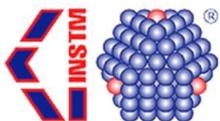




Ricerca di Sistema elettrico

## Messa a punto di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di micro-generatori termoelettrici

Dario Narducci



## MESSA A PUNTO DI NUOVI MATERIALI ATTIVI PER LO SVILUPPO DI MICRO-GENERATORI TERMOELETTRICI

Dario Narducci (INSTM – Unità di Milano Bicocca) calibri 11, nomi puntati da 3 in su

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: Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP 2 - Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici

Linea di attività: LA10 - 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

Responsabile del Work package: Amelia Montone

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM) per una attività di ricerca dal titolo "Messa a punto di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di micro-generatori termoelettrici

Responsabile scientifico ENEA: Antonella Rizzo

Responsabile scientifico INSTM: Dario Narducci

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CRITERI DI SELEZIONE DEI MATERIALI .....	6
2.2 TIPOLOGIE DI MATERIALI TERMOELETTRICI QUALIFICABILI PER APPLICAZIONI DI MICROGENERAZIONE A BASSA TEMPERATURA .....	7
2.2.1 <i>Silicio e sue leghe</i> .....	7
2.2.2 <i>Compositi di polimeri e materiali inorganici nanostrutturati</i> .....	10
2.2.3 <i>Alogenuri di metalli di transizione esterna</i> .....	10
3 CONCLUSIONI.....	10
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	11
5 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO.....	14

## Sommario

L'attività condotta nel primo anno è stata finalizzata ad individuare quattro criteri generali di selezione di materiali utilizzabili per applicazioni di microgenerazione termoelettrica a bassa temperatura: (1) disponibilità, costi e stabilità dei costi delle materie prime; (2) efficienza di conversione e densità di potenza generate ottenibili; (3) maturità delle tecnologie, con particolare riferimento ai fattori limitanti l'industrializzazione dei dispositivi; e (4) possibilità di implementare geometrie di dispositivo non convenzionali, idonee alla semplificazione e alla flessibilizzazione del processo di fabbricazione dei dispositivi. Tali criteri sono stati convertiti in parametri quantitativi. Sulla scorta dei criteri individuati è stato possibile selezionare tre classi di materiali: (1) silicio e sue leghe, che è risultato il materiale più qualificato in termini di TRL e, per le leghe a basso contenuto di Ge, anche sul piano della stabilità dei costi delle materie prime; (2) compositi inorganici-organici, per i quali è risultata particolarmente premiale la possibilità di ridurre la quantità di materiale ad alto costo ed alte prestazioni termoelettriche richiesto; (3) alogenuri di metalli di transizione esterna che, pur essendo materiali meno maturi e più nuovi per le applicazioni termoelettriche, presentano una significativa tradizione preparativa in altri ambiti – e hanno costi e volatilità di costo delle materie prime decisamente interessanti. Tutte le tre classi di materiali si prestano inoltre allo sviluppo di geometrie circuitali semplificate. Le attività del secondo e terzo anno del progetto si indirizzeranno quindi verso una più accurata ed analitica disamina delle tre classi di materiali, sia sul piano tecnologico-scientifico sia su quello economico.

## 1 Introduzione

I generatori termoelettrici sono dispositivi in grado di convertire calore in energia elettrica senza parti in movimento. Una differenza di temperatura applicata agli estremi di un conduttore (elettronico o ionico) genera un gradiente di potenziale elettrochimico dei portatori di carica. Il conseguente gradiente di concentrazione determina uno sbilanciamento di carica che, a circuito aperto, produce un campo elettrico nel mezzo. Il rapporto tra la differenza di potenziale e la differenza di temperatura che lo genera (cambiata di segno) viene detta potere termoelettrico o coefficiente Seebeck del materiale. Se il circuito elettrico viene chiuso, la differenza di temperatura ingenera un flusso di portatori e, conseguentemente, una corrente elettrica. La potenza elettrica ad essa associata è quindi la potenza utile prodotta dalla macchina termica. Il rapporto tra potenza elettrica generata e flusso di calore in ingresso definisce l'efficienza del generatore termoelettrico.

I generatori termoelettrici (TEG) presentano importanti vantaggi rispetto alle macchine termiche convenzionali. Essi sono principalmente legati alla loro affidabilità e miniaturizzabilità. Infatti, l'assenza di parti in movimento ne garantisce tempi di vita medi superiori ai 25 anni, periodo durante il quale i TEG operano senza necessità di alcuna attività di manutenzione; e consente inoltre di realizzare generatori termoelettrici con superfici di scambio arbitrariamente piccole, tipicamente comprese tra le decine di centimetri quadri fino a poche decine di micrometri quadri. Inoltre, i TEG consentono generare potenza elettrica anche su differenze di temperatura tra sorgente calda e fredda di poche decine di gradi – un regime operativo accessibile a pochi tipi di macchine termiche (es.: motori Rankine e Brayton) che presentano tuttavia limiti d'uso importanti a causa della loro fragilità meccanica.

Per converso, i TEG presentano due limitazioni che ne hanno fin qui impedito un impiego massiccio: (1) la bassa efficienza di conversione che, a parità di temperatura della sorgente calda, sono di un ordine di grandezza più basse di quelle ottenibili con le macchine termiche; e (2) i costi di installazione, ovvero il costo per watt elettrico prodotto dei TEG, ad oggi superiore ai 5 euro/watt [1], [2].

Se tali fattori sono oggettivamente ostativi all'impiego di TEG per la macrogenerazione elettrica (ad es. attraverso il recupero del calore dissipato da impianti industriali o simili; o per la riduzione dei consumi di motori termici), la ridotta efficienza non costituisce una limitazione importante nella microgenerazione distribuita di potenza elettrica, dove è stato dimostrato [3] che anche gli attuali dispositivi TEG commercialmente disponibili sono in grado di fornire potenza elettrica sufficiente alle esigenze di funzionamento di sensori wireless di ultima generazione; e di competere in termini di costi complessivi con soluzioni più tradizionali quali le batterie al litio. Ciò che invece ancora frena un più ampio utilizzo dei TEG in questo contesto è la complessità dei processi di fabbricazione dei TEG, che limitano la disponibilità di dispositivi con geometria ottimizzata per specifiche applicazioni; e la parallela complessità di integrazione/assemblaggio dei TEG all'interno dei sistemi di controllo e alimentazione dei sensori stessi.

A questo fine, questo progetto ha individuato come fattori chiave per lo sviluppo di microgeneratori termoelettrici l'individuazione di materiali che, oltre a garantire efficienze di conversione accettabili, possano consentire una semplificazione dei processi costruttivi richiesti per la realizzazione di microTEG. Inoltre, in considerazione del previsto rapidissimo aumento del numero di sensori wireless prevista nel più ampio contesto dello sviluppo dell'Internet of Things (IoT), è opportuno che i materiali innovativi obiettivo di questo progetto siano basati su elementi geo-abbondanti (oltre che atossici e ambientalmente sostenibili).

La disponibilità di tecnologie abilitanti per l'alimentazione autonoma, locale e rinnovabile di sensori distribuiti è attesa avere un impatto importante su un più razionale uso della risorsa elettrica attraverso la costruzione di reti di sensori capaci di monitorare (e correggere) usi impropri della risorsa elettrica da parte dell'utilizzatore ultimo (*smart home, smart buildings*) – con una positiva ricaduta economica sia sull'utilizzatore ultimo sia sulla comunità nazionale, per i vantaggi connessi con una riduzione dell'impatto ambientale delle fonti energetiche non rinnovabili.

Durante il primo anno di progetto è stata condotta una attività finalizzata a definire una strategia di selezione dei materiali non convenzionali competitivi sia rispetto all'attuale standard termoelettrico di mercato ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) sia rispetto ad altre tecnologie di conversione del calore disponibile a bassa temperatura.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Criteri di selezione dei materiali

L'analisi della letteratura scientifica è stata condotta attraverso la previa definizione di criteri che potessero consentire l'individuazione di materiali idonei alla efficiente conversione termoelettrica nella regione delle basse temperature (300 – 500 K).

Tali criteri sono risultati essere:

- (1) disponibilità delle materie prime, loro costi e stabilità dei contesti d'uso. Tale criterio intercetta la priorità progettuale secondo la quale le tecnologie che saranno sviluppate dovranno armonizzarsi con gli indirizzi generali che la UE ha individuato come caratterizzanti il *New Green Deal*, e quindi dovranno focalizzarsi su materiali non tossici nell'intero ciclo di vita del dispositivo, ampiamente disponibili senza polarizzazioni geografiche, con costi ridotti e stabili a fronte di un incremento della richiesta da parte del mercato, anche in altri contesti di impiego;
- (2) efficienza di conversione e densità di potenza generate ottenibili. Ovviamente i materiali dovranno avere già dimostrato o comunque validato su scala di laboratorio (TRL 2) le loro potenzialità come materiali termoelettrici. Questo non è limitato alle sole strette proprietà termoelettriche (figura di merito e fattore di potenza) ma deve considerare anche la disponibilità di coppie p e n compatibili per la realizzazione di generatori termoelettrici (TEG).
- (3) maturità delle tecnologie, con particolare riferimento ai fattori limitanti l'industrializzazione dei dispositivi. E' opportuno che i materiali oggetto dell'attività possano scalare la catena della *technology readiness* in tempi rapidi, facendo uso di competenze già disponibili e maturate attraverso altri contesti applicativi;
- (4) possibilità di implementare geometrie di dispositivo non convenzionali, idonee alla semplificazione e alla flessibilizzazione del processo di fabbricazione dei dispositivi. Questo addizionale criterio è parte (non condizionante) degli indirizzi progettuali e comprende la possibilità di realizzare TEG con giunzioni p-n dirette (quindi senza la necessità di connessioni tra elementi p e n realizzate attraverso metalli).

I quattro criteri generali sono stati declinati e implementati utilizzando indici quantitativi, come segue.

La disponibilità delle materie prime, i loro costi e la loro stabilità sono stati assunti come fattore discriminante dato che essi determinano la industrializzabilità del dispositivo finale. In particolare, è stato considerato come elemento centrale la stabilità dei costi delle materie prime, che impatta sulla industrializzabilità in maniera maggiore rispetto al costo specifico della materia prima [4]. L'*indice di stabilità* è stato definito come la variazione relativa per anno del costo normalizzato rispetto alla variazione relativa per anno del costo del tellurio, elemento critico nel materiale termoelettrico di riferimento –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Esso ha consentito di escludere materiali con indice  $\geq 1$  (Tabella 1).

L'efficienza di conversione e le densità di potenza ottenibili hanno costituito il secondo criterio di soglia. I materiali ammissibili secondo il primo criterio sono stati analizzati (sulla scorta della letteratura disponibile) e validati (o esclusi) in rapporto alla richiesta di potenza media di sensori wireless. Sono stati quindi esclusi materiali che non potessero permettere di verificare il criterio almeno all'80%.

Come ulteriori indici di qualità sono stati impiegati quelli di maturità delle tecnologie e quello relativo alla possibilità di implementare geometrie di dispositivo non convenzionali, idonee alla semplificazione e alla flessibilizzazione del processo di fabbricazione dei dispositivi. Per entrambi, l'indice è stato definito come fattore di merito prospettico, legato alle conoscenze attualmente disponibili nella letteratura bianca e grigia, compreso tra 5 (tecnologia matura ovvero strutture di dispositivo già implementate) e 0 (tecnologia sperimentale ovvero nessuna sperimentazione disponibile).

L'intera analisi è stata ovviamente focalizzata sull'intervallo delle basse temperature (300 K- 500 K).

**Tabella 1: Costo delle materie prime e dei loro aggregati e stabilità dei costi (Fonte: <https://www.statista.com/>)**

Elemento	Costo medio 2019 (USD/kg)	Variazione di costo rispetto all'anno precedente (USD/Kg)	Variazione relativa di costo (anno <sup>-1</sup> )	Indice relativo di stabilità
Tellurio	36.73	+5.28	+0.143	+1.000
Silicio policristallino	7.21	- 1.12	-0.155	-1.080
Germanio	1300	+118	+0.091	+0.636
SiGe 90-10	136.5	+20.62	+0.078	+0.545
Rame	6.490	-0.040	-0.0061	-0.043
Petrolio	0.404	-0.063	-0.156	-1.090

## 2.2 Tipologie di materiali termoelettrici qualificabili per applicazioni di microgenerazione a bassa temperatura

I risultati della analisi sono stati riportati nel dettaglio in pubblicazioni scientifiche [3], [5]. In sintesi, la disamina condotta ha individuato tre classi di materiali di interesse per le finalità del progetto:

1. silicio e sue leghe di germanio con densità relative inferiori al 10% molari.
2. compositi di polimeri e materiali inorganici nanostrutturati
3. alogenuri di metalli di transizione esterna

### 2.2.1 Silicio e sue leghe

L'uso del silicio come materiale termoelettrico in moduli termoelettrici è stato già proposto all'inizio del 2000, sia in forma massiva che di film sottile [6]–[15]. Nonostante la bassissima figura termoelettrica di merito di silicio, sia in silicio policristallino che monocristallino, i dispositivi a base di silicio sono stati sviluppati per sfruttare appieno le potenzialità di microlavorazione del silicio.

L'uso del silicio e dei materiali basati su silicio non è limitato ai dispositivi integrati. Sono noti tentativi di adattare la tecnologia del silicio ad una disposizione verticale delle termocoppie. Ad esempio, è stato presentato un modulo termoelettrico basato su TEG di silicio monocristallino in cui le termocoppie di silicio sono state ottenute con un alto rapporto dimensionale [15]. Il processo di fabbricazione ha condotto alla fabbricazione di singole termocoppie di silicio monocristallo utilizzabili per implementare array verticali di termoelementi per la generazione di energia. In questo modo il dispositivo finale avrebbe dimensioni paragonabili a quelle di TEG realizzati con materiali termoelettrici massivi. Tuttavia, a causa delle limitazioni intrinseche del silicio come materiale termoelettrico, tutti i TEG microlavorati a base di silicio presentati in letteratura forniscono una potenza generata al di sotto di 1  $\mu$ W.

Il silicio monocristallino è in effetti un materiale relativamente inefficiente per applicazioni termoelettriche a ragione della sua elevata conducibilità termica (Figura 1). Coefficienti Seebeck in Si di tipo p e n furono misurati negli anni Cinquanta da Geballe [16] e più recentemente rimisurati da Stranz et al. [17]. Le misure hanno indicato che i migliori fattori di potenza sono raggiunti a densità di portatori prossimi alla soglia di degenerazione ( $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), dove il fattore di potenza può raggiungere valori superiori a 0.5 mW/mK<sup>2</sup>.

Un modo piuttosto comune per ridurre la conducibilità termica di Si, che è stato ampiamente esplorato in passato, è stato quello di introdurre difetti di punto estesi in grado di aumentare la dispersione dei fononi acustici. Mentre l'impiego generico di difetti riduce anche la mobilità elettronica del materiale, è stato trovato che la policristallinità può migliorare il rapporto  $\sigma / \kappa$ . Ciò ha portato a migliorare la figura di merito fino a 0.023 a 300 K in film sottili di Si con grani di 42 nm [18]. Abbastanza chiaramente, tali valori non possono competere in termini di efficienza complessiva con i materiali termoelettrici standard come Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Tuttavia, negli ultimi anni la migliore comprensione della dinamica dei fononi, per lo più proveniente dall'analisi della conduzione di calore in nanostrutture, ha contribuito ad affinare le strategie per diminuire la conducibilità termica di Si con impatto marginale sulla mobilità del portatore di carica. L'ingegneria dei difetti ha consentito di ottenere conducibilità termiche ultra-basse usando la dispersione fonone selettiva. Tra le strategie per migliorare le proprietà termoelettriche di un materiale, una molto promettente e stimolante è stato quello di selezionare difetti strutturali in grado di disperdere fononi senza ridurre la mobilità elettronica. Anche se questo approccio è destinato a fallire in materiali standard, si è dimostrato molto efficace su scala nanometrica.

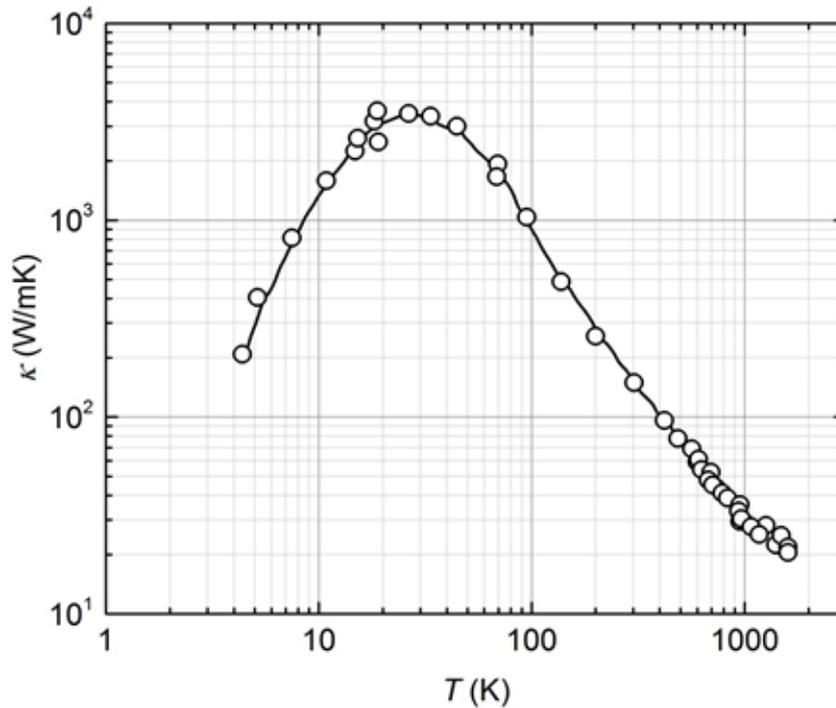


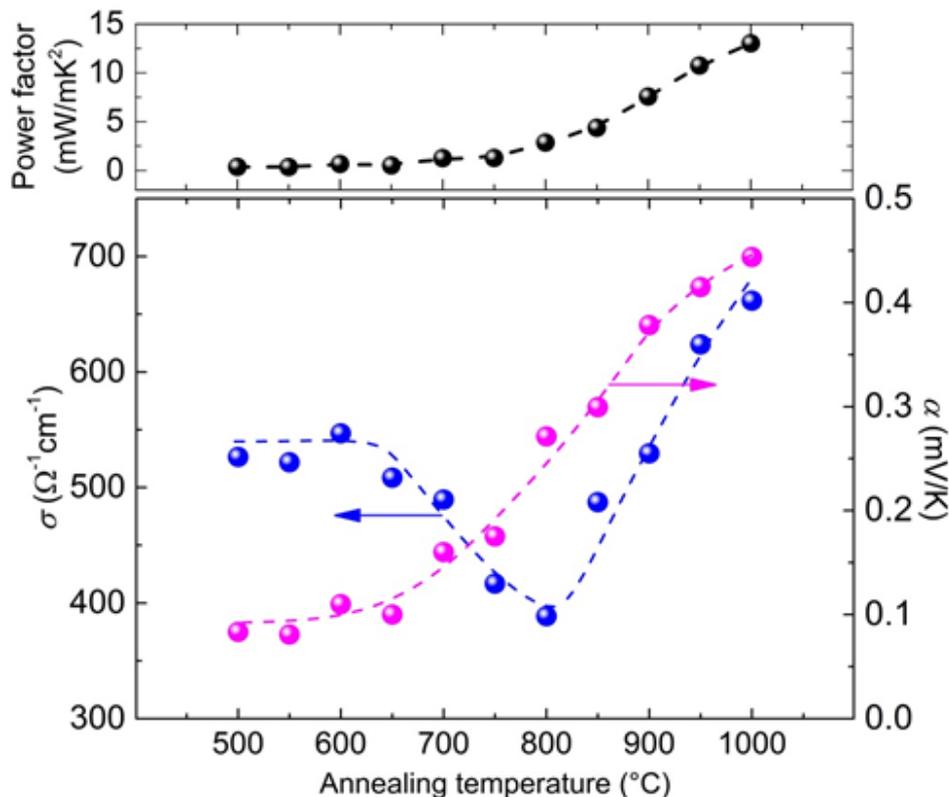
Figura 1: Conducibilità termica del silicio monocristallino [19].

Il silicio non dimensionalmente confinato non è tuttavia necessariamente caratterizzato da ZT bassi, se il silicio funge da matrice di nanocompositi. L'effetto dei precipitati in silicio è stato recentemente studiato da Narducci *et al.* [20]. Ovviamente, la semplice introduzione di bordi di grano (GB) può essere previsto portare ad una degradazione sia della conducibilità termica sia di quella elettrica, con ridotto vantaggio sull'efficienza termoelettrica. Tuttavia, già nel 1988 Vining aveva dimostrato che le proprietà termoelettriche di silicio nanocristallino (ncSi) fortemente drogato boro può mostrare un miglioramento inatteso del fattore di merito termoelettrico dovuto alla precipitazione di  $\text{SiB}_3$  [21], portando ad un aumento inatteso della mobilità di lacune [22]. La conducibilità elettrica e il coefficiente Seebeck misurati in pastiglie di ncSi ottenute mediante pressatura a caldo a 1250 °C presentano infatti anomalie, con il coefficiente Seebeck in aumento con la concentrazione di boro tra 1,0% e 20% at. Vining ipotizzò che fosse una seconda fase con un elevato coefficiente Seebeck ad essere responsabile dell'incremento del coefficiente Seebeck. Inoltre, la mobilità anomala delle lacune ( $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a 300 K) è stata trovata essere consistente con la presenza di barriere di potenziale ai GB che, a causa degli alti livelli di drogaggio, possono dare luogo a fenomeni di tunneling [23].

L'aumento simultaneo della conducibilità elettrica e del coefficiente di Seebeck nel ncSi altamente drogato con boro è stato recentemente riportato [24], [25]. In film sottili di silicio nanocristallino drogati con una concentrazione di boro di 0,9% mol. e con struttura colonnare, la ricottura a 1000 °C ha portato al raddoppio della conducibilità elettrica, mentre il coefficiente Seebeck è stato anche inaspettatamente trovato aumentare da 0.10 a 0.45 mV/K. È stato così raggiunto un fattore di potenza (PF) di  $13 \text{ mW K}^{-2}\text{m}^{-1}$  [25], [26] (Figura 2), più di sei volte superiori a quelli osservati nel silicio monocristallino, e quasi venticinque volte più grandi che nel silicio nanocristallino standard [27]. La dipendenza della densità di

portatori dalla temperatura di ricottura ha potuto essere correlata alla precipitazione di seconde fasi di siliciuro di boro ai bordi grano di ncSi [28], [29].

La conferma indiretta dell'opportunità offerta dai nanoprecipitati nel silicio è stata fornita da altri gruppi di ricerca, mostrando comportamenti simili in nanosilicio di tipo n [18] e in pellets di Si fortemente drogati con fosforo [30]. Il concetto che sostiene le prestazioni avanzate del materiale termoelettrico sviluppato è connesso alle interazioni tra seconde fasi [20], [31], [32]. In silicio questo ha portato ad un aumento importante del fattore di potenza termoelettrico e, da ultimo, della figura di merito, raggiungendo il valore di 0.7 a temperatura ambiente [20], valore assai prossimo a quello di  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



**Figura 2: coefficiente di Seebeck, conducibilità elettrica e fattore di potenza a 300 K di silicio nanocristallino pesantemente drogato di boro a seguito di ricottura [20].**

Ulteriore applicazione di questo effetto è stata ricercata in leghe SiGe. Tali leghe furono il primissimo tipo di materiale usato in TEGs. I generatori termoelettrici a radioisotopi (RTEGs) sono stati usati dalla NASA per alimentare i veicoli spaziali sin dal 1961. I livelli di potenza elettrica richiesti sono stati ottenuti con la scelta appropriata di fonti di calore incorporate nel sistema RTEG, dove SiGe convertiva parzialmente il calore generato dal decadimento radioattivo di Pu-238. Mentre PbTe è stato inizialmente utilizzato come convertitore termoelettrico per RTEGs a bassa potenza (che operano a  $< 865$  K), la sua limitata stabilità a temperature elevate ha portato la NASA a spostarsi verso gli elementi termoelettrici in SiGe, che hanno ampiamente dimostrato di poter operare senza un significativo degrado prestazionale su più di 15 anni a temperature fino a 1275 K. TEG a base di SiGe sono quindi sistemi ad alto TRL che non sono stati utilizzati nelle applicazioni terrestri per lo più a causa del costo del germanio. Attualmente, un importante sforzo di ricerca si è spostato verso lo studio di leghe povere in Ge. Spostandosi dalla composizione standard  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ , nanocompositi (pellet) di  $\text{Si}_{95}\text{Ge}_5$  sono stati dimostrati essere un compromesso più che ragionevole in termini di costi ed efficienza, preservando una elevata stabilità operativa fino a 1000 °C [33], [34].

Conseguentemente, il silicio e le sue leghe povere in germanio risultano qualificarsi sia rispetto agli indicatori di disponibilità e costo, di efficienza e di maturità tecnologica.

### 2.2.2 Compositi di polimeri e materiali inorganici nanostrutturati

Mentre le prestazioni termoelettriche dei materiali organici e polimerici risultano a tutt'oggi troppo ridotte per una loro reale applicazione in dispositivi termoelettrici [5], molto più interessante appare la possibilità di impiegare polimeri come matrici ospitanti nanostrutture inorganiche (nanofili, principalmente) ad alta efficienza termoelettrica. La letteratura scientifica ha mostrato, anche se in via ad oggi preliminare (TRL 1-2), come sia possibile innalzare significativamente l'efficienza di materiali polimerici disperdendo in essi nanofili di tellururi di bismuto e di altri elementi di transizione [35]–[37]. Il vantaggio principale di questa strategia consiste (a) nella riduzione dei costi del materiale e (b) nella possibilità di ottenere materiali termoelettrici (compositi) in grado di conformarsi, a ragione della loro deformabilità, a superfici di scambio irregolari. Anche se la tecnologia è decisamente meno matura di quella relativa al silicio, le tecniche di preparazione dei polimeri sono ovviamente ben consolidate. Meno immediato è viceversa l'individuazione di tecnologie scalabili per la preparazione massiva di nanofili, anche se sono state recentemente evidenziate nuove opportunità derivanti dall'impiego di tecniche bottom-up di più basso costo e maggiore industrializzabilità [38]–[41]. Sul piano della economicità e della eco-compatibilità, il ricorso a volumi decisamente inferiori di materiali pregiati diminuisce (anche se non azzerà) le obiezioni correntemente sollevate rispetto all'esteso impiego di tellururi nella conversione termoelettrica. Infine, rispetto all'applicazione finale e alle potenze generabili, i materiali soddisfano in generale il criterio di ammissibilità fissato in premessa [42], [43].

### 2.2.3 Alogenuri di metalli di transizione esterna

Negli ultimi anni si è osservato un recupero dell'interesse per gli alogenuri di metalli di transizione del gruppo d (e in particolare verso CuI) come materiali termoelettrici. La principale ragione è connessa alla sua trasparenza nella regione del visibile [44]–[48], che rende CuI anche di interesse per le finalità di questo progetto in rapporto al suo utilizzo in minicelle solari ibride fotovoltaiche-termoelettriche [49]–[52].

Rispetto ai criteri di selezione riportati in premessa, CuI e altri alogenuri di metalli di transizione soddisfano i criteri di abbondanza e costo. CuI soddisfa inoltre anche il criterio di maturità tecnologica, in considerazione della abbondante letteratura relativa alla preparazione di film sottili di CuI per applicazioni non termoelettriche [53], e di potenza generabile [45].

## 3 Conclusioni

L'attività condotta ha reso disponibile un quadro aggiornato delle tipologie di materiali termoelettrici qualificabili per applicazioni di microgenerazione a bassa temperatura. L'analisi ha permesso di valutare la profittabilità tecnologica dei materiali in rapporto alla loro maturità tecnologica (inclusiva delle metodologie di fabbricazione, ovvero di preparazione del materiale e di realizzazione dei contatti elettrici richiesti per geometrie convenzionali di generatori termoelettrici).

Sulla scorta dei criteri individuati, è stato possibile selezionare tre classi di materiali, i cui indici di merito sono riassunti in Tabella 2. Le attività del secondo e terzo anno del progetto si indirizzeranno quindi verso una più accurata ed analitica disamina delle tre classi di materiali, sia sul piano tecnologico e scientifico sia su quello economico. Sul piano delle geometrie di dispositivo, tutte le tre classi di materiali abilitano la progettazione di TEG non convenzionali a giunzione diretta, geometria che sarà anche oggetto delle attività previste nel prosieguo delle attività.

**Tabella 2: Quadro riassuntivo delle classi di materiali selezionate nel primo anno di attività**

Classe di materiali	Economicità e disponibilità delle materie prime	Efficienza e potenza	Maturità delle tecnologie
<b>Silicio e sue leghe</b>	0.84	Sì (100%)	5
<b>Nanocompositi polimerici</b>	0.61	Sì (80%)	3
<b>Alogenuri</b>	0.83	Sì (80%)	3

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] S. K. Yee, S. Leblanc, K. E. Goodson, and C. Dames, “\$ per W metrics for thermoelectric power generation: Beyond ZT,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 9, pp. 2561–2571, 2013.
- [2] T. J. Hendricks, “Thermoelectric System Economics: Where the Laws of Thermoelectrics, Thermodynamics, Heat Transfer and Economics Intersect,” *MRS Adv.*, vol. 4, no. 08, pp. 457–471, 2019.
- [3] D. Narducci, “Thermoelectric harvesters and the internet of things: technological and economic drivers,” *J. Phys. Energy*, vol. 1, no. 2, p. 024001, 2019.
- [4] D. Parker, “The future impact of materials security on the UK manufacturing industry,” 2013. [Online]. Available: [https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/283901/ep27-material-security-impact-uk-manufacturing.pdf](https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/283901/ep27-material-security-impact-uk-manufacturing.pdf). [Accessed: 31-Dec-2019].
- [5] D. Beretta *et al.*, “Thermoelectrics: From history, a window to the future,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 138, no. September 2018, pp. 210–255, 2019.
- [6] M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, and G. Wachutka, “Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 97–98, pp. 535–542, 2002.
- [7] H. Bottner *et al.*, “New thermoelectric components using microsystem technologies,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 13, no. 3, pp. 414–420, Jun. 2004.
- [8] S. Hasebe *et al.*, “Polymer based smart flexible thermopile for power generation,” in *17th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. Maastricht MEMS 2004 Technical Digest*, 2004, pp. 689–692.
- [9] T. Huesgen, P. Woias, and N. Kockmann, “Design and fabrication of MEMS thermoelectric generators with high temperature efficiency,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 145–146, no. 1–2, pp. 423–429, 2008.
- [10] A. Jacquot, W. L. Liu, G. Chen, J. P. Fleurial, A. Dauscher, and B. Lenoir, “Fabrication and modeling of an in-plane thermoelectric micro-generator,” in *Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT '02.*, 2002, pp. 561–564.
- [11] M. Kishi *et al.*, “Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source,” in *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No.99TH8407)*, 1999, pp. 301–307.
- [12] V. Leonov, T. Torfs, P. Fiorini, and C. Van Hoof, “Thermoelectric Converters of Human Warmth for Self-Powered Wireless Sensor Nodes,” *IEEE Sens. J.*, vol. 7, no. 5, pp. 650–657, May 2007.
- [13] M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T. F. Sturm, M. Franosch, and G. Wachutka, “Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 114, no. 2–3, pp. 362–370, 2004.
- [14] T. Toriyama, M. Yajima, and S. Sugiyama, “Thermoelectric micro power generator utilizing self-standing polysilicon-metal thermopile,” in *Technical Digest. MEMS 2001. 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.01CH37090)*, 2001, pp. 562–565.
- [15] S. C. Allison, R. L. Smith, D. W. Howard, C. González, and S. D. Collins, “A bulk micromachined silicon

- thermopile with high sensitivity," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 104, no. 1, pp. 32–39, Mar. 2003.
- [16] T. Geballe and G. Hull, "Seebeck effect in silicon," *Phys. Rev.*, vol. 98, no. 4, pp. 940–947, 1955.
- [17] A. Stranz, J. Kaehler, A. Waag, and E. Peiner, "Thermoelectric properties of high-doped silicon from room temperature to 900 K," *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 2381–2387, 2013.
- [18] T. Claudio *et al.*, "Nanocrystalline silicon: lattice dynamics and enhanced thermoelectric properties," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 47, pp. 25701–25709, 2014.
- [19] C. J. Glassbrenner and G. A. Slack, "Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3 K to the Melting Point," *Phys. Rev.*, vol. 134, pp. A1058–A1069, 1964.
- [20] D. Narducci, S. Frabboni, and X. Zianni, "Silicon de novo: Energy filtering and enhanced thermoelectric performances of nanocrystalline silicon and silicon alloys," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 47, pp. 12176–12185, 2015.
- [21] C. B. Vining, "The Thermoelectric Properties of Boron-Doped Silicon and Silicon-Germanium in the As-Hot Pressed Conditions," JPL/Calif. Inst. of Tech. technical report, 1988.
- [22] C. B. Vining, "A model for the high-temperature transport properties of heavily doped n-type silicon-germanium alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, pp. 331–341, 1991.
- [23] J. Y. W. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 12, pp. 5247–5254, 1975.
- [24] D. Narducci, E. Selezneva, G. F. Cerofolini, E. Romano, R. Tonini, and G. Ottaviani, "Opportunities and challenges in the use of heavily doped polycrystalline silicon as a thermoelectric material," in *Proc. 8th European Conf. on Thermoelectrics*, 2010, pp. 141–146.
- [25] D. Narducci, E. Selezneva, G. Cerofolini, S. Frabboni, and G. Ottaviani, "Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors," *J. Solid State Chem.*, vol. 193, pp. 19–25, 2012.
- [26] D. Narducci, E. Selezneva, G. Cerofolini, S. Frabboni, and G. Ottaviani, "High figures of merit in degenerate semiconductors. Energy filtering by grain boundaries in heavily doped polycrystalline silicon," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1449, pp. 311–314, 2012.
- [27] S. K. Bux *et al.*, "Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 15, pp. 2445–2452, 2009.
- [28] D. Narducci *et al.*, "Enhanced Thermoelectric Properties of Strongly Degenerate Polycrystalline Silicon upon Second Phase Segregation," in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2011, vol. 1314, p. DOI: 10.1557/opl.2011.511.
- [29] D. Narducci *et al.*, "Enhancement of the power factor in two-phase silicon-boron nanocrystalline alloys," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, no. 6, pp. 1255–1258, 2014.
- [30] A. Yusufu *et al.*, "Bottom-up nanostructured bulk silicon: a practical high-efficiency thermoelectric material," *Nanoscale*, vol. 6, no. 22, pp. 13921–7, 2014.
- [31] X. Zianni and D. Narducci, "Parametric modeling of energy filtering by energy barriers in thermoelectric nanocomposites," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 3, p. 035102, 2015.
- [32] X. Zianni, N. Neophytou, and D. Narducci, "Compact Model for Thermoelectric Power Factor Enhancement by Energy Barriers in a Two-phase Composite Semiconductor," in *Materials Today: Proceedings*, 2015, vol. 2, no. 2, pp. 497–503.
- [33] Y. dong Xu, G. ying Xu, and C. chun Ge, "Improvement in thermoelectric properties of n-type Si<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub> alloys by heavy multi-dopants," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 12, pp. 1070–1073, 2008.
- [34] B. Yu *et al.*, "Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 2077–2082, 2012.
- [35] N. E. Coates *et al.*, "Effect of interfacial properties on polymer-nanocrystal thermoelectric transport," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 11, pp. 1629–1633, 2013.
- [36] P. Kumar *et al.*, "Polymer morphology and interfacial charge transfer dominate over energy-dependent scattering in organic-inorganic thermoelectrics," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2018.
- [37] A. Yoshida and N. Toshima, "Thermoelectric Properties of Hybrid Thin Films of PEDOT-PSS and Silver Nanowires," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, no. 6, pp. 2914–2919, 2016.

- [38] D. Teng, L. Wu, W. He, and C. Ye, "High-density silicon nanowires prepared via a two-step template method," *Langmuir*, vol. 30, no. 8, pp. 2259–2265, 2014.
- [39] G. Pennelli, "Top-down fabrication of silicon nanowire devices for thermoelectric applications: properties and perspectives," *Eur. Phys. J. B*, vol. 88, no. 5, p. 121, 2015.
- [40] F. Bai, M. Li, R. Huang, D. Song, B. Jiang, and Y. Li, "Template-free fabrication of silicon micropillar/nanowire composite structure by one-step etching," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, p. 557, 2012.
- [41] X. Li *et al.*, "Upgraded silicon nanowires by metal-assisted etching of metallurgical silicon: A new route to nanostructured solar-grade silicon," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 23, pp. 3187–3191, 2013.
- [42] C. Cho, K. L. Wallace, P. Tzeng, J. H. Hsu, C. Yu, and J. C. Grunlan, "Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 7, p. 1502168, 2016.
- [43] M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, and D. K. Aswal, "Conductive polymers for thermoelectric power generation," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 93, pp. 270–310, 2018.
- [44] C. Yang, M. Kneiß, M. Lorenz, and M. Grundmann, "Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 46, pp. 12929–12933, 2016.
- [45] C. Yang *et al.*, "Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. May, pp. 4–10, 2017.
- [46] N. P. Klochko *et al.*, "Semi-transparent copper iodide thin films on flexible substrates as p-type thermolegs for a wearable thermoelectric generator," *Thin Solid Films*, vol. 683, pp. 34–41, 2019.
- [47] J. Coroa *et al.*, "Highly transparent copper iodide thin film thermoelectric generator on a flexible substrate," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 61, pp. 35384–35391, 2019.
- [48] B. M. M. Faustino *et al.*, "CuI p-type thin films for highly transparent thermoelectric p-n modules," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 6867, 2018.
- [49] G. Contento, B. Lorenzi, A. Rizzo, and D. Narducci, "Efficiency enhancement of a-Si and CZTS solar cells using different thermoelectric hybridization strategies," *Energy*, vol. 131, pp. 230–238, 2017.
- [50] B. Lorenzi, G. Contento, V. Sabatelli, A. Rizzo, and D. Narducci, "Theoretical Analysis of Two Novel Hybrid Thermoelectric-Photovoltaic Systems Based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 3, pp. 1608–1615, 2017.
- [51] B. Lorenzi and G. Chen, "Theoretical efficiency of hybrid solar thermoelectric-photovoltaic generators," *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 2, p. 024501, 2018.
- [52] B. Lorenzi, G. Contento, V. Sabatelli, A. Rizzo, and D. Narducci, "Theoretical analysis of two novel hybrid thermoelectric-photovoltaic systems based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 3, pp. 1608–1615, 2017.
- [53] G. A. Sepalage *et al.*, "Copper(I) Iodide as Hole-Conductor in Planar Perovskite Solar Cells: Probing the Origin of J–V Hysteresis," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 35, pp. 5650–5661, Sep. 2015.

## 5 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

**Dario Narducci** è nato a Milano nel 1960. Laureato in chimica presso l'Università di Milano nel 1984, dal 1985 al 1988 ha condotto il suo dottorato di ricerca in chimica presso lo stesso ateneo, dove ha svolto una tesi sulle proprietà di trasporto di carica in sistemi disordinati. Durante il periodo di dottorato è stato ospite per tre mesi del Laboratorio di spettroscopie di risonanza dell'Università di Amsterdam, dove ha studiato la risonanza di spin elettronico di difetti e impurezze in silicio. Dal 1988 al 1990 è stato *post-doctoral fellow* presso l'*IBM Thomas J. Watson Research Center* di Yorktown Heights, NY, dove ha condotto studi sulle proprietà elettriche di diamante semiconduttore. Nel 1990 è rientrato all'Università di Milano, Dipartimento di chimica fisica ed elettrochimica, come ricercatore universitario, spostandosi nel 1997 presso il Dipartimento di scienza dei materiali dell'Università di Milano Bicocca, dove è diventato professore associato di chimica fisica nel 2000.

Gli interessi di ricerca di Dario Narducci sono concentrati sin dall'inizio della sua attività sulla chimica fisica dei solidi e dei materiali, e in particolare sulla chimica fisica del silicio. I suoi studi sono focalizzati sulle proprietà di trasporto di materiali disordinati, anche in vista delle loro applicazioni in ambito energetico; e sulla scienza della superficie, dove è stato attivo sia su problematiche di base (chimica fisica degli ossidi e delle loro superfici, ricostruzione chimica delle superfici di silicio monocristallino, auto-assemblaggio di molecole organiche su silicio, e interazioni supramolecolari gas-superficie) sia su questioni più orientate alle applicazioni tecnologiche (sensori chimici a base di silicio e biosensori).

Dal 2008 Narducci ha sviluppato un'intensa attività di ricerca sulla termoelettricità e sulle sue applicazioni per il recupero di calore, focalizzando la sua attività su silicio nanostrutturato *top-down* (nanofili e nanostrati) e *bottom-up*. Nel 2010 è stato nominato *Chief Technical Officer* (CTO) e membro del consiglio di amministrazione di una *start-up* cofinanziata da ERG SpA e LFoundry, finalizzata allo sviluppo di generatori termoelettrici a base di silicio. Come CTO ha promosso collaborazioni tra partner industriali e centri di ricerca europei in Italia, Grecia, Austria e Regno Unito. Narducci è stato *workpackage leader* all'interno del consorzio SiNERGY (FP7), lavorando allo sviluppo di tecnologie di *energy harvesting* basate su silicio. I suoi interessi si sono successivamente estesi alle proprietà termoelettriche di polimeri, sistemi multifase e nanocompositi.

Dario Narducci è stato membro fondatore del comitato scientifico del centro interuniversitario nanotecnologico di Como (L-NESS), del progetto SISSA (Trieste) e ha servito per due mandati come membro del consiglio regionale lombardo della Società Chimica Italiana. È anche membro del Consorzio Nazionale Interuniversitario per la Scienza dei Materiali (CNISM), della *European Materials Research Society* e della *Materials Research Society*. Narducci è socio fondatore della Associazione Italiana di Termoelettricità, di cui è Presidente, ed è vicepresidente della *European Thermoelectric Society* e membro del *Board of Directors* della *International Thermoelectric Society*.

Autore di più di 150 pubblicazioni scientifiche, Narducci è anche autore di un libro sulla nanotecnologia, di un libro sui generatori solari ibridi fotovoltaico-termoelettrico e di quindici brevetti.