

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Flexibla termoelektriska oxider som kraftkällor och för värmeåtervinning	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Flexible thermoelectric oxides for power sources and energy harvesting	
Universitet/högskola/företag Linköpings universitet	Avdelning/institution IFM
Adress Linköpings universitet	
Namn på projektledare Per Eklund	
Namn på ev övriga projektdeltagare Arnaud le Febvrier, Biplab Paul, Faezeh AF Lahiji, Erik Ekström, Binbin Xin Sergei Simak, Johan Klarbring	
Nyckelord: 5-7 st Thermoelectrics, sputtering, flexibility, energy harvesting, oxides	

Förord

Projektet finansierades inom Energimyndighetens utlysning för grundvetenskaplig forskning med 4.978.000 SEK för perioden 1 januari 2019 till 31 december 2023. Övrig finansiering har funnits från det strategiska forskningsområdet Avancerade Funktionella Material (AFM) vid Linköpings universitet (SFO-Mat-LiU No. 2009 00971) och Knut och Alice Wallenbergs stiftelse genom Wallenberg Academy Fellows (KAW-2020.0196).

Innehållsförteckning

Sammanfattning	1
Summary	2
Inledning/Bakgrund	2
Genomförande	2
Resultat	3
Diskussion	5
Publikationslista	5
Referenser, källor	8
Bilagor	8

Sammanfattning

Det här projektet har utforskat nya mekaniska egenskaper hos keramiska oxider som tunna filmer via skraddarsydda nanostrukturer, vilket ger mekanisk flexibilitet för termoelektriska tillämpningar. Organiska material kan användas vid rumstemperatur som flexibla termoelektriska material men har låg effekttäthet och är olämpliga för många miljöer. Oorganiska material är alltså nödvändiga. Dessa

har dock begränsningar i flexibla tillämpningar pga mekaniska egenskaper (styvhet och sprödhet). Vi har utvecklat metoder för att tillverka tunna oorganiska filmer på flexibla substrat, med integrerade ab-initio beräkningar av bandstrukturer, termodynamik och termoelektriska egenskaper är integrerade i projektet. Sådana filmer kan användas som komponenter med stor temperaturgradient i filmens längdriktning (inte tvärsnitt som i traditionella tunnfilmskomponenter). Vi har demonstrerat utvalda system i komponenter och påvisat deras funktionalitet till termoelement och flexibla komponenter. Tre doktorander (en med huvudsaklig finansiering från projektet och två med delfinansiering) har disputerat.

Summary

This project has explored new mechanical properties of ceramic oxides as thin films via tailored nanostructures, providing mechanical flexibility for thermoelectric applications. Organic materials can be used at room temperature as flexible thermoelectric materials but have low power density and are unsuitable for many environments. Inorganic materials are thus necessary. However, these have limitations in flexible applications due to mechanical properties (stiffness and brittleness). We have developed methods for manufacturing thin inorganic films on flexible substrates, with integrated ab-initio calculations of band structures, thermodynamics, and thermoelectric properties integrated into the project. Such films can be used as components with a large temperature gradient in the film's longitudinal direction (not across the cross-section as in traditional thin film components). We have demonstrated selected systems in components and demonstrated their functionality as thermocouples and flexible components. Three doctoral students (one with main funding from the project and two with partial funding) have defended their theses.

Inledning/Bakgrund

Detta projekt har syftat till att utveckla nya material för termoelektrisk energiomvandling och bidra till förbättrad energieffektivitet. Om termoelektriska komponenter med hög verkningsgrad fanns allmänt tillgängliga, skulle energieffektiviteten i samhället kunna förbättras avsevärt. I bilar skulle det genom att återvinna energiförlusterna enbart från avgasröret kunna ge 5% bränslesparningar [BMW Group Roadmap 2011], och då har man inte ens räknat med möjligheten att spara betydligt mer från motorn. Termoelektriska komponenter har potential för tillämpningar med låga effektnivåer som används i stort antal (som till exempel persondatorer och bilar). Baserat på dagens teknik och material, verkar

det dock osannolikt att termoelektrisk energiåtervinning skulle utvecklas bortom de nischmarknader där det idag är etablerat.

Tunna filmer tillåter kontrollerade studier som isolerar och därigenom utreder fundamentala fenomen på ett sätt som inte är lätt att åstadkomma i bulkmaterial. Termoelektriska tunnfilmssystem har dessutom stora fördelar i form av att de saknar rörliga delar, låg vikt, exakt temperaturreglering och förmåga att fungera i svåra miljöer (vibrationer under mark- och flygtransport samt tyngdlöshet i rymden). Tunnfilmsteknik är därför en möjliggörande teknologi för volymtillämpningar vid låga effekter som exempelvis chip-kylning i datorer.

Utmaningen för att bidra till ett förnybart energisystem och ett resurseffektivt samhälle ligger därigenom i att återvinna spillvärme och omvandla den till nyttig elektricitet i betydligt större omfattning än vad som görs idag. Att utöka marknadsnischen där termoelektriska komponenter används, även i ganska blygsam omfattning, skulle snabbt öka volymen för marknaden. De tunnfilmsmaterial vi utforskar i projektet är intressanta för småskalig kylning och värmeåtervinning, i "off-grid"-tillämpningar exempelvis som kraftkällor för fjärravlästa sensorer, och framförallt i flexibla tillämpningar både nära rumstemperatur (särskilt som bärbar kraftkälla som utnyttjar kroppsvärme) och upp till några hundra grader (i industriella tillämpningar inom exempelvis fordonsindustrin men även för skyddsutrustning och -kläder inom brandskydd och andra områden). De är också termiskt och mekaniskt stabila. Slutligen är de baserade på billiga och rikligt tillgängliga råvaror, och kan produceras i stora mängder av industriellt etablerade tekniker både i tunnfilm- och bulkform.

Genomförande

Projektet har innefattat tillämpningsinspirerad grundforskning om lagrade mekaniskt flexibla tunna oxidfilmer för termoelektriska tillämpningar med de specifika forskningsmålen att:

1. Tillverka tunna filmer av Ca-Co-Co- (p-typ) och Ca-Mn-O (n-typ) baserade tunna filmer på flexibla keramiska substrat – mica – som tål den höga processtemperatur som krävs för att tillverka dessa oxidfilmer, runt 600 - 800 C. Filmerna ska kunna användas som fristående komponenter med en temperaturgradient på typiskt 200 C (applicerad i filmens längdriktning), vilket kommer att möjliggöra energiåtervinning med hög verkningsgrad/uteffekt.
2. Designa materialens nanostruktur för att inducera flexibilitet i oxidfilmer genom att använda olika sputtingstekniker (samtidig och sekventiell beläggning av CaO / CoO och CaO / MnO för Ca₃Co₄O₉ respektive CaMnO₃).

3. Undersöka mekanismer för förbättring av de termoelektriska egenskaperna $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ och CaMnO_3 genom sammansättningsoptimering (dopning av Ba, La, Ag, Gd på kalciums plats och Fe på kobolts plats i $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, och för CaMnO_3 Nb, W på mangans plats och Bi och Yb på kalciums plats).

4. Undersök kontrollerad interkalation av ädelmetaller och andra gästämnen i lagrade material som ett sätt att optimera deras elektroniska egenskaper.

Projektet har genomförts i arbetspaketet väsentligen motsvande de fyra målen, samt ett arbetspaket med stöd för teori. I projektet har deltagit Per Eklund (projektledare) de seniora forskarna Arnaud le Febvrier, Biplab Paul, och Sergei Simak, samt doktoranderna Erik Ekström (disp. 2021, huvudhandledare Eklund, bitr handledare le Febvrier), Binbin Xin (disp. 2022, huvudhandledare Eklund, bitr handledare Paul), Johan Klarbring (disp. 2020, teori, huvudhandledare Simak, bitr handledare Eklund), samt Fazeh Alijan Farzad Lahiji (hon avser disputerat 2024, huvudhandledare Eklund, bitr handledare le Febvrier och Paul).

Resultat

Totalt har 21 artiklar publicerats från projektet (se publikationslista). Vi kommunicerar även resultaten på ett flertal konferenser liksom i populärvetenskapliga seminarier riktad mot studenter, och integrerar aspekter av resultaten i undervisning på kandidat- och masternivå. En doktorand med huvudsaklig finansiering från projektet, och två med delfinansiering från projektet, har disputerat. Ytterligare en doktorand med delfinansiering från projektet kommer att disputerat 2024 (licentiat 2022). Dessutom har vi kunnat utöka projektet med ett samarbete som innefattar additiv tillverkning av flexibla termoelektriska kompositer.

Projektet innefattar tillämpningsinspirerad grundforskning om lagrade mekaniskt flexibla oxidbaserade tunna filmer för termoelektriska tillämpningar. Vi har tillverkat tunna filmer av Ca-Co-Co- och Ca-Mn-O baserade tunna filmer på flexibla keramiska substrat – mica – som tål den höga processtemperatur som krävs för att tillverka dessa oxidfilmer, runt 600 - 800 C. Vi har designat materialens nanostruktur för att inducera flexibilitet i oxidfilmer och utvecklat mekanismer för förbättring av de termoelektriska egenskaperna $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ och CaMnO_3 genom sammansättningsoptimering.

Flexibla $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ filmer – fristående och på mica-substrat kan tillverkas i stora mängder (på labbskala) med bra batch-till-batch-reproducerbarhet. Hybridisering med polymera material har nu genomförts för fristående hybrid oorganisk/organiska filmer. Vi har visat att nanoporösa filmer av $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kan tillverkas med kontrollerad porositet och styrda termoelektriska egenskaper.

Fassammansättningen i CaMnO_3 -baserade oxider kan styras, och en rad ytterligare oxider av Ni, V, O kan tillverkas i kombinationer. Avancerad karakterisering av

porösa tunna filmer med mätning av termisk ledningsförmåga både i och ut ur planet har realiserats. Vi har rapporterat förbättrade termoelektriska egenskaperna för dopad $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ och CaMnO_3 genom sammansättningsoptimering, samt publicerat ett flertal studier publicerade med kontrollerad interkalation av gästämnen i lagrade material, med uppvisade förbättrade elektroniska egenskaper.

Vi har demonstrerat utvalda system i komponenter och påvisat deras funktionalitet som termoelement och flexibla komponenter.

Diskussion

Projektet är grundforskning, i enlighet med utlysningens inriktning, men har vi har nått ett stadium där vi har demonstrerat utvalda system i komponenter och påvisat deras funktionalitet som termoelement och flexibla komponenter. Det finns förutsättningar för att resultaten ska komma till praktisk nytta och implementeras. Det centrala är dock att vi bidragit till en grundläggande förståelse för material som bidrar till ett resurseffektivt samhälle, genom att de ger förutsättningar för att expandera marknaden som portabel kraftkälla och för att återvinna spillvärme och omvandla den till nyttig elektricitet i långt större omfattning än idag.

Därutöver uppnås ett viktigt effektmål i forskarutbildning, i och med att tre doktorander disputerat inom projektet. Ekström är idag senior forskare på RISE, Xin senior forskare på Guangdong Nanotechnology, och Klarbring är postdoktor i Cambridge, med Vetenskapsrådet International Postdoc (anställd i Linköping och avser återvända för att bygga upp en självständig verksamhet).

Publikationslista

21 publications in high-ranked scientific journals.

Unusual tilted growth and epitaxial relationship of NaCl B1-structured NiO and CrN on r-plane Al_2O_3 FAF Lahiji, B Paul, A le Febvrier, **P Eklund**
Journal of Applied Physics (accepted Jan 15, 2024)

Effect of induced defects on conduction mechanisms of noble-gas-implanted ScN thin films
R Burcea, H Bouteiller, S Hurand, **P Eklund**, JF Barbot, A le Febvrier
Journal of Applied Physics **134**, 055107 (2023)

Thermoelectric Characteristics of Self-Supporting WSe_2 -Nanosheet/PEDOT-Nanowire Composite Films
S Guo, Q Meng, J Qin, Y Du, L Wang, **P Eklund**, A Le Febvrier
ACS Applied Materials & Interfaces **15**, 35430 (2023)

Effect of O/N content on the phase, morphology, and optical properties of titanium oxynitride thin films
S Ali, R Magnusson, O Pshyk, J Birch, **P Eklund**, A le Febvrier
Journal of Materials Science **58**, 10975 (2023)

Microstructure control and property switching in stress-free van der Waals epitaxial VO₂ films on mica

E Ekström, S Hurand, A le Febvrier, A Elsukova, POÅ Persson, B Paul, F Eriksson, G Sharma, O Voznyy, DG Sangiovanni, G Ramanath, **P Eklund**
Materials & Design **229**, 111864 (2023)

Thin-film thermocouples of Ni-joined thermoelectric Ca₃Co₄O₉

B Xin, B Paul, A le Febvrier, **P Eklund**
Materials Science in Semiconductor Processing **156**, 107300 (2023)

Influence of implantation induced defects on the thermoelectric properties of ScN

R Burcea, JF Barbot, PO Renault, D Eyidi, T Girardeau, M Marteau, F Giovannelli, A Zenji, JM Rampnoux, S Dilhaire, **P Eklund**, A Le Febvrier
ACS Applied Energy Materials **5**, 11025 (2022)

Effect of disordered nanoporosity on electrical and thermal properties of layered Ca₃Co₄O₉ films

Appl. Phys. Lett. **120**, 061904 (2022); <https://doi.org/10.1063/5.0076996>
Biplab Paul, Yun Zhang, Wenkai Zhu, Binbin Xin, Ganpati Ramanath, Theodorian Borca-Tasciuc, Per Eklund

Engineering thermoelectric and mechanical properties by nanoporosity in calcium cobaltate films from reactions of Ca(OH)₂/Co₃O₄ multilayers

B Xin, E Ekström, YT Shih, L Huang, J Lu, A Elsukova, Y Zhang, W Zhu, T Borca-Tasciuc, G Ramanath, A le Febvrier, B Paul, P Eklund
Nanoscale Advances (published 2022)

Mechanically Flexible Thermoelectric Hybrid Thin Films by Introduction of PEDOT:PSS in Nanoporous Ca₃Co₄O₉

B Xin, L Wang, A Le Febvrier, A Elsukova, B Paul, N Solin, P Eklund
ACS Omega **7**, 23988 (2022)

Synthesis of textured discontinuous-nanoisland Ca₃Co₄O₉ thin films

B Xin, A le Febvrier, J Lu, B Paul, P Eklund
Nanoscale Advances (published 2022)

Epitaxial Growth of CaMnO_{3-y} Films on LaAlO₃ by Pulsed Direct Current Reactive Magnetron Sputtering

E Ekström, A Elsukova, J Grasland, J Palisaitis, G Ramanath, POÅ Persson, B Paul, F Eriksson, A le Febvrier, P Eklund
physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters **16**, 2100504 (2022)

p-type behavior of CrN thin films via control of point defects

A le Febvrier, D Gambino, F Giovannelli, B Bakhit, S Hurand, G Abadias, B Alling, **P Eklund**
Physical Review B **105**, 104108 (2022)

Electron-phonon coupling and quantum correction to topological magnetoconductivity in Bi_2GeTe_4

NK Singh, D Rawat, D Dey, A Elsukova, POÅ Persson, **P Eklund**, A Taraphder, A Soni
Physical Review B **105**, 045134 (2022)

Growth and optical properties of Ca_xCoO_2 thin films

Xin, BB; Le Febvrier, A; (...); Eklund, P
Nov 2021 | MATERIALS & DESIGN 210

Engineering Faceted Nanoporosity by Reactions in Thin-Film Oxide Multilayers in Crystallographically Layered Calcium Cobaltate for Thermoelectrics

Xin, BB; Le Febvrier, A; (...); Eklund, P
Sep 2021 | ACS APPLIED NANO MATERIALS 4 (9) , pp.9904-9911

An upgraded ultra-high vacuum magnetron-sputtering system for high-versatility and software-controlled deposition

le Febvrier, A; Landalv, L; (...); Eklund, P
May 2021 | VACUUM 187

L. Wang, B. Xin, A. Elsukova, P. Eklund, N. Solin

ACS Sustainable Chemistry & Engineering 8, 17368 (2020)

Y Du, J Chen, Q Meng, J Xu, J Lu, B Paul, P Eklund

Advanced Electronic Materials 6, 2000214 (2020)

Y Du, J Chen, Q Meng, J Xu, B Paul, P Eklund

Journal of Materiomics 6, 293 (2020)

The effects of microstructure, Nb content and secondary Ruddlesden–Popper phase on thermoelectric properties in perovskite $\text{CaMn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.10$) thin films

E Ekström, A le Febvrier, F Bourgeois, B Lundqvist, J Palisaitis, ..., P Eklund
RSC Advances 10, 7918 (2020)

Thermoelectric Properties of Reduced Graphene Oxide/ Bi_2Te_3 Nanocomposites

Y Du, J Li, J Xu, **P Eklund** *Energies* **12**, 2430 (2019)

Doktorsavhandlingar

A First-Principles Study of Highly Anharmonic and Dynamically Disordered Solids

Johan Klarbring, 2020

Epitaxial growth, structure, and thermoelectric properties of CaMn- and V-based oxides

Erik Ekström, 2021

Flexible inorganic and hybrid thermoelectric thin films based on layered calcium cobaltate

Binbin Xin, 2022

Licentiatavhandling

Epitaxy of oxide and nitride thin films grown by magnetron sputtering

Faezeh Alijan Farzah Lahiji, 2023

(not: Faezeh Alijan Farzah Lahiji avser att disputera i slutet av 2024).

Referenser, källor

Se publikationslista.

Bilagor

Administrativ bilaga (OBLIGATORISK)