

**Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021**

Titolo del progetto: Cristalli filiformi funzionalizzati offrono una nuova piattaforma per la produzione e il recupero dell'energia

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:  
FISICA

Responsabile scientifico: Marta De Luca

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 9

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso University of Basel

Azienda: Greatcell Solar Italia srl, Via Castro Pretorio 122 00185 Roma (RM)

Il Dipartimento è disponibile a cofinanziare per un importo pari a euro: 10000

Dipartimento finanziatore: DIPARTIMENTO DI FISICA con delibera del 20/9/2021

Progetto di ricerca:

Questo progetto si incentra sull'ingegnerizzazione di materiali semiconduttori su scala nanometrica per applicazioni green orientate sia alla produzione che al recupero dell'energia. A causa dell'incessante aumento dei costi dell'energia e del surriscaldamento globale associato alle sorgenti basate su combustibili fossili, la ricerca di fonti di energia sostenibili è una priorità crescente e di interesse mondiale. I dispositivi fotovoltaici sono oggi un mezzo molto attrattivo per produrre energia elettrica in modo pulito e rinnovabile utilizzando l'energia solare. Un'altra tecnologia green, meno diffusa ma molto promettente, è quella del termoelettrico. I dispositivi termoelettrici, infatti, permettono di convertire in energia elettrica il calore 'di scarto' prodotto da sorgenti come gli impianti industriali, lo scarico delle automobili, i computer, o anche il corpo umano. I materiali oggetto di questo progetto sono cristalli filiformi denominati nanofili. Essi verranno funzionalizzati con idrogeno e costituiranno un nuovo sistema di materiali cruciale sia per la produzione dell'energia tramite tecnologia fotovoltaica, sia per il recupero dell'energia dispersa sotto forma di calore tramite tecnologia termoelettrica.

I nanofili hanno diametri di decine di nanometri e lunghezza di alcuni microns, e hanno suscitato grande interesse a causa della crescente richiesta di dispositivi miniaturizzati compatti e potenti, in cui i nanofili possono fungere sia da interconnessioni che da componenti principali.

I nanofili vengono sintetizzati tramite un approccio 'bottom-up' catalizzato da nanoparticelle d'oro che garantisce una qualità cristallina tipicamente più elevata rispetto agli approcci 'top-down'. Inoltre, i nanofili possono essere composti da materiali con diversa costante reticolare, grazie alla loro capacità unica di scaricare lo stress accumulato durante la crescita tramite un rilassamento elastico verso le pareti libere. Questa capacità può essere utilizzata per: i) crescere eterostrutture che non esistono in forma massiva (tridimensionale né bidimensionale); ii) crescere con alta qualità materiali (come ad esempio il nitruro di indio, InN, oggetto di questo studio) che tipicamente presentano molte dislocazioni e difetti nella forma massiva e il cui utilizzo nelle applicazioni è pertanto limitato; iii) crescere con alta qualità nanofili semiconduttori III-V su substrati poco costosi, come il silicio, operazione che non è possibile con approcci convenzionali a causa della elevata differenza tra le costanti reticolari. Queste possibilità, insieme alla geometria dei nanofili e alle loro dimensioni nanometriche, rendono tali materiali ideali per comporre dispositivi optoelettronici di nuova generazione caratterizzati da ottime prestazioni, ingombro ridotto, e costi contenuti.

In particolare, nel campo del fotovoltaico i nanofili sono utilizzati come materiale capace di assorbire la luce solare con elevata efficienza principalmente per tre proprietà:

- la loro geometria filiforme, che risulta in un elevato rapporto superficie/volume, il quale permette alla luce di essere assorbita su una regione spaziale più ampia che in strutture planari come i film sottili;
- i loro diametri di decine di nanometri, che consentono di confinare la luce;
- la loro caratteristica di crescere in insiemi molto densi e verticali, che risulta in effetti collettivi capaci di intrappolare la luce, particolarmente efficaci nel caso di nanofili che formano strutture periodiche.

Tali caratteristiche sono state utilizzate per realizzare efficienti celle solari convenzionali basate su nanofili (ad esempio, Wallentin et al., *Science* 339, 1057, 2013). Di contro, una cella solare a multi-giunzione di terza generazione, che permetterebbe di assorbire la luce su tutto lo spettro solare ed incrementare quindi l'efficienza di conversione, non è stata ancora realizzata con nanofili. Nelle celle solari a multi-giunzione sono presenti materiali impilati l'uno sull'altro, in modo tale che ogni strato sia in grado di catturare diverse radiazioni dello spettro luminoso (le lunghezze d'onda più alte vengono assorbite nel materiale più in alto, quelle non assorbite penetrano nel materiale sottostante, e così via). Nei nanofili questo si potrebbe realizzare crescendo diversi materiali impilati uno sull'altro lungo l'asse del nanofilo. Tale crescita è tuttavia difficile da controllare, specialmente quando devono essere presenti più di due materiali diversi e occorre anche assicurare un controllo della concentrazione dei dopanti (regioni p e n, necessarie per il funzionamento delle celle solari). Un'alternativa potrebbe essere quella di crescere un solo materiale che presenti un gradiente nella composizione chimica, ovvero nella banda di assorbimento, lungo l'asse dei nanofili. Sebbene questo sia possibile, la variazione nella banda di assorbimento tipicamente non è sufficiente a coprire tutto lo spettro solare. Tale limite verrà superato con un nuovo approccio, da sviluppare proprio in questo progetto.

Si utilizzeranno nanofili di InN e di InGa<sub>0.5</sub>N (In>50%), in cui l'irraggiamento con ioni idrogeno di bassa energia permetterà di controllare la banda di assorbimento fino a raggiungere valori desiderati tra 0.5 e 1.8 micron. Questo controllo sarà reso possibile grazie alla formazione di legami tra gli atomi di idrogeno, indio (e gallio), e azoto, la cui esistenza è stata dimostrata negli stessi materiali in forma massiva (M. De Luca et al., *Phys. Rev. B, Rapid Comm.*, 86, 201202, 2012; G. Pettinari et al., *Adv. Funct. Mater.*, 25, 5353, 2015). In ogni nanofilo, la parte maggiormente idrogenata (pertanto avente banda di assorbimento di lunghezze d'onda maggiori) si troverà in alto, rendendo così possibile la configurazione desiderata nelle celle solari a multi-giunzione. Il controllo dei dopanti verrà ottenuto partendo da nanofili drogati p e introducendo dopanti n tramite idrogenazione con diversa dose. Per permettere alla luce di penetrare nei vari strati della cella solare, il materiale depositato tra i nanofili per raccogliere i portatori di carica generati nei vari strati sarà trasparente (ITO). In collaborazione con la Greatcell Solar Italia srl si depositeranno contatti elettrici connessi all'ITO e si caratterizzerà la cella solare ottenuta, utilizzando dei simulatori solari di nuova generazione.

In questo progetto, nanofili funzionalizzati con idrogeno saranno oggetto di ricerca anche nel campo del termoelettrico. Tramite l'effetto Seebeck, i dispositivi termoelettrici possono convertire un gradiente di temperatura in una differenza di potenziale, generando così elettricità dal calore di scarto. La bassa conducibilità termica tipica dei nanofili, dovuta a un elevato scattering dei fononi sulle pareti dei nanofili, permette di ottimizzare l'efficienza di conversione di questo processo. Un ulteriore incremento può essere raggiunto se tale effetto viene combinato con un aumento della conducibilità elettrica, risultato che è tipicamente molto difficile da ottenere senza aumentare anche la conducibilità termica (conducibilità termica ed elettrica sono infatti direttamente proporzionali, secondo la legge di Wiedemann-Franz). Questo progetto si propone di utilizzare la naturale ridotta conducibilità termica dei nanofili e di aumentarne quella elettrica formando un reticolo di nanostrutture lungo singoli nanofili. Questo reticolo verrà ottenuto tramite idrogenazione spazialmente selettiva di nanofili di nitruro (GaAsN e InN). La banda proibita dei nanofili verrà modulata dall'idrogenazione, formando così buche quantiche e punti quantici lungo l'asse del nanofilo che aumenteranno la densità degli stati elettronici e quindi la conducibilità elettrica. Le maschere litografiche necessarie per controllare l'alternanza tra le regioni idrogenate e quelle non idrogenate verranno realizzate in collaborazione con l'Università di Basilea, dotata di una camera pulita adeguata alla fabbricazione di strutture che coinvolgono manipolazione di nanofili.

In conclusione, questo progetto si propone di funzionalizzare con idrogeno diversi tipi di nanofili, per utilizzarli in configurazione di insieme verticale in una cella solare, e in configurazione di singolo nanofilo per un nanodispositivo

termoelettrico.

Titolo del progetto (inglese): Functionalized filamentary crystals provide a new platform for energy production and recovery

Progetto di ricerca (inglese):

This project focuses on the engineering of semiconductor materials at the nanoscale, for applications oriented both to energy production and energy recovery. Because of the escalating energy costs and global warming associated with fossil fuel sources, the search for sustainable energy sources is an ever-growing global concern. Photovoltaic devices are nowadays a very attractive means of producing electricity in a clean and renewable way using solar energy. Another green technology, less widespread compared to photovoltaics but also very promising, is thermoelectricity. Indeed, thermoelectric devices allow the waste heat (produced by, e.g., power plants, factories, motor vehicles, computers, or even the human body) to be converted into electricity. The materials that will be employed in this project are filamentary crystals called nanowires. In this project, they will be functionalized with hydrogen and constitute a new material system for the production of energy through photovoltaic technology as well as for the recovery of waste heat through thermoelectric technology.

Nanowires have diameters of tens of nanometers and are few microns long. They have been attracting great interest due to the growing demand for compact and powerful miniaturized devices, in which the nanowires can serve both as interconnects and main components.

Nanowires are synthesized via a 'bottom-up' approach catalyzed by gold nanoparticles that typically guarantees a higher crystalline quality than 'top-down' approaches. Nanowires can be composed of materials with different lattice constant, thanks to the unique capability of the nanowires to release the stress accumulated during growth through an elastic relaxation towards their free sidewalls. This ability can be used to: i) grow heterostructures that do not exist in massive form (three-dimensional or two-dimensional); ii) grow with high quality materials (such as indium nitride, InN, object of this study) which typically have many dislocations and defects in the massive form and whose use in applications is therefore limited; iii) grow with high quality III-V semiconductor nanowires on inexpensive substrates, such as silicon, an operation that is not possible with conventional approaches due to the large lattice constant mismatch. These possibilities, together with the nanowires geometry and their nanoscale dimensions, make these materials ideal for composing new generation optoelectronic devices characterized by excellent performance, small footprint, and low costs.

In particular, in the photovoltaic field, nanowires are used as highly absorptive material mainly owing to three properties:

- their filamentary geometry, which results in a high surface to volume ratio, and allows light to be absorbed over a wider spatial region than in planar structures such as thin films;
- their diameters of tens of nanometers, which allow to confine electromagnetic waves;
- their characteristic of growing in very dense vertical arrays, which results in collective effects capable of trapping light, especially in the case of nanowires that form periodic arrays.

These features have been used to create efficient first-generation nanowire-based solar cells (e.g., Wallentin et al., Science 339, 1057, 2013). On the other hand, a third-generation multi-junction solar cell, which would allow to absorb light all over the solar spectrum thus increasing the conversion efficiency, has not yet been made with nanowires. In multi-junction solar cells different materials are stacked on top of each other, so that each layer is able to capture different light waves (the higher wavelengths are absorbed in the higher material, and those that are not absorbed penetrate the underlying material, and so on). In nanowires, this could be achieved by growing different materials stacked on top of each other along the long axis of the nanowire. However, this type of growth is difficult to control, especially when more than two different crystals have to be incorporated while also ensuring control of the dopants concentration (p and n dopants, necessary for the functioning of solar cells). A valuable alternative could be to grow a single material that has a gradient in the chemical composition, thus in the absorption band, along the nanowire axis.

Although this is possible, the variation in the absorption band is usually not sufficient to cover the entire solar spectrum. This limit will be overcome with a new approach, to be developed in this project.

We will employ InN and InGaN nanowires (In > 50%), in which irradiation with low energy hydrogen ions will allow to control the absorption band reaching any desired values between 0.5 and 1.8 microns. This control will be made possible thanks to the formation of bonds between the hydrogen, indium (and gallium), and nitrogen atoms. The existence of these bonds has been demonstrated in the same materials in massive form (M. De Luca et al., Phys. Rev. B, Rapid Comm., 86, 201202, 2012; G. Pettinari et al., Adv. Funct. Mater., 25, 5353, 2015). In each nanowire, the most hydrogenated part (therefore having an absorption band of longer wavelengths) will be at the top, thus allowing the ideal design for multi-junction solar cells. Control of dopants will be obtained starting from p-doped nanowires and introducing n dopants by hydrogenation with different doses. In order to allow light to penetrate all along the solar cell, the material deposited between nanowires to collect charge carriers will be transparent (ITO). In collaboration with Greatcell Solar Italia srl, electrical contacts connected to the ITO will be deposited, and the resulting solar cell will be characterized using advanced sun simulators.

In this project, nanowires functionalized with hydrogen will also be employed for thermoelectric applications. Through the Seebeck effect, thermoelectric devices can convert a temperature gradient into a potential difference, thus generating electricity from waste heat. The low thermal conductivity typical of nanowires, due to a high phonon scattering on the nanowires sidewalls, permits to optimize the conversion efficiency of this process. A further increase can be achieved when this effect is combined with an increase in the electrical conductivity, a result that is typically very difficult to achieve without increasing also the thermal conductivity (thermal and electrical conductivity are indeed directly linked via the Wiedemann-Franz law). This project will make use of the naturally small thermal conductivity of nanowires, and it will increase their electrical conductivity by forming a superlattice of nanostructures along single nanowires. This superlattice will be obtained by spatially selective hydrogenation of nitride nanowires (such as GaAsN and InN). The nanowires bandgap will be modulated by hydrogenation, thus forming quantum wells and quantum dots that will increase the density of electronic states and, in turn, the electrical conductivity. The lithographic masks necessary to control the alternation between hydrogenated and hydrogen-free regions will be made in collaboration with the University of Basel, equipped with a clean room particularly suitable for the fabrication of structures involving the manipulation of nanowires.

In conclusion, this project aims at functionalizing different types of nanowires with hydrogen, in order to use them in a vertical ensemble geometry in a solar cell, and in a single nanowire configuration in a thermoelectric nanodevice.