada en la superficie de cada nanosfera, a partir de la cual se genera el nanohilo.

Siguiendo este razonamiento, realizamos diversas síntesis para obtener nanoesferas con un diámetro menor, tal como se especifica en la parte experimental (Tabla1). De modo que al depositar SiNSs más pequeñas aumentaría la cantidad de puntos activos para la nucleación, obteniendo mayor densidad de SiNWs.

Pero al llevar a cabo la síntesis sobre las esferas de menor tamaño (síntesis 1,2 y 3), observamos que la gota Au-Si, mucho más grande que las propias nanoesferas, se difundía y colocaba entre varias (Fig6) y en muchos de los casos no daba lugar a un solo nanohilo, sino que una misma partícula catalizaba a la vez dos o tres SiNWs

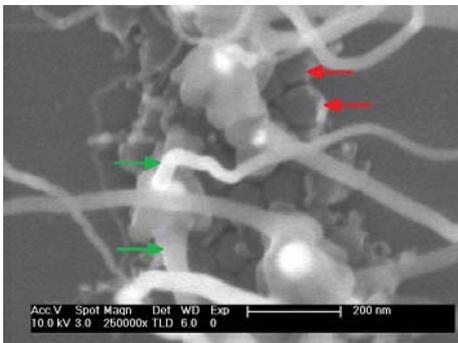


Figura 6 Imagen FEG-SEM donde se ve como las partículas Au-Si se disponen entre varias nanoesferas (flechas rojas) generando múltiples SiNWs de la misma gota (flechas verdes).

Tras observar este comportamiento, realizamos un estudio comparativo del diámetro de las SiNSs sintetizadas, la partícula Au-Si formada en su superficie y el diámetro de los SiNWs obtenidos (Fig7).

Los resultados mostraban una gran dispersión en el tamaño de las partículas Au-Si en las muestras con las nanoesferas más pequeñas. Como consecuencia, también había gran dispersión en el tamaño de los nanohilos.

En contraposición, en las muestras con nanoesferas de tamaño cercano a la micra (síntesis 4 y 5), donde la nucleación de cada gota se producía sobre una sola

esfera (dando lugar a un solo nanohilo), el diámetro de las partículas Au-Si era bastante semejante; por lo que la dispersión en el diámetro de los SiNWs también se veía reducida.

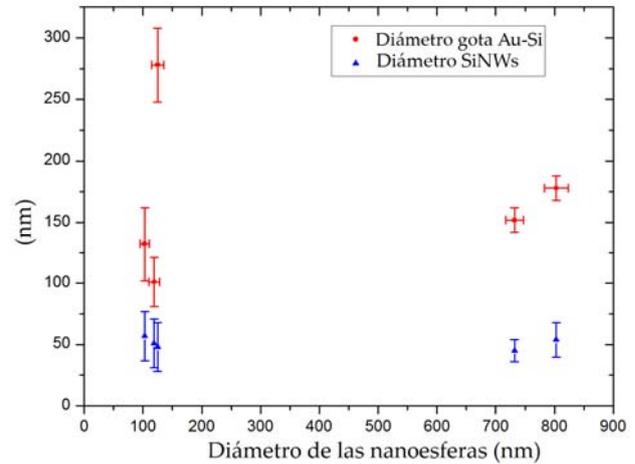


Figura 7 Estudio comparativo del diámetro de las nanoesferas sintetizadas (Tabla1) respecto al diámetro de la partícula Au-Si generada y de los SiNWs obtenidos.

Sin necesidad de realizar síntesis de SiNSs con un tamaño intermedio, del estudio se deduce que las nanoesferas óptimas para la síntesis de SiNWs son las de mayor tamaño; puesto que la dispersión en el tamaño de las partículas Au-Si generadas y en el diámetro de los hilos sintetizados es mucho menor que en el otro caso. Además de esta forma podemos tener un mejor control de la densidad de SiNWs.

Por otra parte, el tamaño de los SiNWS a pesar de la dispersión, era semejante en todos los casos, en torno a 50nm.

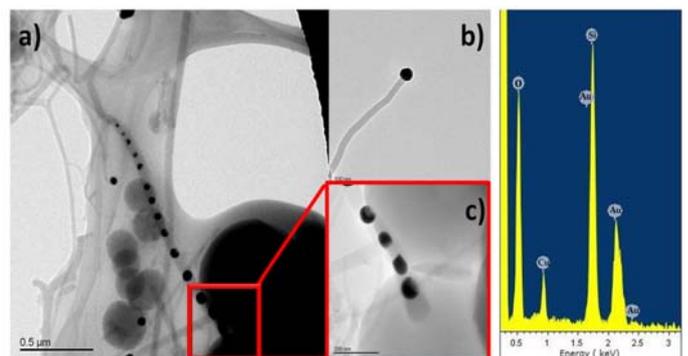


Figura 8 Imagen HRTEM de un SiNWs creciendo de una nanosfera (a). Se pueden observar las partículas catalizadoras a lo largo del hilo (c) y en la punta del mismo (b) lo que indica que el SiNWs ha crecido siguiendo el método VLS. El perfil de EDX muestra la cantidad de SiOx del nanohilo y verifica que la partícula embebida en el mismo está compuesta por Au.

Esto puede explicarse por el hecho de que la gota Au-Si (referida durante todo el trabajo) donde comienza

la nucleación no se corresponde con la partícula catalizadora que genera el SiNW. Lo que ocurre es que, al llegar al punto de sobresaturación, se van desprendiendo partículas nanométricas de la gota Au-Si que son las que realmente dan lugar al crecimiento. Para comprobar este hecho, tras sonicar los SiNWs, se analizaron por TEM de alta resolución, donde se pudo observar la presencia de estas partículas catalizadoras a lo largo del hilo y en su extremo (Fig8). Verificando por EDX que realmente se trataba de Au metálico y que el nanohilo generado tenía una "coraza" de SiOx.

Para corroborar si los SiNWs sintetizados tenían un núcleo cristalino, como predecía el modelo teórico; se analizaron mediante XRD (Fig9). Con el fin de no obtener resultados ambiguos, por realizarse la síntesis sobre un sustrato Si(100), los SiNWs fueron sonicados y depositados sobre un sustrato especial que no genera ningún fondo en el espectro de difracción. Además, como al sonicar también se desprendía gran cantidad de SiNSs (ver Fig8a) se hizo un patrón XRD previo solamente con las nanoesferas, confirmando que eran completamente amorfas.

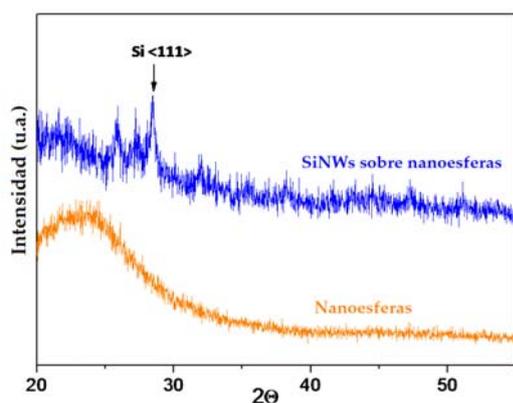


Figura 9 Espectros de XRD a incidencia rasante de nanoesferas de sílice (naranja) y de SiNWs crecidos sobre las SiNSs (azul).

En contraposición, al realizar el patrón XRD sobre los SiNWs más las SiNSs, se obtuvo un pico bien definido correspondiente a la reflexión Si<111>. Confirmando que los nanohilos eran cristalinos.

Por último, los SiNWs sonicados y dispuestos sobre un sustrato de Si(100) se caracterizaron mediante AFM en modo no contacto (Fig10). Las imágenes de topografía confirmaron las dimensiones observadas en las imágenes de SEM para el diámetro de los nanohilos y las nanoesferas. Además, al encontrarse de forma aislada, se pudo estimar la longitud de los SiNWs entre 3 y hasta 8µm.

A través de las imágenes de AFM se consigue una idea general de la distribución de los nanohilos de silicio cuando son sonicados y depositados sobre sustratos planos.

Esta disposición, de nanohilos aislados y dispersos por toda la superficie, será de gran utilidad para la medida de la conductividad de los SiNWs. El dispo-

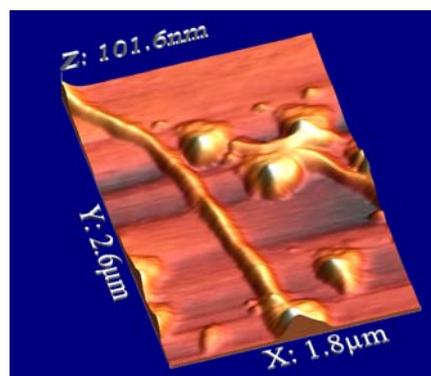


Figura 10 Imágenes de topografía de AFM, tomadas en modo no contacto, muestran nanohilos de más de 3 µm de longitud.

sitivo que se utilizará para ese fin consiste en dos puntas conductoras con una separación entre ellas de un par de micras. Estas puntas se colocan en ambos extremos del SiNW y se hace pasar corriente, midiendo así la resistividad de dicho nanohilo.

Esta medida (en proceso de realización) es indispensable para el uso que se pretende dar a los SiNWs sintetizados. Los nanohilos deben presentar una conductividad adecuada, ya que si fueran completamente aislantes no podrían realizar el transporte electrónico necesario para el correcto funcionamiento de la pila.

Conocida la conductividad, el siguiente paso será el ensamblaje de la celda electroquímica, utilizando como ánodo un electrodo compuesto por los SiNWs. En el caso de que la conductividad obtenida fuera muy baja, se podría hacer una argamasa de los nanohilos con un compuesto como el negro de carbón (o *carbón black*) para aumentar la conducción[11].

Finalmente, el último paso a seguir, es la evaluación de las propiedades electroquímicas de estos electrodos [12,13] mediante un potenciostato-galvanostato, realizando diversas medidas de voltamperometría, ciclos de carga-descarga a distintos ritmos y gráficas de la capacidad y la eficiencia Coulombiana respecto al número de ciclos.

4. Conclusiones

Frente a las dificultades que aparecen al crecer SiNWs directamente desde un sustrato Si(100), este trabajo presenta una forma fácil, segura y muy efectiva de sintetizar nanohilos de silicio de buena calidad a partir de nanoesferas de sílice; cuya fabricación también es sencilla.

Al introducir las SiNSs conseguimos puntos activos de nucleación, a partir de los cuales se generan partículas de Au de un tamaño adecuado para catalizar la formación de los SiNWs. Además se logra un crecimiento localizado (sólo hay crecimiento donde hay nanoesferas) y gran población de nanohilos en las regiones con gran acumulación de SiNSs.

Los nanohilos sintetizados tienen un diámetro en torno a los 50 nm y longitudes de varias micras. A la

espera de que los resultados de microscopía Raman nos den más información sobre la estructura de los SiNWs [14], estos estarían compuestos por una corteza de SiO_x y un núcleo cristalino de Si según la dirección cristalográfica Si<111>; tal como indican el análisis EDX y el espectro de XRD, respectivamente.

El trabajo actualmente iniciado consiste en la realización de una celda electroquímica, utilizando en su elaboración un ánodo compuesto por los SiNWs sintetizados, para la posterior caracterización y estudio de sus propiedades electroquímicas mediante un potenciostato-galvanostato.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi tutora Carmen Morant por su apoyo y ayuda en la realización de este trabajo; al igual que al resto del grupo de investigación, Eduardo Elizalde, Teresa Campo y Francisco Márquez, por haber compartido conmigo sus conocimientos y experiencias, que ahora también son míos. Igualmente debo agradecer al personal del SIDI su dedicación y ayuda en la caracterización de las muestras por RDX y SEM.

Bibliografía

- [1] Tirado JL. *Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of-the-art and future prospects*. Materials Science & Engineering R, 103-136 (2003)
- [2] Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M. *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries*. Angew. Chem. 47, 2930–2946 (2008)
- [3] Nagaura, T. & Tozawa, K. *Lithium ion rechargeable battery*. Prog. Batteries Solar Cells 9, 209 (1990).
- [4] F. Márquez; C. Morant; V. López; F. Zamora; T. Campo; E. Elizalde. *An alternative route for the synthesis of silicon nanowires via porous anodic alumina masks*. Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 495.
- [5] Damiana L. ; Mikhael B. ; Laetitia P. ; Johann M. ; Silke C. *Ordered arrays of epitaxial silicon nanowires produced by nanosphere lithography and chemical vapor deposition*. Journal of Crystal Growth 312, (2010) 2887–2891
- [6] Kohen, D; Cayron, C; De Vito, E; Tileli, V; Faucherand, P; Morin, C; Brioude, A; Perraud, S. *Aluminum catalyzed growth of silicon nanowires: Al atom location and the influence of silicon precursor pressure on the morphology*. Journal of crystal growth 341,1 (2012) 12-18.
- [7] Werner Stöber; Arthur Fink; Ernst Bohn. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range* Journal of Colloid and Interface Science. 26, 1, (1968) 62-69
- [8] R. Roque-Malherbe; F. Márquez. *Synthesis and Characterization of Silica Sphere-Packing Mesoporous Materials*. Surf. Interf. Anal. 37 (2005) 393.
- [9] S. M. Prokesa & Stephen Arnold. *Stress-driven formation of Si nanowires*. Applied Physics Lett. 86, 193105 (2005)
- [10] Yuan Yaoa; Fanghua Lib; Shuit-Tong Lee. *Oriented silicon nanowires on silicon substrates from oxide-assisted growth and gold catalysts*. Chemical Physics Lett. 406, 4–6 (2005) 381–385
- [11] Hong Li; Xuejie Huang; Liquan Chen; Zhengang Wu and Yong Liang. *A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries*. Electrochemical and Solid-State Lett. 2 (11) 547-549 (1999)
- [12] H.Yoo; Jung-In Lee; H. Kim; Jung-Pil Lee; J. Cho; S. Park. *Helical Silicon/Silicon Oxide Core-Shell Anodes Grown onto the Surface of Bulk Silicon*. Nano Lett. 11, (2011) 4324-4328
- [13] H. Chen; J.Xu, Po-chiang Chen; X. Fang; Jing Qiu; Y. Fu; C. Zhou. *Bulk Synthesis of Crystalline and Crystalline Core/Amorphous Shell Silicon Nanowires and Their Application for Energy Storage*. ACS Nano 5, 8383-8390 (2011)
- [14] A. Nikolenko; V. Strelchuk; A. Klimovskaya1; P. Lytvyn; M. Valakh; Y. Pedchenko; A. Voroschenko and D. Hourlier. *Scanning confocal Raman spectroscopy of silicon phase distribution in individual Si nanowires*. Phys. Status Solidi C 8, No. 3, 1012–1016 (2011)