



Ricerca di Sistema elettrico

# Rapporto Tecnico: Stato dell'arte dei metodi di caratterizzazione di materiali termoelettrici

Nicola Lovergine

Rapporto Tecnico: Stato dell'arte dei metodi di caratterizzazione di materiali termoelettrici

Prof. Nicola Lovergine, Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento

Dicembre 2019

#### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: Determinazione delle proprietà fisiche e del ruolo dei difetti in materiali termoelettrici tramite metodi di microscopia elettronica e scanning probe

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Determinazione delle proprietà fisiche e del ruolo dei difetti in materiali termoelettrici tramite metodi di microscopia elettronica e scanning probe*"

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Francesca Di Benedetto

Responsabile scientifico: Prof. Nicola Lovergine

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE: LINEE DI SVILUPPO DEI MATERIALI TERMOELETTRICI.....	5
2 LA CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI TERMOELETTRICI MEDIANTE MICROSCOPIA ELETTRONICA ED A SCANSIONE DI SONDA.....	7
2.1 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE METODI DI MICROSCOPIA ELETTRONICA.....	7
2.1.1 Metodi di diffrazione degli elettroni.....	8
2.1.2 Fluorescenza-X.....	12
2.1.3 Catodoluminescenza.....	14
2.2 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE METODI DI MICROSCOPIA A SCANSIONE DI SONDA.....	16
2.2.1 Microscopia e spettroscopia a scansione ad effetto tunnel (STM/STS).....	16
2.2.2 Mappatura del coefficiente Seebeck mediante STM.....	18
3 CONCLUSIONI.....	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	23

## Sommario

Nella presente Relazione sono brevemente illustrate le potenzialità e gli ambiti di applicazione dei metodi di caratterizzazione chimico-fisica, morfologico-strutturale e funzionale dei materiali termoelettrici, con particolare attenzione all'impiego delle metodiche di microscopia elettronica ed a scansione di sonda. Lo sviluppo attuale dei materiali termoelettrici passa attraverso l'implementazione di materiali (inorganici, organici o nano-compositi ibridi) innovativi con architettura gerarchica multi-scala, ovverosia la presenza al loro interno di fasi, difetti e/o interfacce su diverse scale dimensionali, da quella atomica, alla nano- (1 – 100 nm) e micro- (100 nm – 1  $\mu$ m) scala, allo scopo di limitare il trasporto dei fononi ed ottenere una forte riduzione della conducibilità termica del materiale. Nella caratterizzazione di tali materiali, particolare rilievo va dato quindi, alle metodiche di *mapping* alla nano/micro-scala o alla scala atomica (a seconda dei casi) delle proprietà composizionali, strutturali e funzionali; risulta essenziale chiarire le potenzialità ed il ruolo che ciascuna metodica di analisi dei materiali ha/può avere nella loro caratterizzazione in funzione della caratteristica risoluzione spaziale (micrometrica, nanometrica o atomica) di ciascuna metodica.

Tra i metodi di caratterizzazione basati sulla microscopia elettronica sono qui analizzati in particolare, l'uso di metodi di diffrazione (EBSD, TEM/STEM, HRTEM, HAADF-TEM, ET, ecc.) e quelli basati sulla spettroscopia di fotoni secondari (EDS, CL). Le metodiche SEM/STEM hanno il vantaggio di analizzare volumi relativamente elevati del materiale (fino a parecchie centinaia di micron cubi nel caso di analisi SEM), risolvendone spazialmente le loro proprietà morfologiche, strutturali e/o composizionali: tali tecniche sono quelle più comunemente utilizzate nella moderna scienza dei materiali e molti studi in letteratura li impiegano per l'analisi dei materiali termoelettrici. Meno frequente è l'impiego di analisi HAADF-STEM in combinazione con metodi di tomografia elettronica (ET), molto potenti ai fini della ricostruzione 3-dimensionale della struttura interna del materiale, per il quale ci sono pochi esempi di applicazione ai materiali termoelettrici. La caratterizzazione EDS è ampiamente utilizzata per i composti inorganici, ma poco adatta all'analisi e mappatura chimica di materiali termoelettrici di tipo organico, quali quelli basati su polimeri coniugati, a causa dell'inevitabile danneggiamento degli stessi sotto fascio e la bassa resa di fluorescenza-X degli elementi leggeri. L'impiego dell'analisi mediante CL non è molto frequente per i materiali termoelettrici, sebbene tale tecnica consenta di determinare la band-gap del materiale (e conseguentemente la fase cristallina e/o la sua composizione), lo stato di *strain* elastico, il livello di drogaggio del materiale e la presenza di campi elettrici, nonché di impurezze e difetti otticamente attivi (dislocazioni, difetti di punto, ecc.) e, in generale lo stato di disordine del materiale, con una risoluzione spaziale fino a poche decine di nm. Tale metodica è particolarmente indicata per materiali termoelettrici contenenti fasi nano-cristalline di materiali semiconduttori.

Tra i metodi di microscopia a scansione di sonda, l'attenzione è focalizzata sulla microscopia STM e le metodiche da essa derivate (STS). L'analisi di immagini STM, fornisce una informazione morfologico-strutturale del materiale (posizione e simmetria degli atomi di superficie), e consente di individuare difetti di punto, cluster, bordi di grano e/o dislocazioni emergenti alla superficie del campione, chiarendone la loro struttura elettronica a livello atomico. La spettroscopia STS è utilizzata nella caratterizzazione delle proprietà funzionali (elettroniche) dei materiali: essa fornisce una informazione alla scala sub-nanometrica e garantisce quindi, una mappatura ad altissima risoluzione delle suddette proprietà. Inoltre, consente di individuare la natura chimica dei difetti presenti nel materiale. Può inoltre essere utilizzata anche nel caso di materiali organici. Infine, di particolare rilevanza ai fini della determinazione delle proprietà funzionali dei materiali termoelettrici è la possibilità di realizzare mappe STM del coefficiente Seebeck con risoluzione sub-nanometrica. Di tali metodiche se ne mostrano esempi di applicazione ai materiali termoelettrici.

## 1 Introduzione: linee di sviluppo della ricerca sui materiali termoelettrici

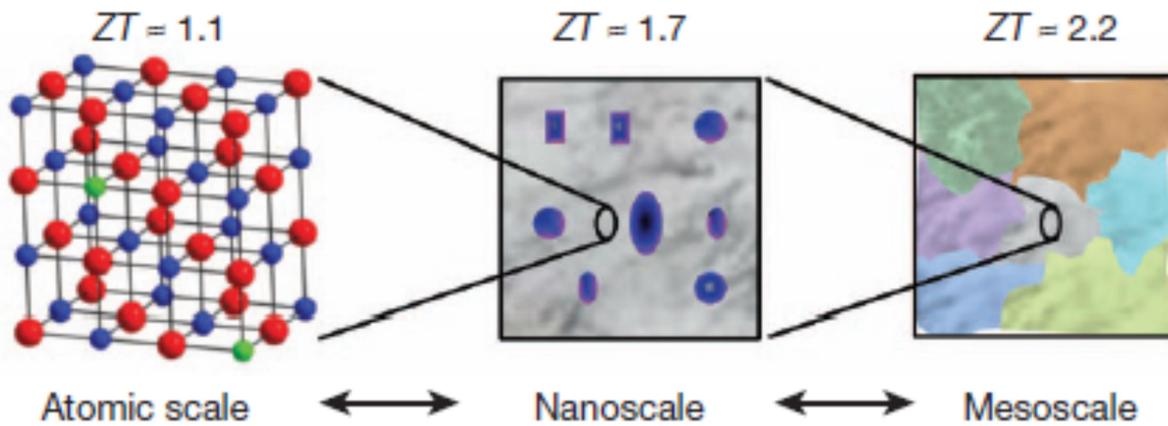
L'attività di ricerca dell'Università del Salento nell'ambito del presente AdC riguarda la determinazione delle proprietà fisiche e del ruolo dei difetti in materiali termoelettrici tramite metodi di microscopia elettronica a scansione (*scanning electron microscopy*, SEM) e microscopia a scansione di sonda (*scanning probe microscopy*, SPM). A tal fine, nell'anno 2019, è stata svolta un'attività di ricognizione preliminare sullo stato dell'arte dei metodi di caratterizzazione delle proprietà dei materiali termoelettrici di attuale interesse, con particolare attenzione all'impiego delle diverse metodiche di microscopia impiegate a seconda del tipo di proprietà (chimico-fisiche, strutturali e funzionali) che si vogliono determinare e della scala spaziale alla quale si vogliono studiare. Qui di seguito sono brevemente illustrate le principali linee di sviluppo (in termini di *'materials science'*) e le motivazioni (in termini dei meccanismi fisici sottendenti) che regolano le attività di ricerca più recenti sui materiali termoelettrici.

Nel corso degli anni lo sviluppo di materiali termoelettrici innovativi si è andato concentrando sulla ricerca di composti a più elevata efficienza termoelettrica. Quest'ultima è espressa attraverso la figura di merito  $zT = S^2 \sigma T / \kappa$ , dove  $S$  è il potere termoelettrico (o coefficiente Seebeck) del materiale,  $\sigma$  la conducibilità elettrica,  $T$  la temperatura di misura e  $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat}$  la sua conducibilità termica, dove  $\kappa_{el}$  è il contributo del trasporto elettronico e  $\kappa_{lat}$  quello del reticolo (fononi). Lo  $zT$  ha effetto sulla efficienza termodinamica ( $\eta_{TE}$ ) del ciclo di trasformazione del calore in energia elettrica: valori di  $zT$  elevati consentono di approssimare il limite di Carnot  $\eta_c$  imposto dalle temperature di lavoro del dispositivo termoelettrico. Per ottenere  $zT$  elevati sono necessari, al contempo, elevato potere termoelettrico e conducibilità elettrica, ma ridotta conducibilità termica: l'interdipendenza di  $S$ ,  $\sigma$  e  $\kappa$  attraverso la legge di Wiedemann-Franz e la relazione di Pisarenko [1] rende difficile tale ottimizzazione. Negli anni 50 del secolo scorso si è scoperto che questa opportuna combinazione di proprietà poteva essere riscontrata in alcuni materiali semiconduttori inorganici opportunamente drogati, quali ad esempio  $Bi_2Te_3$  e  $PbTe$ , i cui valori di  $zT$  a temperatura ambiente rimangono però intorno a 0.5–0.7 ( $\eta_{TE} < 5\%$ ). D'altronde, per essere economicamente competitivi rispetto alle tecnologie di conversione dell'energia convenzionali, generatori elettrici e sistemi di refrigerazione basati su materiali termoelettrici richiedono valori di  $zT > 3$ . Fino ai primi anni 2000, la ricerca di materiali termoelettrici efficienti si è concentrata sull'impiego di materiali semiconduttori costituiti di elementi pesanti (quali Ge, Bi, Sb, Te, ecc.), in quanto tali elementi riducono la velocità del suono nel reticolo del materiale e quindi i valori di  $\kappa_{lat}$ ; cionondimeno, tali materiali sono lontani da una applicazione nel settore energia, in quanto hanno valori di  $zT < 1$ .

Nel 1993 Hicks and Dresselhaus [2] e, più tardi, Snyder [3] e Kanatsidis [4] hanno proposto la nano-strutturazione dei materiali termoelettrici (di *'bulk'*) quale approccio innovativo volto a (i) controllare/modificare la densità degli stati (*density-of-states*, DOS) elettronica del materiale attraverso il confinamento quantistico dei portatori di carica in volumi nano-cristallini del materiale [5], con un positivo effetto sulla mobilità elettronica ed i valori di  $S^2 \sigma$  (il cosiddetto fattore di potenza), o alternativamente (ii) limitare il trasporto di calore attraverso processi di *scattering* elastico (alla Rayleigh) dei fononi su *'difetti'* appositamente introdotti nel cristallo (quali il disordine di lega o la presenza di inclusioni, interfacce epitassiali o bordi di grano) lasciando sostanzialmente inalterate le proprietà elettroniche del materiale, in ciò che viene chiamato un materiale *phonon-glass electron-crystal* [3]. L'effetto del confinamento quantistico sulle proprietà termoelettriche è stato studiato teoricamente per diverse dimensionalità: 2D (ad es., eterostrutture a super-reticolo ed a buca quantica multipla – *multiple quantum well*, MQW), 1D (ad es., nanofili) [6], e 0D (nanodot) [7]; sperimentalmente, valori di  $zT$  molto superiori ai corrispondenti valori di bulk sono stati osservati per molti di questi sistemi, ma è ancora molto dibattuto se questo aumento sia da attribuire all'effetto del confinamento o piuttosto ad una modifica della conducibilità termica di tali strutture, a seguito di un cambiamento dei modi fononici permessi (ad es., nei nanocristalli 1D e 0D) o in un aumentato *scattering* dei fononi a seguito della nano-strutturazione. La sezione d'urto per lo *scattering* Rayleigh dei fononi da parte dei difetti all'interno del cristallo è proporzionale a  $d^6 / \lambda^4$  dove  $d$  è la dimensione caratteristica del difetto e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del fonone: nel caso dei difetti isoelettronici (associati al disordine di lega, come in SiGe) o delle vacanze (dovute a deviazioni stechiometriche, come

nello ZnO e leghe derivate [8])  $d \approx 1$  nm e quindi solo i fononi di più corta lunghezza d'onda possono essere effettivamente diffusi, mentre quelli con valori medio-grandi si propagano senza sostanziali alterazioni e contribuiscono alla conduzione termica. Sperimentalmente, ciò consente di ottenere materiali termoelettrici in forma di bulk con  $zT \sim 1.1$ . La nano-strutturazione del materiale attraverso l'introduzione di precipitati e/o nanodot cristallini (con  $d \sim 3-100$  nm) all'interno di una matrice riduce il contributo dei fononi con lunghezze d'onda intermedie e consente di ottenere valori di  $zT \sim 1.7$  o superiori [9].

Queste considerazioni hanno portato di recente alcuni gruppi di ricerca a proporre l'implementazione di materiali termoelettrici dotati di una *architettura gerarchica multi-scala* [10,11], ovvero mediante la sovrapposizione di difetti strutturati su diverse scale, da quella atomica, alla nano- (1-100 nm) e micro- (100 nm – 1  $\mu$ m) scala (Figura 1); quest'ultima è facilmente implementata attraverso l'introduzione di bordi di grano ottenuti dalla sinterizzazione di polveri micro-cristalline [12]. Chiaramente, una poli-dispersione delle dimensioni/distanze dei 'difetti' del materiale o delle sue fasi costituenti nell'intervallo 1nm–1 $\mu$ m consentirebbe di limitare il trasporto dei fononi sull'intero intervallo di banda fononico ed ottenere così una forte riduzione della conducibilità termica del materiale. Questo ha portato a proporre e sviluppare la sintesi di materiali termoelettrici innovativi in forma di nano-compositi [13,14].



**Figura 1. Valori massimi di  $zT$  ottenibili dallo scattering Reyleigh dei fononi alle diverse scale nel caso della lega drogata PbTe-SrTe:Na. Scala atomica (rosso: atomi di Te, blu: atomi di Pb, verde: atomi di Na); Nanoscala (grigio: matrice di PbTe, blu: nanocristalli di SrTe); Micro-/Meso-scala (diversi colori: grani  $\mu$ -cristallini). Rif. [10]**

Come altre molecole organiche, i polimeri coniugati (quali poli-acetilene, poli-anilina, poli-tiofene e, in particolare, poly(3,4-etilendioxitiofene - PEDOT) hanno valori di conducibilità termica particolarmente ridotti rispetto ai composti inorganici, ma a seguito di drogaggio possono mostrare elevata conducibilità elettrica: questo li rende materiali particolarmente interessanti per le applicazioni termoelettriche con valori di  $zT \sim 0.25-0.42$ . Un aspetto interessante di questi materiali è che il loro  $zT$  può variare con il grado di cristallinità, l'orientazione e le proprietà conformazionali delle molecole nel materiale [15]. Anche in questi materiali, una nano-strutturazione del volume del polimero sotto forma di nanofibre/nanowire o cluster porta ad un incremento sostanziale delle performance termoelettriche [16]. Il drogaggio di tali molecole coniugate è realizzato aggiungendo il materiale (ad es. in forma di cluster o nano/micro-cristalli) con nanocristalli inorganici (ad es., PbTe [17]), nanotubi di carbonio, SWCNT [18], nanoparticelle di Au, o apposite molecole organiche (ad es. polistirene sulfonato, PSS [19]), sotto forma di nano-compositi ibridi (organico-inorganico) o miscele di polimeri, ottenendo materiali in uno stato di semiconduttore degenere o metallico. Tali materiali possono mostrare una anisotropia delle proprietà di conduzione elettrica e termica in funzione del grado di cristallinità e nano-strutturazione, nonché del rapporto tra le componenti organica ed inorganica all'interno del materiale, ma ad oggi sono ancora pochi gli studi di caratterizzazione che ne affrontano la problematica.

La progressiva introduzione, a partire dai primi anni 2000, di materiali termoelettrici inorganici micro- e nano-strutturati ha consentito di incrementare le performance di tali materiali da  $zT \sim 0.5$  fino a  $zT \leq 2.8$  (ed efficienze termodinamiche  $\eta_{TE} \sim 20\%$ ). Un ulteriore progresso del settore richiederà un'ottimizzazione fine

della sintesi di tali materiali ed una maggiore comprensione dei meccanismi di scattering fononico ed elettronico alle diverse scale rappresentative della strutturazione gerarchica dei difetti al loro interno. L'effetto delle caratteristiche nano-/micro-strutturali del materiale sulle sue proprietà termo-elettriche, può essere analizzato per confronto tra la scala di ciascuna nano-/micro-struttura (difetti di punto, precipitati, bordi di grano, ecc.) ed il cammino libero medio del corrispondente portatore di carica/energia (elettroni, fononi), la cui mobilità nel reticolo del materiale è modificata dai suddetti "difetti" ed è calcolabile attraverso l'equazione semi-classica del trasporto di Boltzmann nell'approssimazione del tempo di rilassamento, in combinazione con la regola di Matthiessen applicata alle diverse sorgenti di *scattering*.

A tal fine appare di fondamentale importanza adottare metodiche di caratterizzazione chimico-fisica, strutturale e funzionale che siano in grado di discriminare le diverse scale di strutturazione del materiale e darne una descrizione quantitativa dettagliata e spazialmente risolta (*mapping*). In particolare, nel caso dei materiali nano-compositi è necessario poter discriminare anche tra le nano/micro-fasi costituenti il materiale e gli eventuali residui di solventi, composti organici e *binder* all'interno del materiale stesso, utilizzati negli usuali processi di sintesi di tali nano-compositi. Questo è altrettanto vero per i materiali termoelettrici a base di molecole organiche coniugate o per i nano-compositi ibridi (organico-inorganico), per i quali risulta in aggiunta necessario comprendere meglio le relazioni tra la micro-cristallinità e le proprietà locali e la anisotropia del trasporto elettrico e termico all'interno del materiale, nonché la natura funzionale dell'interfaccia organico-inorganico. Quanto sopra indirizza verso i metodi di microscopia elettronica ed a scansione di sonda come quelli più adatti ad ottenere le informazioni morfologiche, composizionali, micro-strutturali e funzionali (con la necessaria risoluzione spaziale) richieste per una comprensione quantitativa dei meccanismi fisici fondamentali che regolano le proprietà termoelettriche dei suddetti materiali.

Nel Paragrafo successivo sono illustrate, a mezzo di esempi rilevanti presi dalla letteratura del settore, e commentate le principali metodiche di caratterizzazione chimico-fisica, strutturale e funzionale più comunemente utilizzate per la caratterizzazione dei materiali termoelettrici di interesse, con particolare riguardo alle metodiche di microscopia elettronica (sia a scansione che in trasmissione) e di microscopia a scansione di sonda. Particolare rilievo è stato dato alle metodiche di *mapping* delle proprietà composizionali e strutturali dei materiali termoelettrici, nonché al *mapping* alla nano/micro-scala delle proprietà funzionali di tali materiali.

## 2 La caratterizzazione dei materiali termoelettrici mediante microscopia elettronica ed a scansione di sonda

### 2.1 Caratterizzazione mediante metodi di microscopia elettronica

La caratterizzazione dei materiali mediante microscopia elettronica consente di realizzare analisi potenti e molto dettagliate delle loro proprietà chimico-fisiche, morfologiche e strutturali. Tali metodi utilizzano un fascio di elettroni di alta energia (1-200 keV) come sonda: tali elettroni interagiscono con gli atomi del campione generando una serie di segnali primari e secondari sotto forma di elettroni e fotoni, che possono essere raccolti ed analizzati (in termini della loro distribuzione angolare, di fase, di intensità e/o di energia) per estrarne le informazioni collegate alle proprietà del solido analizzato. Il fascio primario di elettroni è focalizzato (convergente) sul campione nel caso della caratterizzazione mediante microscopia elettronica a scansione (*scanning electron microscopy*, SEM o *scanning transmission electron microscopy*, STEM); si utilizza invece, un fascio parallelo nel caso di microscopia elettronica in trasmissione (*transmission electron microscopy*, TEM). Una limitazione delle metodiche TEM/STEM è la necessità che il campione analizzato sia trasparente al fascio elettronico primario; nel caso di materiali di volume, ciò richiede la preparazione di provini sottili (100-200 nm) mediante tecniche distruttive (assottigliamento meccanico, *ion-milling*), che possono introdurre difetti (disordine, amorfizzazione) estrinseci al materiale. Le metodiche SEM/STEM hanno il vantaggio di poter analizzare volumi relativamente elevati del materiale (fino a parecchie centinaia di micron cubi nel caso di analisi SEM), risolvendone spazialmente le loro proprietà morfologiche, struttura-

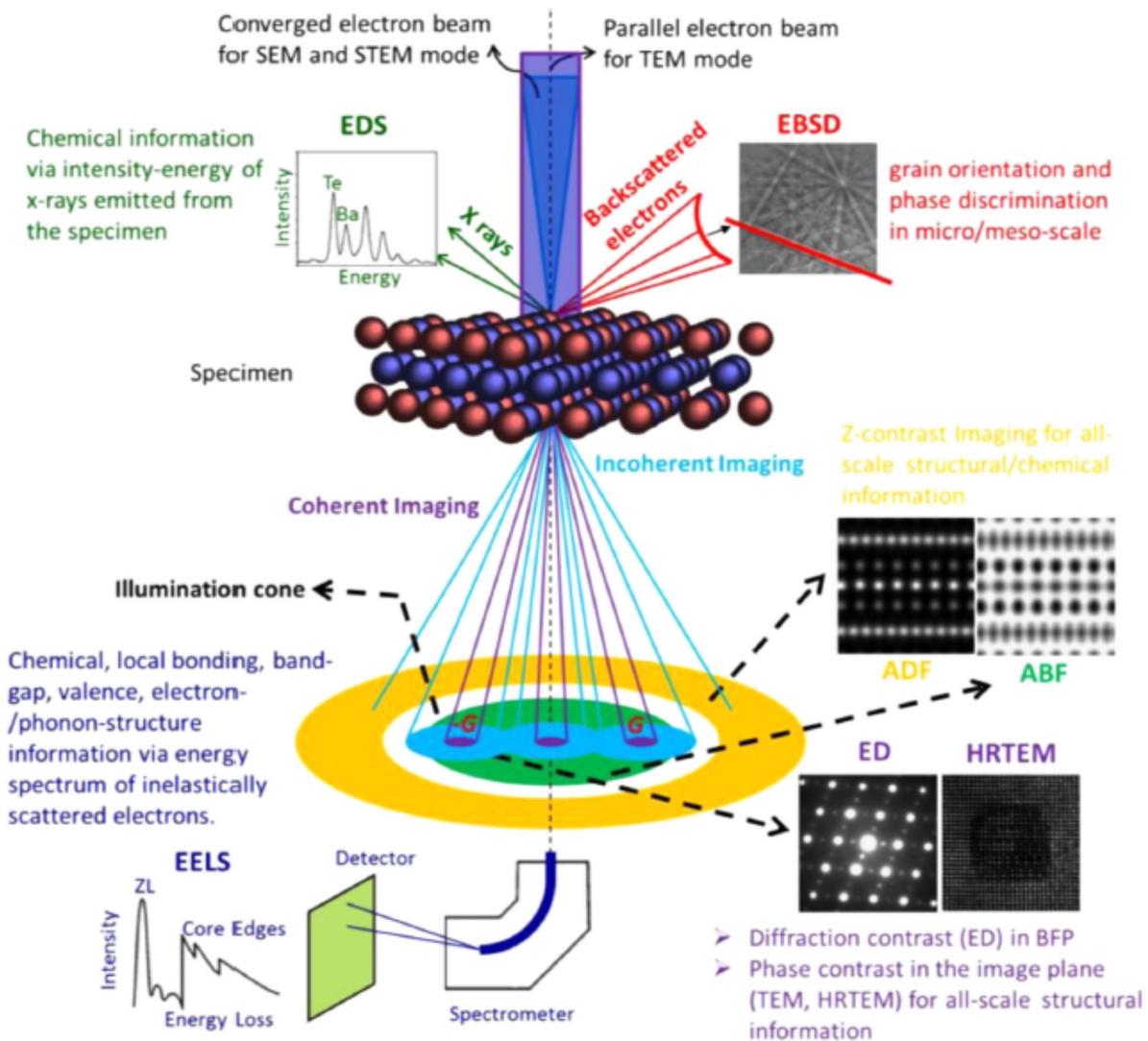


Figura 2. Principali interazioni del fascio di elettroni primario con il materiale, e principali segnali degli elettroni primari/secondari e dei fotoni-X emergenti utilizzati nelle metodiche SEM/TEM. Rif. [20]

li, composizionali, ecc. La Figura 2 illustra sinteticamente alcune delle principali metodiche di microscopia elettronica, basate sull'analisi di elettroni primari e fotoni-X indotti dall'interazione dei primi con il materiale, che si utilizzano nella caratterizzazione mediante SEM/TEM dei materiali [20]. Nel prosieguo si illustreranno brevemente alcune di tali metodiche, insieme ad esempi della loro applicazione ai materiali termo-elettrici.

### 2.1.1 Metodi di diffrazione degli elettroni

La diffrazione di elettroni retro-diffusi (*electron back-scattering diffraction*, EBSD) consente di determinare la struttura cristallina e l'orientazione cristallografica del materiale, attraverso la formazione di un pattern di diffrazione (le cosiddette linee o bande di Kikuchi) degli elettroni primari retro-diffusi dal cristallo (Figura 3(a)). In combinazione con la microscopia SEM, l'analisi EBSD consente di correlare tali bande con la particolare orientazione (rispetto alla direzione del fascio primario) del volume di materiale che interagisce con gli elettroni, ottenendo delle mappe dettagliate della micro- e nano-struttura del materiale. Tale tecnica è stata utilizzata per discriminare le micro-/nano-fasi in materiali termo-elettrici quali ad esempio le leghe Pb-Sb-Te, nelle quali le fasi  $Sb_2Te_3$  e  $Pb_2Sb_6Te_{11}$  cristallizzano sotto forma di piastrine (*platelet*) lamellari con orientazione preferenziale [100] (ved. Figure 3(b-d)) [21], nonché mappare l'orientazione e la dimensione dei grani in Bi(Ba)CuSeO prima e dopo del processo di fucinatura a caldo del materiale (vedere

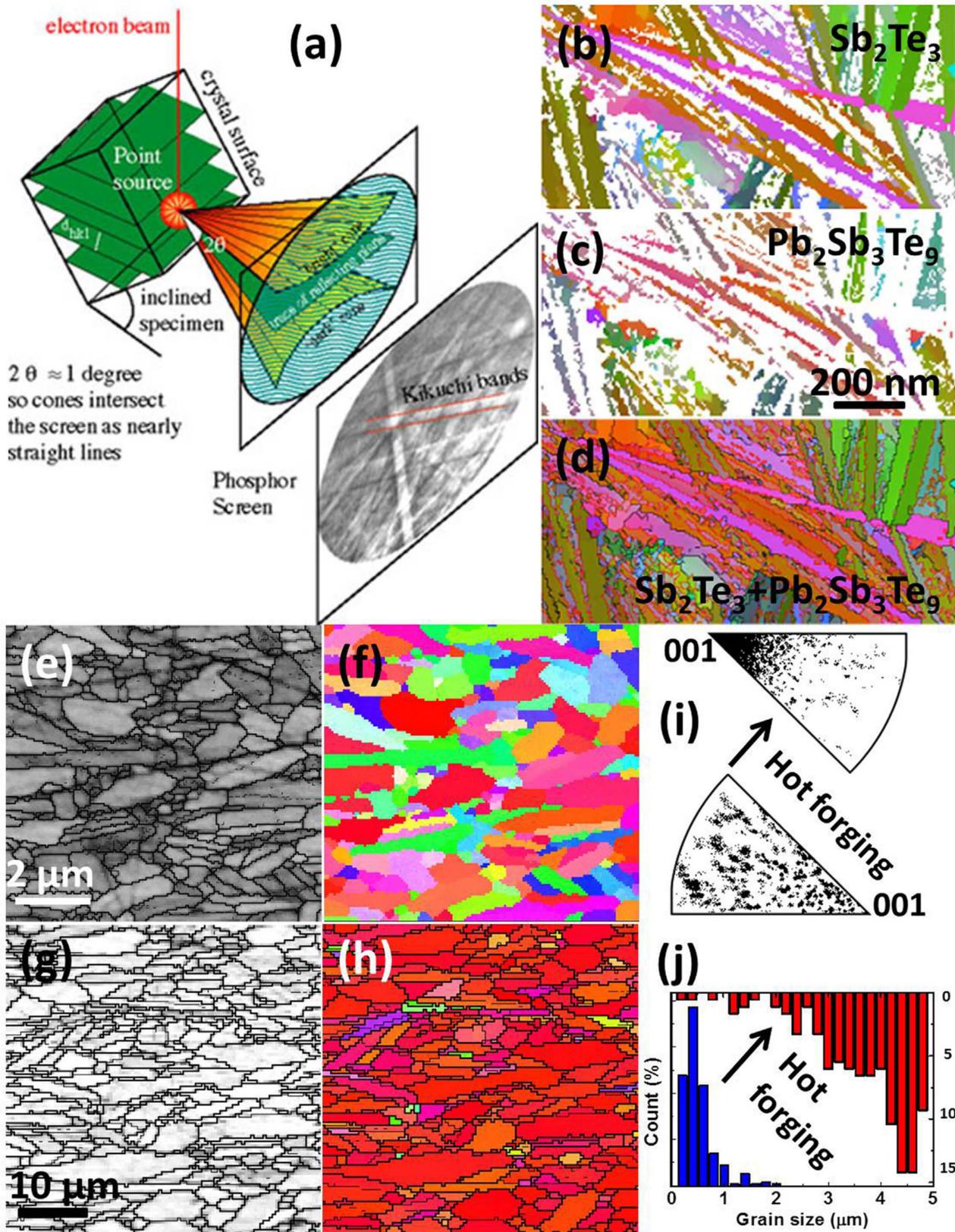


Figura 3. Applicazione dell'analisi EBSD-SEM per discriminare la fase e l'orientazione dei grani alla micro/nanoscala : (a) Schema di principio della formazione delle bande di Kikuchi; (b-d) Mappa EBSD delle fasi di  $Sb_2Te_3$  e  $Pb_2Sb_3Te_9$ , nella lega Pb-Sb-Te; (e-h) Mappa EBSD di orientazione dei grani nella lega  $Bi_{0.875}Ba_{0.125}CuSeO$  forgiata a caldo (per diversi tempi di processo); (j) distribuzione della dimensione dei grani senza (blu) e con (rosso) forgiatura a caldo (*hot forging*) in  $Bi_{0.875}Ba_{0.125}CuSeO$  [20].

Figure 3(e-j)) [22]; come mostrato nella Figura, il processo di fucinatura a caldo induce una orientazione preferenziale dei grani lungo la direzione [100] insieme ad un lieve incremento della dimensione dei grani: poiché la conducibilità elettrica del materiale parallela e trasversale alla direzione [100] sono differenti, la tessitura cristallina alla micro-scala lungo la direzione [100] porta ad una maggiore mobilità dei portatori di carica. In conseguenza di tale tessitura, i valori di zT per la lega  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$  aumentano da ~1.1 fino a 1.4, uno dei valori più alti mai riportati per materiali termoelettrici contenenti ossigeno [22].

La diffrazione di elettroni è anche il meccanismo di interazione fondamentale utilizzato nell'analisi TEM dei materiali e consente di determinare e discriminare, oltre alle fasi cristallografiche del materiale, la presenza di difetti, quali bordi di grano, difetti gemellati (i cosiddetti *twin*) e precipitati (fasi secondarie). In particolare, i *twin* sono difetti planari importanti per i materiali termoelettrici in quanto possono agire da centri di *scattering* per i fononi; i *twin* hanno invece, un effetto trascurabile sulle proprietà di trasporto elettrico, in quanto caratterizzati da una interfaccia (tra le zone ruotate del cristallo che definiscono il difetto) di tipo coerente, associata quindi ad una ridotta probabilità di *scattering* per i portatori di carica [23]. La Figura 4 mostra i pattern di diffrazione elettronica caratteristici per diversi tipi di bordi di grano in PbS-PbTe [24], ed in presenza di difetti di *twin* in GeTe-PbTe [23]. La Figura 5 mostra invece, delle immagini

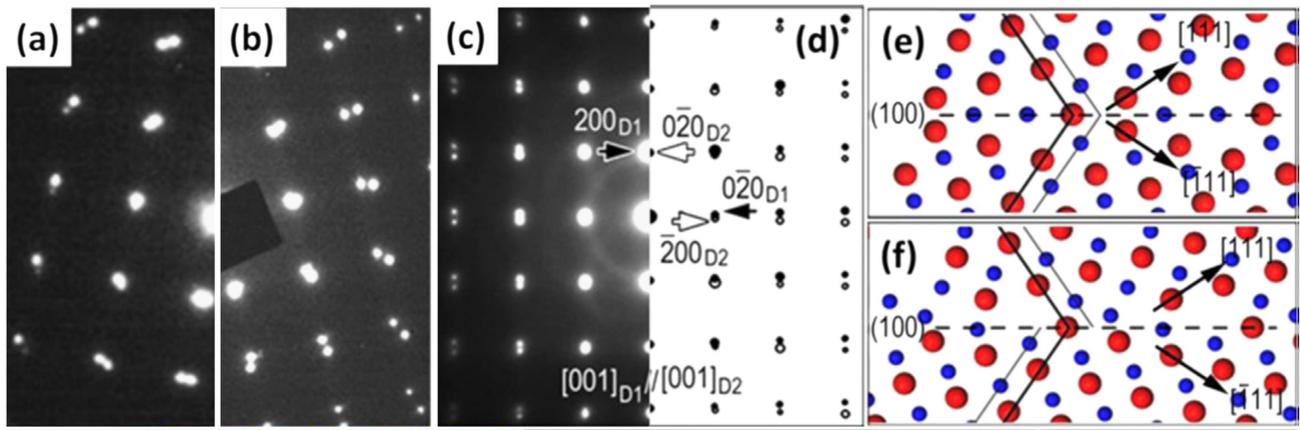


Figura 4. Pattern di diffrazione elettronica in presenza di (a,b) bordi di grano in PbS-PbTe [24], e (c) twin in GeTe-PbTe drogato Bi (Rif. [23]). Pattern di diffrazione sperimentali (a-c) e simulato (d). (e,f) Modello cristallino del twin.

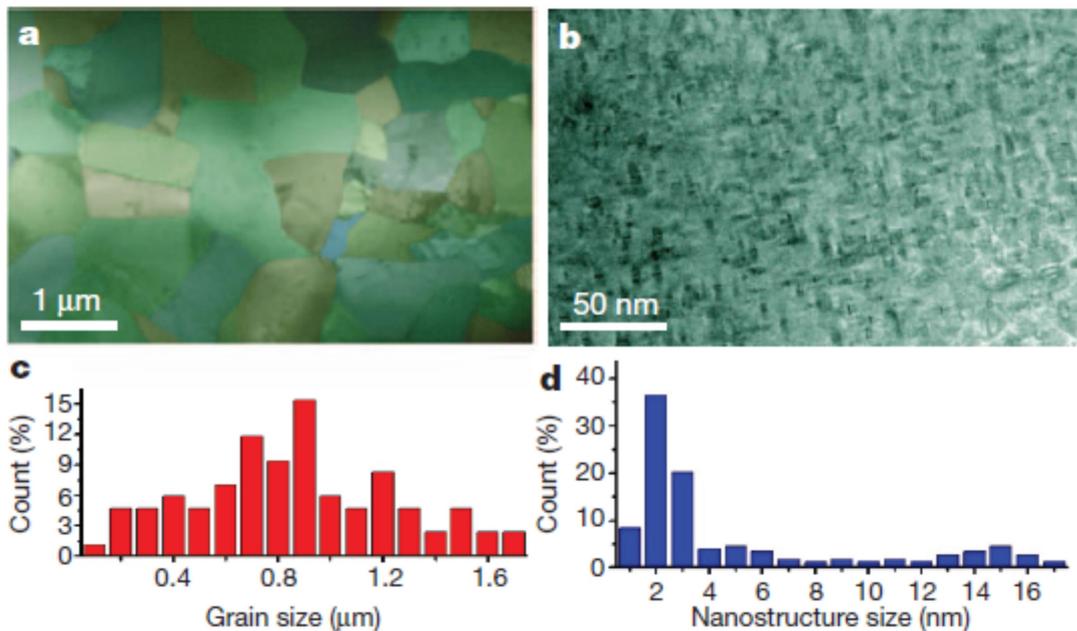


Figura 5. Immagini TEM a basso (a) e medio (b) ingrandimento di campioni di p-PbTe drogato con SrTe; si osserva la presenza rispettivamente, di grani micrometrici e precipitati di SrTe di dimensioni nanometriche. (c,d) Distribuzione delle dimensioni dei grani e dei nano-precipitati misurati a partire dalle immagini in (a,b). Rif.[10]

STEM a basso e medio ingrandimento ottenute per campioni di PbTe-SrTe, in cui si osservano i bordi di grano (alla scala micrometrica) e la presenza di nano-precipitati con dimensioni nell'intervallo 1-16 nm [10]. La presenza di differenti fasi e precipitati nano-cristallini nel volume del materiale è chiaramente associata ai bordi di grano, ma i diversi parametri reticolari delle fasi costituenti il materiale e dei precipitati rispetto alla matrice possono introdurre deformazione elastica (*strain*) dei reticoli e conseguentemente, dislocazioni (ved. Figura 6(a,b)) e/o *stacking fault* indotti dal rilassamento plastico [25]. Allo stesso tempo, elementi droganti il materiale termoelettrico possono precipitare in corrispondenza dei bordi di grano e/o delle dislocazioni. Ciascuno di tali difetti contribuisce altrettanto efficientemente al trasporto elettrico e termico del materiale e va quindi studiato in dettaglio: a tal fine è comunemente utilizzata la microscopia HRTEM, in grado di chiarire la struttura di tali difetti con risoluzione "atomica". Un esempio di analisi condotta mediante misure HRTEM è mostrato nell'immagine in Figura 6(c,d) in cui è possibile osservare, in dettaglio, la configurazione del reticolo dei nano-precipitati di SrTe nella matrice di PbTe ed i campi di *strain* indotti dalla differenza di parametro reticolare tra SrTe (6.660 Å) e PbTe (6.460 Å) [10].

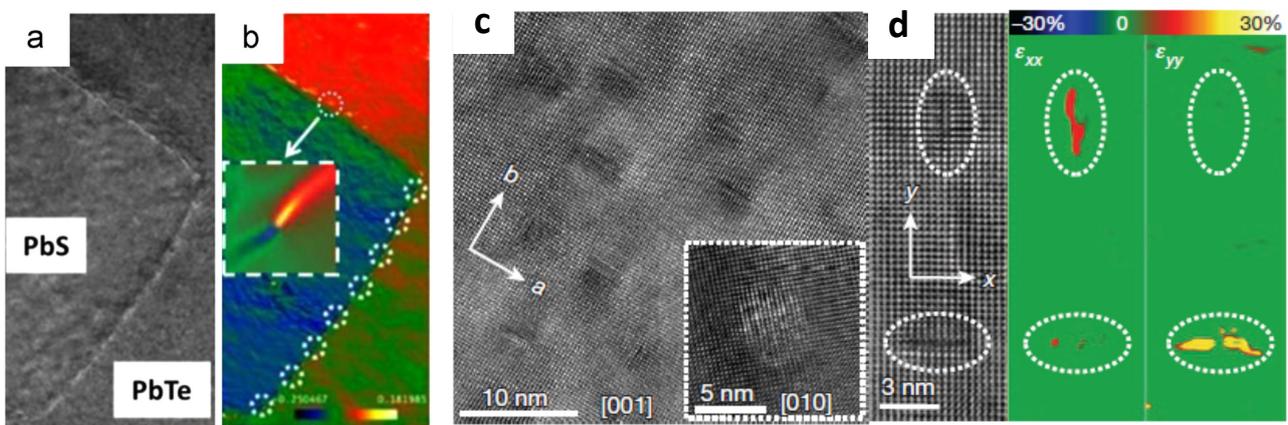


Figura 6. (a,b) Immagine STEM di un array di dislocazioni al bordo di grano tra PbS e PbTe (Rif. [25]). (c,d) Immagini HRTEM del reticolo di precipitati nano-cristallini di SrTe e mappe (falsi colori) delle componenti in-piano ( $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$ ) dello *strain* elastico per alcuni dei precipitati (Rif. [10]). L'inset in (c) mostra un ingrandimento di uno dei nano-precipitati la cui interfaccia con la matrice di PbTe è coerente (assenza di dislocazioni).

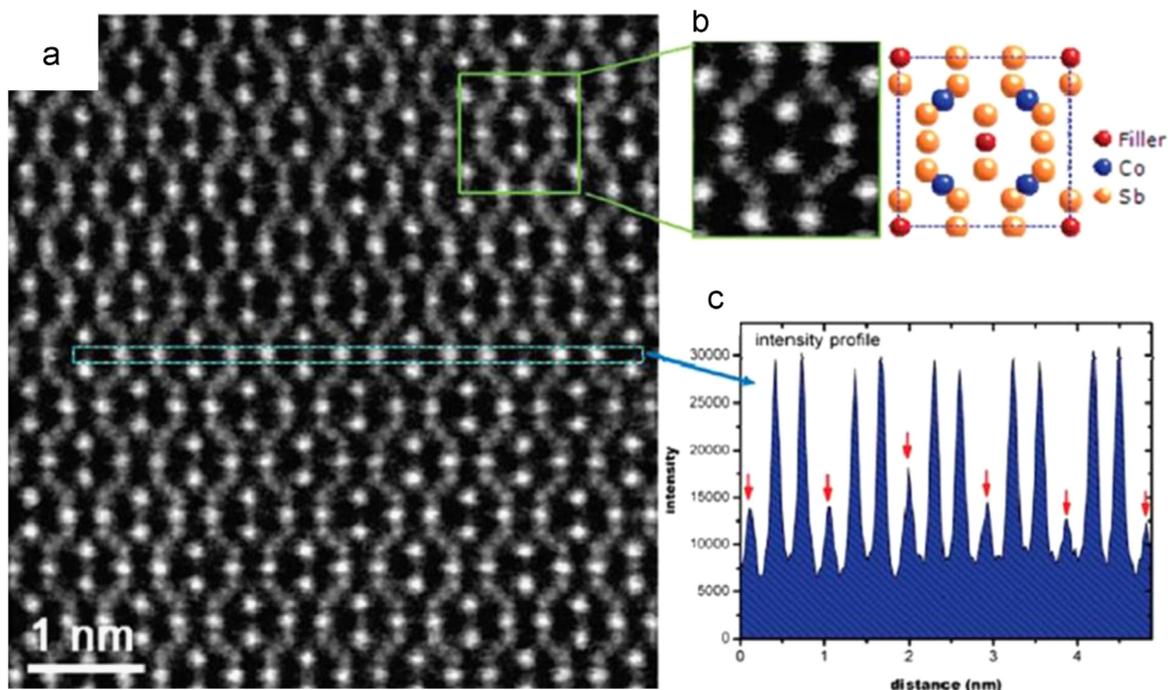
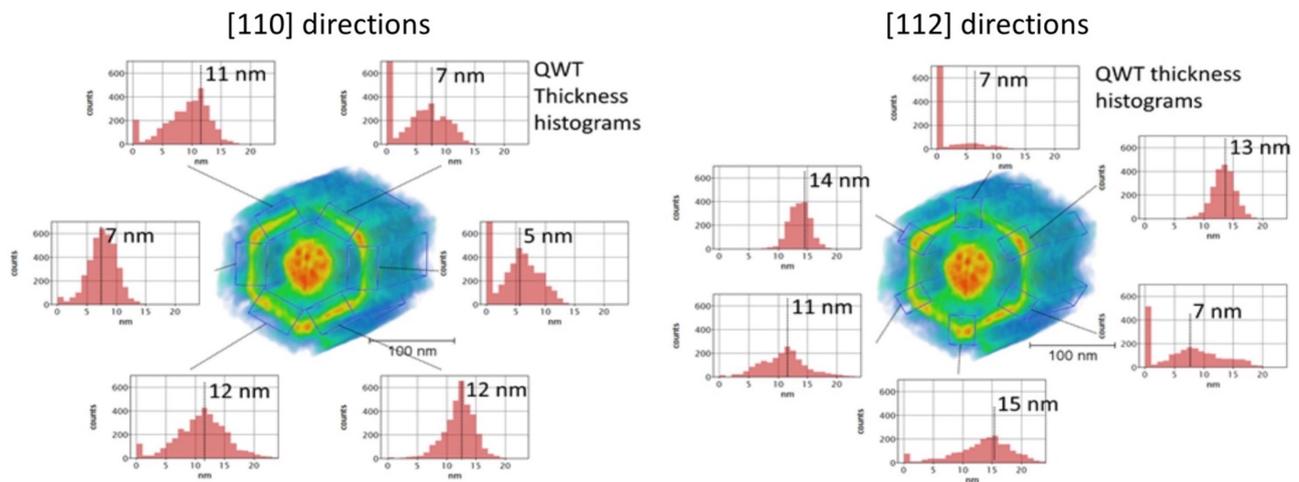


Figura 7. Immagine HAADF-STEM di un campione di skettrudite a base di  $\text{CoSb}_3$  con evidenziate le posizioni atomiche nel reticolo del materiale. Rif. [26]

Le immagini ottenute da osservazioni HRTEM sono influenzate dalle aberrazioni delle lenti del microscopio e dalle variazioni di spessore del campione. Al fine di superare tali limitazioni, è preferibile studiare i materiali mediante osservazioni TEM/STEM in modalità “*high-angle angular dark field (HAADF)*”; tale tecnica di analisi TEM, detta anche *Z-contrast*, consente di ottenere immagini il cui segnale è proporzionale al numero atomico medio del volume di materiale attraversato dal fascio. Ciò rende possibile estrarre informazioni strutturali e morfologiche fino alla scala atomica; ciò è particolarmente utile per materiali termoelettrici complessi, come mostrato in Figura 7 per il caso di una skutterudite a base di  $\text{CoSb}_3$  [26]. Allo stesso tempo, tale metodica consente, in linea di principio, di caratterizzare il disordine da difetti di punto (vacanze, interstiziali, impurezze, cluster di pochi atomi, ecc.) presenti nel materiale, purché la loro densità non sia troppo bassa.

La tecnica HAADF/STEM è sempre più spesso combinata con metodi di ricostruzione mediante tomografia elettronica (*electron tomography, ET*) del materiale al fine di determinarne mappe 3-dimensionali (3D) della composizione e quindi, la struttura interna. Ciò è particolarmente importante nel caso di nano-strutture complesse quali QD [27] o *nanowire* [6], divenuti l’oggetto di ricerche recenti nel settore dei materiali termoelettrici. In particolare, i semiconduttori convenzionali (Si, III-V), quando in forma di nano-strutture core-(multi)shell, mostrano effetti termoelettrici interessanti a causa delle modifiche dei meccanismi di trasporto (*scattering*) dei fononi e dei portatori di carica elettrica introdotte dalla presenza delle numerose nano-interfacce e/o dal drogaggio selettivo (*modulation doping*). Un esempio di ricostruzione tomografica 3D di immagini HAADF/STEM, con risoluzione spaziale di pochi nanometri, è mostrata in Figura 8 nel caso di un *nanowire core-multishell* di GaAs/AlGaAs [28]: la Figura mostra una ricostruzione 3D in falsi colori della composizione in alluminio di una sezione lunga 320-nm del *nanowire*, da cui è possibile discriminare il *core* di GaAs centrale e le diverse *shell* di AlGaAs e di GaAs accresciute intorno al *core* centrale e, conseguentemente, determinarne la forma (posizione delle interfacce) e gli spessori. Questo tipo di analisi è particolarmente indicata per nano-strutture cristalline come QD e *nanowire*, in quanto queste non richiedono processi di preparazione del campione (quali assottigliamento meccanico, *ion-milling*) necessari invece, per i materiali di volume.



**Figura 8. Ricostruzione 3D della composizione di una sezione di un *nanowire core-shell* GaAs-AlGaAs mediante analisi tomografica di osservazioni HAADF/STEM. La mappa in falsi colori evidenzia il *core* e la *shell* di GaAs (giallo-rosso), e le *shell* di AlGaAs (verde-azzurro). Rif. [28] Gli istogrammi nella figura rappresentano i valori di spessore della *shell* di GaAs lungo le direzioni cristallografiche  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  del *nanowire*.**

### 2.1.2 Fluorescenza-X

Nelle osservazioni SEM gli elettroni primari retro-diffusi, producono immagini il cui segnale è proporzionale allo Z-medio del materiale, ma non sono in grado di determinare l’esatta composizione chimica dello stesso. Elettroni primari con energie dell’ordine di 20-40 keV interagiscono anelasticamente con gli elettroni delle *shell* più interne degli atomi costituenti il materiale, stimolando la produzione di fotoni-X di fluorescenza; l’analisi dello spettro di energia di tali fotoni (*energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS*) con-

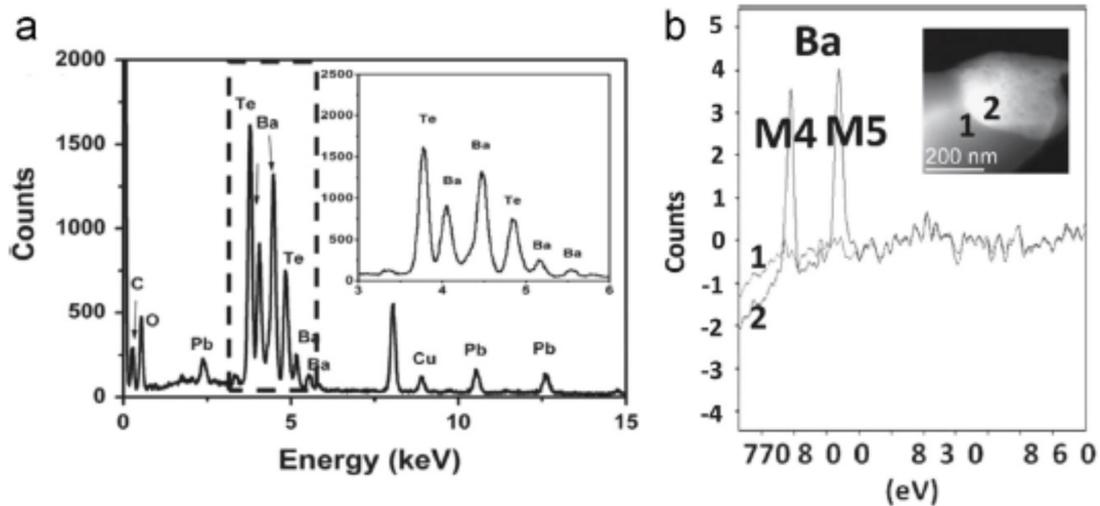


Figura 9. (a,b) Spettri EDS per campioni di PbTe contenenti nano-precipitati di BaTe; in (b) gli spettri EDS sono ottenuti focalizzando lo spot elettronico sulla matrice (1) e sul precipitato (2). Rif. [29]

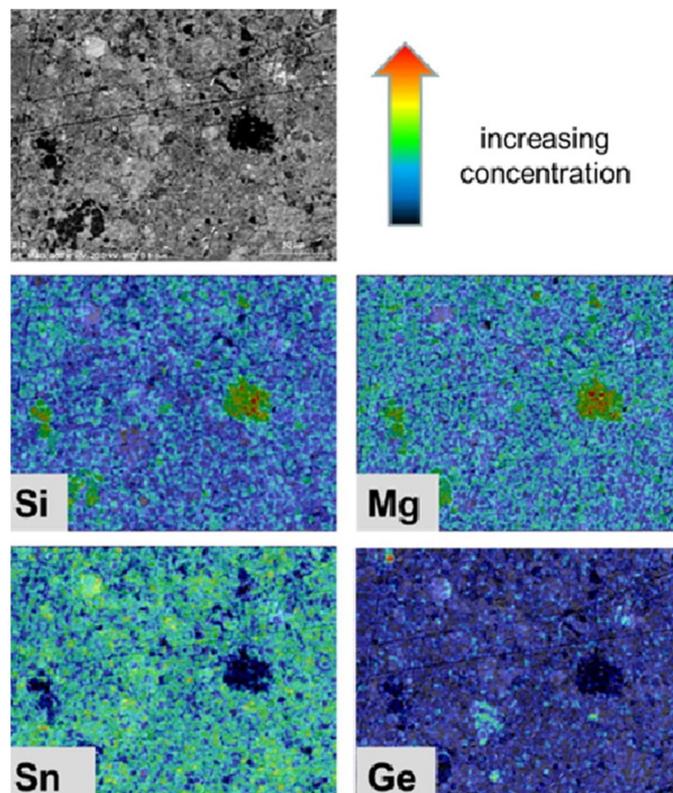


Figura 10. Micrografia SEM (immagine in scala di grigi) ottenuta da elettroni retro-diffusi e mappe elementali EDS relative a Si, Mg, Sn e Ge (immagini in falsi colori) per la lega  $Mg_2Si_{0.55-2}Sn_{0.4}Ge_{0.05}Bi_z$  ( $z = 0.02$ ). Rif. [30]

sente di determinare (anche quantitativamente) la composizione chimica del materiale. Tale metodica trova applicazione sia nella microscopia SEM che STEM, e consente di ottenere mappe elementali del materiale lungo un determinata linea di scansione o di un'area selezionata con una risoluzione spaziale (laterale) che dipende essenzialmente dal *probe* di elettroni, e può raggiungere valori dell'ordine di poche decine di nm (per misure condotte mediante SEM con sorgente di elettroni ad emissione di campo, FE-SEM) e fino pochi nm (per misure STEM): nei materiali termoelettrici, ciò consente di discriminare i nano-precipitati dalla matrice del materiale ed identificarne la composizione chimica. Un esempio è mostrato in Figura 9 per nano-precipitati di BaTe in matrice di PbTe [29], in cui lo spettro EDS mostra un eccesso di Ba (rispetto alla matrice) quando il fascio di elettroni primario è focalizzato sul nano-precipitato. Mediante

misure EDS è quindi, possibile realizzare mappe chimiche del materiale termo-elettrico e confrontarle con la morfologia del campione osservata sulla stessa area mediante elettroni secondari e/o retro-diffusi; un esempio è mostrato in Figura 10 per la lega  $Mg_2Si_{0.55-z}Sn_{0.4}Ge_{0.05}Bi_z$  [30].

Una limitazione della metodica EDS per l'analisi chimica dei materiali è la bassa resa di fluorescenza-X degli atomi leggeri (dal Li all'ossigeno); per questo motivo la metodica EDS è poco adatta alla mappatura chimica di materiali termoelettrici di tipo organico, quali quelli basati su i polimeri coniugati (poli-acetilene, poli-anilina, poli-tiofene o poly(3,4-etilendioxitiofene - PEDOT), anche a causa dell'inevitabile danneggiamento sotto fascio elettronico dei composti organici. Al contrario, la presenza di nano/micro-cristalli inorganici, ad es., PbTe [17] o nanoparticelle di Au, all'interno di matrici organiche può essere analizzata mediante la tecnica EDS, purché si limiti il suddetto danneggiamento sotto fascio della matrice, riducendo ad esempio la corrente del fascio primario ed i tempi di misura.

### 2.1.3 Catodoluminescenza

I materiali termoelettrici basati su semiconduttori possono mostrare emissioni di luminescenza dovuta a transizioni radiative dovute a ricombinazioni inter-banda o stati localizzati (eccitoni, difetti) all'interno della gap di energia proibita del materiale. L'analisi degli spettri di luminescenza in semiconduttori consente di determinare la band-gap del materiale (e conseguentemente la fase cristallina e/o la sua composizione), lo stato di *strain* elastico, il livello di drogaggio del materiale e la presenza di campi elettrici, nonché di impurezze e difetti otticamente attivi (dislocazioni, difetti di punto, ecc.) e, in generale lo stato di disordine. In particolare, la luminescenza è molto sensibile ad impurezze estrinseche e difetti nativi, fino a concentrazioni dell'ordine di  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . L'emissione di luminescenza dei semiconduttori è facilmente stimolata dall'eccitazione del materiale mediante un fascio di fotoni primario (fotoluminescenza, PL) focalizzato sul campione, ma in questo caso la risoluzione spaziale della metodica è limitata dalla diffrazione ottica del sistema di focalizzazione del fascio; nel caso di misure di micro-fotoluminescenza ( $\mu$ -PL), la risoluzione spaziale ottenibile nell'intervallo della luce visibile è dell'ordine di qualche centinaio di nm, insufficiente a discriminare spazialmente fasi distinte del materiale di dimensioni sub-micrometriche o nanometriche, nonché disomogeneità/fluttuazioni di composizione dello stesso ordine. Nonostante la loro limitata risoluzione spaziale, spettri di PL sono spesso utilizzate nella caratterizzazione dei materiali termoelettrici a causa della relativa facilità di tali misure [31].

Nelle tecniche di microscopia elettronica l'interazione anelastica del fascio di elettroni primario con il materiale induce la generazione di un gas di elettroni e buche fuori equilibrio, la cui ricombinazione attraverso i vari canali radiativi disponibili nel materiale induce una caratteristica emissione ottica, detta di catodoluminescenza (CL). La focalizzazione del fascio primario del microscopio su aree dell'ordine di pochi  $\text{nm}^2$  (nelle metodiche FE-SEM), unitamente alla possibilità di scansione del fascio su aree del campione relativamente estese, unisce ai vantaggi delle misure di luminescenza su esposte la capacità di risolvere spazialmente l'emissione radiativa del materiale su scale almeno un ordine di grandezza inferiori a quelle tipiche delle misure di  $\mu$ -PL. La risoluzione spaziale effettivamente raggiungibile dipende dalla natura del materiale e del meccanismo di emissione radiativa coinvolto, nonché dalle specifiche condizioni di misura utilizzate (energia e penetrazione del fascio primario, spessore del campione, ecc.).

La Figura 11 mostra un esempio di analisi mediante misure di catodoluminescenza realizzate a temperatura ambiente (RT) su di un campione ceramico *bulk* di ZnO drogato con  $Al_2O_3$ , MgO e  $TiO_2$  ottenuto per sinterizzazione in aria [32]: lo spettro di emissione mostra un picco principale a ca. 380 nm, dovuto all'emissione eccitonica del materiale, seguito a più bassa energia da una banda di emissione più debole (la cosiddetta *green emission* centrata intorno ai 530 nm), dovuta a difetti di tipo accettore (attribuiti in letteratura a vacanze di ossigeno [33,34,35]). Lo studio della *green emission* mediante immagini di CL consente di localizzare l'intensità di tale emissione in prossimità dei bordi di grano del materiale, nonché di identificare la posizione di tali bordi di grano e, indirettamente, di valutare le dimensioni dei singoli grani. In Rif. [32] le misure di CL sono state realizzate in funzione del processo di sinterizzazione utilizzato durante la preparativa del materiale, mostrando la correlazione della banda di *green emission* a 530 nm con la microstruttura del materiale e per diversi processi di sinterizzazione.

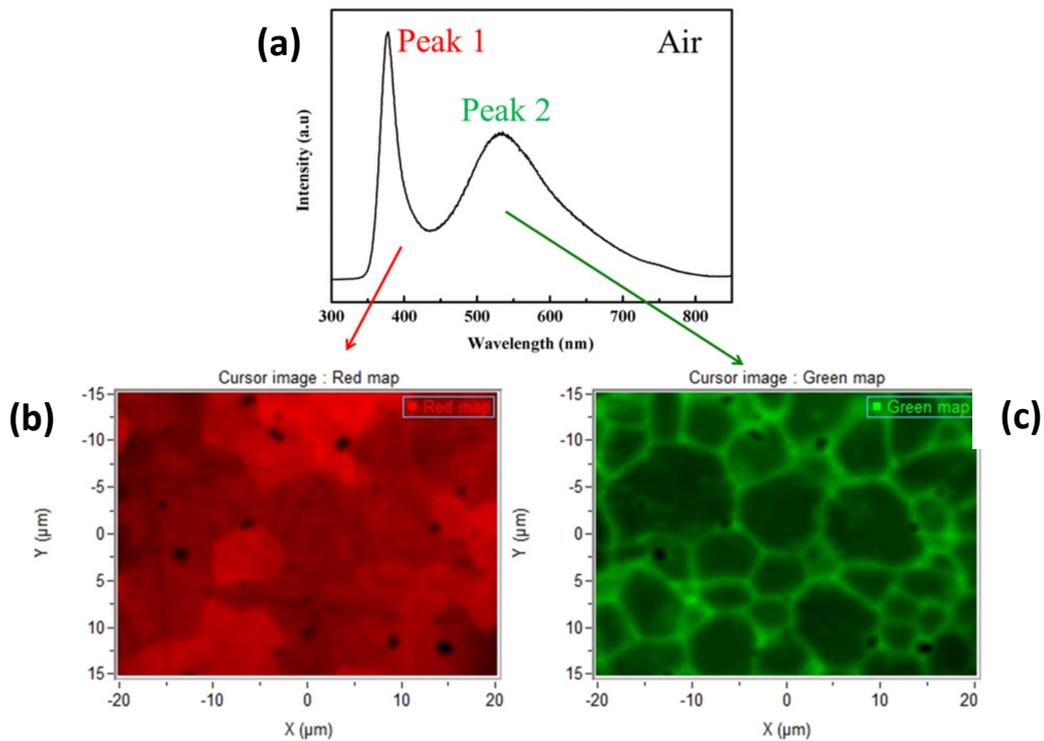


Figura 11. (a) Spettro di CL misurato su un campione ceramico di ZnO:(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>) sinterizzato in aria a partire da polveri ottenute mediante reazione a stato solido; (b,c) immagini monocromatiche di CL ottenute in corrispondenza dei picchi di luminescenza osservati in (a). Rif. [32]

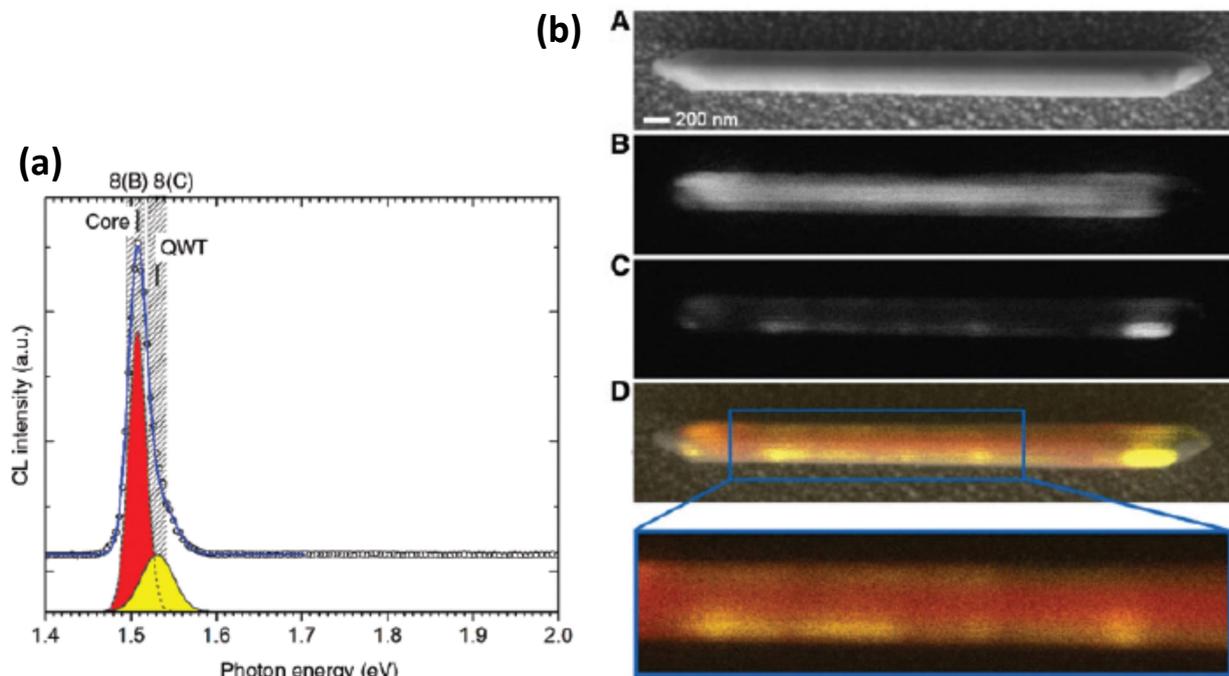


Figura 12. (a) Spettro di CL a 7K di un *nanowire core-multishell* di GaAs-AlGaAs contenente un quantum well tube (QWT) di GaAs e sua deconvoluzione nei contributi dovuti al core di GaAs (rosso) ed al QWT (giallo); (b) immagine FE-SEM del nanowire (A), e immagini CL monocromatiche (B,C) ottenute in corrispondenza delle emissioni di core e di QWT dello spettro in (a); (D) rappresentazione in falsi colori dell'intensità di emissione di CL in (B,C). Rif. [28]

La caratterizzazione mediante misure di CL mostra tutte le sue potenzialità soprattutto nel caso di materiali nano-strutturati, e può svolgere quindi un ruolo importante nello studio dei materiali termoelettrici basati su semiconduttori nano-cristallini. La Figura 12 mostra una immagine di CL realizzata a 7K su un *nanowire*

*core-multishell* a base di GaAs/AlGaAs, contenente una sottile (ca. 7 nm) *shell* di GaAs in cui si realizza il confinamento quantico dei portatori di carica (un cosiddetto *quantum well tube*, QWT) [28]. Come già accennato più sopra (Sez. 2.1.1), tale tipo di struttura, laddove drogata selettivamente, mostra proprietà termoelettriche [6]. Le immagini di CL dimostrano che è possibile discriminare e risolvere spazialmente l'origine dell'emissione di QWT del nanowire, ma anche di osservarne le fluttuazioni di intensità lungo l'asse del *nanowire* (su una scala dell'ordine di poche decine di nm); tali fluttuazioni sono state attribuite alla localizzazione dei portatori di carica (elettroni e buche) all'interno del QWT, dovuta a variazioni casuali di spessore del QWT stesso.

Nonostante le potenzialità della caratterizzazione mediante CL, l'analisi della letteratura del settore mostra che questa tecnica non è frequentemente utilizzata per l'analisi dei materiali termoelettrici, probabilmente a causa dell'elevata complessità della strumentazione necessaria.

## 2.2 Metodi di caratterizzazione mediante microscopia a scansione di sonda

I metodi di microscopia a scansione di sonda (*scanning probe microscopy*, SPM) utilizzano una o più nano-sonde fisiche (comunemente dette punte o *tip*) di tipo conduttivo o isolante che vengono messe in "contatto" con la superficie del campione da analizzare, in modo che l'interazione tra la/le sonda/e ed il materiale dia luogo ad un segnale di trasduzione che è caratteristico del tipo di metodologia SPM utilizzata. Tali sonde possono essere quindi, spostate (singolarmente o in modo coordinato) sul campione mediante apposita movimentazione (scansione) con precisione nanometrica o atomica, in modo da generare una mappa bi-dimensionale della superficie del campione il cui significato dipende dallo specifico segnale di trasduzione utilizzato. Le metodiche SPM più comuni utilizzano un'unica punta per la trasduzione del segnale. Tra queste, la microscopia a scansione ad effetto tunnel (*scanning tunnelling microscopy*, STM) trova importanti applicazioni nella caratterizzazione strutturale, elettronica e funzionale dei materiali; in particolare, nel caso dei materiali termoelettrici la tecnica STM consente la mappatura del coefficiente Seebeck.

### 2.2.1 Microscopia e spettroscopia a scansione ad effetto tunnel (STM/STS)

Il principio della metodica STM si basa sull'effetto *tunnel*: una punta metallica (tipicamente di W o Pt-Ir) assottigliata fino a dimensioni (quasi) sub-nanometriche, ed alla quale è applicata una tensione di *bias*  $\Delta V$  rispetto al campione, è posta a distanza molto ravvicinata dalla superficie dello stesso; in condizioni di ultra-alto vuoto (*ultra-high vacuum*, UHV) si genera una corrente elettronica di *tunnel* (dal campione al *tip* conduttivo), il cui valore dipende dalla distanza del *probe* dalla superficie, dalla tensione di *bias* applicata e

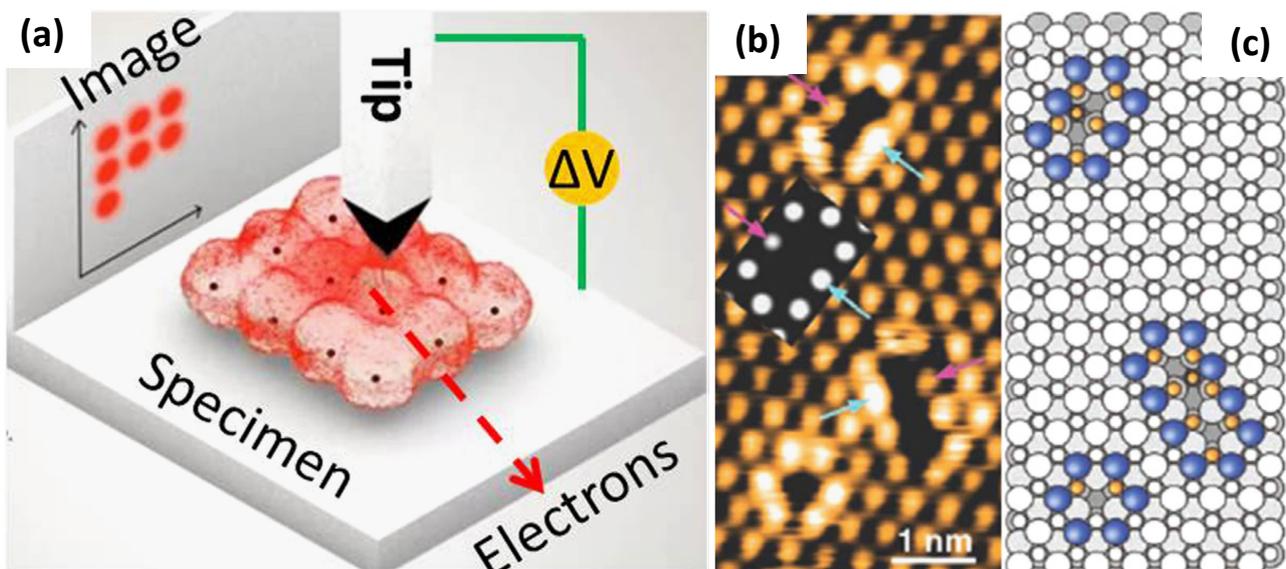


Figura 13. (a) Schema di principio della metodica STM (Rif. [20]); (b) immagine STM a risoluzione atomica di difetti indotti da vacanze di ossigeno in  $\text{CeO}_2$ ; e (c) modello della struttura di tali difetti (Rif. [37]).

dalla DOS del materiale in prossimità della punta metallica (ved. Figura 13(a)). A corrente e tensione di *bias* costante, la scansione del *tip* lungo la superficie del campione consente di ottenere una mappa bi-dimensionale della densità elettronica di superficie del materiale con risoluzione atomica. Le immagini STM ottenute, oltre a fornire una informazione morfologico-strutturale (posizione e simmetria degli atomi di superficie) [36], consente di individuare la presenza di difetti di punto, cluster, bordi di grano e/o dislocazioni emergenti alla superficie del campione e di determinarne, mediante confronto con mappe calcolate attraverso il funzionale densità, la loro struttura elettronica a livello atomico. Ciò è mostrato in Figura 13(b,c) nel caso di un campione di CeO<sub>2</sub>, per il quale le immagini STM mostrano la presenza di difetti di punto indotti da vacanze di ossigeno (V<sub>O</sub>) [37]. E' stato dimostrato di recente che, nel caso delle leghe di ZnAlO, le proprietà termoelettriche del materiale dipendono fortemente dalla concentrazione di V<sub>O</sub> [38]: questi studi però sono basati sulla correlazione tra proprietà termoelettriche e densità media di vacanze del materiale dedotta attraverso misure di PL; per quanto detto più sopra l'utilizzo di misure di CL può fornire una mappatura della concentrazione di V<sub>O</sub> con una risoluzione spaziale sub-micrometrica e rendere conto quindi, delle eventuali disomogeneità di concentrazione nel materiale in funzione dei processi di sintesi e/o trattamenti di *annealing* in atmosfera controllata, di grande importanza soprattutto nel caso di materiali ceramici a causa della del ruolo dei bordi di grano mostrato in Figura 11.

Strettamente collegata alla metodica STM è la spettroscopia a scansione mediante effetto tunnel (*scanning tunneling spectroscopy*, STS). Quest'ultima è utilizzata per la caratterizzazione delle proprietà funzionali (elettroniche) dei materiali, quali la determinazione quantitativa della DOS, delle relazioni di dispersione delle bande elettroniche e quindi, della *bandgap* del materiale. Nella STS il *tip* del microscopio STM viene posizionato su una particolare regione della superficie del campione e la sua distanza dal campione viene mantenuta costante; variando la tensione di *bias*  $\Delta V$ , la corrente di *tunnelling*  $I_t$  viene quindi, misurata in funzione dell'energia degli elettroni. In questo modo si registrano delle curve  $I_t-\Delta V$  che misurano la corrente  $I_t$  in funzione di  $\Delta V$ : la pendenza delle curve  $I_t-\Delta V$  per ciascun valore di  $\Delta V$  (ovverosia il rapporto  $dI_t/d(\Delta V)$  o  $(dI_t/I)/(d(\Delta V)/\Delta V)$ ) è proporzionale alla DOS locale ( $\rho_s$ ), ovverosia nel punto di misura, del materiale. La quantità  $dI_t/d(\Delta V)$  si può scrivere in funzione di  $\rho_s$  e del livello di Fermi  $E_F$  come (ved. Figura 14(a)) [39]

$$dI_t/d(\Delta V) \propto \rho_s(E_F - e\Delta V) \quad (1)$$

Da queste curve si può quindi determinare la DOS, il livello di Fermi e la *bandgap* del materiale. Un esempio di curva  $dI_t/d(\Delta V)$  è mostrato in Figure 14(b) che mostra il caso di un campione di MoS<sub>2</sub> da cui è possibile determinare una *bandgap* di circa 1.33 eV [40]. La Figura 15 mostra delle curve  $dI_t/d(\Delta V)$  al variare di  $\Delta V$  per una lega di tipo-p di Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te ( $x=1.55$ ), da cui è possibile inferire la posizione del livello di Fermi, degli spigoli della banda di conduzione ( $E_C$ ) e di valenza ( $E_V$ ), nonché la presenza di un punto di Dirac ( $E_D$ ) nella struttura a bande elettronica del materiale: il punto  $E_D$  è caratteristico della presenza di fermioni di Dirac

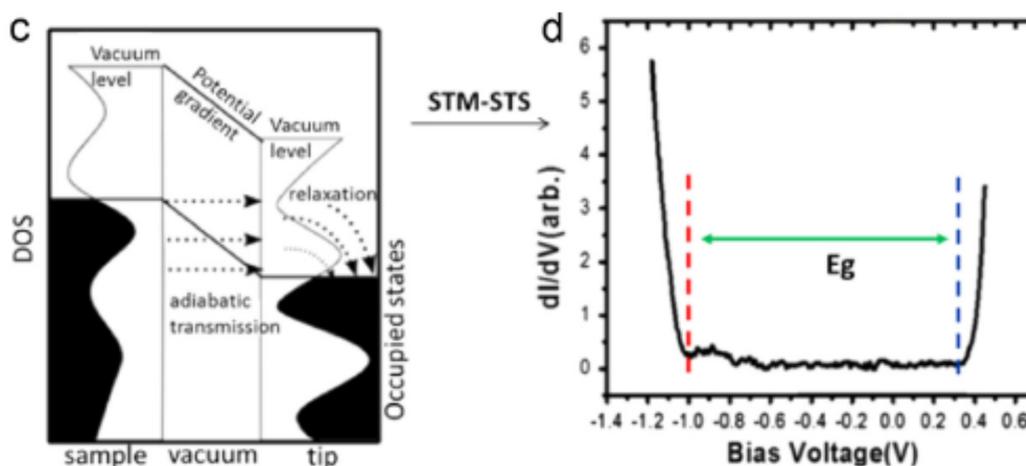
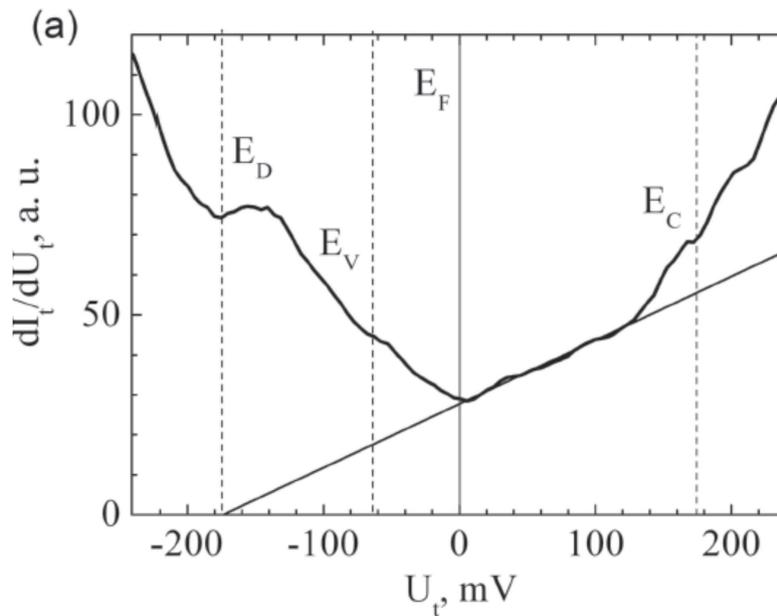


Figura 14. (a) Schema che illustra l'effetto della DOS sulla misura delle curve  $I_t-\Delta V$ ; (b) curva sperimentale di  $dI_t/d(\Delta V)$  in funzione di  $\Delta V$  per un campione di MoS<sub>2</sub>. Rif. [40]



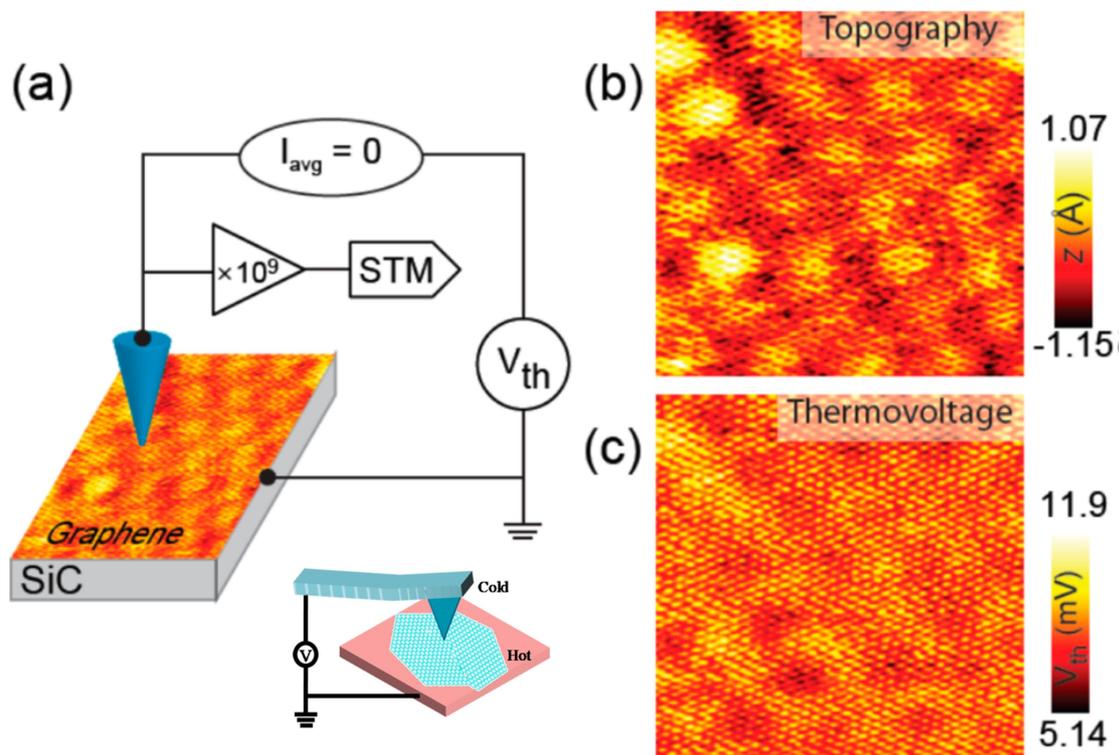
**Figura 15. Curva sperimentale di  $dI_t/d(\Delta V)$  in funzione di  $\Delta V$  per un campione di  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}$  ( $x=1.55$ ):  $E_F$ ,  $E_C$ ,  $E_V$ , ed  $E_D$  identificano l'energia rispettivamente, del livello di Fermi, dello spigolo delle bande di conduzione e di valenza e la posizione del punto di Dirac nella struttura a bande. Rif. [36]**

nel materiale (un isolante topologico), che si pensa possano avere un effetto importante sulle proprietà termoelettriche del materiale [36].

Infine, le quantità riportate nella eq. (1) possono essere determinate anche al variare della temperatura del campione. È importante osservare che la corrente di tunnelling in un STM origina da una regione di superficie del campione dell'ordine di  $\sim 5 \text{ \AA}$  e spesso pochi strati atomici: essa fornisce quindi, un'informazione fortemente localizzata, al contrario delle spettroscopie ottiche (PL) che mediano su aree molto grandi del campione. Questo consente di poter realizzare mappe STS della superficie e di determinare quindi, le variazioni (disomogeneità) della DOS e del livello di Fermi del materiale con risoluzioni sub-nanometriche, nonché di individuare la natura chimica dei difetti presenti nel materiale.

### 2.2.2 Mappatura del coefficiente Seebeck mediante STM

Il coefficiente Seebeck di un materiale termoelettrico nano-cristallino è usualmente misurato attraverso un microcircuito realizzato per via litografica sulla superficie del campione, consistente in una striscia metallica (riscaldatore) lungo la quale scorre corrente, in grado di indurre una differenza di temperatura ( $\Delta T$ ) tra due estremità del campione che, per effetto termoelettrico, genera una differenza di tensione  $\Delta V_{th}$  tra due elettrodi posti a distanza dell'ordine di pochi micron [41]. La metodica non consente purtroppo una mappatura dettagliata (sub-micrometrica) delle proprietà termoelettriche del materiale, quale è necessaria nel caso di materiali nano-strutturati a scale inferiori a qualche centinaio di nm. In questi casi, si può utilizzare la microscopia STM che consente di mappare a risoluzione atomica il coefficiente Seebeck del materiale, applicando una differenza di temperatura tra il probe conduttivo del microscopio STM ed il campione e misurando il potenziale termo-voltaico  $\Delta V_{th}$  risultante [42]. Il potenziale  $\Delta V_{th}$  così misurato è molto sensibile alla DOS locale del campione ed alle variazioni di potenziale chimico, e la metodica STM può dare luogo ad una sua mappatura (e quindi anche delle proprietà elettroniche e chimiche che lo determinano) con risoluzione nanoscopica. Un ulteriore vantaggio del metodo è che tali mappe possono essere correlate con quelle ottenute mediante misure STM/STS convenzionali (ved. Sez. 2.2.1 precedente), consentendo quindi una più precisa attribuzione degli effetti morfologico-strutturali (spessore/struttura interna del nano-materiale, simmetria del reticolo, difetti) sulle proprietà termoelettriche, ad una scala non altrimenti raggiungibile dalle metodiche più tradizionali. La Figura 16 mostra lo schema di principio della misura mediante STM e il risultato di misure STM convenzionali e di coefficiente Seebeck realizzate su un campione di grafene epitassiale su SiC [43]. L'immagine STM in Figura mostra chiaramente la simmetria del



**Figura 15. (a) Schema del set-up sperimentale utilizzato per la misura del coefficiente Seebeck mediante STM; (b) immagine STM convenzionale di uno mono-strato di grafene depositato epitassialmente su SiC; (c) immagine del potenziale termo-voltaico corrispondente all'area in (b). Rif. [43]**

esagonale del grafene; l'immagine del potenziale termo-voltaico mostra un valore medio di  $\Delta V_{th}$  dei ca. 7.12 mV (corrispondente ad una differenza di temperatura  $\Delta T=168.5$  K), che consente di stimare  $S=42$   $\mu\text{V}/\text{K}$ . Allo stesso tempo, l'immagine in Figura 16(c) mostra una lieve modulazione del potenziale termo-voltaico attribuita all'effetto delle oscillazioni della DOS del grafene indotte dallo *scattering* inter-valle dei portatori [43]. La metodica STM è stata di recente utilizzata anche per determinare il potere termoelettrico di singole molecole organiche, quali il 2,7-dipiridilfluorene e suoi derivati [44] ed in metallo-fullereni [45]. Ciò dimostra l'enorme potenziale di questa tecnica per la determinazione del potere termoelettrico a livello di singola molecola, al fine di determinarne la specifica capacità di conversione dell'energia.

### 3 Conclusioni

Nella presente Relazione Tecnica sono state brevemente illustrate le potenzialità e gli ambiti di applicazione dei metodi di caratterizzazione delle proprietà (chimico-fisiche, morfologico-strutturali e funzionali) dei materiali termoelettrici, con particolare attenzione all'impiego delle metodiche di microscopia elettronica ed a scansione di sonda, e focalizzando l'attenzione sulla scala della risoluzione spaziale limite (micrometrica, nanometrica o atomica) di tali tecniche ed al ruolo che esse hanno/possono avere nella determinazione delle suddette proprietà nel settore della ricerca e sviluppo di materiali termoelettrici innovativi.

A tal fine, sono state riassunte le principali linee di sviluppo (in termini di *materials science*) e le motivazioni (in termini dei meccanismi fisici sottendenti) che ispirano le attività di ricerca più recenti sui materiali termoelettrici. In particolare, si è evidenziato che lo sviluppo di materiali termoelettrici innovativi (caratterizzati cioè da elevati valori di  $zT$  e quindi, più alta efficienza di conversione termoelettrica del calore in energia elettrica) passa attraverso l'implementazione di materiali dotati di una architettura gerarchica multi-scala, ovvero mediante la contemporanea sovrapposizione all'interno del volume del materiale di differenti tipologia di difetti o interfacce strutturati su diverse scale, da quella atomica, alla nano- (1 – 100 nm) e micro- (100 nm – 1  $\mu\text{m}$ ) scala. Tale poli-dispersione delle dimensioni/distanze dei 'difetti' o fasi distinte costituenti il materiale consente di limitare il trasporto dei fononi sul loro intero

intervallo di banda ed ottenere così una forte riduzione della conducibilità termica del materiale. La progressiva introduzione, a partire dai primi anni 2000, di materiali termoelettrici inorganici micro- e nano-strutturati ha consentito di incrementare le performance di tali materiali da  $zT \sim 0.5$  a  $zT \leq 2.8$  (ed efficienze termodinamiche  $\eta_{TE} \sim 20\%$ ). Anche per i materiali termoelettrici di tipo organico, costituiti da polimeri coniugati, si può pensare ad un approccio simile: una nano-strutturazione del volume del polimero sotto forma di nanofibre/nanowire o cluster porta ad un incremento sostanziale delle performance termoelettriche, mentre il drogaggio elettrico è realizzato utilizzando nano-compositi ibridi (organico-inorganico) o miscele di polimeri, ottenendo materiali in uno stato di semiconduttore degenero o metallico.

La comprensione dei meccanismi che regolano le proprietà termoelettriche dei materiali più innovativi su descritti richiede dunque, l'impiego di metodi di caratterizzazione morfologica, composizionale, micro-strutturale e funzionale con la necessaria risoluzione spaziale (dalla micro-scala alla scala atomica), al fine di discriminare il ruolo/contributo di ciascuna scala di strutturazione in tali materiali. Nelle attività di ricerca, particolare rilievo va dato quindi, alle metodiche di *mapping* delle proprietà composizionali e strutturali dei materiali termoelettrici, nonché al *mapping* alla nano/micro-scala o alla scala atomica (a seconda dei casi) delle proprietà funzionali di tali materiali.

Tra le metodiche di caratterizzazione dei materiali termoelettrici basate sulla microscopia elettronica sono state dunque, analizzate sia i metodi basati sulla diffrazione di elettroni (EBSD, TEM/STEM, HRTEM, HAADF-TEM, ET, ecc.), sia quelli basati sulla spettroscopia dei fotoni secondari (EDS, CL). In particolare, le metodiche SEM/STEM hanno il vantaggio di poter analizzare volumi relativamente elevati del materiale (fino a parecchie centinaia di micron cubi nel caso di analisi SEM), risolvendone spazialmente le loro proprietà morfologiche, strutturali e composizionali: tali tecniche sono quelle più comunemente utilizzate nella moderna scienza dei materiali e molti studi in letteratura li impiegano per l'analisi dei materiali termoelettrici. Meno frequente è l'impiego di analisi HAADF-STEM In combinazione con metodi di tomografia elettronica (ET), per i quali non ci sono molti studi sull'argomento. Analogamente la caratterizzazione EDS è ampiamente utilizzata per i composti inorganici, ma poco adatta all'analisi e mappatura chimica di materiali termoelettrici di tipo organico, quali quelli basati su i polimeri coniugati, a causa dell'inevitabile danneggiamento degli stessi sotto fascio e la bassa resa di fluorescenza-X. L'impiego della CL per i materiali termoelettrici non è molto frequente, sebbene tale tecnica consenta di determinare la band-gap del materiale (e conseguentemente la fase cristallina e/o la sua composizione), lo stato di *strain* elastico, il livello di drogaggio del materiale e la presenza di campi elettrici, nonché di impurezze e difetti otticamente attivi (dislocazioni, difetti di punto, ecc.) e, in generale lo stato di disordine del materiale, con una risoluzione spaziale fino a poche decine di nm. Tale metodica è quindi, particolarmente indicata per materiali termoelettrici contenenti fasi nano-cristalline di materiali semiconduttori.

Infine, tra i metodi di microscopia a scansione di sonda, si è focalizzata l'attenzione sulla microscopia STM e le metodiche da essa derivate (STS), in quanto queste trovano rilevanti applicazioni nella caratterizzazione strutturale, elettronica e funzionale dei materiali. In particolare l'analisi di immagini STM, oltre a fornire una informazione morfologico-strutturale del materiale (posizione e simmetria degli atomi di superficie), consente di individuare la presenza di difetti di punto, cluster, bordi di grano e/o dislocazioni emergenti alla superficie del campione e di determinarne la loro struttura elettronica a livello atomico. Di queste applicazioni se ne è mostrati esempi per alcuni materiali termoelettrici. La spettroscopia STS è sempre più utilizzata nella caratterizzazione delle proprietà funzionali (elettroniche) dei materiali, quali la determinazione della DOS, delle relazioni di dispersione delle bande elettroniche e quindi, della bandgap del materiale e del drogaggio (livello di Fermi), anche in funzione della temperatura del materiale. Al contrario delle metodiche basate su PL/CL essa fornisce una informazione alla scala sub-nanometrica e garantisce quindi, una mappatura ad altissima risoluzione delle suddette proprietà. Inoltre, essa consente di individuare la natura chimica dei difetti presenti nel materiale. Può inoltre essere utilizzata anche nel caso di materiali di tipo organico, sebbene l'interpretazione del suo segnale richieda un confronto puntuale con quanto previsto da modelli teorici del materiale attraverso simulazioni ottenute con la teoria del funzionale densità. Infine, di particolare rilevanza ai fini della determinazione delle proprietà funzionali dei materiali termoelettrici è la possibilità di realizzare misure del potere termo-elettrico (coefficiente Seebeck)

mediante una particolare versione della microscopia STM, con risoluzione sub-nanometrica. Anche in questo caso sono stati riportati esempi rilevanti dell'impiego di questa metodologia per materiali di interesse termoelettrico: in particolare, la metodica è stata utilizzata con successo per determinare il potere termoelettrico di singole molecole organiche.

In conclusione, le potenzialità delle metodiche di caratterizzazione mediante microscopia elettronica ed a scansione di sonda per la caratterizzazione e la mappatura multi-scala dei materiali termoelettrici di ultima generazione sin qui presentate appaiono rilevanti; alcune di queste (quali i metodi STM/STS) appaiono poi essenziali ai fini di comprendere da un punto di vista fondamentale i meccanismi fisici che originano le proprietà termo-elettriche dei materiali.

## 4 Riferimenti bibliografici

- 1 L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, "The panoramic approach to high performance thermoelectrics", *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 251-268.
- 2 L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, "Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit", *Phys. Rev. B* 47 (1993) 12727-12731.
- 3 J. G. Snyder, E. S. Toberer, "Complex Thermoelectric materials", *Nature Mater.* 7 (2008) 105-114.
- 4 J. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, "New and old concepts in thermoelectric materials", *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8616-8639.
- 5 G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, T. Caillat, "Recent development in thermoelectric materials", *Int. Mater. Rev.* 48 (2003) 45-66.
- 6 S. Fust, A. Faustmann, D. J. Carrad, J. Bissinger, B. Loitsch, M. Döblinger, J. Becker, G. Abstreiter, J. J. Finley, G. Koblmüller, "Quantum-Confinement-Enhanced Thermoelectric Properties in Modulation-Doped GaAs-AlGaAs Core-Shell Nanowires", *Adv. Mater.* 32 (2019) 1905458.
- 7 C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M. G. Kanatzidis, "Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features", *Adv. Mater.* 22 (2010) 3970-3980.
- 8 S. Liu, G. Li, Y. Piao, L. Chang, Y. Gao, Q. Wang, "Improved thermoelectric properties in  $Zn_{0.94}Al_{0.06}O_x$  films caused by oxygen defects via oxygen pressure", *J. Phys. Chem. Solids* 124 (2019) 13-18.
- 9 K. F. Hsu, et al. "Cubic  $AgPb_mSbTe_{2+m}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit", *Science* 303 (2004) 818-821.
- 10 K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures", *Nature* 489 (2012) 414-418.
- 11 L. D. Zhao, H. J. Wu, S. Q. Hao, C. I. Wu, X. Y. Zhou, K. Biswas, J. Q. He, T. P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, "All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance", *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3346-3355.
- 12 T. Xing, Q. Song, P. Qiu, Q. Zhang, X. Xia, J. Liao, R. Liu, H. Huang, J. Yang, S. Bai, D. Ren, X. Shi, L. Chen, "Superior performance and high service stability for GeTe-based thermoelectric compounds", *Nat. Sci. Rev.* 6 (2019) 944-954.
- 13 B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Y. Chen, J. M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, "High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys", *Science* 320 (2008) 634-638.
- 14 X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu, X. B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 062111.
- 15 P. J. Taroni, I. Hoces, N. Stingelin, M. Heeney, E. Bilotti, "Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers", *Isr. J. Chem.* 54 (2014) 534-552.
- 16 D. K. Taggart, Y. Yang, S.-C. Kung, T. M. McIntire, R. M. Penner, "Enhanced Thermoelectric Metrics in Ultra-long Electrodeposited PEDOT Nanowires", *Nano Lett.* 11 (2011) 125-131.
- 17 Y. Wang, K. Cai, X. Yao, "Facile Fabrication and Thermoelectric Properties of PbTe-Modified Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanotubes", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1163-1166.

- 
- 18 D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. Grunlan, C. Yu, "Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate)", *ACS Nano* 4 (2009) 513–523.
- 19 G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, "Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency", *Nat. Mater.* 12 (2013) 719–723.
- 20 H. Wu, F. Zheng, D. Wu, Z.-H. Ge, X. Liu, J. He, "Advanced electron microscopy for thermoelectric materials", *Nano Energy* 13 (2015) 626–650.
- 21 T. Ikeda, S. M. Haile, V. A. Ravi, H. Azizgolshani, F. Gascoin, G. Jeffrey Snyder, "Solidification processing of alloys in the pseudo-binary  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  system", *Acta Mater.* 55 (2007) 1227–1239.
- 22 J. Sui, J. Li, J. He, Y.-L. Pei, D. Berardan, H. Wu, N. Dragoe, W. Caia, L.-D. Zhao, "Texturation boosts the thermoelectric performance of  $\text{BiCuSeO}$  oxyselenides", *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2916–2920.
- 23 D. Wu, L.-D. Zhao, S. Hao, Q. Jiang, F. Zheng, J. W. Doak, H. Wu, H. Chi, Y. Gelbstein, C. Uher, C. Wolverton, M. Kanatzidis, and J. He, "Origin of the High Performance in  $\text{GeTe}$ -Based Thermoelectric Materials upon  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Doping", *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 11412–11419.
- 24 H. J. Wu, L. D. Zhao, F. S. Zheng, D. Wu, Y. L. Pei, X. Tong, M. G. Kanatzidis, J. Q. He, "Broad temperature plateau for thermoelectric figure of merit  $\text{ZT} > 2$  in phase-separated  $\text{PbTe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ ", *Nat. Commun.* 5 (2014) 4515.
- 25 J. He, I. D. Blum, H.-Q. Wang, S. N. Girard, J. Doak, L.-D. Zhao, J.-C. Zheng, G. Casillas, C. Wolverton, M. Jose-Yacamán, D. N. Seidman, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, "Morphology Control of Nanostructures: Na-Doped  $\text{PbTe-PbS}$  System", *Nature Commun.* 5 (2014) 4515.
- 26 Y. Tang, Y. Qiu, L. Xi, X. Shi, W. Zhang, L. Chen, S.-M. Tseng, S.-W. Chen, G. J. Snyder, "Phase diagram of In-Co-Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites", *Ener. Environ. Sci.* 7 (2014) 812–819.
- 27 M. Ibáñez, R. Zamani, S. Gorsse, J. Fan, S. Ortega, D. Cadavid, J. R. Morante, J. Arbiol, A. Cabot, "Core-shell nanoparticles as building blocks for the bottom-up production of functional nanocomposites:  $\text{PbTe-PbS}$  thermoelectric properties", *ACS Nano* 7 (2013) 2573–2586.
- 28 P. Prete, D. Wolf, F. Marzo, N. Lovergine, "Nano-scale spectroscopic imaging of GaAs-AlGaAs quantum well tube nanowires: correlating luminescence with nanowire size and inner multi-shell structure", *Nanophotonics* 8 (2019) 1567–1577.
- 29 S.-H. Lo, J. He, K. Biswas, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, "Phonon scattering and thermal conductivity in p-type nanostructured  $\text{PbTe-BaTe}$  bulk thermoelectric materials", *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 5175–5184.
- 30 A. U. Khan, N. V. Vlachos, E. Hatzikraniotis, G. S. Polymeris, Ch. B. Lioutas, E. C. Stefanaki, K. M. Paraskevopoulos, I. Giapintzakis, Th. Kyratsi, "Thermoelectric properties of highly efficient Bi-doped  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ge}_y$  materials", *Acta Mater.* 77 (2014) 43–53.
- 31 S. Liu, G. Li, Y. Piao, L. Chang, Y. Gao, Q. Wang, "Improved thermoelectric properties in  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_x$  films caused by oxygen defects via oxygen pressure", *J. Phys. Chem. Solids* 124 (2019) 13–18.
- 32 T. Tian, L. Cheng, J. Xing, L. Zheng, Z. Man, D. Hu, S. Bernik, J. Zeng, J. Yang, Y. Liu, G. Li, "Effects of sintering on the microstructure and electrical properties of ZnO-based thermoelectric materials", *Mater. & Des.* 132 (2017) 479–485.
- 33 Z. L. Wang, C. K. Lin, X. M. Liu, G. Z. Li, Y. Luo, Z. W. Quan, H. P. Xiang, J. Lin, "Tunable photoluminescent and cathodoluminescent properties of ZnO and ZnO:Zn phosphors", *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9469–9476.
- 34 X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, H. C. Ong, "Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films", *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2285.
- 35 C. Ton-That, L. Weston, M. R. Phillips, "Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO", *Phys. Rev. B* 86 (2012) 115205.
- 36 L. N. Lukyanova, I. V. Makarenko, O. A. Usov, P. A. Dementev, "Scanning tunneling spectroscopy of the surface states of Dirac fermions in thermoelectrics based on bismuth telluride", *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018) 055001.

- 37 F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, "Electron localization determines defect formation on ceria substrates", *Science* 309 (2005) 752-755.
- 38 S. Liu, G. Li, Y. Piao, L. Chang, Y. Gao, Q. Wang, "Improved thermoelectric properties in Zn<sub>0.94</sub>Al<sub>0.06</sub>Ox films caused by oxygen defects via oxygen pressure", *J. Phys. Chem. Solids* 124 (2019) 13-18.
- 39 C. J. Chen, "Introduction to Scanning Tunneling Microscopy" (Oxford University Press, 1993).
- 40 C.-P. Lu, G. Li, J. Mao, L.-M. Wang, E. Y. Andrei, "Bandgap, mid-gap states, and gating effects in MoS<sub>2</sub>", *Nano Lett.* 14 (2014) 4628-4633.
- 41 J. P. Small, K. M. Perez, P. Kim, "Modulation of thermoelectric power of individual carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 256801.
- 42 C. Williams, H. Wickramasinghe, "Microscopy of chemical-potential variations on an atomic scale", *Nature* 344 (1990) 317-319.
- 43 J. Park, G. He, R. M. Feenstra, A.-P. Li, "Atomic-scale mapping of thermoelectric power on graphene: role of defects and boundaries", *Nano Lett.* 13 (2013) 3269-3273.
- 44 G. Yzambart, L. Rincon-García, A. A. Al-Jobory, A. K. Ismael, G. Rubio-Bollinger, C. J. Lambert, N. Agrait, M. R. Bryce, "Thermoelectric properties of 2,7-dipyridylfluorene derivatives in single-molecule junctions", *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 27198-27204.
- 45 S. K. Lee, M. Buerkle, R. Yamada, Y. Asai, H. Tada, "Thermoelectricity at the molecular scale: a large Seebeck effect in endohedral metallofullerenes", *Nanoscale* 7 (2015) 20497-20502.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

CL	catodoluminescenza ( <i>cathodoluminescence</i> )
DOS	densità degli stati ( <i>density-of-states</i> )
EBSD	diffrazione di elettroni retro-diffusi ( <i>electron back-scattering diffraction</i> )
EDS	spettroscopia di raggi-X a dispersione di energia ( <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
ET	tomografia elettronica ( <i>electron tomography</i> )
FE-SEM	microscopia elettronica a scansione con sorgente elettronica ad effetto di campo ( <i>field-effect emission gun SEM</i> )
HAADF-TEM	TEM in campo scuro anulare ad alto angolo ( <i>high-angle annular dark field TEM</i> )
HR-TEM	TEM ad alta risoluzione ( <i>high-resolution TEM</i> )
MQW	buca quantica multipla ( <i>multiple quantum well</i> )
PEDOT	<i>poly(3,4-etilendioxitiofene)</i>
PSS	polistirene sulfonato
QD	punto quantico ( <i>quantum dot</i> )
SEM	microscopia elettronica a scansione ( <i>scanning electron microscopy</i> )
SPM	microscopia a scansione di sonda ( <i>scanning probe microscopy</i> )
STEM	microscopia TEM a scansione ( <i>scanning transmission electron microscopy</i> )
STM	microscopia a scansione ad effetto tunnel ( <i>scanning tunneling microscopy</i> )
STS	spettroscopia a scansione ad effetto tunnel ( <i>scanning tunneling spectroscopy</i> )
SWCNT	nanotubi di carbonio a parete singola ( <i>single-walled carbon nanotube</i> )
TEM	microscopia elettronica in trasmissione ( <i>transmission electron microscopy</i> )
UHV	ultra-alto vuoto ( <i>ultra-high vacuum</i> )

## APPENDICE

### **Curriculum Scientifico del Gruppo di Lavoro:**

Il gruppo di lavoro presso l'Università del Salento è costituito dal *Prof. Nicola Lovergine* (ORCID id: <https://orcid.org/0000-0003-0190-4899>), Responsabile Scientifico del gruppo e Professore Associato (S.S.D. FIS/03 – Fisica della Materia) presso il Dip. di Ingegneria dell'innovazione, la *Dott.ssa Paola Prete* (ORCID id: <https://orcid.org/0000-0002-4948-4718>), Ricercatore Senior nel settore Fisica della Materia presso l'Istituto di Microelettronica e Microsistemi del CNR (IMM-CNR), SS di Lecce, e dal *Ing. Fabio Marzo*, Funzionario Tecnico di Laboratorio, Cat. D, presso il Dip. di Ingegneria dell'innovazione. Il Gruppo opera all'interno del Lab. di Fisica e Tecnologia dei Semiconduttori (Lab. FTS) presso il Dip. di Ingegneria dell'Innovazione dell'Università.

Il gruppo ha oltre 28 anni di esperienza nel settore della Fisica e Tecnologia delle etero- e nano-strutture (*quantum well, quantum dot, nanofili, ecc.*) di semiconduttori composti (III-V e II-VI) per la nano-/optoelettronica, l'energia (fotovoltaico), i rivelatori di radiazione X/Gamma e la sensoristica. A partire dal 2005, il gruppo studia lo sviluppo di nano-dispositivi a semiconduttori, quali nano-LED, nano-laser e nano-fotorelatori. L'attività si concentra sulla caratterizzazione fisica (morfologico-strutturale, elettronica, ottica) e funzionale dei nano-materiali e nano-dispositivi in relazione alle modalità di fabbricazione/sintesi degli stessi, il ruolo dello strain e dei difetti (intrinseci ed estrinseci) in strutture a semiconduttore, nonché lo studio degli stati elettronici in etero- e nano-strutture a confinamento quantistico. Le attività tecnologiche riguardano la sintesi (crescita cristallina) delle suddette strutture con metodi di epitassia da fase vapore (VPE) ed in particolare, mediante VPE da metallorganici (MOVPE), nonché lo sviluppo ed applicazione di metodiche di nano-epitassia. Più di recente, l'attività di ricerca si è estesa alla settore dei materiali 2-dimensionali, quali grafene e materiali '*graphene-like*', sintetizzati mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD), ed all'epitassia van der Waals (vdWE) degli stessi.

Le competenze scientifico-tecnologiche specifiche riguardano:

- sintesi da fase vapore e la caratterizzazione di semiconduttori composti II-VI e di loro etero-strutture;
- sintesi da fase vapore e la caratterizzazione di semiconduttori composti III-V e di loro etero- strutture;
- crescita mediante metodi bottom-up (self-assembly) di nano-strutture;
- eteroepitassia di composti III-V su Si;
- sintesi via CVD di grafene ed epitassia vdWE di eterostrutture di materiali 2d;
- modelling dei processi di crescita (MO)VPE di etero- e nano-strutture a semiconduttore;
- caratterizzazione morfologica, strutturale, elettrica ed ottica di strutture epitassiali a semiconduttore mediante metodiche fisiche convenzionali (microscopia elettronica, diffrazione-X, fluorescenza-X, fotoluminescenza/riflettività, Raman, misure elettriche I-V/C-V e misure di effetto Hall);
- caratterizzazione alla nano-scala ed alla scala atomica mediante scansione di micro- e nano-sonde (catodoluminescenza,  $\mu$ -Raman, microscopia a forza atomica, microscopia e spettroscopia *scanning tunnelling* in condizioni UHV, EBIC, ecc.);
- fabbricazione e caratterizzazione di nano-dispositivi a base di nanofili di composti III-V.

Lo sviluppo delle attività di ricerca ha richiesto il concomitante potenziamento delle infrastrutture di ricerca del Lab. FTS, con l'implementazione (negli anni 2007-2008) di un Laboratorio di Spettroscopia Ottica e di un Laboratorio di Diffrazione di Raggi-X, che affiancano le 'facility' di crescita VPE/MOVPE del gruppo di ricerca attualmente costituite di n. 3 reattori dedicati all'epitassia dei semiconduttori composti III-V e II-VI, oltre a diverse apparecchiature di supporto.

Nell'anno solare 2012 il gruppo ha ottenuto l'approvazione di n. 2 progetti infrastrutturali da parte del MIUR (Progetto "*Center for Sustainable Energy, Environment and Mobility (CSEEM)*", PON - Ricerca e Competitività 2007-2013) e della Regione Puglia (Progetto *Rete di Laboratori Pubblici di Ricerca 'PHASHYN'* in associazione con IMM-CNR ed ENEA CR Brindisi) a seguito di Bandi competitivi per un valore complessivo di ca. 2.5 M€, che hanno consentito al gruppo di ricerca di completare la dotazione strumentale dedicata alla caratterizzazione dei nano-materiali e di dotarsi, tra l'altro, di un innovativo Laboratorio di Microscopia

a Scansione di Sonda in condizioni UHV (UHV-SPM) per la caratterizzazione elettrica/foto-elettrica e chimico-fisica avanzata (con risoluzione alla nano-scala) di nano-materiali e nano-dispositivi.

Nel corso degli anni il gruppo ha pubblicato complessivamente oltre 150 lavori scientifici su rivista internazionale 'peer-reviewed' ed atti di conferenze (<https://publons.com/researcher/1454595/nico-lovergine/>). Di seguito, un elenco delle pubblicazioni scientifiche su rivista internazionale degli ultimi 5 anni:

- [1] G. Chen, T. Mc Guckin, E.M. Gallo, P. Prete, I. Miccoli, N. Lovergine, J.E. Spanier, "Sub-surface imaging of coupled carrier transport in GaAs/AlGaAs core-shell nanowires", *Nano Lett.* 15 (2015) 75–79.
- [2] E. Speiser, K. Hinrichs, P. Prete, N. Lovergine, N. Esser, "Vibrational Raman scattering from surfaces of III-V semiconductors: microscopic and macroscopic surface modes", *Phys. Status Sol. (b)* 252 (2015) 11-18.
- [3] I. Miccoli, P. Prete, N. Lovergine, "Mass-transport driven growth dynamics of AlGaAs shells deposited around dense GaAs nanowires by metalorganic vapor phase epitaxy", *CrystEngComm* 17 (2015) 5998-6005.
- [4] E.V. Basiuk, I.J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, E. Abarca-Morales, L.A. Pérez-Rey, M. Re, P. Prete, N. Lovergine, E. Álvarez-Zauco, V.A. Basiuk, "Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines", *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1355–1368.
- [5] G.V. Bianco, M. Losurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Prete, N. Lovergine, P. Capezzuto, G. Bruno, "Direct epitaxial CVD synthesis of tungsten disulfide on epitaxial and CVD graphene", *RSC Adv.* 5 (2015) 98700–98708.
- [6] D. Wolf, A. Lubk, P. Prete, N. Lovergine, H. Lichte, "3D mapping of nanoscale electric potentials in semiconductor structures with electron-holographic tomography", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 364004.
- [7] M. Scuderi, P. Prete, N. Lovergine, C. Spinella, G. Nicotra, "Effect of VLS and VS mechanisms during shell growth of GaAs/AlGaAs core-shell nanowires investigated by transmission electron microscopy", *Mater. Sci. Semic. Process.* 65 (2017) 108–112.
- [8] V. Di Carlo, P. Prete, V.B. Dubrovskii, Y. Berdnikov, N. Lovergine, "CdTe nanowires by Au-catalyzed metalorganic vapor phase epitaxy", *Nano Lett.* 17 (2017) 4075–4082.
- [9] E. Garratt, P. Prete, N. Lovergine, and B. Nikoobakht, "Observation and impact of a 'surface skin effect' on lateral growth of nanocrystals", *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 14845–14853.
- [10] D. Wolf, R. Hübner, T. Niermann, S. Sturm, P. Prete, N. Lovergine, B. Büchner, A. Lubk, "Three-dimensional composition and electric potential mapping of III-V core-multishell nanowires by correlative STEM and holographic tomography", *Nano Lett.* 18 (2018) 4777–4784.
- [11] I. Miccoli, P. Prete, N. Lovergine, "Shape, size evolution and nucleation mechanisms of GaAs nanoislands grown on (111)Si by low temperature metalorganic vapor phase epitaxy", *Cryst. Growth Des.* 19 (2019) 5523-5530.
- [12] P. Prete, D. Wolf, F. Marzo, N. Lovergine, "Nano-scale spectroscopic imaging of GaAs-AlGaAs quantum well tube nanowires: correlating luminescence with nanowire size and inner multi-shell structure", *Nanophotonics* 8 (2019) 1567–1577.
- [13] S. Bettini, R. Pagano, P. Semeraro, M. Ottolini, L. Salvatore, F. Marzo, N. Lovergine, G. Giancane, L. Valli, "SiO<sub>2</sub>-Coated ZnO Nanoflakes Decorated with Ag Nanoparticles for Photocatalytic Water Oxidation", *Chemistry - A European Journal* 25 (2019) 14123-14132.