



Ricerca di Sistema elettrico

Rapporto di avanzamento dell'attività scientifica: studio e messa a punto di materiali termoelettrici e delle procedure di deposizione su microchip

F. Di Benedetto, G. Contento, L. Capodieci, F. De Riccardis, D. Dimaio,
R. Fucci, M. Massaro, B. Palazzo, A. Rizzo, A.G. Scalone e L. Tapfer

RAPPORTO DI AVANZAMENTO DELL'ATTIVITÀ SCIENTIFICA: STUDIO E MESSA A PUNTO DI MATERIALI TERMOELETTRICI E DELLE PROCEDURE DI DEPOSIZIONE SU MICROCHIP

F. Di Benedetto, G. Contento, L. Capodieci, D. Dimaio, R. Fucci, M. Massaro, B. Palazzo, A. Rizzo, A.G. Scalone e L. Tapfer

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

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

Linea di attività: Materiali termoelettrici – Implementazione e messa a punto dei processi di fabbricazione di materiali termoelettrici

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MESSA A PUNTO DI PROCESSI PVD PER MATERIALI TERMoeLETTRICI E CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA STRUTTURALE E COMPOSIZIONALE	6
2.2 MESSA A PUNTO DI PROCESSI SINTESI DI FILLER FUNZIONALI	16
2.2.1 Sintesi di nanoparticelle metalliche funzionalizzate con agenti stabilizzanti.....	16
2.2.2 Sintesi di nano particelle di ioduro di rame.....	20
2.2.3 Sintesi di fillers di tipo carbonioso.....	22
2.3 INSTALLAZIONE E COLLAUDO MODULO HCS-1 DELLA LINSEIS	24
2.3.1 Caratterizzazione di un nano-composito polimerico a base di Polianilina (PANI) caricata con filler conduttivi di nano-tubi di carbonio (CNT).	25
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MESSA A PUNTO DI PROCESSI PVD PER MATERIALI TERMoeLETTRICI E CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA STRUTTURALE E COMPOSIZIONALE	6
2.2 MESSA A PUNTO DI PROCESSI SINTESI DI FILLER FUNZIONALI	16
2.2.1 Sintesi di nanoparticelle metalliche funzionalizzate con agenti stabilizzanti.....	16
2.2.2 Sintesi di nano particelle di ioduro di rame.....	20
2.2.3 Sintesi di fillers di tipo carbonioso.....	22
2.3 INSTALLAZIONE E COLLAUDO MODULO HCS-1 DELLA LINSEIS	24
2.3.1 Caratterizzazione di un nano-composito polimerico a base di Polianilina (PANI) caricata con filler conduttivi di nano-tubi di carbonio (CNT).	25
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28

Sommario

L'obiettivo delle attività di ricerca condotta durante la seconda annualità è stata l'ottimizzazione dei processi di sintesi e deposizione di materiali termoelettrici identificati durante l'attività del primo anno di progetto per applicazioni nell' *energy harvesting* a basse temperature di servizio. Le attività di ricerca condotte sono state articolate secondo due linee: la prima dedicata allo sviluppo di materiali di tipo inorganico e la seconda incentrata sulla sintesi di agenti droganti per lo sviluppo di composti ibridi del tipo organico-inorganico prevista nell'attività progettuale del terzo anno.

Nell'ambito dello sviluppo di materiali di tipo inorganico a film sottile, oggetto del presente rapporto è lo studio e la messa a punto di processi di deposizione da fase sia fisica che chimica per la realizzazione di film sottili di ioduro di rame (CuI) con prestazioni confrontabili con lo stato dell'arte. Compatibilmente con le tecniche di deposizione selezionate, sono state valutate diverse strategie di controllo del rapporto di concentrazione [I]/[Cu] al fine di ottimizzare il comportamento elettrico ed aumentare il *power factor* (PF) del film sottile di ioduro di rame.

Per quanto riguarda la sintesi di agenti droganti per lo sviluppo di composti ibridi del tipo organico-inorganico vengono riportate varie prove per la realizzazione sia di nanoparticelle metalliche di Oro (Au) e Rame (Cu), che di filler conduttivi tipo carbonioso opportunamente funzionalizzate per la preparazione di composti ibridi a base di polianilina (PANI).

1 Introduzione

Uno degli obiettivi delle attività di ricerca svolta all'interno dell'Accordo di Programma è promuovere lo sviluppo dei materiali termoelettrici e dei relativi metodi di fabbricazione, al fine di contribuire alla crescita di tecnologie innovative a basso costo e sostenibili, per il recupero di energia a vantaggio del sistema elettrico. Al fine di garantire un'applicazione su larga scala si ritiene necessario sviluppare materiali con bassa criticità di approvvigionamento tramite tecnologie di produzione rispondenti a criteri di sostenibilità ambientale-energetica, scalabilità ed elevato controllo di processo.

Il periodo di svolgimento delle attività di ricerca è 1 gennaio 2020 - 30 aprile 2021 (comprensivo della proroga riconosciuta per emergenza sanitaria Covid-19).

Nel periodo di riferimento l'attività condotta nel centro di Brindisi ha visto l'implementazione e messa a punto i processi di fabbricazione (identificati nel corso della prima annualità) per la realizzazione di film sottili ad elevata uniformità e riproducibilità a base di materiali termoelettrici, sia di tipo inorganico che tipo ibridi organico-inorganico, per applicazioni nell'intervallo delle basse temperature.

Nell'ambito dello sviluppo di materiali di tipo inorganico a film sottile, la recente ricerca ha focalizzato l'attenzione sul materiale ioduro di rame nella sua fase zinco blenda (γ -CuI) grazie alla sua conducibilità di tipo p dovuta alle vacanze di Cu. [1-2] Recenti studi hanno riportato un power factor $86 \times 10^{-6} \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ nel caso di film sottili preparati tramite evaporazione termica. [3] Inoltre, in virtù dell'elevato band gap ($\approx 3.1\text{eV}$) che lo caratterizza, lo ioduro di rame rappresenta attualmente l'unico materiale di tipo p trasparente allo spettro visibile ($>70\%$) [3]. Per queste ragioni, si conferma essere un materiale particolarmente interessante per applicazioni del termoelettrico all'elettronica trasparente o alle cosiddette finestre intelligenti per il recupero dello sbalzo termico in corrispondenza di vetrate. [1] L'attività condotta per lo sviluppo di questo materiale ha avuto il primario obiettivo di migliorare la comprensione dei fattori determinanti le performance dei materiali, approfondire la sperimentazione ed ottenere materiali attivi caratterizzati da prestazioni confrontabili con i valori dello stato dell'arte. Per la realizzazione dei film sottili sono stati utilizzati i metodi di preparazione quali l'evaporazione termica e la deposizione per via chimica del materiale sintetizzato al microonde e sono state valutate diverse strategie di arricchimento in iodio compatibili con i metodi di deposizione messi a punto al fine di aumentare la conducibilità elettrica dei film sottili realizzati.

Per quanto riguarda lo sviluppo di materiali organici l'attuale ricerca si concentra sui polimeri conduttori per le loro proprietà intrinseche, quali buona conducibilità elettrica e bassa conducibilità termica, combinate con altre caratteristiche interessanti per favorire l'applicazione su larga scala, tra cui l'economicità, la facilità di lavorazione, la bassa densità e l'alta flessibilità. Tuttavia, per soddisfare i requisiti delle applicazioni pratiche TE, le prestazioni dei polimeri conduttori richiedono un notevole miglioramento, che si sta cercando di ottenere agendo principalmente sul drogaggio chimico o elettrochimico e sulla loro struttura molecolare [4-5]. Recentemente, in letteratura è stato riportato che le prestazioni termoelettriche possono essere migliorate utilizzando compositi costituiti da materiali TE e nanoinclusioni come nanoparticelle metalliche, [6] SiC, nanotubi di carbonio (CNT), grafene o ossido di Zn. Teoricamente, lo ZT aumenterebbe perché i fononi sono bloccati dalla presenza delle nanoinclusioni mentre i portatori di carica attraversano queste nanoinclusioni a causa della loro differenza di lunghezze d'onda [7]. L'attività condotta ha avuto l'obiettivo di approfondire la sperimentazione su vari materiali e passi di processo utilizzati per la sintesi sia di nanoparticelle metalliche, quali Oro (Au) e Rame (Cu) rispettivamente selezionati in qualità di elementi secondari standard ed elementi con elevata capacità di approvvigionamento, con agenti stabilizzanti, che di filler conduttivi tipo carbonioso con l'obiettivo di studiare le loro potenzialità nella preparazione di composti ibridi a base di polianilina. Tali composti organico-inorganico saranno oggetto di studio dell'attività progettuale del terzo anno. Infine sono continuati gli studi sulle metodologie di valutazione e qualifica dei materiali tramite l'uso di apparecchiature acquisite durante il periodo di riferimento.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Le attività di ricerca previste per la presente annualità sono state organizzate in due linee principali. Nella prima linea di ricerca sono descritte le attività svolte sullo sviluppo dei materiali di tipo inorganico per la realizzazione di campioni rappresentativi a film sottile di materiali termoelettrici caratterizzati da spessore uniforme e controllato e da prestazioni confrontabili con i valori dello stato dell'arte. La seconda linea di ricerca ha avuto l'obiettivo di sviluppare agenti droganti da utilizzare nel corso dell'attività del terzo anno per il miglioramento delle prestazioni termoelettriche di composti ibridi del tipo organico-inorganico.

2.1 Messa a punto di processi PVD per materiali termoelettrici e caratterizzazione morfologica strutturale e composizionale

Durante il periodo di riferimento sono stati realizzati film sottili di ioduro di rame depositati tramite processo di evaporazione termica messo a punto nell'annualità precedente. Scopo principale dell'attività del secondo anno è stato valutare l'effetto del parametro temperatura del substrato di deposizione sulle proprietà termoelettriche. In particolare, sono stati realizzati nuovi campioni a film sottile mantenendo la velocità (*rate*) di deposizione costante (0.4 Å/s) e ponendo il porta substrato in rotazione ad una velocità fissa, al fine di assicurare l'uniformità di spessore su tutta l'area di deposizione. In **Tabella I** viene riportato il dettaglio dei parametri di processo utilizzati.

I campioni sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica a raggi X per l'identificazione e la determinazione qualitativa e quantitativa delle fasi cristallografiche presenti nei materiali solidi. A tale scopo si è scelto di operare con il componente ottico specchio parabolico (*mirror*) sul fascio incidente che assicura un fascio quasi parallelo ad alta intensità, migliora il rapporto segnale rumore e rende le posizioni dei picchi di diffrazione non affette dal disallineamento in altezza, risultando in questo modo particolarmente adatto anche allo studio di campioni con rugosità superficiale variabile.

Tutti i diffrattogrammi sono risultati caratterizzati da un background non strutturato e registrano i principali picchi di diffrazione in corrispondenza dei valori 2θ pari a 25.4° e 52.2° , associati alla esclusiva presenza della fase zinco-blenda dello ioduro di rame ($\gamma\text{-CuI}$, struttura cubica a facce centrate, PDF card # 06-0246) ed identificati con gli indici di Miller (111) e (222), **Figura 1**. Tutti i film sottili realizzati risultano pertanto essere altamente cristallini e con una crescita preferenziale lungo la direzione $\langle 111 \rangle$. Tale tipologia di crescita è in accordo con quanto riscontrato in letteratura nel caso di film sottili realizzati tramite tecniche di evaporazione termica [8-9]

Tabella I. Dettagli parametri di processo per la deposizione di film di ioduro di rame

Nome Provino	Temperatura (°C)	Spessore* (nm)	Rugosità (nm)	Substrato di crescita
CuI_TDRT	20	100	2.8	Fused silica/silicio
CuI_TDRT_c	20	350	32.5	chip
CuI_TD100	100	250	4.8	Fused silica/silicio
CuI_TD100_c	100	200	4.5	chip
CuI_TD200	200	195	23.2	Fused silica/silicio
CuI_TD200_c	200	250	22.6	chip
CuI_TD300	300	290		silicio
CuI_TD420	420	320		silicio

* Le analisi effettuate al profilometro a stilo hanno dimostrato una uniformità di spessore al di sotto del 5% in corrispondenza di un'area di deposizione $3 \times 3 \text{ cm}^2$.

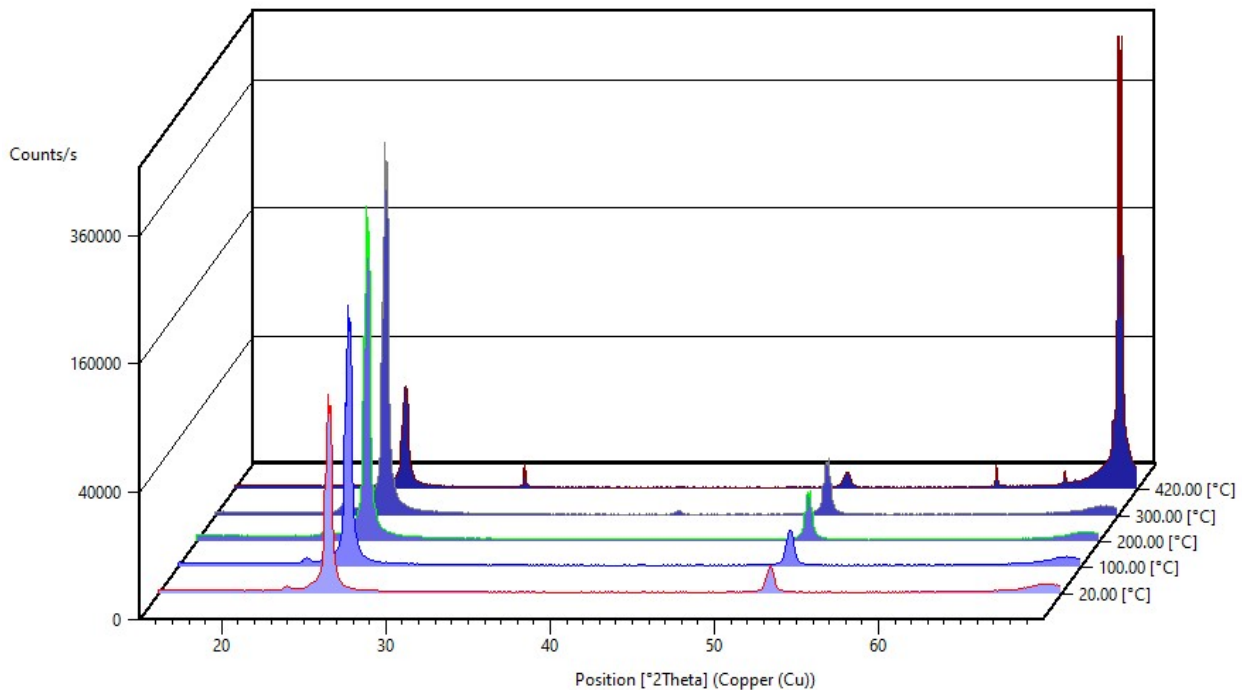


Figura 1. Effetto della temperatura di processo sulla struttura dei film di ioduro di rame. In corrispondenza del processo di crescita effettuata a alte temperature (> 400°C) si riscontra la presenza di picchi aggiuntivi che per posizione e forma si associano alla struttura cristallina del substrato di Silicio (100).

All'aumentare della temperatura del substrato di crescita l'intensità del picco dominante aumenta fino a raggiungere un massimo in corrispondenza della temperatura 300°C con un conseguente accrescimento della dimensione dei domini cristallini, come riportato in [Tabella II](#). In corrispondenza del processo di crescita effettuata a alte temperature (> 400°C) il diffrattogramma rivela il picco dello ioduro di rame che compare fortemente diminuito in intensità e il picco associato al substrato di deposizione (Silicio (100) con picco dominante registrato a 69.9°).

La differenza tra il parametro reticolare osservato e quanto riportato nella scheda cristallografica di CuI, si evidenzia una differenza nel parametro reticolare associato a fenomeni di *strain* nel film sottile depositato. Lo *strain* reticolare lungo l'asse *a* può essere calcolato dall'equazione

(1)

$$\varepsilon_{zz} = \frac{(a - a_0)}{a_0} \times 100$$

dove *a* ed *a*₀ sono rispettivamente il parametro reticolare sperimentalmente ricavato (soggetto a fenomeno di *strain*) e quello di riferimento (privo di *strain*).

I parametri rivelati e riportati in [Tabella II](#) dimostrano come il film sottile depositato sia elongato, ossia sottoposto a *strain* di tipo tensile rispetto alla struttura standard riportata nelle schede cristallografiche. Inoltre si può notare che il trattamento termico migliora la cristallinità del film con un effetto positivo sia sulla dimensione dei domini cristallini che sulla densità di difetti di linea (dislocazioni ridotte) e *strain* reticolare.

Tabella II. Parametri strutturali dei film al variare della temperatura del substrato di crescita

Nome Provino	Parametro reticolare (Å)	Dominio cristallino (nm)*	Strain reticolare (%) $\times 10^{-1}$	Densità di difetti di dislocazione (linea/m ²) $\times 10^{14}$
CuI_TDRT	6.0701	29.82	3.16	11.25
CuI_TD100	6.0697	29.68	3.10	11.35
CuI_TD200	6.0671	31.33	2.58	10.19
CuI_TD300	6.0656	32.78	2.41	9.31
CuI_TD420	6.0671	30.69	2.66	10.62
CuI PDF card # 06-0246	6.0510	-	-	-

* La valutazione è stata effettuata utilizzando la formula di Debye-Scherrer ($D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$), dove λ è 1.5406 Å, β è FWHM del picco (111) e θ è l'angolo di Bragg.

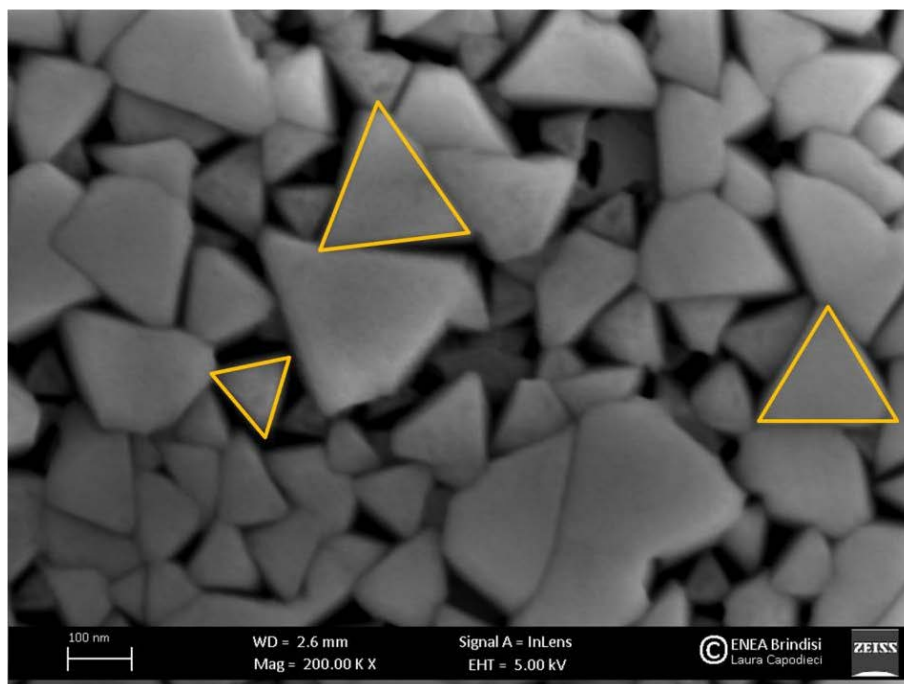
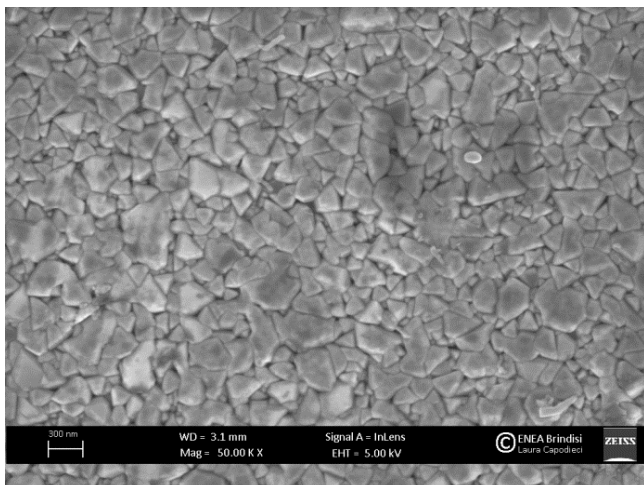


Figura 2. Morfologia di un film sottile di CuI depositato su un substrato di Silicio (100) a temperatura di 20°C. L'immagine evidenzia la forma triangolare tipica di una struttura cristallina di tipo zinco blenda.

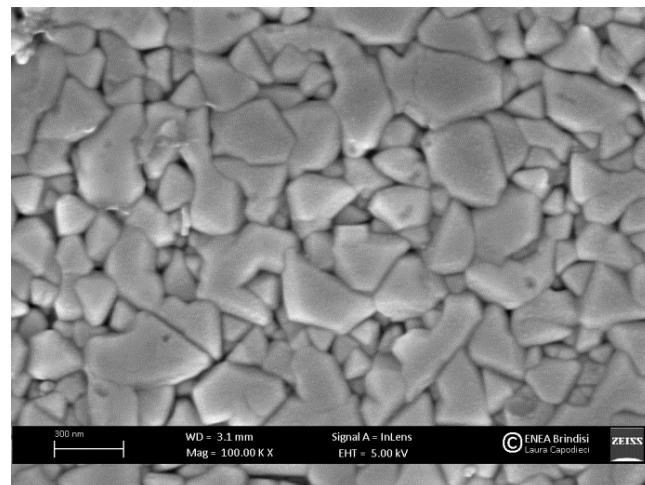
La morfologia superficiale dei film sottili di ioduro di rame è stata studiata mediante microscopia a scansione ad emissione di campo (SEM FEG) equipaggiato con sorgente Schottky ZEISS Meriln®, colonna GEMINI II e "beam-booster" per tensioni di accelerazione tra 0.05 e 30 Kv. Migliore risoluzione pari a 0.8nm. Dotato di due rivelatori di SE: in lens ed in camera e due per BSE a quattro settori e per bassi angoli.

La **Figura 2** riporta l'immagine tipica di un film di ioduro di rame depositato per evaporazione termica a temperatura ambiente (20 °C). Esso appare caratterizzato dalla presenza di grani ben visibili con dimensioni variabili fino a diverse centinaia di nanometri di forma chiaramente triangolare tipica della struttura cristallina di tipo zinco blenda e di un a crescita preferenziale lungo l'asse cristallino (111). La dimensione dei grani è compresa tra 70 e 300 nm.

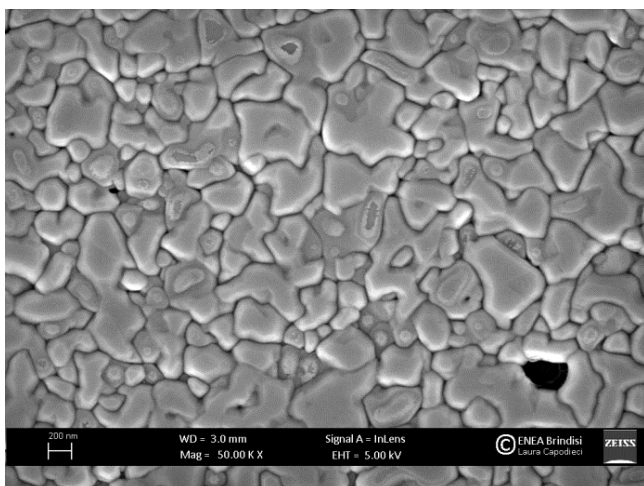
A)



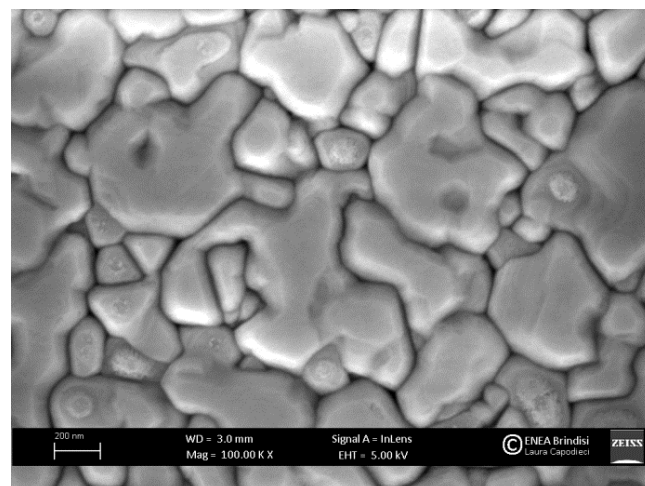
B)



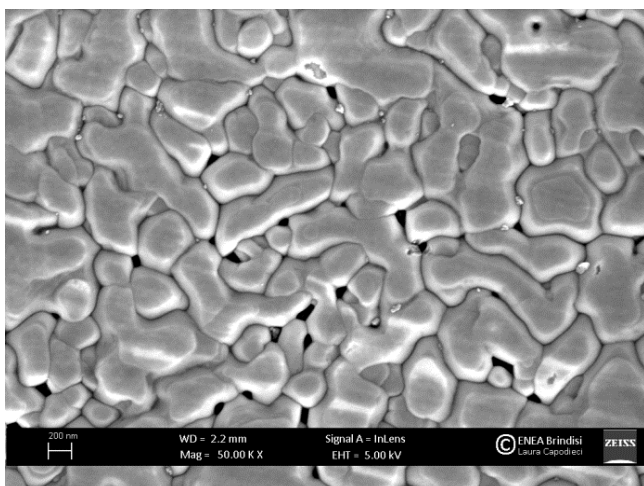
C)



D)



E)



F)

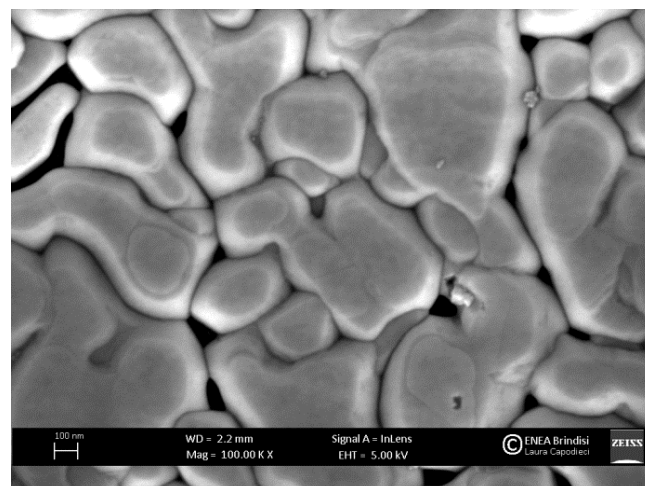


Figura 3. Analisi morfologica di un film sottile di CuI depositato su un substrato di Silicio (100) a temperatura di 100°C (A, B), 200°C (C, D) e 300°C (E, F).

La **Figura 3** mostra la morfologia dei film sottili ottenuti all'aumentare della temperatura del substrato di crescita. L'analisi effettuata ad ingrandimenti elevati (100.000×) evidenzia una variazione della dimensione dei grani legato in funzione della differente temperatura del substrato durante il processo di deposizione. In particolare, ad una temperatura pari a 100°C, la maggior parte dei grani conserva la forma triangolare ma iniziano a comparire strutture associate alla unione di alcuni grani vicini. Un ulteriore aumento della temperatura determina la perdita della forma triangolare dei grani. Tale effetto è dovuto ad una maggiore mobilità superficiale degli atomi durante la fase di crescita del film sottile ed a fenomeni di coalescenza dei grani immediatamente vicini. Si può pertanto identificare un aumento nella dimensione dei grani fino ad un massimo di 1-2 µm sul film depositato sul substrato portato ad una temperatura di 300°C.

Unitamente all'andamento della dimensione dei grani è interessante evidenziare il trend della compattezza del film depositato, ben visibile nelle micrografie a più basso ingrandimento (50.000×). A bassa temperatura di processo l'analisi morfologica evidenzia la presenza di grani ben distinti ma con differenti altezze (compatibili con una maggiore rugosità). L'aumento della temperatura determina una evidente variazione nell'affiancamento\impacchettamento dei grani. In corrispondenza di una temperatura di processo pari a 100°C risultano strettamente affiancati, in corrispondenza di temperature di processo comprese nell'intervallo 200-300 °C l'analisi morfologica effettuata rivela la presenza di buchi la cui densità aumenta con la temperatura.

In corrispondenza del processo di crescita effettuata temperature maggiori (> 400°C) non si evidenzia la formazione di un film uniforme, come riportato in **Figura 4**. L'analisi morfologica dimostra la presenza di grani nettamente isolati tra loro con una forma esagonale fortemente irregolare ed una distribuzione delle dimensioni di tipo bimodale associata alla compresenza di grani di dimensioni piccole (<100nm) e grandi (fino a qualche centinaia di nanometri). L'assenza di nuove fasi cristalline, come evidenziato dagli spettrogrammi XRD acquisiti, rendono plausibile l'interpretazione della presenza di forme esagonali con una rotazione e/o slittamento di strutture cristalline di forma triangolare. [1,8]

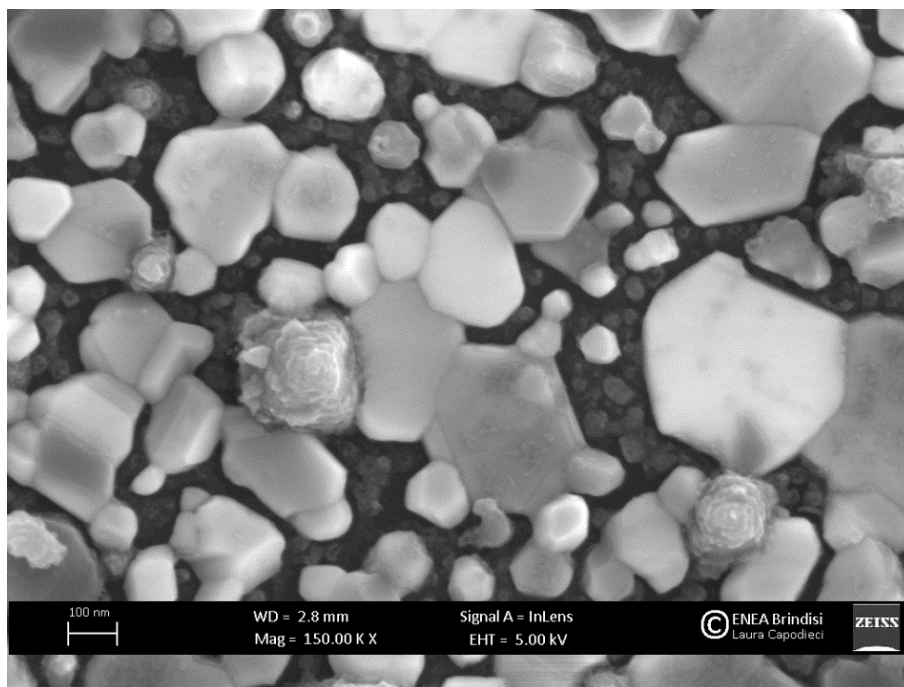


Figura 4. Analisi morfologica di un film sottile di CuI depositato su un substrato di Silicio (100) a temperatura di 420°C.

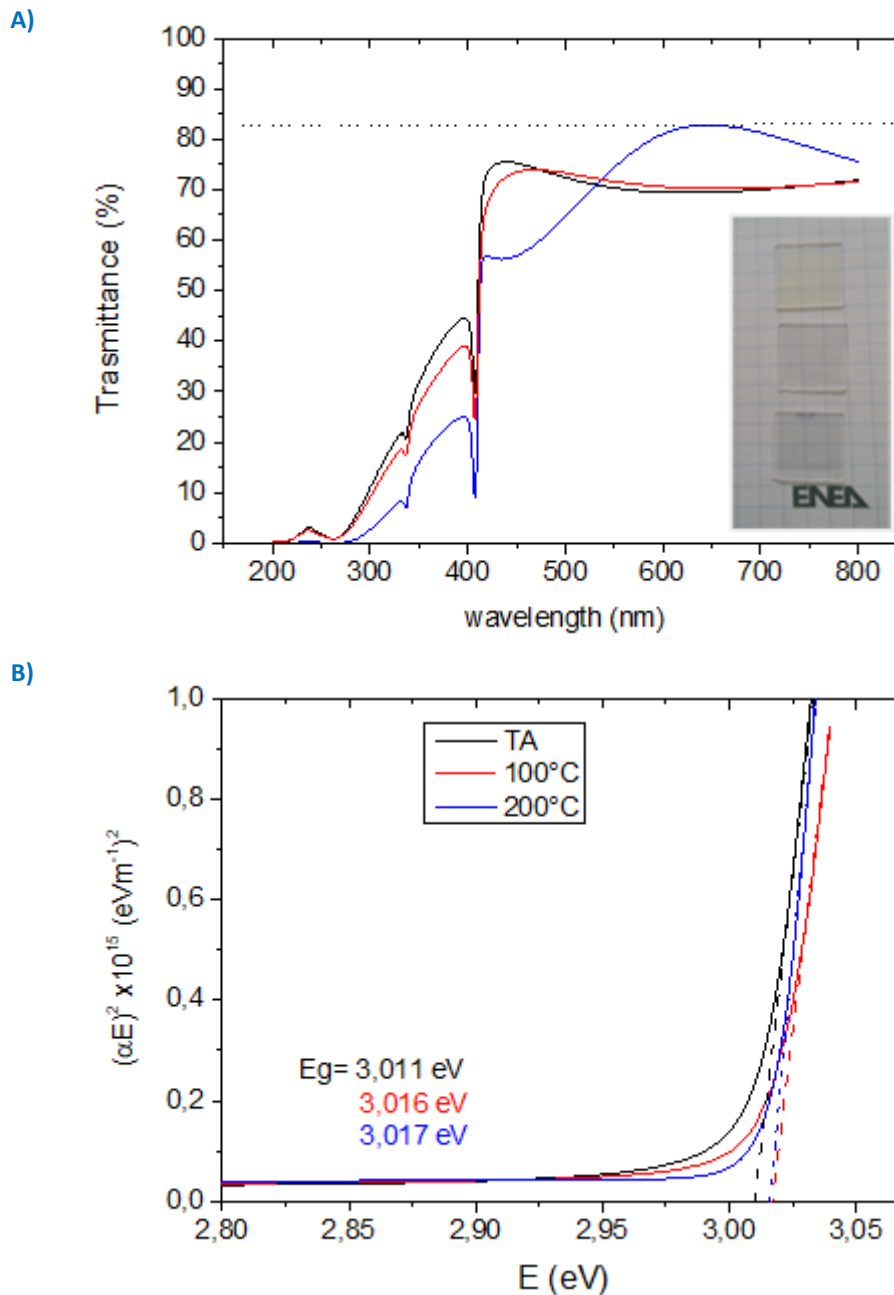


Figura 5. Caratterizzazione ottica di film sottile di CuI depositato su un substrato di Silicio (100) al variare della temperatura del substrato di crescita

Le proprietà ottiche dei film sottili depositati su substrati di Corning Fused Silica sono state caratterizzate usando lo spettrofotometro UV-Vis-NIR (Varian Cary 500). Lo spettro di trasmittanza nell'intervallo di lunghezze d'onda 200-800 nm presenta il tipico andamento interferenziale dei film sottili trasparenti su substrato trasparente, avvalorando l'ipotesi di film sottili con superficie omogenea e di buona qualità. In particolare per lunghezze d'onda maggiori di 400 nm la trasmittanza ha valori massimi, pari a 73,8-76-84 % a seconda del campione analizzato, inferiore alla trasmittanza del substrato (>90%). Questo vuol dire che nella regione interferenziale esiste un contributo all'assorbimento che si estende fino a 800 nm (**Figura 5A**).

Nella regione con $\lambda < 400 \text{ nm}$, gli spettri analizzati presentano un picco (*adsorption edge*) attorno a 410 nm attribuito alla transizione di interbanda, [1] seguito da un assorbimento meno pronunciato intorno ai 330 nm che si sposta verso lunghezze d'onda inferiori (*blu shift*) all'aumentare della temperatura di processo.

Per calcolare E_g è stata utilizzata la relazione

(2)

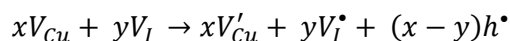
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento del film sottile legato allo spessore t dalla relazione $\alpha = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{1}{T} \right]$. Tutti i film analizzati presentano un valore di energy gap confrontabile con quanto riscontrato in letteratura (3.1 eV) [3] e soddisfano il requisito di $E_g > 3$ eV per applicazioni termoelettriche all'elettronica trasparente (**Figura 5B**).

Come è noto dalla letteratura, il CuI è un materiale di tipo p il cui comportamento è generalmente attribuito alla presenza di difetti intrinseci ed in particolare alle vacanze di Cu, V_{Cu} . A questo genere di difetto sarebbe associabile la formazione di livelli accettori di tipo shallow in grado di determinarne il comportamento tipico di un semiconduttore di tipo p [1-2].

D'altra parte, la vacanza di rame rappresenta solo uno dei possibili difetti naturalmente presenti nel materiale. Fra le altre tipologie, una considerevole importanza è attribuita anche alle vacanze di iodio, V_I , che si comportano come un donore e tendono a compensare l'azione delle vacanze di rame secondo lo schema riassunto nella seguente reazione riportata in notazione di Kröger-Vink

(3)



dove V'_{Cu} rappresenta la vacanza di rame con singola carica negativa, $V_I^{\bullet}$ è la vacanza di iodio con singola carica positiva ed $h^{\bullet}$ è lacuna con singola carica positiva.

Tipicamente il CuI è caratterizzato da una concentrazione di V_{Cu} sensibilmente più elevata di quella di V_I , che può solo parzialmente compensare l'effetto drogante delle prime lasciando prevalere il comportamento di tipo p . Pertanto, in ultima analisi il comportamento elettrico del film sottile di CuI è determinato in buona parte dal rapporto di concentrazione $[I]/[Cu]$.

È noto che tali concentrazioni tendono a variare a seconda delle condizioni di crescita e trattamenti post deposizione. In particolare, condizioni di crescita e/o trattamenti in temperatura, anche successivi alla deposizione, possono favorire la formazione di un elevato numero di vacanze V_I (basso rapporto $[I]/[Cu]$) che comporterebbero naturalmente una maggiore compensazione dei difetti accettori con conseguente attesa diminuzione della conducibilità elettrica.

Una situazione di questo genere è stata ripetutamente osservata nel caso di misure sotto vuoto che sono le condizioni tipiche di una misura di conducibilità termica, di cui si è discusso nel rapporto della precedente annualità, ed a maggior ragione se detta misura è ottenuta al variare della temperatura (**Paragrafo 3.2** del rapporto RdS/PTR2019/170). Lo iodio, infatti, possiede una bassa tensione di vapore ed in dette condizioni od in caso di attivazione termica tende a diffondere verso la superficie ed a desorbire dal film abbandonando i siti reticolari e facendo così aumentare la concentrazione di vacanze V_I .

Il desorbimento dello iodio nel caso di film sottili ottenuti per evaporazione termica, coerentemente con quanto riportato in letteratura, è in effetti la causa più probabile dei marcati fenomeni di isteresi osservati nelle misure della conducibilità termica e del coefficiente di Seebeck in condizioni di alto vuoto per mezzo dell'apparato TFA, anche per intervalli di temperatura compresi fra i 20 °C ed i 40 °C. Ciò come è stato già detto è attribuibile all'aumento della concentrazione delle vacanze di iodio V_I conseguente alle condizioni di vuoto che comporta un aumento della compensazione dell'effetto drogante delle V_{Cu} (come riportato nella Equazione 3) ed una diminuzione della concentrazione di portatori di carica di tipo p . Sebbene questa potrebbe non essere l'unica causa.

Tale diminuzione della concentrazione di lacune può spiegare anche l'isteresi del coefficiente di Seebeck. Il coefficiente di Seebeck è infatti legato alla concentrazione dei portatori di carica attraverso la relazione di Pisarenko

(4)

$$S = \frac{K_B}{e} \left(A + \ln \frac{2(2\pi m^* \times K_B T)^{3/2}}{ph^3} \right)$$

che prevede un suo aumento alla diminuzione di p , come di fatto da noi osservato (vedi RdS/PTR2019/170).

Per le suddette ragioni ed in considerazione di quelle che sono le condizioni operative di interesse per un film termoelettrico di CuI le misure del Power Factor, sono state realizzate in aria ed in un intervallo di temperatura contenuto a 20 – 40 °C, sui campioni con *cap layer* polimerico a base di polimetilmetacrilato (PMMA:CH₂Cl₂ 50mg:1ml) depositato per *spin coating* (3000 rpm, 30s) al fine di stabilizzare la misura evitando i fenomeni di isteresi, riscontrati nelle analisi di prova effettuate durante la prima annualità.

Numerosi tentativi sono stati condotti ottenendo buoni risultati in termini di riproducibilità e stabilità di misura a dimostrazione dell'assenza di fenomeni di desorbimento di iodio, come di mostrato dalle curve rappresentative degli andamenti elettrici e termoelettrici dei materiali analizzati e riportati in **Figura 6-8**. Tale risultato è particolarmente importante perché come si è già fatto notare (vedi rapporto RDS/PTR2019/170) la stabilità consente di conservare il film in condizioni simili o paragonabili a quelle di normale funzionamento del materiale per applicazioni in ambito residenziale.

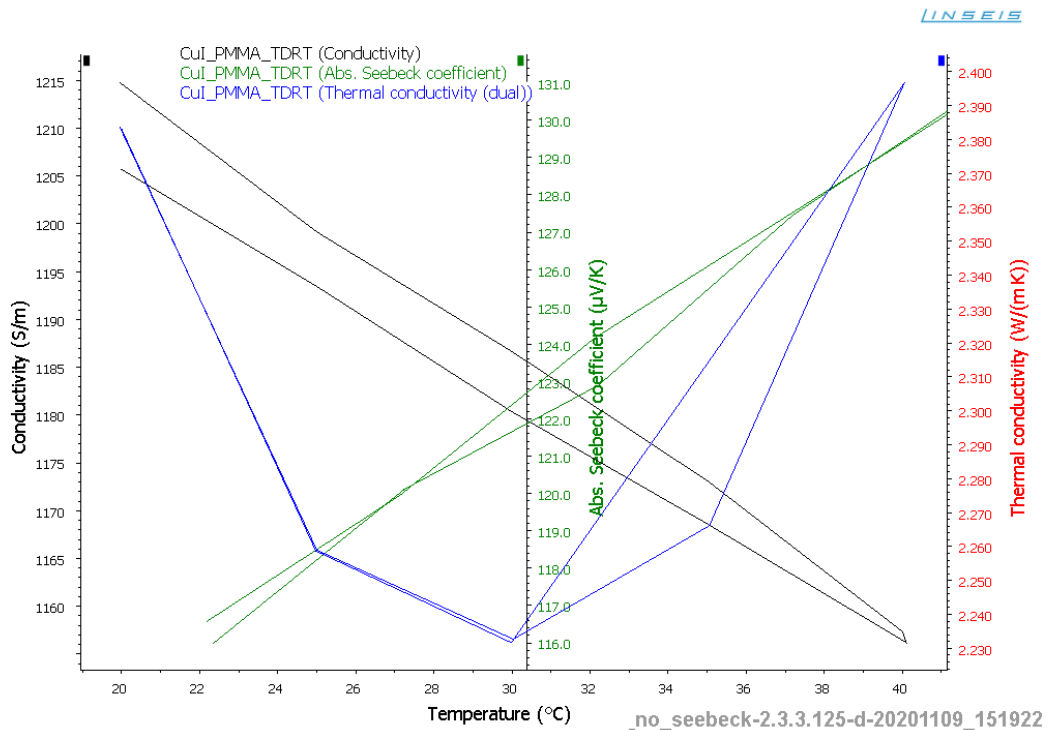


Figura 6. Coefficiente di Seebeck, conducibilità termica ed elettrica di un film di CuI depositato 20 °C su chip di misura. La conducibilità termica riportata è quella della combinazione in parallelo fra il film di CuI ed il film di PMMA

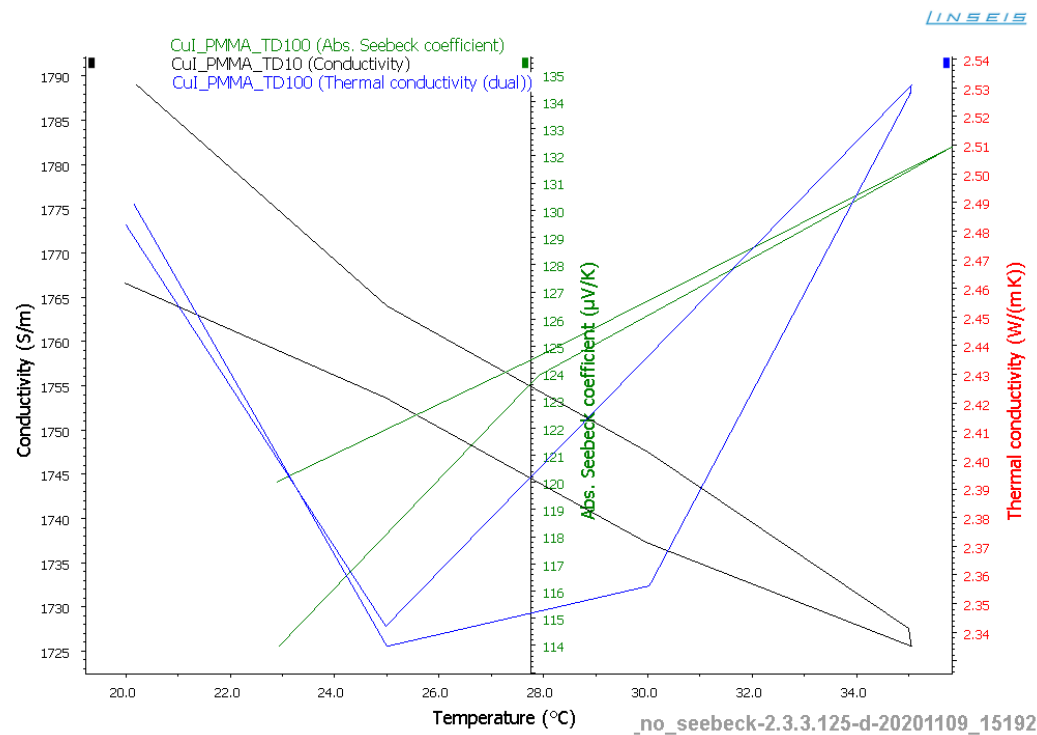


Figura 7. Coefficiente di Seebeck, conducibilità termica ed elettrica di un film di CuI depositato a 100 °C su chip di misura. La conducibilità termica riportata è quella della combinazione in parallelo fra il film di CuI ed il film di PMMA.

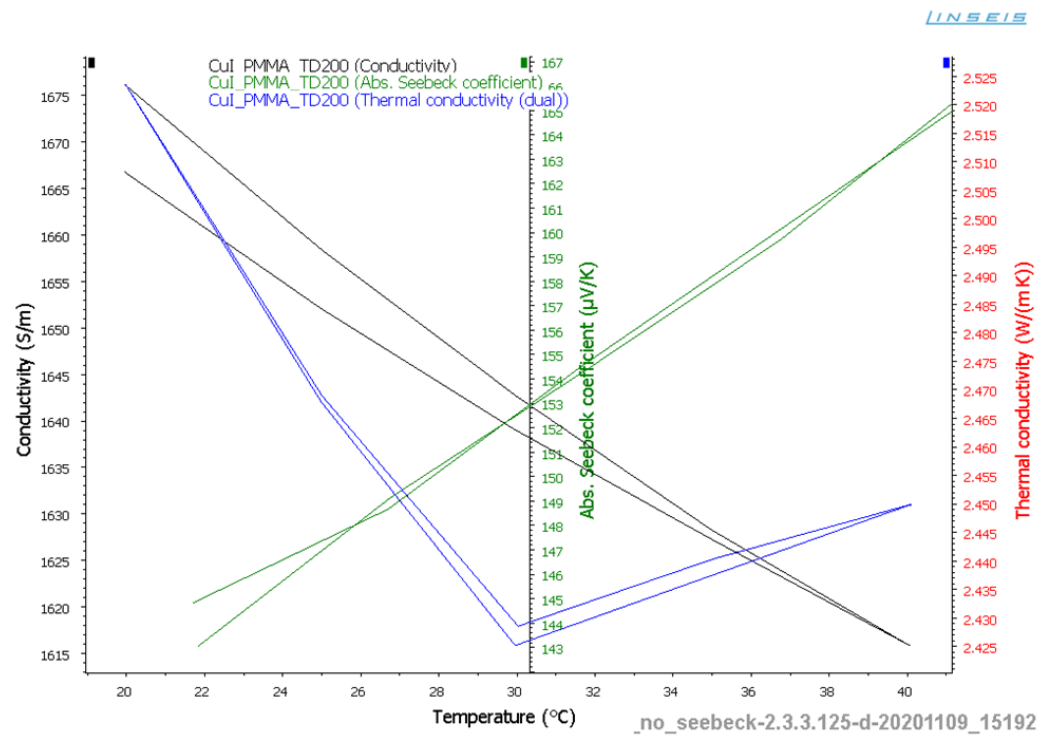


Figura 8. Coefficiente di Seebeck, conducibilità termica ed elettrica di un film di CuI depositato a 200 °C su chip di misura. La conducibilità termica riportata è quella della combinazione in parallelo fra il film di CuI ed il film di PMMA.

Tabella III. Confronto prestazioni termoelettriche

	Conducibilità elett. S/m	Coeff. Seebeck 10^{-6} VK^{-1}	Cond. Termica W/mK	PF $10^{-6} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$
CuI [REF 3]	2400	189.6	-	86
CuI_TDRT_c	1457	111	1.50	17.9
CuI_TD100_c	1776	117	1.12	24.3
CuI_TD200_c	1966	138	1.54	37.4
I₂:CuI_TDRT_c	1998	101	1.50	20.4
I₂:CuI_TD100_c	2341	109	1.12	27.8

In **Tabella III** si riportano per ciascuna temperatura di deposizione i dati acquisiti a temperatura ambiente per i migliori film “come depositati” (ossia non sottoposti a trattamenti di post deposizione).

Come si può vedere il miglior risultato è stato ottenuto sia in termini di conducibilità elettrica che in termini di coefficiente di Seebeck per la temperatura di deposizione più alta analizzata.

Va sottolineato che questo comportamento necessita di essere meglio indagato conducendo misure del coefficiente di Hall che permettano di comprendere a quali fattori possano essere attribuiti i simultanei miglioramenti tanto della conducibilità elettrica quanto del coefficiente di Seebeck, anche in ragione della relazione di Pisarenko (equazione 4). La diminuzione della resistività elettrica sarebbe spiegabile infatti sia con un aumento della mobilità che con un aumento della concentrazione di lacune; quest’ultimo aumento non è però coerente con l’aumento del coefficiente di Seebeck (equazione 4). Ad esempio, confrontando il campione ottenuto ad una temperatura di deposizione pari a 100°C rispetto allo stesso materiale depositato a temperatura ambiente, i dati acquisiti dimostrano un miglioramento della conducibilità elettrica pari al 22% combinato ad un aumento del 5% per il relativo coefficiente di Seebeck; mentre in corrispondenza di temperature più elevate (200°C) ad un aumento della conducibilità elettrica del 35% si associa un potenziamento del coefficiente di Seebeck pari al 24%.

Una possibile interpretazione di questo andamento potrebbe essere la formazione di zone del tipo Cu⁰ all’interfaccia con le aree cristalline di CuI a bordo grano, indotte da un trattamento termico. Come recentemente osservato in letteratura [10], tale fenomeno sarebbe in grado di realizzare un effetto di “energy-filtering” capace di migliorare radicalmente il valore del coefficiente di Seebeck. Queste preliminari considerazioni sono coerenti con quanto ottenuto sui medesimi film sottoposti a vapori di iodio, come si vedrà fra breve.

Per quanto riguarda la conducibilità termica, va osservato che i valori nei grafici delle Figure 6-8 sono relativi alla conducibilità termica totale di due film sovrapposti di CuI e di PMMA. Il contributo di quest’ultimo deve quindi essere scomputato tenendo conto dello spessore dei film di CuI e di PMMA e del valore della conducibilità termica di quest’ultimo. Dalla letteratura è noto che a temperatura ambiente il PMMA ha una conducibilità pari a 0.19 W/mK, e poiché è possibile misurare lo spessore del cap layer polimerico nelle condizioni date di deposizione (pari a 1.4 µm), si può calcolare la conduttanza del film e sottrarla dalla conduttanza totale misurata. Mentre per i tre film di CuI sono stati misurati gli spessori 350 nm, 200 nm e 250 nm rispettivamente alle temperature di deposizione di 20°C, 100 °C e 200 °C. I valori di conducibilità termica ottenuti sono riportati in **Tabella III**.

Durante il periodo di riferimento si è postulato di poter aumentare la concentrazione di I₂ con trattamenti opportuni di vaporizzazione in atmosfera satura di iodio in una fase successiva alla deposizione stessa. L’idea di massima è quella di poter aumentare il alto valore del rapporto [I]/[Cu] innescando la diffusione dello iodio nella matrice del film consentendo l’occupazione dei siti reticolari ed una diminuzione dei difetti

del tipo V. Questo tipo di approccio è stato testato preliminarmente su alcuni film sottili, ricreando una atmosfera satura di iodio all'interno di un essiccatore da laboratorio.

I risultati ottenuti forniscono una prima indicazione circa la fattibilità dell'approccio per aumentare il PF via un aumento della conducibilità elettrica e dimostrano un trend di miglioramento (vedi Tabella III) che incoraggiano alla ottimizzazione del processo stesso (in termini di tempi di esposizione, eventuale ambiente inerte temperature di processo) per un controllo anche di tipo quantitativo. Conferme e miglorie del dato quantitativo in termini di aumento del PF saranno oggetto di studio della annualità successiva.

In ogni caso quanto già ottenuto deve essere assai probabilmente attribuito all'atteso aumento della concentrazione dei portatori di carica indotto dalla diffusione dello iodio nei siti reticolari in cui sono presenti vacanze di iodio. Durante l'attività del terzo anno verranno effettuate misure di coefficiente di Hall che potranno fornire importanti indicazioni allo scopo.

A conferma di ciò, infatti, è possibile notare in questo caso anche una contemporanea diminuzione del coefficiente di Seebeck coerentemente a quanto previsto dalla equazione 4 nel caso di un aumento di p .

Il miglior *Power Factor* sino ad ora ottenuto è quello del film di Cu depositato a 100 °C e sottoposto ai vapori di iodio, sebbene non sia stato possibile confrontarlo con il film depositato a 200 °C a causa della accidentale rottura del chip di deposizione.

Val la pena sottolineare che i valori di conducibilità elettrica ottenuti sono da considerarsi accettabili così come i valori del PF, ove li si confronti con quelli reperibili in letteratura e relativi alla evaporazione termica.[3]

Miglioramenti significativi sono attesi grazie all'ottimizzazione del processo di vaporizzazione, mentre altri sforzi sono certamente invece necessari per migliorare il coefficiente di Seebeck.

2.2 *Messa a punto di processi sintesi di filler funzionali*

2.2.1 *Sintesi di nanoparticelle metalliche funzionalizzate con agenti stabilizzanti*

La sintesi di nanoparticelle metalliche in soluzione avviene nella maggioranza dei casi, attraverso una reazione di ossido riduzione, secondo il metodo di Turkevich [11], i cui principali componenti sono: (i) precursore metallico (ii) agente riducente ed (iii) agente stabilizzante. il processo di formazione può essere suddiviso in due fasi fondamentali: nucleazione e crescita di nanoparticelle metalliche.

Durante la fase di nucleazione gli ioni metallici del sale interagiscono con l'agente riducente, il quale riduce il metallo dal suo stato di ossidazione (M^{n+}) nel sale, allo stato atomico (M^0). Gli atomi metallici formati cominciano ad unirsi tra di loro andando a costituire i primi nuclei, punti di partenza per la crescita delle nanoparticelle finali. Durante la fase successiva, i nuclei precedentemente formati si accrescono, grazie ad un'ulteriore riduzione del precursore metallico e alla conseguente origine di altri atomi metallici che prendono posto nella struttura cristallina della particella in accrescimento.

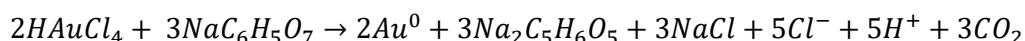
Affinché si possano ottenere nanoparticelle aventi una dimensione omogenea è necessario che le due fasi siano ben distinte cronologicamente, ovvero che la fase di accrescimento cominci a svilupparsi al termine di quella di nucleazione; se le due si sviluppano in contemporanea è molto probabile che si ottengano particelle aventi una distribuzione delle dimensioni piuttosto ampia.

L'agente stabilizzante ha lo scopo di stabilizzare le nanoparticelle durante il processo di sintesi impedendo la formazione di aggregati nel tempo o di precipitati nei lunghi tempi di stoccaggio che intercorrono tra produzione ed utilizzo. In molti casi, la particolare combinazione tra agente riducente e stabilizzante può portare all'ottenimento di nanoparticelle di diverse forme, come "nanorod", "nanocage" e nanocubi.

Allo scopo di valutare le potenzialità e sottolineare i vantaggi del riscaldamento con microonde anche in termini di sostenibilità di processo rispetto a tecniche convenzionali, sono state sintetizzate nanoparticelle di oro in reattore a microonde ed in condizioni di temperatura e pressione ambiente, variando tempi di reazione e concentrazione dell'agente riducente.

In generale le sintesi in acqua sono caratterizzate dalla presenza di un agente riducente spesso attivato da un catalizzatore e possono essere inserite nella categoria “green chemistry”, per il ridotto impatto ambientale dei reagenti utilizzati nel processo. La sintesi è avvenuta utilizzando l’acido tetracloroaurico (HAuCl_4 , 3 mM) come precursore metallico ed il sodio citrato (1%) nel doppio ruolo di riducente e stabilizzante per prevenire l’aggregazione delle particelle in sospensione. Si ottengono particelle più grandi se si aggiunge meno citrato di sodio, scendendo anche fino allo 0.05% ma non oltre perché non ci sarebbe abbastanza citrato per ridurre l’oro. Riducendo la quantità di citrato di sodio si diminuisce infatti la quantità di ioni citrato disponibili per stabilizzare le particelle, che quindi si aggregerebbero formando particelle più grandi. La stechiometria teorica utilizzata durante il processo è riportata in equazione 2 [12]:

(5)



Il metodo sperimentale impostato sul reattore a microonde e riportato in **Tabella IV** prevede un iniziale riscaldamento della soluzione di acido tetracloroaurico (step I) seguito dall’aggiunta di una quantità di sodio citrato che innesca la reazione di formazione e accrescimento delle nanoparticelle metalliche (step II). Lo studio condotto ha valutato l’effetto del volume di sodio citrato aggiunto e del tempo di reazione sulla formazione e crescita delle nanoparticelle di oro.

Le sospensioni acquose dei campioni ottenuti sono limpide, non presentano aggregati e sono caratterizzate da colori diversi, nell’intervallo compreso tra il violetto ed il rosso mattone. La lettura spettrofotometrica effettuata nell’intervallo di assorbimento 400-800 nm presenta un’ampiezza dello spettro di assorbimento ristretta nell’intorno della lunghezza d’onda di risonanza plasmonica (LSPR), il che permette di dedurre che la forma delle nanoparticelle prodotte in tutti i casi sia sufficientemente regolare. A titolo di esempio si riporta in **Figura 9** lo spettro tipico di una sospensione acquosa di nanoparticelle metalliche di oro.

Tabella IV. Protocollo sintesi reattore al microonde

	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Agitazione magnetica
STEP I	90-100	60	Elevata
STEP II	100	variabile	Elevata

Tabella V. Variazione della LSPR delle NP ottenute in funzione delle condizioni di reazione

	Tempo di reazione (s)	Vol. Agente Riducente (μl)	Lunghezza d’onda LSPR (nm)
Sintesi microonde			
C1t1	60	75	537
C3t1	60	200	530
C2t2	120	150	533
C4t2	120	400	528
Sintesi classica			
Campione 1	60	1500 su 30 ml	533
Campione 2	120	1500 su 30 ml	537

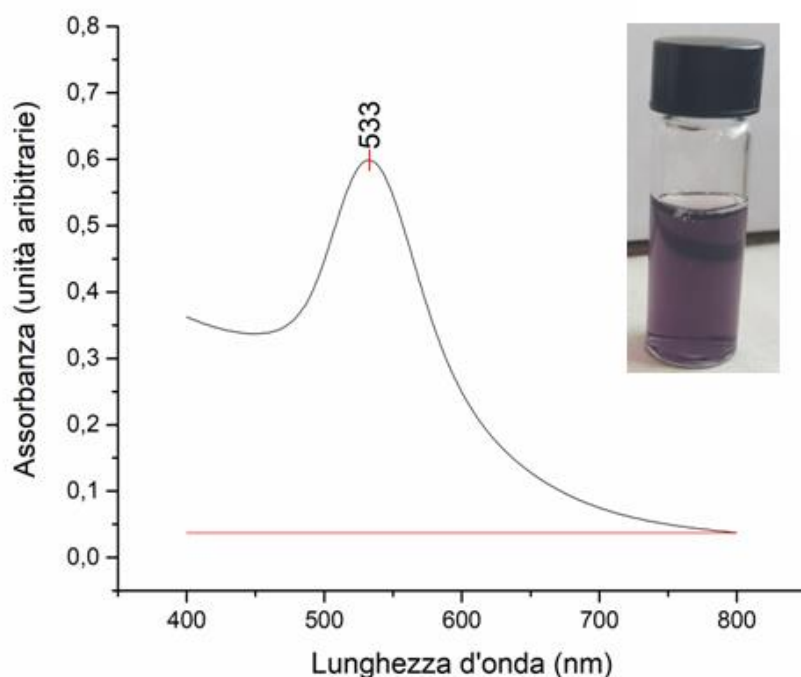


Figura 9. Spettro tipico di una sospensione acquosa di NP di oro (C2t2) con picco centrato attorno alla LSPR.

La **Tabella V** riporta le caratteristiche proprie delle NP ottenute per sintesi in microonde o sintesi classica, in funzione di alcuni parametri di reazione (tempo e volume di agente riducente), laddove uno spostamento a lunghezze d'onda più basse del picco plasmonico implica una dimensione più piccola. Nella sintesi in MW appare evidente come a parità di altre condizioni le NP risultano più piccole all'aumentare della quantità (volume) di agente riducente utilizzato (spostamento della LSPR da 537 a 530 nm). Il tempo di reazione ha invece un effetto opposto in quanto le NP hanno tempo di crescere, ma, aumentando contemporaneamente tempo e volume di riducente, si ottengono le particelle con dimensione più piccola (LSPR 528 nm), confermando che la quantità di sodio citrato, 400 microlitri in questo caso, ha fatto accrescere poco le nanoparticelle.

Anche nel caso della sintesi classica si ottengono particelle più grandi se si aggiunge meno citrato di sodio, scendendo anche fino a 850 μL su 30 ml ma non oltre perché non ci sarebbe abbastanza citrato per ridurre l'oro. Riducendo la quantità di citrato di sodio si diminuisce infatti la quantità di ioni citrato disponibili per stabilizzare le particelle, che quindi si aggregerebbero formando particelle più grandi.

Con entrambi i protocolli si sono ottenute nanoparticelle di dimensioni confrontabili, ma è importante evidenziare la sostenibilità di una reazione condotta con l'ausilio di un reattore a microonde, che ha permesso di lavorare con volumi ridotti e tempi brevissimi di riscaldamento con vantaggi indiscutibili in termini di costo di processo.

La sintesi condotta al microonde si è conclusa in un tempo massimo di 4 min molto inferiore ai tempi previsti per una sintesi classica, che utilizza un mantello riscaldante ed impiega circa 20 min per assicurare il raggiungimento dell'uniformità della temperatura. [11]

Nel periodo di riferimento sono stati condotti esperimenti per la realizzazione di nanoparticelle di oro con agente capping PEG [13] per favorire la dispersione come fase secondaria in un nano composito con matrice polimerica quale la polianilina. Il razionale per la realizzazione di detti nanoibridi risiede anche nelle possibili interazioni polimero π -coniugato/metallo, che offrono interessanti opportunità per le tecnologie dei dispositivi. In particolare la generazione di portatori di carica liberi all'interfaccia organico/inorganico rende tali nano compositi molto interessanti nello sviluppo di materiali avanzati per le applicazioni termoelettriche. [14]

La sintesi di nanoparticelle di rame è stata effettuata tramite modifiche del metodo suggerito da Blois [15], che vede l'impiego di polioli. I reagenti ed il chelante sono stati dissolti in dietilenglicole, DEG. L'uso del PVP come capping delle particelle ha il vantaggio di aumentare la stabilità delle loro sospensioni colloidali nel tempo nonché, auspicabilmente, la miscibilità con matrici di interesse quali la PANI, in confronto con le particelle "nude".

Naturalmente la quantità di chelante andrà calibrata in modo tale che esso non funga da isolante elettrico e la conducibilità della PANI venga migliorata dall'inserimento di NP metalliche. [7]

Si è ottenuta una sospensione colloidale di NP, con una dimensione media di 190 nm, ed avente un indice di polidispersione pari a 0.11, come evidenziato dalle misure effettuate al DLS (**Figura 10A**). I risultati registrati con DLS sono coerenti con la presenza nello spettro ottico dei campioni di un picco con un forte assorbimento nel visibile, attorno a 600 nm, ascrivibile alla *surface plasmon resonance* (SPR) delle nanoparticelle (**Figura 10B**). Come già avvenuto nel caso delle particelle di Au, la presenza della SPR, che è tipica di particelle metalliche nanodimensionate, mentre viene soppressa per particelle di dimensioni maggiori, che risultano più simili a campioni in bulk, ci ha permesso di ipotizzare di aver ottenuto dei *cluster* metallici nanodimensionati. La dispersione ottenuta presenta un'elevata stabilità nel tempo anche a distanza di una settimana.

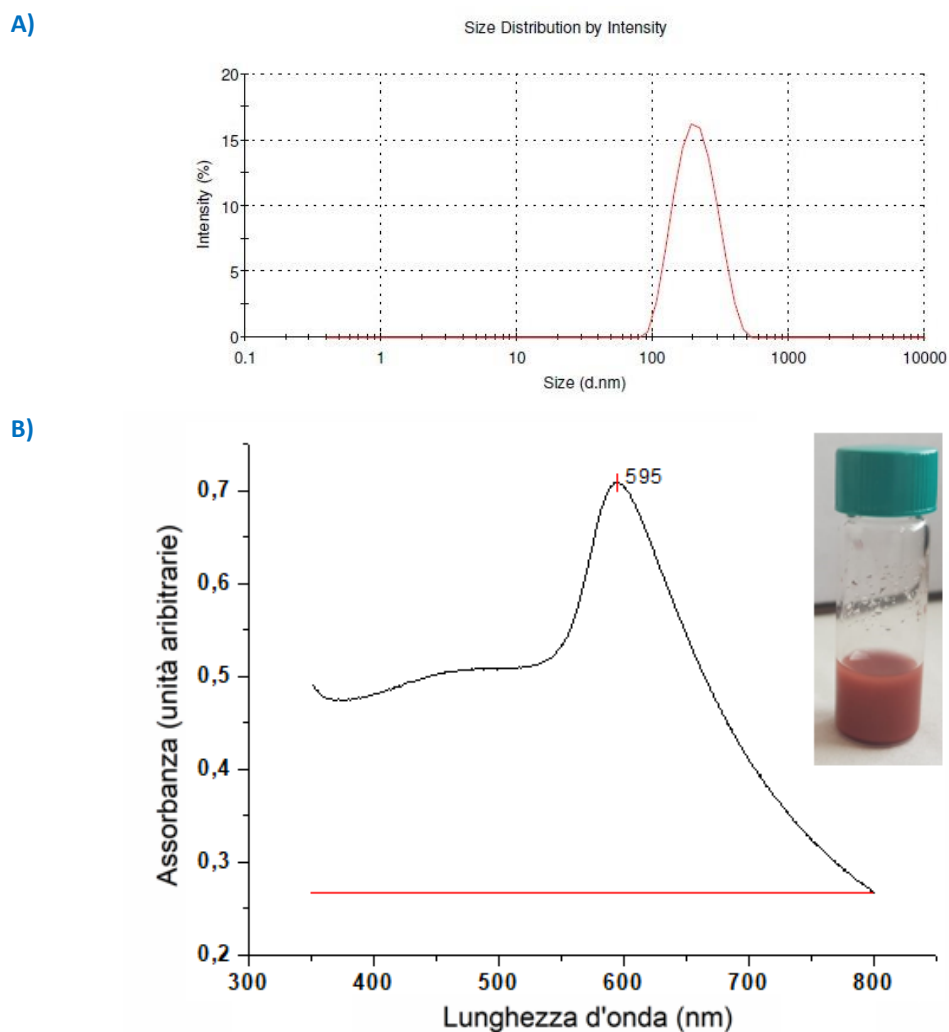
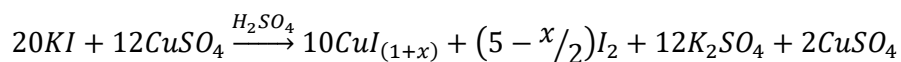


Figura 10. Caratterizzazione ottica e valutazione del diametro: A) Spettro UV-Vis di sospensioni di nanoparticelle di Cu stabilizzate da PVP in DEG (inset: sospensione colloidale); B) Distribuzione granulometrica della frazione fine di NP di Cu disperso in Alcool Etilico

2.2.2 Sintesi di nano particelle di ioduro di rame

Nel periodo di riferimento sono state effettuate diverse prove di laboratorio per la sintesi di CuI mediante modifiche della preparativa suggerita da Tennakone [16] e secondo la stechiometria teorica riportata in Equazione 1. La miscela di reazione è stata processata in un reattore a microonde, per impedire allo iodio evoluto dalla reazione di sublimare e permettergli invece di agire da dopante del CuI formatosi.

(6)



La metodica sviluppata, rispetto alla sintesi di Tennakone condotta in condizioni di pressione e temperatura ambiente, ha il vantaggio di consentire un migliore controllo dei parametri di temperatura e pressione nonché di effettuare la reazione in un ambiente sovrastechiometrico in iodio al fine di ottenere un più efficace doping con iodio. È tuttavia ancora in fase di studio quale sia a livello quali-quantitativo l'effetto dei parametri sopracitati sulla percentuale e la stabilità dello iodio in eccesso presente nella fase ioduro di rame.

Le polveri ottenute sono state caratterizzate mediante misure di diffrazione a raggi X e il diffrattogramma acquisito, riportato in **Figura 11A** e posto a confronto con lo spettro di riferimento del campione standard di ioduro di rame (CuI) **Figura 11B**, dimostra un materiale altamente cristallino con i picchi tipici della fase γ -CuI (PDF card # 06-0246).

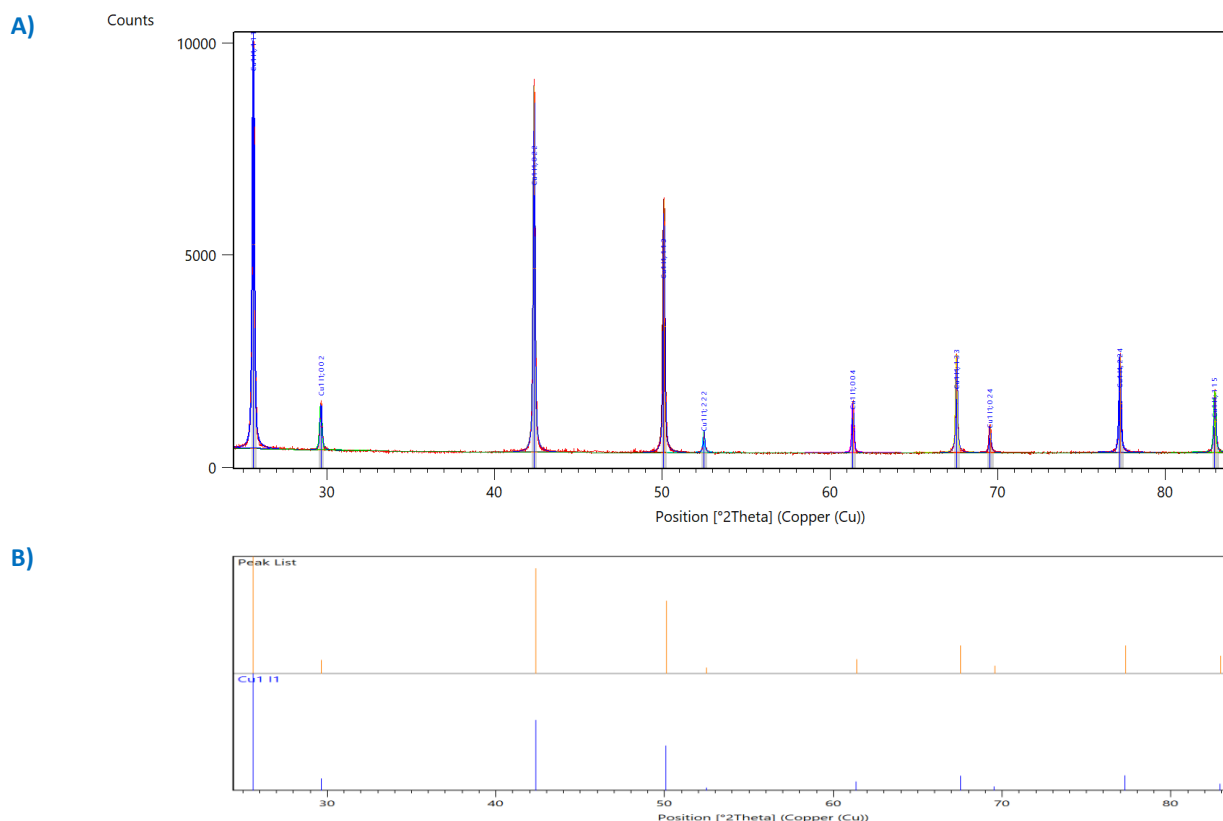


Figura 11. Diffrattogramma X acquisito in configurazione di misura Bragg-Brentano (θ - 2θ)

Le polveri ottenute risultano essere insolubili nella maggioranza dei solventi organici poco polari e quindi sono state dissolte in acetonitrile (25 mg/ml). Tali soluzioni si sono rivelate efficaci per la formazione di film sottili ad elevata uniformità compatibili con le successive caratterizzazioni.

Le prove di laboratorio hanno dimostrato come i migliori risultati siano stati ottenuti su substrati di silicio e vetro, in corrispondenza di pre-trattamenti di pulizia (*pirana* $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ 3:1) combinati con annealing termici a bassa temperatura (100°C) finalizzati soprattutto a migliorare l'interazione contatto-materiale. L'analisi morfologica dei film depositati per *spin coating* (con velocità variabile tra 1000-4500 rpm) dimostra una deposizione con nano particelle di forma sferica e dimensione inferiore ai 20 nm, vedi [Figura 12](#).

In [Figura 13](#) si riporta l'analisi ottica effettuata di film sottili depositati su substrati di vetro, che denota una elevata trasmittanza, pari al 70-80 % nello spettro del visibile, con un *dropping* a partire dai 500 nm. I film presentano un picco slargato attorno a 408 nm, tipico del materiale ioduro di rame, che risulta più definito a seguito di trattamento termico, per un probabile aumento della cristallinità del materiale. [17]

La deposizione di film sottili di materiale attivo su chip è risultata problematica a causa della scarsa affinità con le proprietà superficiali del chip di misura nano strutturato. La bassa stabilità meccanica delle membrane del chip ha limitato fortemente la scelta dei trattamenti superficiali possibili per migliorare l'adesione e stabilità del film depositato. Allo stato attuale non è stato possibile effettuare le misurazioni termoelettriche per la difficoltà a realizzare un film misurabile a causa di problemi di varia natura, quali ad esempio adesione materiale-substrato e materiale-contatto metallico, spessore ed omogeneità dei film sottili.

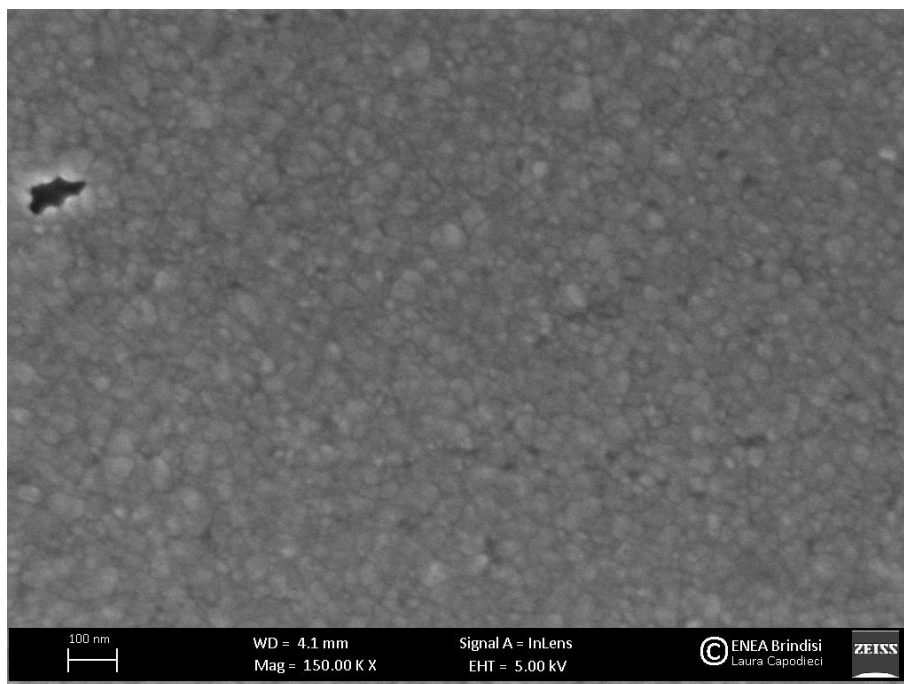


Figura 12. Analisi morfologica di un film sottile di CuI depositato per spin coating su substrato di Silicio (100)

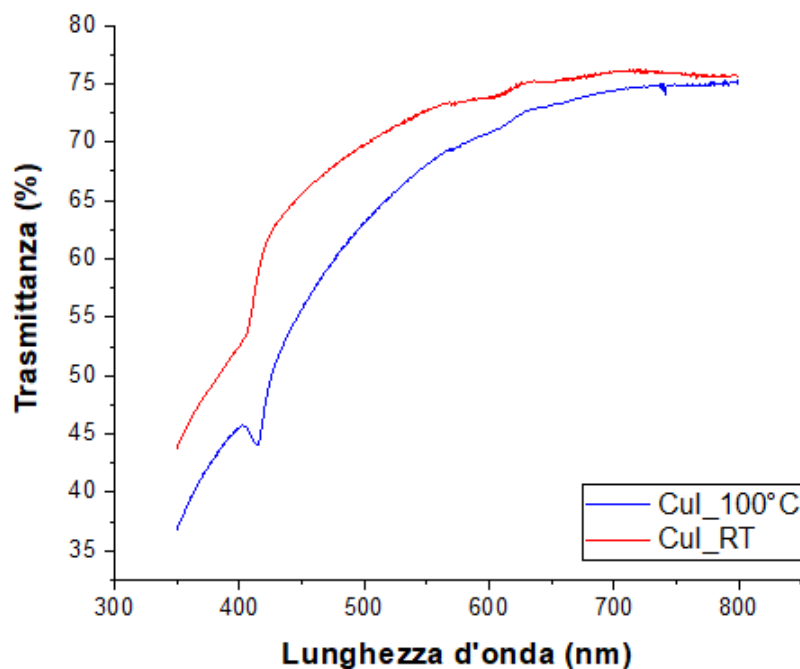


Figura 13. Caratterizzazione ottica di un film sottile di CuI depositato per spin coating su substrato di vetro: prima (rosso) e dopo (blu) un trattamento termico a 100°C

2.2.3 Sintesi di fillers di tipo carbonioso

Allo scopo di valutare la possibilità pratica di utilizzare un polimero conduttore per realizzare un dispositivo TE, nel periodo di riferimento è stata avviata l'attività di preparazione e test di un nanocomposito polimerico a base di PANI e nanotubi/nanofibre di carbonio (CNT, CNF), basandosi sulle competenze già presenti e consolidate di ENEA. La prima fase ha visto la sintesi di *filler* conduttivi carboniosi mediante *Chemical Vapour Deposition* (CVD); questi filler andranno a costituire la fase secondaria del nanocomposito a base di PANI. Tale processo di produzione già usato industrialmente per la deposizione di film e materiali nano strutturati (vedi ad es. la realizzazione di *hard coating* di nitruiri effettuato sugli utensili), è stato selezionato poiché ha tempi di deposizione molto ridotti (pochi minuti) e quindi contenuti costi di produzione che possono essere ulteriormente diminuiti con opportuni accorgimenti nel set-up, quali ad esempio tramite la realizzazione di un sistema di produzione in linea capace di abbattere i tempi per il vuoto, riscaldamento, raffreddamento, ecc.

La tecnica CVD prevede l'utilizzo di gas precursori che ad alta temperatura si decompongono e consentono la sintesi e crescita di nanostrutture. Nel caso della crescita di CNT e CNF sono stati utilizzati l'idrogeno e l'acetilene, quest'ultimo precursore del carbonio; il rapporto tra i due gas è stato variato tra 0.2 e 0.6, la temperatura di processo è stata variata tra 550 °C e 650°C e al contempo è stata variata la durata del processo di crescita (tra 3 e 60 minuti). Per la crescita di tale nanostrutture è necessario utilizzare dei catalizzatori metallici in grado di favorire l'innescio della crescita tubulare; in questo caso sono stati impiegati cluster di Ni ottenuti per Elettrodeposizione (ELD), dal momento che in ENEA era già stato messo a punto il processo di preparazione [18].

Pertanto, a partire da cluster di Ni elettrodepositati (inset **Figura 14**) aventi dimensioni medie di 30-40 nm, è stato possibile ottimizzare la crescita dei CNT, ottenendo delle nanostrutture 2D di lunghezza variabile a seconda la durata del processo, omogeneamente distribuiti sulla superficie del substrato e di diametro omogeneo, variabile tra i 60 e i 100 nm (**Figura 14**).

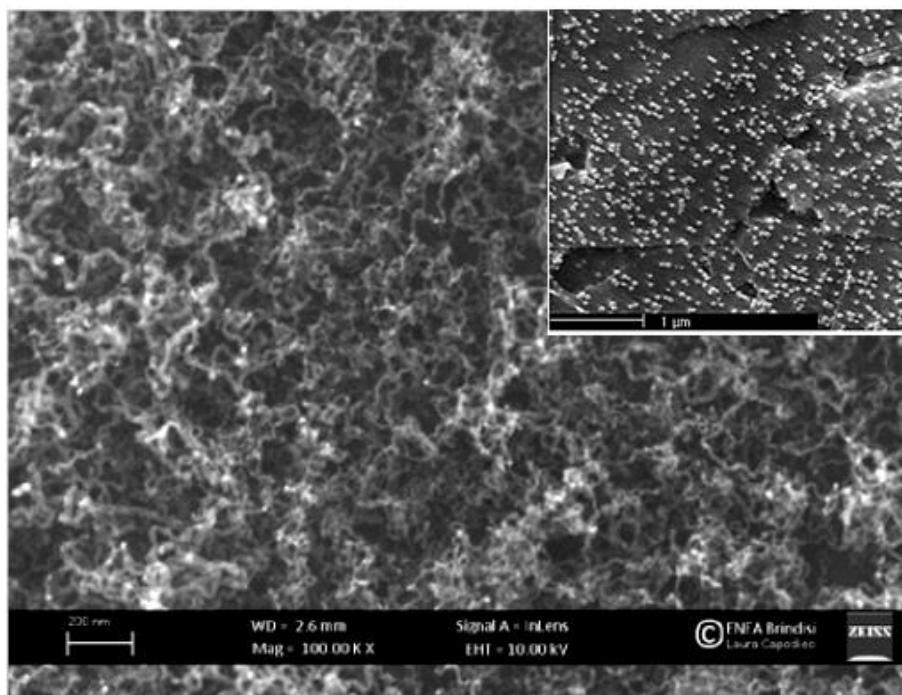


Figura 14. Analisi morfologica di CNT cresciuti per CVD. Nell'inset si riportano i cluster di Ni elettrodepositati

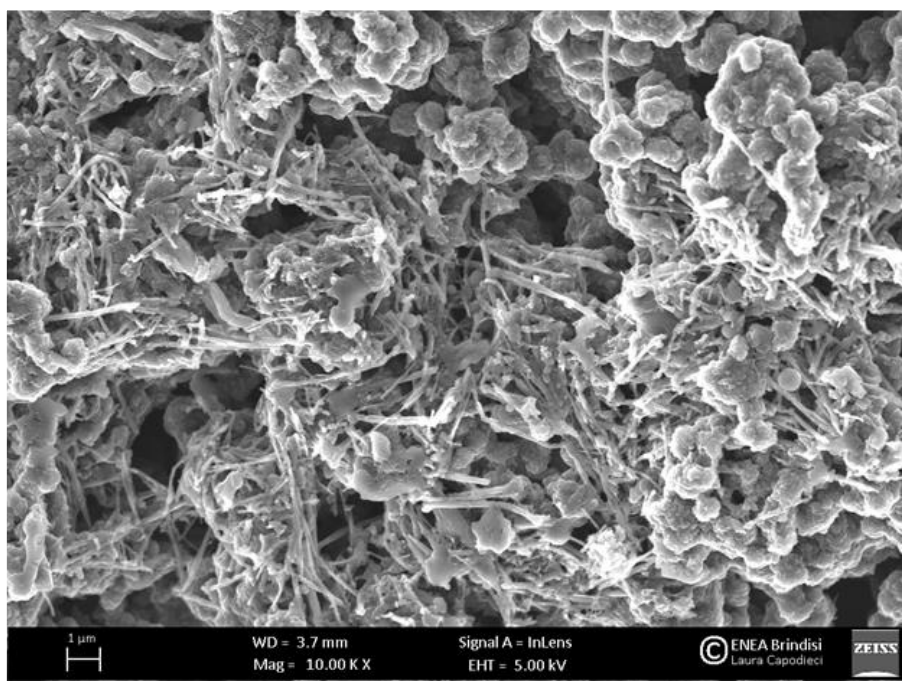


Figura 15: Analisi morfologica di anocomposito PANI/CNT

Dopo la crescita sul substrato dove erano stati elettrodepositati i cluster di Ni, i CNT sono stati rimossi e sottoposti a purificazione mediante trattamento con HCl e HNO₃ a 60°C.

Una prima prova di preparazione del nanocomposito è stata effettuata utilizzando la PANI commerciale, disponibile nella forma polimerizzata di emeraldina sale (Mw>15000). Il polimero è stato solubilizzato in dimetilformammide (DMF) e sottoposto a protonazione mediante acido dodecilbenzensolfonico (DBSA); tale trattamento ha permesso di ottenere la PANI nella forma di emeraldina base (EB). Le misure funzionali dimostrano un comportamento anisotropo che sarà oggetto di studio dell'attività del terzo anno.

Nella soluzione di EB sono stati dispersi i CNT preparati come descritto in precedenza e, dopo essiccazione, è stato prodotto un film avente la morfologia visibile in [Figura 15](#). I CNT sono chiaramente distinguibili tra la EB, che risulta formata da grani aventi una dimensione media di pochi micron. Le attività proseguiranno con la messa a punto della preparazione del nanocomposito a base di PANI e CNT/CNF e relativa caratterizzazione.

2.3 Installazione e collaudo modulo HCS-1 della Linseis

A seguito dell'installazione della stazione di caratterizzazione HCS-1 della Linseis, si è proceduto al suo collaudo al fine di valutare l'effettiva funzionalità della stessa. Per questo obiettivo si è utilizzato un campione di ITO di spessore 185 nm, depositato su un vetrino quadrato di dimensioni 2×2 cm², fornito dalla ditta costruttrice. Questo campione di riferimento è accompagnato da un certificato di calibrazione che ne attesta le caratteristiche.

Si è quindi proceduto all'effettuazione della misura in modo da confrontare i risultati ottenuti con quelli riportati nel certificato di calibrazione. Le misure che si realizzano, sfruttando una struttura a quattro punte di misura, sono due: determinazione della "resistenza strato" (tramite metodo di "van der Pauw") e misura della "concentrazione dei portatori strato" (misura "Effetto Hall").

Nel metodo "van der Pauw" [19], ma anche in una certa misura nella misura di "effetto Hall", è importante al fine di ridurre gli errori di misura garantire che i quattro contatti realizzino una struttura simmetrica (quadrata) e con una introduzione di una resistenza di contatto la più piccola possibile (teoricamente nulla). Essendo il campione di ITO fortemente drogato, come si evince dal suo certificato di calibrazione, non è provvisto di contatti elettrici depositati. Il sistema di connessione della macchina (contatti Au/Cr) garantisce per pressione la continuità elettrica con bassi valori di resistenza.

I risultati della misura da noi realizzata, confrontate con quelle riportate nel certificato di calibrazione, si possono riassumere nella seguente [Tabella VI](#):

Tabella VI. Misure di collaudo HCS-1

	Collaudo ENEA	Calibrazione Linseis	[%]
Sheet Resistance	5.778 Ω	5.772 Ω	0.1
CCC (sheet)	2.659 * 10 ¹⁶ /cm ²	2.647 * 10 ¹⁶ /cm ²	0.4

Interessante è l'analisi delle misure Hall che possono fornire una valutazione dell'attendibilità dei risultati sperimentali registrati.

Tabella VII. Misure effetto Hall Campione ITO

$B[T]$	$V_{AC} [mV]$	$V_{BD} [mV]$
0	0.0954675	0.0937957
-0.650	-0.0282166	0.215323
0.649	0.216054	-0.0283065

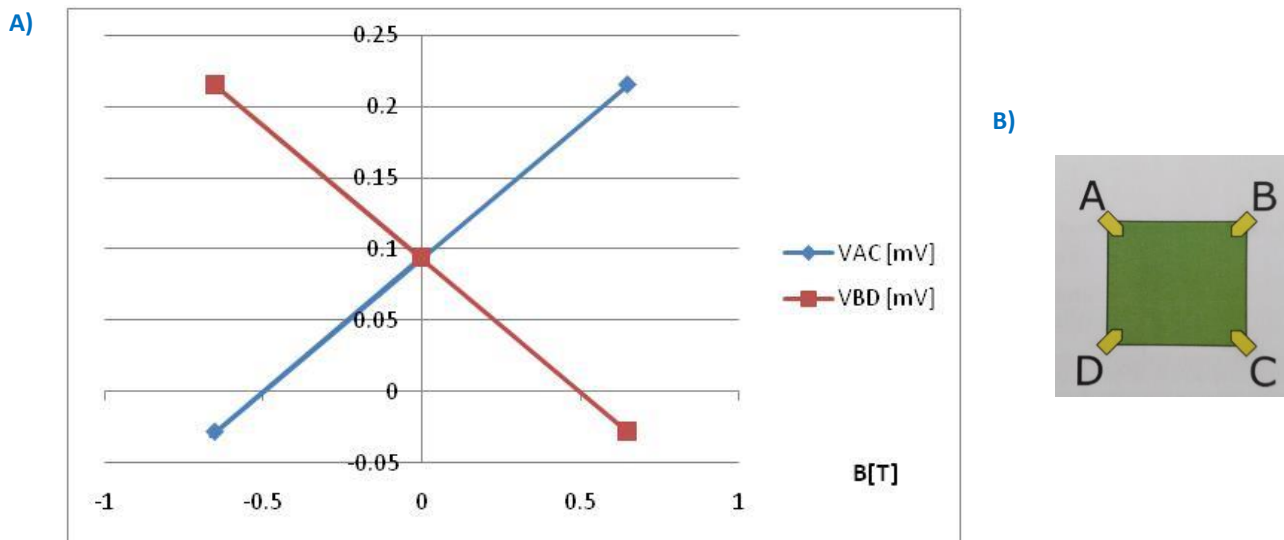


Figura 16. (A) Tensione in funzione del campo magnetico B; (B) Struttura di misura

La misura Hall viene effettuata nel seguente modo: si applica corrente fra due contatti in diagonale (ad esempio B-D, vedi [Figura 16B](#)), e si legge la tensione sugli altri due capi (V_{AC}). In assenza di campo magnetico ($B=0$) e con struttura perfettamente simmetrica i due contatti AC dovrebbero risultare equipotenziali quindi con tensione nulla o molto piccola ([Figura 16A](#)). Applicando valori di campo magnetico B di segno opposto, a parità di condizione di iniezione di corrente, avremo una variazione della tensione letta pari a due volte il valore della tensione Hall (nel nostro caso circa pari a 0.14 mV).

E' evidente che la misura a $B=0$ funge da calibrazione della misura Hall, eliminando le anomalie causate dalle asimmetrie presenti nella struttura di misura; inoltre tanto più piccola risulterà la tensione a $B=0$, tanto più evidente risulterà l'effetto Hall.

2.3.1 Caratterizzazione di un nano-composito polimerico a base di Polianilina (PANI) caricata con filler conduttivi di nano-tubi di carbonio (CNT).

Nella preparazione dei campioni da caratterizzare una particolare attenzione è stata rivolta alla realizzazione dei quattro contatti elettrici agli angoli del campione quadrato. Altri aspetti analizzati sono stati la forma (quadrata o rettangolare), le dimensioni e la posizione del contatto. Come riportato in [19] e da noi verificato la forma triangolare è quella preferibile, con un rapporto fra cateto e lato del quadrato inferiore al 20%.

Due tipi di contatti sono stati realizzati: con pasta d'argento posizionata manualmente oppure con Au ottenuto per evaporazione termica. I contatti con pasta d'argento, da misure preliminari, realizzano delle barriere rettificanti che, all'atto della misura a quattro punte, hanno comportato un risultato che non è assolutamente attendibile. Chiaramente ricadiamo nel caso indicato in [19] di una resistenza di contatto

eccessiva ma anche di un contatto non chiaramente definito e il più delle volte non posizionato correttamente.

La situazione risulta migliorata con contatti in Au evaporato termicamente tramite maschera che ne individua correttamente la posizione e la forma. Anche questo aspetto deve essere migliorato in modo tale da avere contatti di uguale dimensione (realizzazione con maschere più precise).

I contatti, in questo caso, sono sicuramente ohmici anche se poi i valori di resistenza nelle due direzioni di misura denotano una asimmetria più evidente per campioni drogati (dal 10% al 20%) rispetto al campione non drogato (5%). Il valore di resistenza di strato determinato è quindi al momento privo di attendibilità.

Questa asimmetria può essere dovuta ad un diverso comportamento elettrico nelle due direzioni causato da una asimmetria nel drogaggio, [20], oppure da una non uniformità dello spessore del materiale, oppure da diversi valori delle resistenze aggiunte dai quattro contatti o da una combinazione di tutti questi fattori.

Al fine di valutare la simmetria e l'omogeneità dei contatti, riportiamo il grafico (**Figura 17**) e la **Tabella VIII** delle misure Hall per campione non drogato.

E' evidente che esiste una forte dose di asimmetria che provoca tensioni per campo magnetico nullo piuttosto importanti, con curve praticamente piatte che non evidenziano l'eventuale insorgere dell'effetto Hall.

Andamento analogo, con valori di tensione per campo magnetico nullo anche superiori, si ritrovano per i campioni drogati. Risulta quindi evidente che per i campioni analizzati esiste un forte problema di asimmetria geometrica e contatti elettrici non trascurabili.

Tutte queste anomalie sono oggetto di approfondimenti al fine di ricavare un valore di resistenza di strato che sia attendibile.

Tabella VIII. Misura Hall substrato PANI non drogato

B[T]	V _{AC} [mV]	V _{BD} [mV]
0	24.2388	21.6566
-0.65	23.8958	21.5261
0.649	23.8448	21.385

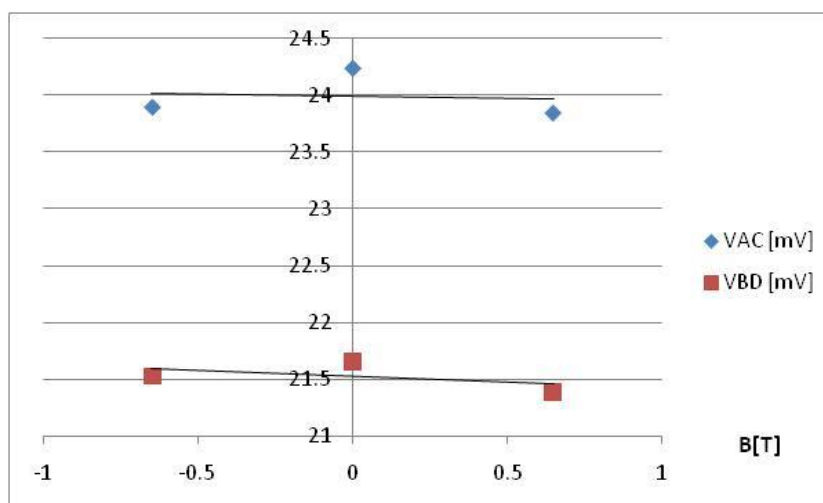


Figura 17. Tensione in funzione del campo magnetico B del campione PANI non drogato

3 Conclusioni

Oggetto della seconda annualità è stata sia la realizzazione di film sottili ad elevata uniformità e riproducibilità a base di ioduro di rame (CuI) che la sintesi di agenti droganti, quest'ultimi necessari per le attività di sviluppo materiali di tipo ibrido organico inorganico previste nel corso del terzo anno.

Partendo dalla messa a punto di un processo di deposizione da fase sia fisica che chimica è stato valutato l'efficacia di diverse strategie di controllo del rapporto di concentrazione $[I]/[Cu]$, il quale rappresenta l'elemento chiave delle prestazioni elettriche dello ioduro di rame. Principale obiettivo dell'attività condotta è stato quello di migliorare il comportamento elettrico ed ottimizzare il *Power Factor* dei film sottili realizzati. Nel caso dei materiali depositati da fase fisica, i risultati ottenuti hanno evidenziato un significativo aumento della conducibilità elettrica dei film depositati e sottoposti a trattamenti di arricchimento in iodio non sempre combinato con un identico miglioramento del coefficiente di Seebeck. Per questo motivo le prestazioni del materiale in termini di PF risultano inferiori, seppur confrontabili, rispetto a quanto riportato in letteratura. Nella successiva annualità, si ritiene che miglioramenti significativi possano essere raggiunti grazie all'ottimizzazione del processo di arricchimento in iodio, mentre altri sforzi saranno certamente necessari per il potenziamento del coefficiente di Seebeck, anche tramite un maggior controllo dei fenomeni di *energy filtering*.

Inoltre durante la seconda annualità sono state messi a punto processi di sintesi di agenti droganti a base di nano particelle metalliche (oro e rame rispettivamente selezionati per le loro caratteristiche come elemento standard del potenziamento delle proprietà di materiali ibridi e capacità di approvvigionamento) con agenti stabilizzanti e filler conduttori tipo carbonioso. Tutti i materiali realizzati sono stati funzionalizzati al fine di migliorare la compatibilità con la matrice polimerica di PANI per la realizzazione di compositi ibridi da sviluppare nell'ambito della prossima annualità.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Grundmann, F.-L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, H. Von Wenckstern, "Cuprous iodide–ap-type transparent semiconductor: History and novel applications. *Phys. Stat. Sol.* 210 (2013), pp. 1671–1703.
- [2] P.P. Murmu, V. Karthik, Z. Liu, V. Jovic, T. Mori, W. L. Yang, K. E. Smith, J. V. Kennedy, "Influence of Carrier Density and Energy Barrier Scattering on a High Seebeck Coefficient and Power Factor in Transparent Thermoelectric Copper Iodide." *ACS Applied Energy Materials*, 3 (2020), pp.10037-10044.
- [3] B. M. M. Faustino, D. Gomes, J. Faria, T. Juntunen, G. Gaspar, C. Bianchi, A. Almeida, A. Marques, I. Tittonen, I. Ferreira, "CuI p-type thin films for highly transparent thermoelectric p-n modules", *Scientific report*, 8 (2018) pp. 6867 1-10.
- [4] C. Gayner, K. K. Kar, *Recent advances in thermoelectric materials*, *Progress in Materials Science*, 2016, 83, pp. 330–382.
- [5] P. Limelette, B. Schmaltz, D. Brault, M. Gouineau, C. Autret-Lambert, S. Roger, V. Grimal, and F. Tran Van, *Conductivity scaling and thermoelectric properties of polyaniline hydrochloride*, *J. Appl. Phys.* , 2014, 115, pp. 033712.
- [6] N. Toshima "Metal nanoparticles for energy conversion", *Pure and Applied Chemistry*, 85 (2013), pp. 437–45.
- [7] R. Kiran, A. Kumar, V. S. Chauhan, R. Kumar and R. Vaish, *Engineered carbon nanotubes reinforced polymer composites for enhanced thermoelectric performance*, *Mater. Res. Express*, 4 (2017), pp. 105002.
- [8] M. Zi, J. Li, Z. Zhang, X. Wang, J. Han, X. Yang, Z. Qiu, H. Gong, Z. Ji, B. Cao, "Effect of deposition temperature on transparent conductive properties of γ - CuI film prepared by vacuum thermal evaporation" *Physica Status Solidi a*, 212 (2015), pp. 1466-1470.
- [9] D. K. Kaushik, M.Selvaraj, S.Ramu, A.Subrahmanyam, "Thermal evaporated Copper Iodide (CuI) thin films: A note on the disorder evaluated through the temperature dependent electrical properties" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 165 (2017), pp. 52-58.
- [10] P. P. Murmu, V. Karthik, S. V. Chong, S. Rubanov, Z. Liu, T. Mori, J. Yi, J. Kennedy, "Effect of native defects on thermoelectric properties of copper iodide films." *Emergent Materials* 4 (2021) pp. 761-768.
- [11] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold" *Discuss. Faraday Soc.*;11 (1951) pp. 55–75.
- [12] P. Zhao, Pengxiang, Na Li, and Didier Astruc. "State of the art in gold nanoparticle synthesis" *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (2013) pp. 638–665.
- [13] S. K. Seol, D. Kim, S. Jung, W. S. Chang, J. T. Kim, "One-Step Synthesis of PEG-Coated Gold Nanoparticles by Rapid Microwave Heating", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013 (2013), Article ID 531760.
- [14] S. Bhattacharyya, A. Patra "Interactions of π -conjugated polymers with inorganic nanocrystals", *Journal-of-photochemistry-and-photobiology C: Photochemistry Reviews*, 20 (2014), pp. 51-70.
- [15] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, C. Martelli, G. Baldi *Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles* *J Nanopart Res* 13 (2011), pp. 127–138
- [16] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegodra, V.P.S. Perera, G.M.L.P. Aponsu, K.G.U. Wijayantha *Deposition of thin conducting films of CuI on glass* *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1998, 55, 283-289
- [17] W. Yu, G. Benndorf, Y. Jiang, K. Jiang, C. Yang, M.Lorenz, and M. Grundmann "Control of Optical Absorption and Emission of Sputtered Copper Iodide Thin Films", *Phys. Status Solidi RRL* 15 (2021), pp. 2000431-5.
- [18] M.F. De Riccardis , D. Carbone, *Electrodeposition of well adherent metallic clusters on carbon substrates*, *Applied Surface Science* 252 (2006), pp. 5403–5407.
- [19] G. González-Díaz , D. Pastor, E. García-Hemme, D. Montero, R. García-Hernansanz, J. Olea, A. del Prado, E. San Andrés, I. Mártel, *A robust method to determine the contact resistance using the van der Pauw set up*, *Measurement*, 98 (2017), pp. 151-158.
- [20] I Miccoli, F Edler, H Pfnur and C Tegenkamp, *The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems*, *Journal of Physics*, 27 (2015), pp. 223201 1-29.