

Ricerca di Sistema elettrico



Messa a punto di strategie per il miglioramento delle proprietà funzionali di materiali termoelettrici (LA 1.1)

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

MESSA A PUNTO DI STRATEGIE PER IL MIGLIORAMENTO DELLE PROPRIETÀ FUNZIONALI DI MATERIALI TERMOELETTTRICI (LA 1.1)

F. Di Benedetto, L. Capodiecì, G. Contento, M. F. De Riccardis, D. Dimaio, R. Fucci, M. Massaro, B. Palazzo, M. Re, A. Rizzo (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: LA 1.1

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia, ENEA*

Responsabile del Work Package: *Francesca Di Benedetto (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *ENEA*

Mese inizio previsto: gennaio 2022

Mese inizio effettivo: gennaio 2022

Mese fine previsto: giugno 2023

Mese fine effettivo: giugno 2023

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	PRODOTTI ATTESI.....	5
4	PRODOTTI SVILUPPATI	6
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	7
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	8
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	9
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE	18
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	19
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	20

1 Risultati attesi

1.1 Lista dei risultati attesi per la Linea di Attività 1.1

1. Consolidare la comprensione di fattori che determinano le performance dei materiali inorganici trasparenti sia di tipo n che p
2. Realizzazione di materiali inorganici trasparenti con power factor migliorato tramite nanostrutturazione e/o processi di post deposizione
3. Realizzazione di materiali ibrido a base di materiale organico e componente carboniosa e/o inorganica e realizzazione di paste compatibili per la deposizione tramite tecniche di stampa a basso costo tipo "Doctor Blade"
4. Modello di dispositivo sulla base delle caratteristiche termofisiche migliorate, propedeutica alla attività di realizzazione dispositivi della successiva linea di attività

2 Risultati ottenuti

2.1 Lista dei risultati ottenuti per la Linea di Attività 1.1

1. L'attività sperimentale condotta ha permesso di aumentare e consolidare la comprensione di fattori che determinano le performance della coppia di materiali inorganici trasparenti costituita da ossido di zinco drogato alluminio (AZO) e ioduro di rame (CuI), rispettivamente di tipo n e p, con un grado di trasparenza superiore al 70%.
2. Durante il periodo di riferimento per il potenziamento del power factor dei materiali selezionati sono state implementate sia una configurazione di deposizione di tipo GLAD per la nanostrutturazione di AZO che processi di post deposizione per il materiale CuI, riuscendo ad ottenere materiali con power factor migliorato fino a valori equiparabili a quelli dello stato dell'arte.
3. È stato studiato un materiale ibrido a base di Polianilina (PANI), nella forma conduttiva di Emeraldina sale (ES), addizionata con grafite (20% wt) e messa a punto una pasta compatibile per la deposizione tramite tecniche di stampa a basso costo.
4. Utilizzando le caratteristiche termofisiche registrate per i materiali con power factor migliorato è stato predisposto il modello di dispositivo propedeutico alla attività di realizzazione dispositivo della successiva linea di attività.
5. Pubblicazione scientifica su rivista peer-reviewed.
6. Partecipazione ad eventi di disseminazione.

3 Prodotti attesi

La Linea di Attività 1.1 non prevede la realizzazione di prodotti hardware/software.

4 Prodotti sviluppati

Durante il periodo di riferimento sono stati prodotti diversi provini sia a base di materiali trasparenti, ottenuti tramite tecniche di deposizione PVD del tipo del tipo rf magnetron sputtering, anche in configurazione ad angolo incidente, ed evaporazione termico, sia a base di materiale organico addizionato con componente carboniosa. Tutti i provini realizzati sono stati sottoposti ad analisi morfologica e caratterizzazione ottica, elettrica e termoelettrica, completata con misure di mobilità e di densità dei portatori per effetto Hall nel caso dei materiali inorganici.

I risultati ottenuti in termini di messa a punto e studio dei materiali e progettazione dispositivo a migliorata sono oggetto principale del presente rapporto tecnico scientifico.

Parte di integrante del rapporto sono i seguenti allegati:

- 4.1 Progettazione e sviluppo di un sistema di deposizione PVD ad angolo incidente (GLAD) e realizzazione di provini di film sottile di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) (Allegato 1).*
- 4.2 Studio della morfologia di film sottile di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) mediante microscopia a ioni Elio (Allegato 2).*
- 4.3 Dimensionamento dispositivi TEG (Allegato 3)*
- 4.4 Bibliografia (Allegato 4)*

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Durante il periodo di riferimento non si evidenziano scostamenti tecnico-scientifici rispetto alle attività sperimentali inserite nel capitolato ma si riporta uno scostamento di natura prettamente economica dovuto alla mancata acquisizione di un “sistema di caratterizzazione della risposta spettrale dei film sottili” nei tempi del SAL I (30 giugno 2023). Il sistema in questione è stato consegnato a settembre 2023 e pertanto la fatturazione verrà rendicontata nel SAL II. Si sottolinea come il ritardo non costituisca ostacolo alle attività sperimentale poiché il suo utilizzo è stato programmato a partire dall’annualità 2024.

6 Sintesi delle attività svolte

L'attività sperimentale condotta e riportata nella reportistica allegata ha permesso di aumentare e consolidare la comprensione di fattori determinanti le performance di una coppia di materiali inorganici trasparenti costituita da ossido di zinco drogato alluminio (AZO) e ioduro di rame (CuI), rispettivamente di tipo n e p.

Per il potenziamento del power factor (PF) dei materiali, è stata implementata la configurazione di deposizione di tipo GLAD per la nanostrutturazione di AZO e sono studiati processi di post deposizione per il materiale CuI, ottenendo valori di PF equiparabili allo stato dell'arte. Inoltre, sono stati studiati materiali ibrido a base di Polianilina (PANI) addizionata con grafite (20% wt) e messa a punto una pasta compatibile per la deposizione tramite tecniche di stampa a basso costo.

Utilizzando le caratteristiche termofisiche dei materiali ottenuti è stato predisposto il modello di dispositivo propedeutico alla attività della successiva linea di attività.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Sviluppo strategie per il potenziamento delle proprietà dei materiali termoelettrici inorganici

Ottimizzare le proprietà termoelettriche dei film sottili di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) è un campo di ricerca ancora attivo e molte sono le pubblicazioni scientifiche che discutono diversi approcci, tra cui il controllo della composizione [1,2], del processo di deposizione [3,5] e l'implementazione di trattamenti post-deposizione. Durante il periodo di riferimento sono stati realizzati campioni di film sottile di AZO tramite rf magnetron sputtering, operando in atmosfera inerte di solo Argon (2.1 Pa). In particolare, sono state studiate deposizioni ottenute a potenza fissa sia variando la temperatura di deposizione sia ingegnerizzando la morfologia del film sottile tramite l'uso della configurazione ad angolo incidente (GLAD). Inoltre è stato valutato l'effetto del drogante sulle proprietà termoelettriche realizzando dei provini di ossido di zinco drogato gallio (GaZO) in condizioni di potenza fissa e temperatura di deposizione (TD) variabile (Tabella1). L'approccio di nanostrutturare il materiale termoelettrico risulta particolarmente interessante per le proprietà funzionali dei film sottili poiché permette di ridurre la conduttività termica tramite l'elevato numero di vuoti o bordi di grano, che disperdono i fononi e migliorare la figura di merito del materiale ottenuto. Ad oggi i pochi studi sull'ingegnerizzazione di film di AZO tramite GLAD non analizzano l'effetto sulle proprietà termoelettriche del materiale [6] ma solo sulle caratteristiche morfologiche dei film ottenuti. Durante il periodo di riferimento sono stati realizzati provini di AZO in configurazione GLAD al variare della velocità di rotazione del substrato (Allegato 1 riporta i dettagli del processo di deposizione ottenuta nei Laboratori di Film Sottili del CR ENEA Brindisi ed Allegato 2 riporta l'indagine morfologica effettuata tramite il Microscopio a ioni elio).

Le analisi effettuate dimostrano prestazioni pressochè invariate tra le due tipologie di drogante mentre si registra un miglioramento del PF nel caso dei film sottili ottenuti tramite deposizione GLAD fino ad un fattore 10 rispetto al materiale ottenuto in modalità fissa.

	Spessore nm	T %	Mobilità μ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Portatori n $\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$	Conducibilità σ S cm^{-1}	Seebeck S $\mu\text{V K}^{-1}$	PF $\mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$
AZO depositato al variare della temperatura del substrato							
AZO_P100_AI6_TDRT	470	31.9	-0.76	-0.130	16.0	-42.4	2.9
AZO_P100_AI6_TD100	350	78.5	-1.09	-0.083	14.7	-57.0	4.8
AZO_P100_AI6_TD200	300	84.9			0.48	-63.8	1.9
GaZO depositato al variare della temperatura del substrato							
GaZO_P100_TDRT	430	78.9			6.1	-64.4	2.5
GaZO_P100_TD100	430	82.2			4.7	-60.5	1.7
GaZO_P100_TD200	440	79.8			14.4	-46.8	3.1
AZO depositato al variare della velocità di rotazione in configurazione GLAD							
AZO_P100_5-RPM	740	80.5	-2.67	-0.078	33.8	-82.8	23.2
AZO_P100_30-RPM	730	82.6	-2.27	-0.067	24.5	-80.1	15.7
AZO_P100_60-RPM	740	82.6	-2.73	-0.032	13.9	-76	8.2

Tabella 1.

Durante il periodo di riferimento sono stati depositati su substrati di Kapton film sottili di CuI tramite evaporazione termica a velocità di deposizione costante (0.4 \AA/s) e variando la temperatura del substrato di deposizione (25°C e 200°C). I provini ottenuti sono stati sottoposti a due tipologie di trattamento post deposizione:

1. Iodurazione con iodio solido, con l'obiettivo di incrementarne la conducibilità elettrica grazie alla diminuzione della concentrazione di difetti Schottky $[V_i]$, ove V indica le vacanze di iodio o rame, ed all'aumento conseguente del rapporto $[V_{Cu}]/[V_i]$
2. trattamenti termici (TT) in atmosfera di azoto, con lo scopo di aumentarne il coefficiente di Seebeck, verificando la possibilità di non apportare significativi decrementi della conducibilità elettrica; ossia, evitando la desorzione dello iodio e conseguente aumento della concentrazione di difetti Schottky $[V_i]$ e relativa diminuzione del rapporto $[V_{Cu}]/[V_i]$ a scapito della concentrazione di lacune intrinseche.

a)



b)



Figura 1- a) Camera reattore in vetro acquisita per il processo di iodurazione con iodio solido. b) Forno di essiccazione in vetro per il trattamento termico in atmosfera inerte di azoto

Nella Figura 1 a si riporta la camera reattore in vetro all'interno della quale è possibile posizionare in piano i provini di CuI a diretto contatto con iodio solido (circa 1 g per cm² di film), ed effettuare la reazione di iodurazione in condizioni di atmosfera inerte e temperatura ambiente.

A seguito di un tempo di reazione pari a 60 min l'analisi elettrica dimostra un aumento medio della conducibilità di circa il 35%, probabilmente imputabile all'aumento dello iodio reticolare, (e di riflesso alla diminuzione del rapporto $[V_{Cu}]/[V_i]$) influenzando direttamente sulla concentrazione di portatori. Tali effetti sono però poco durevoli e tendono a svanire entro 24h dalla deposizione, probabilmente a causa della desorzione dello iodio che modifica il rapporto di concentrazione $[Cu]/[I]$ [7].

Tale transitorietà rende la metodologia di iodurazione interessante solo a fronte di una procedura di stabilizzazione.

La Figura 1b mostra il forno di essiccazione in vetro utilizzato per i trattamenti termici in atmosfera di azoto effettuati su campioni di film sottile in presenza o meno di un cap layer protettivo polimerico (Tabella 2).

Nel caso di un trattamento termico a 100°C effettuato su campione depositato a temperatura ambiente, le analisi funzionali riportano un miglioramento del coefficiente di Seebeck a cui corrisponde una diminuzione della conducibilità per un complessivo aumento del power factor di un fattore maggiore di 4 nel migliore dei casi. Tale comportamento può essere ascrivibile ad una osservata diminuzione dei portatori di carica.

Questo andamento, unito all'instabilità della conducibilità riscontrata nel processo di iodurazione, suggerisce l'esigenza di un opportuno cap layer (non esistono esempi di applicazione al CuI in letteratura) che possa garantire la stabilità nel tempo dei film, limitando il contatto con umidità ed agenti esterni ed impedendo il desorbimento dello iodio. Da indagini di letteratura, il polidimetilsilossano (PDMS) risulta il candidato il adatto per elevata trasparenza nel visibile, flessibilità meccanica e capacità di agire come isolante elettrico, per impedire il corto circuito delle termocoppie generatrici in fase di piegatura ed impacchettamento dei dispositivi *verticali compatti* del tipo *origami*.

A seguito dei trattamenti termici post deposizione, i film protetti da cap layer in PDMS presentano una stabilizzazione del valore di conducibilità e del coefficiente di Seebeck (entrambi compresi all'interno del

range iniziale). Sembra quindi confermato che solo la diminuzione della concentrazione di iodio reticolare possa portare ad un aumento del coefficiente di Seebeck, differentemente da quanto ipotizzato da Murmu et al. [8] dove si ipotizza una possibile migrazione di Cu a bordo grano ed un conseguente aumento del coefficiente di Seebeck per effetto “energy filtering” senza negative ripercussioni sulla conducibilità elettrica. Infine è stato valutato l’effetto del trattamento termico su provini realizzati con elevata temperatura di deposizione del substrato (200°C). In questo caso si è riscontrato per i campioni “as deposited” una conducibilità di circa un ordine di grandezza inferiore (0.3 S/m) a quella dei campioni depositati a temperatura ambiente, ed un coefficiente di Seebeck superiore (600 $\mu\text{V/K}$) coerentemente con una lieve sotto-stechiometria dei campioni cristallizzati a temperatura di molto superiore a quella di sublimazione dello iodio. D’altro canto, trattamenti successivi di annealing, pur non peggiorando la conducibilità del materiale, anche grazie alla presenza del PDMS, non hanno registrato un miglioramento sensibile del coefficiente di Seebeck e del PF che si attesta a valori inferiori.

L’evidenza sperimentale ha dimostrato come le temperature di deposizioni elevate, che richiedono l’uso di substrati flessibili resistenti a temperatura elevata, non comportano un significativo aumento del PF mentre le deposizioni a temperatura ambiente possono essere incrementate grazie a trattamenti termici post-deposizione. Infine, si è verificata l’efficace azione di un cap layer di PDMS come stabilizzante della conducibilità del materiale durante i trattamenti post-deposizione, e quindi la sua potenziale utilità nel preservare il dispositivo nel tempo ed in condizioni di esercizio. Non possiamo non menzionare casi di insuccesso (30 % circa), sulla cui origine è necessario indagare lavorando su spessore e tecniche di deposizione mediando con le caratteristiche di elasticità e trasparenza.

Tali approcci rendono quindi il materiale più vicino allo standard di durabilità richiesto alle sue applicazioni (temperature non troppo lontane dalla temperatura ambiente).

I risultati ottenuti rientrano nel range di quelli registrati in letteratura con la medesima tecnica di deposizione, e talvolta, anche a fronte di metodi di deposizione diversi (Tabella I)

	Spessore nm	T %	Mobilità μ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Portatori n $\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$	Conducibilità σ S cm^{-1}	Seebeck S $\mu\text{V K}^{-1}$	PF $\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$
CuI TD25°C	400	75	4.1-7.3	7-1.2	1- 4.7	154-300	9-12.4
TT_100°C	400		4.3	4.1	2.8	372	38.7
TT_100C con PDMS	680		4.7	3.7	2.78	279	21.6
CuI TD200°C	680	80	8.28	0.23	0.3	600	11
TT_75 °C con PDMS	680		79.8	0.05	0.24-0.62	650	10.1
Valori di letteratura							
Thermal evaporation	310	85	--	--	2.4	189.6	8.5
Thermal evaporation	50	70	---	----	37	161	96.3
Copper Vapor Iodation	302	50	--	--	7.4	158	18.5
Copper Solid Iodation	287	70	--	--	110	206	467
Ion beam sputtering	210	62			23	245	137
Ion beam sputtering	210	46	---	---	0.9	436	17.1
Solid Iodation	325	65			1.5	287	12.4

Tabella 2. Range di proprietà funzionali in funzione di parametri sperimentali e sommario di proprietà elettriche ed ottiche di film di CuI ottenuti con diverse tecniche da Rif [9].

7.2 Miglioramento della qualità e delle prestazioni dei film funzionali ibrido

Obiettivo dell’attività consiste nel mettere a punto un composto a base di Polianilina (PANI) con proprietà tali da poter essere utilizzato per la preparazione di un dispositivo tipo ORIGAMI in termini di uniformità ed omogeneità di spessore, buona adesione al substrato e flessibilità meccanica.

In base ai risultati ottenuti nel precedente triennio, si è scelto di usare la PANI nella sua forma conduttiva di Emeraldina sale (ES) addizionata con grafite (20% wt) per incrementare ulteriormente la conducibilità elettrica. Ai fini della deposizione su substrato, si utilizza il sistema di spalmatura con il controllo dello spessore (Doctor Blade) che necessita di un composto con viscosità e densità idonee. Pertanto, sono state condotte varie prove utilizzando diversi disperdenti e/o solventi; di seguito si riportano i risultati di tali miscele.

<i>Solvente</i>	<i>Disperdente/Additivo</i>	<i>Sistema di miscelazione</i>	<i>Caratteristiche</i>
CHCl ₃	DMF	Ancoretta magnetica	Il composto è granuloso e non omogeneo
CHCl ₃	DMF+PVA (10% in H ₂ O)	Ancoretta magnetica	Il composto risulta troppo denso e non omogeneo
CHCl ₃	DMF+Dolapix	Ancoretta magnetica	Il composto risulta troppo denso e non omogeneo
CHCl ₃	DMF+Triton X	Ancoretta magnetica	Il composto risulta granuloso e non omogeneo
CHCl ₃	DMF+DBSA (in Isopropanolo)	Ancoretta magnetica e ultrasuoni ad immersione	Il composto risulta omogeneo e stabile
CHCl ₃	DMF+DBSA (in Isopropanolo) +PEG	Ancoretta magnetica e ultrasuoni ad immersione	Il composto risulta instabile con separazione delle fasi liquide
CHCl ₃	DMF+DBSA (in Isopropanolo) +PVP (in Isopropanolo)	Ancoretta magnetica e ultrasuoni ad immersione	Il composto risulta instabile con separazione delle fasi liquide

Tabella 3.

In base a tali prove, si è deciso di utilizzare come solventi/additivi il DMF e DBSA e miscelarli in diverse proporzioni ed in particolare con rapporti DMF/DBSA= 1:1, 4:1, 1:4. Le prove di deposizione hanno evidenziato che, affinché si abbia una omogeneità nella deposizione e una buona adesione al substrato, è preferibile che questo abbia una rugosità di almeno 5 µm. Pertanto, è stato escluso il kapton (Figura 2), sebbene abbia dimostrato di avere una notevole maneggevolezza e uno spessore sufficientemente sottile per poter essere ripiegato più volte (per ottenere un dispositivo ORIGAMI).

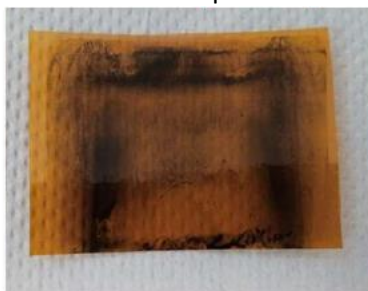


Figura 2 Prova di deposizione mediante Doctor Blade

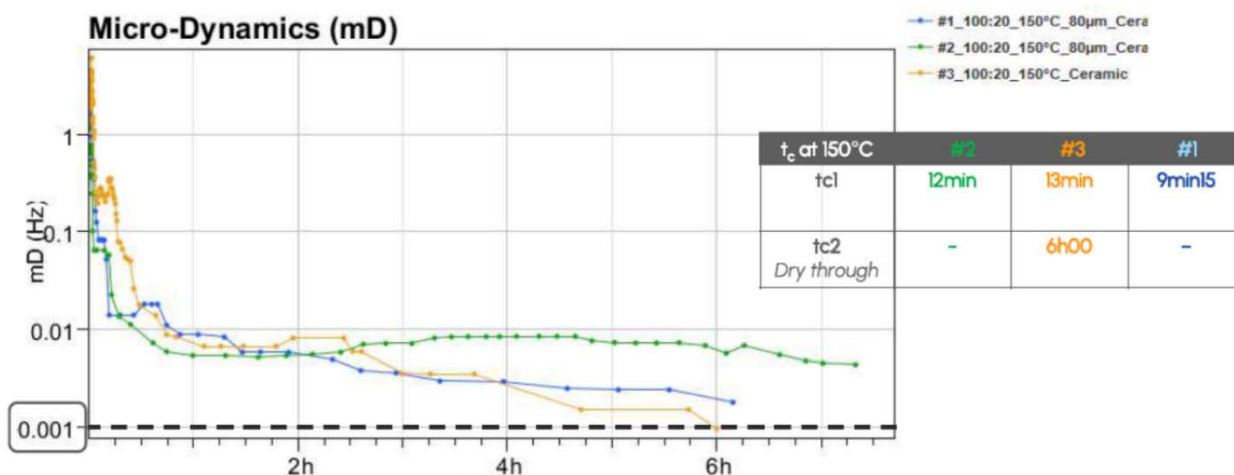


Figura 3 valutazione delle condizioni ottimali di densificazione del composto ibrido

Inoltre, sono state valutate le condizioni ottimali di densificazione del composto tramite le misure effettuate con il sistema CURISCAN (Formulation) (Figura3). Le analisi hanno evidenziato che per spessori di 80µm e una temperatura di 150°C, le particelle presenti nel composto riducono il loro moto Browniano sotto al 0.001 Hz dopo circa 6 ore solo nel composto #3, preparato con un rapporto DMF/DBSA pari a 4:1. Questo equivale a dire che l'essiccamento (e quindi la densificazione e compattazione) di questo film polimerico applicato con il Doctor Blade avviene in circa 6 h solo nel composto; negli altri due campioni preparato con rapporti 1:1 e 1:4, cioè con una concentrazione maggiore di DBSA, l'essiccamento non è raggiunto in tempi accettabili e/o in maniera soddisfacente.

Al fine di preparare uno slurry a base di PANI arricchita al 20% in peso con carbonio mesoporoso che, una volta depositato, risultasse ben adeso al substrato, è stata ottimizzata la seguente procedura (frutto delle competenze già sviluppate in ambito di altri progetti riguardanti coating protettivi).

1. Preparazione di una soluzione a base di PTFE e PVP (in forma di polvere, in un rapporto 1:20) in alcol etilico al 10% in peso.
2. Preparazione di una soluzione di PANI-C in una miscela di acetone e DMF (in un rapporto 6:1) al 5% p/v, con l'aggiunta di una piccola aliquota di una soluzione alcolica contenente radicali organici estratti dalla lignina.

Le due soluzioni, dopo agitazione magnetica, sono state mescolate in un rapporto 100:7. La soluzione finale è stata sottoposta ad agitazione magnetica ed ultrasuoni ad immersione per circa 10 minuti.

Per la deposizione mediante dipping, sono state utilizzate porzioni di acetato di cellulosa in fogli, previo lavaggio in alcol etilico ed acetone. Al fine di ottenere un film omogeneo e compatto, il dipping è stato eseguito 5 volte.

L'analisi funzionale dei campioni realizzati registra un coefficiente di Seebeck di circa 4.92 µV/K⁻¹ una conducibilità elettrica di circa 1.14 (S cm⁻¹) e raggiungendo un power factor di 0.03 µW mK⁻². I dati presenti in letteratura, dal forte carattere sperimentale, risultano spesso contrastanti tra loro e solo raramente attinenti a provini a film sottile.

	substrato	Spessore micron	Conducibilità σ S cm ⁻¹	Seebeck S @25°C µV K ⁻¹	PF µW m ⁻¹ K ⁻²
Sample I	PET	8	1.14	4.92	0.003
Sample II	Nylon	12	0.83	5.26	0.002
Valori di letteratura					
Dip coating PEDOT:PSS e grafite colloidale	polyester fabric		0.35	22	0.017 [10]

Tabella 4.

7.3 Simulazione ed ottimizzazione di un layout geometrico di tipo verticale ed integrazione ai materiali trasparenti

Durante il periodo di riferimento sono state effettuate simulazioni allo scopo di individuare i layout geometrici adatti alla massimizzazione della potenza prodotta da una struttura del tipo unileg, ossia ad un solo semiconduttore (metallo non trasparente-semiconduttore trasparente), ottenuto per mezzo di deposizione PVD dei materiali attivi su kapton e per deposizione con tecnica Dr. Blade del PDMS in funzione di materiale isolante elettrico e cap-layer protettivo.

Le simulazioni numeriche sono state effettuate con routine di calcolo specificatamente realizzate facendo uso del programma di calcolo Mathematica ed utilizzando i parametri termici e termoelettrici registrati per i nostri migliori campioni di AZO e Cul (vedi Allegato3).

Le simulazioni sono state ottenute come curve di densità di potenza, o di fattore di efficienza al variare della corrente, ossia del carico esterno, con il *Fill Factor* ed il rapporto β come parametri principali, nelle due possibili combinazioni studiate, Pt-Cul e AZO-Ag.

Più nello specifico, i parametri di calcolo sono:

- il *fill factor*, $F = \frac{A_n + A_p}{A_n + A_p + A_{sub}}$ ossia il rapporto delle aree, A_n ed A_p delle sezioni trasverse ai leg dei materiali attivi rapportate all'area complessiva, ossia comprensiva di quella dei substrati (kapton e PDMS) A_{sub} ;
- il rapporto $\beta = \frac{A_n}{A_p}$ fra i materiali attivi;
- la lunghezza L dei leg di ciascuna termocoppia e l'area $A = N(A_n + A_p + A_{sub})$ della sezione complessiva costituita da N termocoppie; o, in particolare, il loro rapporto L/A ;
- conducibilità termiche del substrato scelto (kapton e PDMS);
- la temperatura ambiente T_a ;
- la temperatura superiore imposta T_s ;
- la temperatura inferiore T_{hs} a monte del dissipatore a contatto con l'ambiente, e la differenza di temperatura $\Delta T = T_s - T_{hs}$ (determinante il salto termico a carico del TEG);

Di seguito si riportano le curve simulate della densità di potenza e del fattore di efficienza al variare del carico esterno per le coppie Pt-Cul e AZO-Ag (Figura. 4-7).

La temperatura di riferimento esterna ed il salto termico, sono stati fissati per i risultati rappresentativi qui riportati, ai valori rispettivamente di $T_{hs}=300K$ e $\Delta T=20K$. F è stato assunto pari a 0.01 e 0.02, a rappresentare situazioni in cui lo spessore dei materiali semiconduttori è differente.

La lunghezza dei leg è assunta pari a $L=1cm$, ed i calcoli si riferiscono ad un dispositivo di area captante A pari a $1 cm^2$.

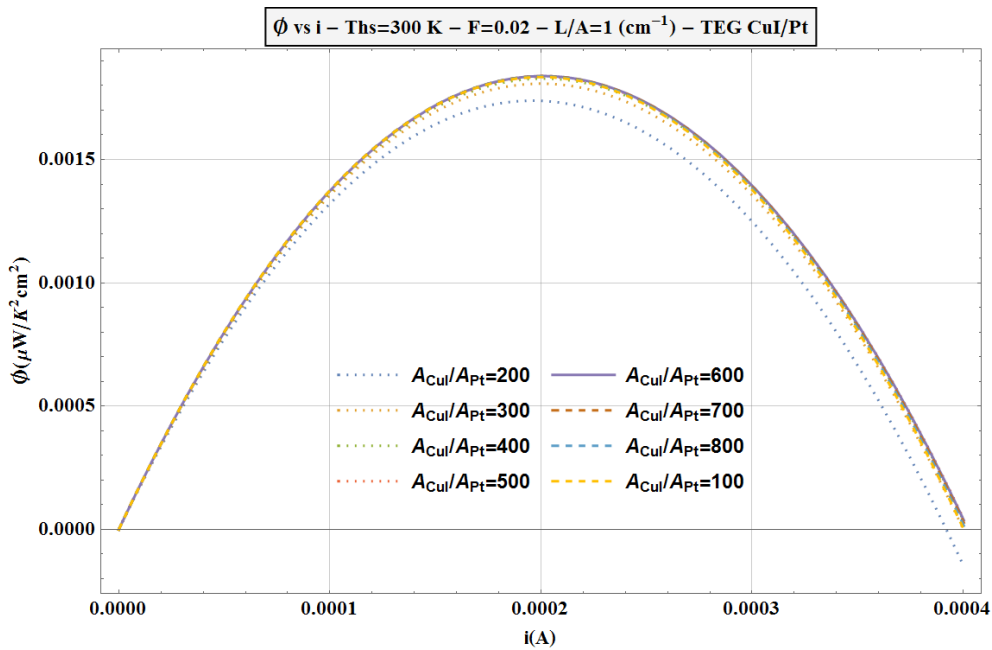


Figura.4. Fattore di efficienza in funzione della corrente (carico esterno) per fill factor $F=0.02$, $L=1\text{ cm}$, temperatura superiore dell'heatsink $T_{hs}=300\text{K}$, temperatura ambiente $T_a=20^\circ\text{C}$. Il rapporto fra lo spessore del materiale semiconduttore p, CuI, e quello del Pt è lasciato variare da 100 a 900. Il massimo di potenza si ottiene per $\beta=600$, ma è pressoché costante nell'intervallo 200-900.

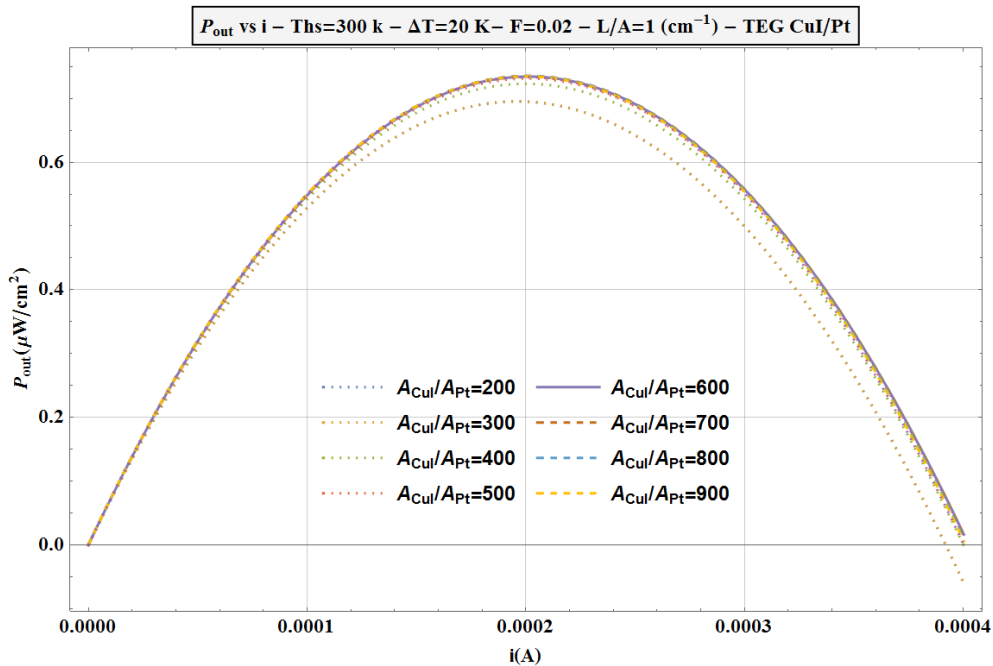


Figura.5 Densità di potenza in funzione della corrente (carico esterno) fill factor $F=0.02$, $L/A=1\text{ cm}^{-1}$, temperatura superiore dell'heatsink $T_{hs}=300\text{ K}$, temperatura ambiente $T_a=20^\circ\text{C}$ e $\Delta T=20^\circ\text{C}$. Il rapporto fra lo spessore del materiale semiconduttore p, CuI, e quello del Pt è lasciato variare da 100 a 900. Il massimo di potenza si ottiene per $\beta=600$, ma è pressoché costante nell'intervallo 200-900.

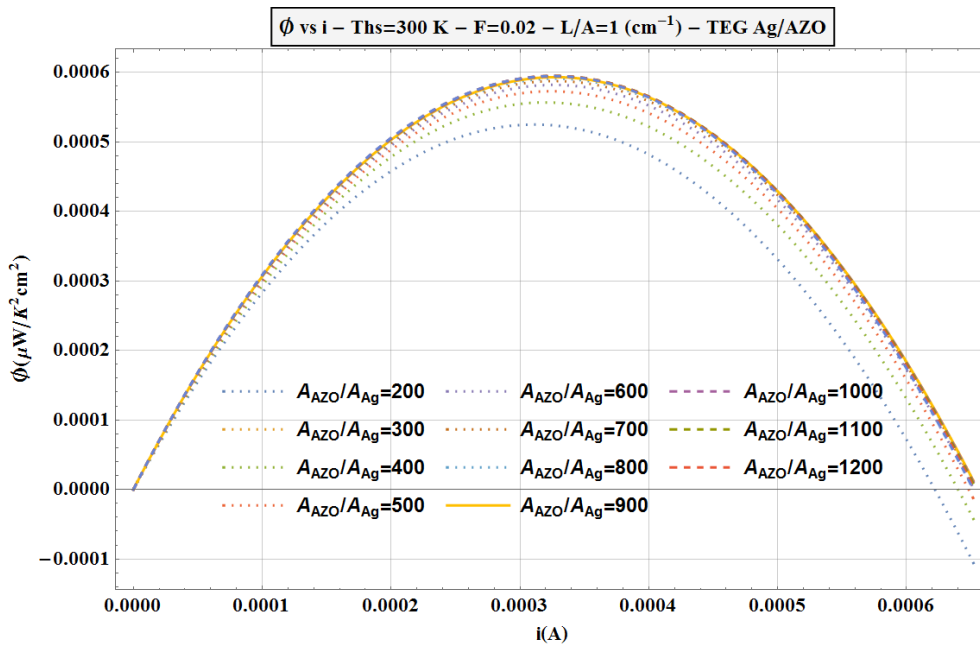


Figura.6. Fattore di efficienza in funzione della corrente (carico esterno) per fill factor $F=0.01$, $L=1$ cm, temperatura superiore dell'heatsink $T_{hs}=300K$, temperatura ambiente $T_a=20^\circ C$ e $\Delta T=20^\circ C$. Il rapporto fra lo spessore del materiale semiconduttore n, AZO, e quello dell'argento è lasciato variare da 200 a 1200. Il massimo di potenza si ottiene per $\beta=900$, ma varia poco nell'intervallo 400-900.

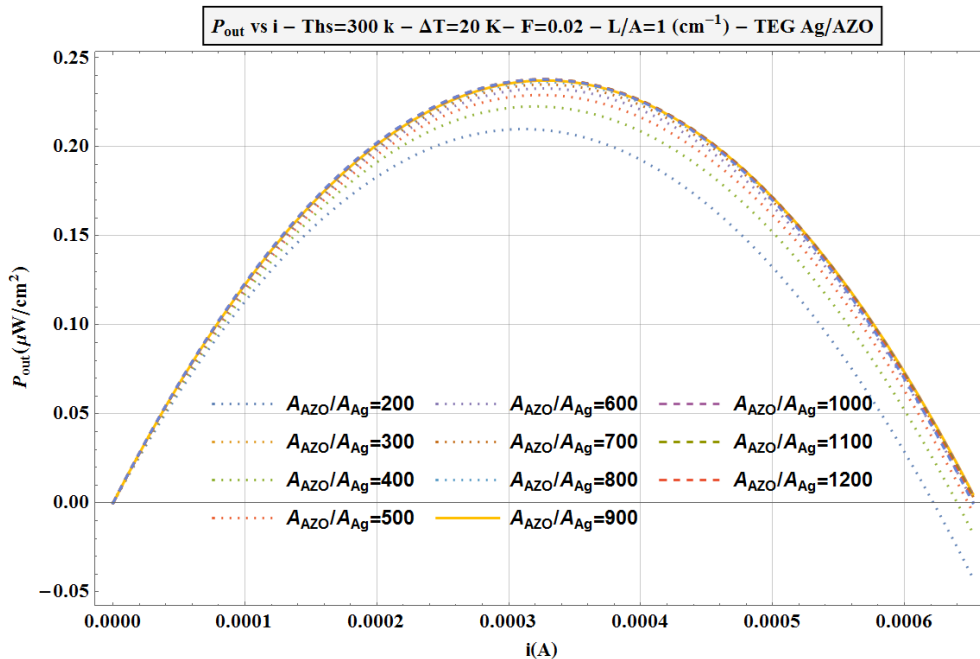


Figura.7. Densità di potenza in funzione della corrente (carico esterno) per fill factor $F=0.01$, $L=1$ cm, temperatura superiore dell'heatsink $T_{hs}=300K$, temperatura ambiente $T_a=20^\circ C$ e $\Delta T=20^\circ C$. Il rapporto fra lo spessore del materiale semiconduttore n, AZO, e quello dell'argento è lasciato variare da 200 a 1200. Il massimo di potenza si ottiene per $\beta=900$, ma varia poco nell'intervallo 400-900.

Quello che è possibile verificare facilmente è che per data coppia di materiali ed assegnati valori dei parametri geometrici, esiste un valore di β che ottimizza la potenza massima al carico per ogni assegnato valore di F . Ciò equivale a dire in sintesi che esistono precisi valori dello spessore e della larghezza dei leg dei singoli materiali. Ovviamente, però, tali parametri geometrici dovranno anche tener conto dei limiti pratici, legati,

ad esempio, alla necessità di depositare spessori di materiali eccessivi, non sempre compatibili con la tecnica di deposizione usata e non necessariamente dotati degli indispensabili requisiti meccanici.
Si rimanda all'Allegato 3 per ulteriori dettagli e commenti e per le simulazioni effettuate con parametri differenti.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Durante il periodo di riferimento, l'attività riportata non ha richiesto l'uso di consulenze esterne.

9 Pubblicazioni scientifiche

“Roadmap on thermoelectricity

C. Artini, G. Pennelli, P. Graziosi, Z. Li, N. Neophytou, C. Melis, L. Colombo, E. Isotta, K. Lohani, P. Scardi, A. Castellero, M. Baricco, M. Palumbo, S. Casassa, L. Maschio, M. Pani, G. Latronico, P. Mele, F. Di Benedetto, G. Contento, M. F. De Riccardis, R. Fucci, B. Palazzo, A. Rizzo, V. Demontis, D. Prete, M. Isram, F. Rossella, A. Ferrario, A. Miozzo, S. Boldrini, E. Dimaggio, M. Franzini, S. Galliano, C. Barolo, S. Mardi, A. Reale, B. Lorenzi, D. Narducci, V. Trifiletti, S. Milita, A. Bellucci, D. M Trucchi ” **Nanotechnology** 2023, 34 292001

10 Eventi di disseminazione

10.1 Notte della ricerca 2022

Partecipazione all'evento nazionale e presentazione delle attività di sviluppo di materiali termoelettrici a basso impatto ambientale per applicazioni energetiche e realizzazione di poster informativo

10.2 Partecipazione conferenza organizzata da APRE-ASI (9/11/2022)

Partecipazione all'info day nazionale Horizon Europe e Colloqui tecnici con ASI per valutare possibili impieghi TEG nel settore aerospaziale

10.3 Giornate della termoelettricità 2023(TRENTO13-15/02/2023)

Partecipazione all'incontro nazionale dell'Associazione Italiana Termoelettricità e alla decima edizione delle Giornate della Termoelettricità e visita al POLO MECCATRONICO TRENTO

10.4 Partecipazione alla CALL TO ACTION RECUPERO DEL CALORE (ROMA 15/03/2023)

Partecipazione a colloqui tecnici per valutare possibili impieghi dispositivi TEG nel settore aerospaziale