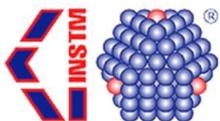




Ricerca di Sistema elettrico

# 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)

Dicembre 2020

### 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: WP2 "Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici"

Linea di attività: LA 2.11 "Messa a punto di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di micro-generatori termoelettrici"

Responsabile del Progetto: Ing. Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Dott.ssa Amelia Montone ENEA

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: Dott.ssa Antonella Rizzo

Responsabile scientifico INSTM: Dario Narducci

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 MODELLI DI TRASPORTO DI CARICA IN NANOCOMPOSITI IBRIDI ORGANICO-INORGANICO .....	5
2.2 MODELLI CHIMICO-FISICI DI CORRELAZIONE TRA CONDIZIONI DI DEPOSIZIONE E MICROSTRUTTURA DI MATERIALI IBRIDI.....	7
3 CONCLUSIONI.....	8
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	9
5 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO.....	10

## Sommario

L'attività condotta nel secondo anno è stata finalizzata allo sviluppo di modelli di trasporto di carica in nanocompositi di silicio, individuati nel corso del primo anno come classe di materiali più idonei, sia sulla base della maturità tecnologica sia su quello dei costi, alla realizzazione di sistemi termoelettrici di microharvesting; e allo sviluppo di modelli chimico-fisici in grado di correlare le condizioni di deposizione e la microstruttura di PEDOT quale istanza di materiali ibridi organico-inorganici.

## 1 Introduzione

Come noto, 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, principalmente legati alla loro affidabilità e miniaturizzabilità. Questo li rende sistemi di interesse per applicazioni di scavenging di potenza termica sulla scala dei milliwatt (microgeneratori termoelettrici).

Nel corso del 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. tale attività ha individuato tre classi di materiali di interesse per le finalità del progetto:

silicio e sue leghe di germanio con densità relative inferiori al 10% molari.

compositi di polimeri e materiali inorganici nanostrutturati

alogenuri di metalli di transizione esterna

Nel corso del secondo anno di progetto si è proceduto allo sviluppo di modelli di trasporto di carica in nanocompositi organico-inorganico (Task 1.1) e allo sviluppo di modelli chimico-fisici in grado di correlare le condizioni di deposizione e la microstruttura di materiali ibridi (inclusi gli ibridi organico-inorganico) anche in considerazione delle caratteristiche dei substrati (Task 1.2).

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Modelli di trasporto di carica in nanocompositi ibridi organico-inorganico

Come estesamente riportato nella relazione relativa al primo anno di contratto, nonostante la bassissima figura termoelettrica di merito del silicio, sia policristallino sia monocristallino, i dispositivi a base di silicio hanno trovato applicazioni termoelettriche per il microharvesting in considerazione delle loro potenzialità di microlavorazione.

Questa unità di ricerca ha potuto dimostrare negli anni passati [1] come la precipitazione di boro ai bordi grano in silicio nanocristallino (ncSi) possa determinare un importante incremento del fattore di potenza termoelettrico (PF) e, conseguentemente, della figura di merito (da cui dipendono sia la massima efficienza di conversione sia l'efficienza di conversione alla massima potenza). L'aumento simultaneo della conducibilità elettrica e del coefficiente Seebeck nel ncSi iperdrogato con boro [2], [3] con una concentrazione di boro di 0,9% mol. e con una microstruttura colonnare ha consentito di raggiungere un PF di  $13 \text{ mW K}^{-2}\text{m}^{-1}$  [3], [4], più di sei volte superiore a quello osservato in silicio monocristallino [5]. La dipendenza della densità di portatori dalla temperatura di ricottura è stata mostrata dipendere dalla precipitazione di seconde fasi di  $\text{SiB}_x$  ai bordi di grano [6], [7].

Nel corso del secondo anno di contratto è stata approfondita l'analisi chimico-fisica delle correlazioni tra proprietà di trasporto e processo di precipitazione, anche in considerazione della dipendenza del PF dalla taglia dei campioni e dal tempo trascorso dal processo di impianto (aging).

Sono stati analizzati film sottili 'aged' aventi uno spessore pari a 220 nm e che erano stati depositati per Chemical Vapor Deposition (CVD) utilizzando come precursore silano. I film erano stati successivamente impiantati con boro e sottoposti ad un trattamento termico standard di recupero del danno. L'obiettivo

dell'analisi è stato quello di verificare l'eventuale ruolo giocato dall'idrogeno nel processo di precipitazione di boro nei campioni 'aged'. A tale scopo sono stati analizzati campioni di Si aventi dimensioni pari a 5x50 mm<sup>2</sup>, (indicati con la lettera S), 15x75 mm<sup>2</sup>, (indicati con la lettera M), e 25x100 mm<sup>2</sup>, (indicati con la lettera L). La durata del trattamento termico richiesta per l'eliminazione di H dal campione dipende dalla dimensione del lato corto di ogni campione. Per un campione di tipo S è sperimentalmente noto che sono sufficienti 2 ore di trattamento termico a 1000 °C per attivare il processo di energy filtering responsabile dell'incremento del PF. Campioni di tipo M, aventi il lato corto tre volte maggiore del lato corto dei campioni di tipo S, sono stati quindi sottoposti ad un trattamento 3<sup>2</sup> volte più lungo (18 ore). Campioni di tipo L sono stati invece sottoposti ad un trattamento termico della durata complessiva di 50 ore, 5<sup>2</sup> volte maggiore dei campioni di tipo S.

In tutti i campioni trattati termicamente si è osservato un inatteso incremento del PF rispetto ai campioni analizzati negli anni passati, con un valore di PF massimo di  $\approx 40 \text{ mW/mK}^2$ .

Analisi in microscopia elettronica a scansione hanno evidenziato sulla superficie dei campioni non trattati termicamente la presenza di uno strato di silicio amorfo parzialmente ossidato. Questa parziale ossidazione è dovuta all'invecchiamento dei campioni. Nei campioni S, L, M a seguito del trattamento termico si è osservata la formazione, preferenzialmente a bordo grano, di agglomerati di forma sferica. Questi precipitati, ricchi in boro, si formano dall'interdiffusione dell'ossigeno dallo strato amorfo ossidato alla parte nanocristallina, e dalla conseguente ossidazione, a bordo grano, del nc-Si.

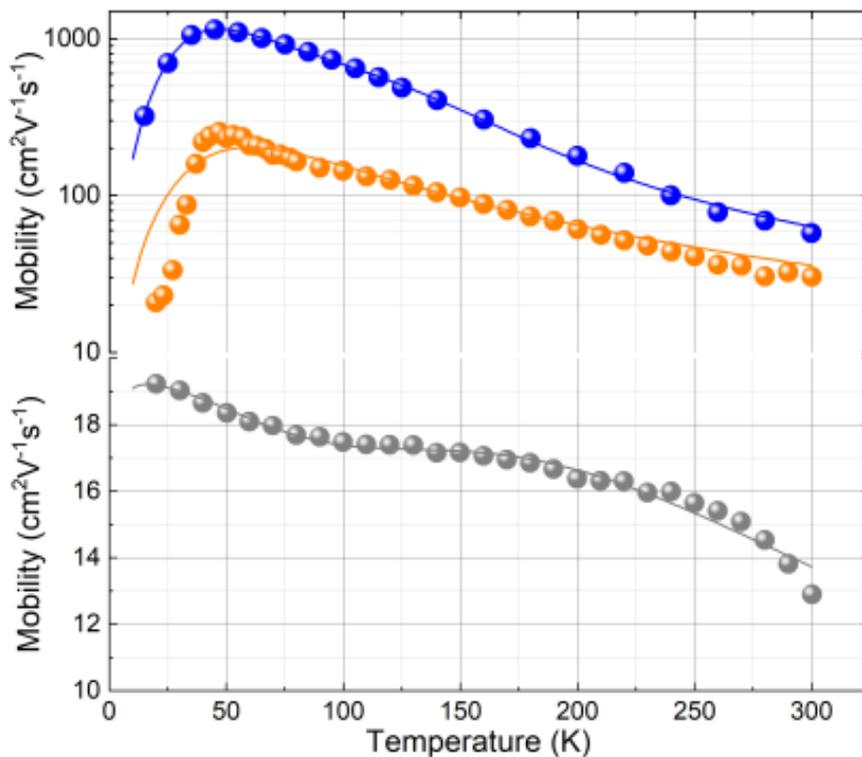


Figura 1: Mobilità Hall in funzione della temperatura di campioni di tipo S, non trattati termicamente (grigio) e ricotti a 1000 °C per 2 ore prima (arancione) e dopo (blu) l'aging.

Sia i campioni S, M, L sia i campioni non trattati sono stati sottoposti a misure di effetto Hall. Nei campioni S e M trattati termicamente l'andamento della mobilità in funzione della temperatura è lo stesso che si osserva in silicio monocristallino (Figura 1). Nei campioni non trattati la mobilità elettrica è invece costante al variare della temperatura. Questo differente andamento, in funzione della temperatura, è la conferma sperimentale dell'attivazione del processo di energy filtering nei campioni S, M. Nei campioni di categoria L, viceversa, la considerevole durata del trattamento termico ha portato ad un aumento nelle dimensioni medie dei grani. In questo sistema il libero cammino medio dei portatori è comparabile con la dimensione

dei grani, cosa che rende possibile la termalizzazione dei portatori all'interno dei grani così che il regime di trasporto sia non più balistico ma diffusivo. Questo cambio di regime di trasporto comporta una forte riduzione nella mobilità delle buche ed un aumento della densità dei portatori, con la conseguente riduzione del PF.

In conclusione, lo studio ha evidenziato come l'invecchiamento dei campioni conduca all'attivazione di meccanismi di esodiffusione dell'idrogeno che consentono un incremento della densità di precipitati ai bordi di grano ed un conseguente ulteriore aumento dell'efficienza termoelettrica del materiale. Stimando prudenzialmente una conducibilità termica di  $\approx 10$  W/mK la figura di merito dei film a temperatura ambiente sarebbe prossima a 1, qualificando pienamente il ncSI come materiale ideale per lo sviluppo di microgeneratori termoelettrici integrati.

## 2.2 Modelli chimico-fisici di correlazione tra condizioni di deposizione e microstruttura di materiali ibridi

Sono stati studiati gli effetti di diverse condizioni sintetiche sulle proprietà di trasporto termico del poli(3,4-etilen-diossiofene) (PEDOT) concentrandosi in particolare sul ruolo degli scavengers di protoni. A tal fine sono stati generati *in silico* diversi campioni di PEDOT utilizzando un nuovo algoritmo computazionale basato su una combinazione di teoria funzionale della densità da principi primi e simulazioni di dinamica molecolare classica. Le conducibilità termiche sono state poi stimate utilizzando l'approccio alla metodologia della dinamica molecolare di equilibrio. I risultati ottenuti hanno mostrato come le condizioni sintetiche iniziali influenzano fortemente le corrispondenti conduttività termiche, che mostrano variazioni fino a un fattore due a seconda dello scavenger di protoni. Scomponendo il tensore di conducibilità termica lungo la direzione del massimo allineamento della catena e la corrispondente direzione perpendicolare è stato possibile attribuire le differenze di conducibilità termica alle variazioni della lunghezza media della catena polimerica. È stata infine osservata una dipendenza della conducibilità termica dall'indice di polidispersità, cosa che suggerisce un possibile ruolo delle catene intercristalline nel miglioramento delle proprietà di trasporto termico. Per mezzo dell'analisi modale di Green-Kubo è stato infine possibile assegnare i modi vibrazionali coinvolti nel trasporto termico in PEDOT e valutare come essi siano correlati ai valori di conducibilità termica dei campioni.

Specificamente è stato possibile rilevare una netta dipendenza delle proprietà di trasporto termico in PEDOT dalle condizioni sintetiche iniziali, cioè dalla scelta degli scavenger di protoni impiegati nel processo di polimerizzazione (Fig. 2). Scomponendo le componenti parallele  $\kappa_{\parallel}$  e perpendicolari  $\kappa_{\perp}$  del tensore di conducibilità termica rispetto alla direzione di allineamento massimo della catena è stato possibile dimostrare come il principale contributo alla conducibilità termica complessiva sia nella direzione della catena, mentre le conducibilità termiche nelle direzioni perpendicolari sono significativamente più basse e meno influenzate dalla lunghezza media della catena.

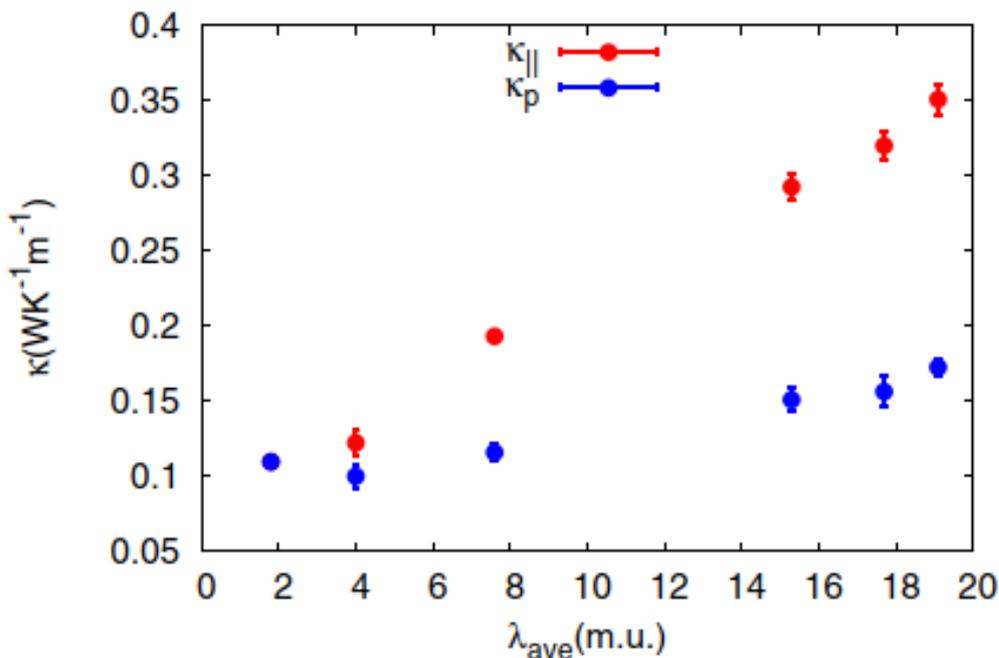


Figura 2: Valori medi di  $\kappa_{||}$  e  $\kappa_p$  dei campioni analizzati in funzione della lunghezza media della catena  $\lambda_{ave}$  (in unità monomeriche).

L'analisi dei modi vibrazionali coinvolti nel trasporto termico in PEDOT per quanto attiene la loro estensione spaziale (determinata calcolando il numero medio di monomeri coinvolti in ciascun modo vibrazionale e i contributi di ciascun modo alla conducibilità termica) mostra come, mentre nel caso dei campioni ottenuti impiegando piridina come scavenger (pyr), l'estensione spaziale dei modi sia relativamente elevata anche a basse frequenze (0-2 THz), i campioni ottenuti impiegando acqua come scavenger siano invece caratterizzati da modi vibrazionali che coinvolgono poche unità monomeriche (due o tre). Tale differenza può essere direttamente correlata ai diversi valori di conducibilità termica. In particolare, il più alto valore di conducibilità termica stimato per i campioni pyr è ascrivibile dalle più elevate lunghezze della catena, che consentono una maggiore delocalizzazione dei corrispondenti modi vibrazionali.

I risultati conseguiti mostrano il ruolo critico giocato dagli scavenger di protoni nel determinare un alto grado di anisotropia nel trasporto termico di PEDOT, dati che essi influenzano la lunghezza media complessiva della catena – determinando o meno una limitazione spaziale dei modi vibrazionali a bassa frequenza che sono centrali nel determinare la conducibilità termica del materiale.

### 3 Conclusioni

Le attività condotte durante il secondo anno hanno permesso di verificare come la interdipendenza tra condizioni di preparazione (crescita e successivo trattamento termico) e proprietà di trasporto sia mediata da due processi elementari: (a) la diffusione termica di boro in eccesso rispetto al limite di solubilità in silicio alla temperatura di trattamento dal bulk del grano ai bordi; e (b) dalla disponibilità di boro libero – ovvero non complessato da idrogeno. Ciò ha consentito una preliminare validazione dei modelli chimico-fisici di trasporto anche in relazione alle condizioni di deposizione e alla conseguente microstruttura e composizione del materiale (Task 1.1), fornendo utili indicazioni che guideranno le attività di ricerca previste per il terzo anno.

Nel caso degli ibridi organico-inorganico (Task 1.2), la validazione delle connessioni tra modalità di preparazione (processo di polimerizzazione e iniziatore) e struttura (e, prospetticamente, proprietà di trasporto) è risultata più complessa. Risulta pienamente validata la dipendenza prevista dal modello tra la scelta dell'iniziatore e lunghezza di catena media, polidispersità e impaccamento paracristallino. Il collegamento tra modalità preparative e struttura (e conducibilità termica ed elettrica) richiede invece al momento ulteriori analisi. Se da un lato le previsioni del modello relative alla mobilità di hopping risultano in buon accordo con i dati sperimentali, meno soddisfacente è invece l'accordo tra RDF calcolate e sperimentali, che sono critiche per la corretta previsione della densità di portatori e quindi della conducibilità elettrica del materiale. Un lavoro di raffinamento del modello è in corso nel contesto della Task 2.1 (M25-M36).

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] S. K. Bux *et al.*, "Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 15, pp. 2445–2452, 2009.
- [6] 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.
- [7] 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.

## 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.