

Ricerca di Sistema elettrico



Sviluppo dispositivi TEG con struttura verticale (LA1.2)

R. Fucci, L. Capodieci, G. Contento, F. Di Benedetto, D. Dimaio,
T. Marciànò, M. Massaro, B. Palazzo, A. Rizzo

Sviluppo dispositivi TEG con struttura verticale

SVILUPPO DISPOSITIVI TEG CON STRUTTURA VERTICALE (LA1.2)

R. Fucci, L. Capodieci, G. Contento, F. Di Benedetto, D. Dimaio, T. Marciànò, M. Massaro, B. Palazzo, A. Rizzo (ENEA)

Dicembre 2024

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: 1.2

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Francesca Di Benedetto

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 36

Mese fine previsto: 13

Mese fine effettivo: 36

Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte F. De Riccardis

Indice

1	Risultati attesi	5
	Lista dei risultati attesi per la Linea di Attività 1.2	5
2	Risultati ottenuti	5
	Lista dei risultati ottenuti per la Linea di Attività 1.2	5
3	Prodotti attesi	5
	Lista dei prodotti attesi per la Linea di Attività 1.2	5
4	Prodotti sviluppati	6
	Lista dei prodotti sviluppati per la Linea di Attività 1.2	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
6	Sintesi delle attività svolte	6
7	Dettaglio delle attività svolte	6
	Sviluppo dispositivi TEG	6
	Valutazione del degrado dei materiali trasparenti	10
	7.1.1 Degrado outdoor	10
	7.1.2 Degrado UV (aging accelerato)	14
	7.1.3 Caratterizzazione ottica 200-2500 nm	16
	Spettrofotometria outdoor	17
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	22
9	Eventi di disseminazione	22
	Giornate della termoelettricità 2024 (GENOVA 13-14/02/2024)	22

Indice delle figure

Figura 1 - a) e b): progetto di due maschere da utilizzare nel triennio precedente per la deposizione in sequenza di una coppia di materiali attivi (Ag-Ni) per la realizzazione di un dispositivo costituito da 14 termocoppie in serie; c): risultato finale della deposizione su di un substrato piano di dimensioni $10 \times 10 \text{ cm}^2$ pari alla dimensione della camera di deposizione; d) dispositivo TEG compatto ottenuto tramite piegatura multipla.....	7
Figura 2 - a) e b) progetto di due maschere da utilizzare per la deposizione in sequenza di una coppia di materiali attivi (semiconduttore - metallo) per la realizzazione di un dispositivo unileg costituito da 24 termocoppie in serie; c): risultato finale della deposizione su di un substrato piano di dimensioni $10 \times 10 \text{ cm}^2$ pari alla dimensione della camera di deposizione; d) dispositivo TEG compatto ottenuto tramite piegatura multipla.	8
Figura 3 - a) Evidenza del danneggiamento lungo l'asse di piegatura del dispositivo origami b) ideazione di un sistema per bloccare il substrato flessibile in una configurazione estesa utile alla caratterizzazione funzionale del dispositivo	9
Figura 4 - a), b) e c): Progetto di tre maschere da utilizzare per la realizzazione di un dispositivo TEG completamente trasparente; d) risultato della deposizione in sequenza di materiali attivi trasparenti.	9
Figura 5 - Schema di misura Trasmittanza in ambiente outdoor	11
Figura 6 - Foto della sfera integratrice con vetrino inserito.....	11
Figura 7 - Misura spettro di trasmittanza per un vetrino semplice	12
Figura 8 - Alloggiamenti per il degrado	13
Figura 9 - Interno-esterno stage di degrado	13
Figura 10 - Piastra con lampade UV a LED prima (a) e dopo (b) l'inserimento dei riflettori. ...	14
Figura 11. - Confronto tra lo spettro della lampada UV e lo spettro solare relativo.	15
Figura 12 - : Spettri di trasmittanza di a) AZO_TA, b) AZO_100°C e c) AZO_200°C	18
Figura 13: Spettri di trasmittanza di a) GaZO_TA, b) GaZO_100°C e c) GaZO_200°C	18
Figura 14: Spettri di trasmittanza di a) CuI_TA, b) CuI_100°C TT e c) CuI_200°C TT	18
Figura 15: set-up misura IV per TEG in configurazione estesa	19
Figura 16: Set-up di misura completo con carico elettronico (Keithley 2450) e sistema di contatto termico ed elettrico	19
Figura 17: Curva IV temperatura lato caldo $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$ e lato freddo $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$	20
Figura 18: Curva di potenza in funzione della tensione con Temperatura lato caldo $T= 70 \text{ }^\circ\text{C}$ e Temperatura lato freddo $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$	20
Figura 19: Curva Potenza prodotta in funzione della temperatura lato caldo per TEG Ag-GaZO	21
Figura 20: Curva Potenza prodotta in funzione della temperatura lato caldo per TEG Pt_CuI_1	21
Figura 21: Curva Potenza prodotta in funzione della temperatura lato caldo per TEG Pt_CuI_2	22

Indice delle tabelle

Tabella 1 – Caratteristiche delle sorgenti LED che costituiscono la lampada UV	15
Tabella 2 – Variazione della trasmittanza dei materiali trasparenti sottoposti a test di degrado ed aging accelerato	17
Tabella 3 – Energia producibile per il sito di Brindisi per i tre dispositivi realizzati e per unità di area di vetrata esposta al sole (dimensione dispositivo corrugato pari a $8*8\text{ cm}^2=64\text{ cm}^2$). ..	22

1 Risultati attesi

Lista dei risultati attesi per la Linea di Attività 1.2

1. Progettazione e realizzazione di dispositivi di tipo UNILEG con i materiali ottimizzati e sviluppati nel corso delle attività LA1.1
2. Caratterizzazione funzionale dei dispositivi realizzati
3. Progettazione e realizzazione di un sistema per il calcolo delle potenzialità in termini di Energy Rating
4. Valutazione del degrado naturale

2 Risultati ottenuti

Lista dei risultati ottenuti per la Linea di Attività 1.2

1. Progettazione e realizzazione di dispositivi di tipo UNILEG con i materiali ottimizzati e sviluppati nel corso delle attività LA1.1: Sono stati realizzati dispositivi TEG con struttura verticale applicando tecniche di deposizione PVD ai materiali attivi, sia di tipo p che n , sviluppati nel SAL I. Si è provveduto ad ottimizzare i processi costruttivi e sviluppare le architetture, il layout geometrico, il numero massimo di termocoppie per unità di superficie trasversa captante compatibilmente con la dimensione della camera di deposizione.
2. Caratterizzazione funzionale dei dispositivi realizzati: È stata effettuata la caratterizzazione funzionale dei dispositivi acquisendo le caratteristiche I-V (corrente-tensione) e la potenza d'uscita al variare delle temperature lato caldo/lato freddo del dispositivo. Inoltre, il sistema di misura è stato implementato per la caratterizzazione dei dispositivi TEG a struttura verticale "non compatta" al fine di prevenire fenomeni di danneggiamento del materiale attivo legati alla piegatura multipla.
3. Progettazione e realizzazione di un sistema per il calcolo delle potenzialità in termini di Energy Rating: Sono state studiate in condizioni reali le potenzialità applicative dei dispositivi che operano in corrispondenza del flusso di calore bidirezionale dovuto alla differenza di temperatura esterno-interno e rapportate al sito di Brindisi.
4. Valutazione del degrado naturale: Sono stati messi a punto sistemi per la valutazione della resistenza dei materiali trasparenti al degrado naturale ed all'invecchiamento accelerato ai raggi UV. In particolare, lo studio del degrado all'esposizione UV (non previsto in capitolato) ha richiesto la progettazione e realizzazione di una camera UV. I test effettuati sono stati condotti secondo la norma GB/T 19394.

3 Prodotti attesi

Lista dei prodotti attesi per la Linea di Attività 1.2

1. Progettazione
2. Dispositivi
3. Relazione tecnica

4 Prodotti sviluppati

Lista dei prodotti sviluppati per la Linea di Attività 1.2

1. Progettazione di un sistema per la valutazione dell' Energy rating
2. Dispositivi TEG con struttura verticale a base dei materiali attivi, sia di tipo p che n, sviluppati nel corso delle attività LA1.1
3. Relazione tecnica comprensiva dei risultati ottenuti in termini di sviluppo e realizzazione di dispositivo, progettazione e realizzazione di un sistema per il calcolo delle potenzialità in termini di Energy Rating di un sito unitamente ai risultati di simulazione della produzione energetica prodotta nell'arco di tempo simulato.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le attività previste sono state portate a termine.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono stati sviluppati ed ottimizzati dispositivi TEG con struttura verticale, del tipo individuato nel PTR precedente, (1) utilizzando i materiali attivi sviluppati nella LA1.1, (2) ottimizzando il layout geometrico del dispositivo ed (3) aumentando il numero di termocoppie per unità di superficie trasversa captante. Si tratta del primo tentativo in ambito nazionale di realizzare dispositivi con struttura origami a base di materiali inorganici trasparenti. Si è proceduto alla valutazione del degrado sia naturale che accelerato in camera UV aging test secondo norma. I dispositivi sono stati caratterizzati acquisendo le caratteristiche I-V (corrente-tensione) e la potenza di uscita al variare delle temperature lato caldo \ lato freddo del dispositivo. Infine sono state studiate le potenzialità applicative del dispositivo che opera in corrispondenza del flusso di calore bidirezionale dovuto alla differenza di temperatura esterno-interno rapportandole al sito geografico di Brindisi.

7 Dettaglio delle attività svolte

Sviluppo dispositivi TEG

Il dispositivo TEG a struttura verticale viene realizzato secondo una architettura definita "Origami". Tale architettura è così definita poiché si basa sulla piegatura multipla di un unico substrato piano e flessibile su quale è stata depositata una coppia di materiali attivi, costituiti da metallo- semiconduttore (di seguito chiamati dispositivi UNILEG). Il primo passo per la realizzazione di tali dispositivi è la deposizione dei materiali attivi attraverso maschere appositamente progettate. Tali maschere garantiscono la sovrapposizione dei materiali attivi

in corrispondenza delle piegature grazie al corretto dimensionamento e posizionamento durante il processo di deposizione.

Nel precedente triennio sono state sviluppate maschere metalliche per la realizzazione di 14 termocoppie Ag-Ni di dimensioni di $10 \times 20 \text{ mm}^2$ (larghezza x altezza). Effettuando piegature multiple, passanti lungo i punti di sovrapposizione dei materiali (tre lungo l'asse verticale e sei lungo l'asse orizzontale), è stato possibile realizzare un dispositivo TEG origami alto 20 mm con spessore totale 5mm (Figura 1). Tale dispositivo risulta facile da manipolazione e caratterizzare grazie alla presenza di una base relativamente piana che garantisce un buon contatto con la piastra scaldante.

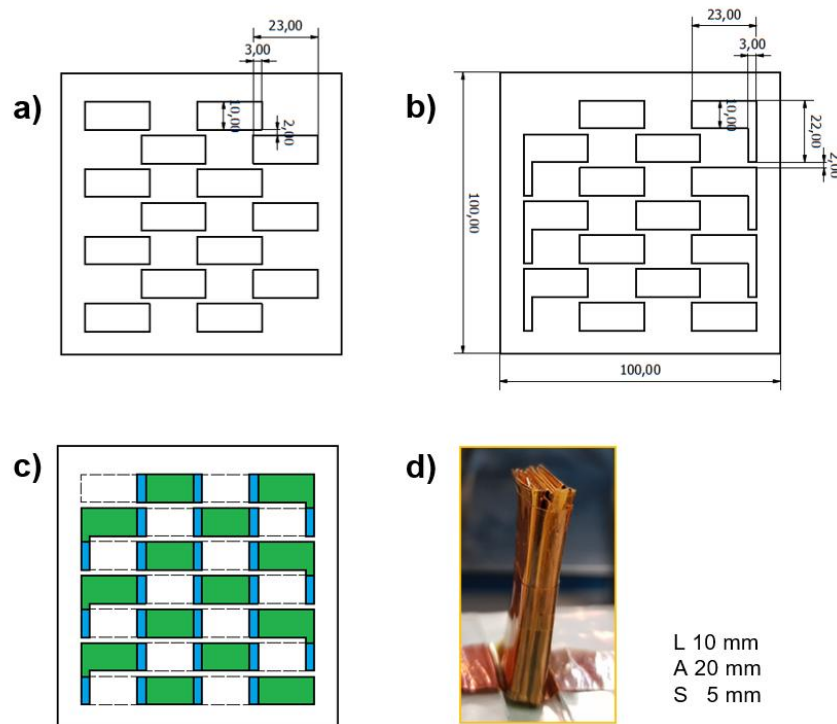


Figura 1 - a) e b): progetto di due maschere da utilizzare nel triennio precedente per la deposizione in sequenza di una coppia di materiali attivi (Ag-Ni) per la realizzazione di un dispositivo costituito da 14 termocoppie in serie; c): risultato finale della deposizione su di un substrato piano di dimensioni $10 \times 10 \text{ cm}^2$ pari alla dimensione della camera di deposizione; d) dispositivo TEG compatto ottenuto tramite piegatura multipla.

L'obiettivo di questa parte di attività è stato quello di progettare dispositivi origami con migliorate prestazioni in termini di potenza in uscita. Considerato che a parità di superficie l'incremento della potenza in uscita richiede un aumento del fill factor, sia in termini di spessore del materiale attivo depositato che del numero massimo di termocoppie, sono state valutate e progettate diverse geometrie di maschere. La scelta finale ha tenuto conto del carattere artigianale del processo di fabbricazione origami e del vincolo rappresentato dalla dimensione della camera di deposizione (pari a $10 \times 10 \text{ cm}^2$). Le dimensioni scelte rappresentano una soluzione di compromesso tra la lavorabilità in fase di piegatura, l'esigenza di aumentare il numero minimo di termocoppie in serie ottimizzando lo spazio disponibile e la necessità di ridurre l'area della componente metallica per abbassarne il contributo resistivo.

In Figura 2 si riporta il progetto delle maschere utilizzate per la realizzazione dei dispositivi TEG origami con 24 termocoppie finali. In particolare, le Figure 2a e 2b riportano i dati relativi al dimensionamento delle maschere. La Figura 2c rappresenta schematicamente il risultato finale ottenuto dalla deposizione in sequenza di una coppia materiali attivi, indicati come bianco e verde, che determinano zone di sovrapposizione riportate in blu. In Figura 2d si riporta il dispositivo origami compatto con le dimensioni reali.

La realizzazione di un dispositivo compatto a 24 termocoppie richiede un numero di piegature (sette lungo l'asse verticale e cinque lungo quello orizzontale) maggiore rispetto al proof of concept dimostrato nel triennio precedente. Il crescente numero di piegature incide non soltanto sullo spessore finale del dispositivo ma soprattutto sulla possibilità di formare una struttura compatta con una base sufficientemente piana (Figura 2d).

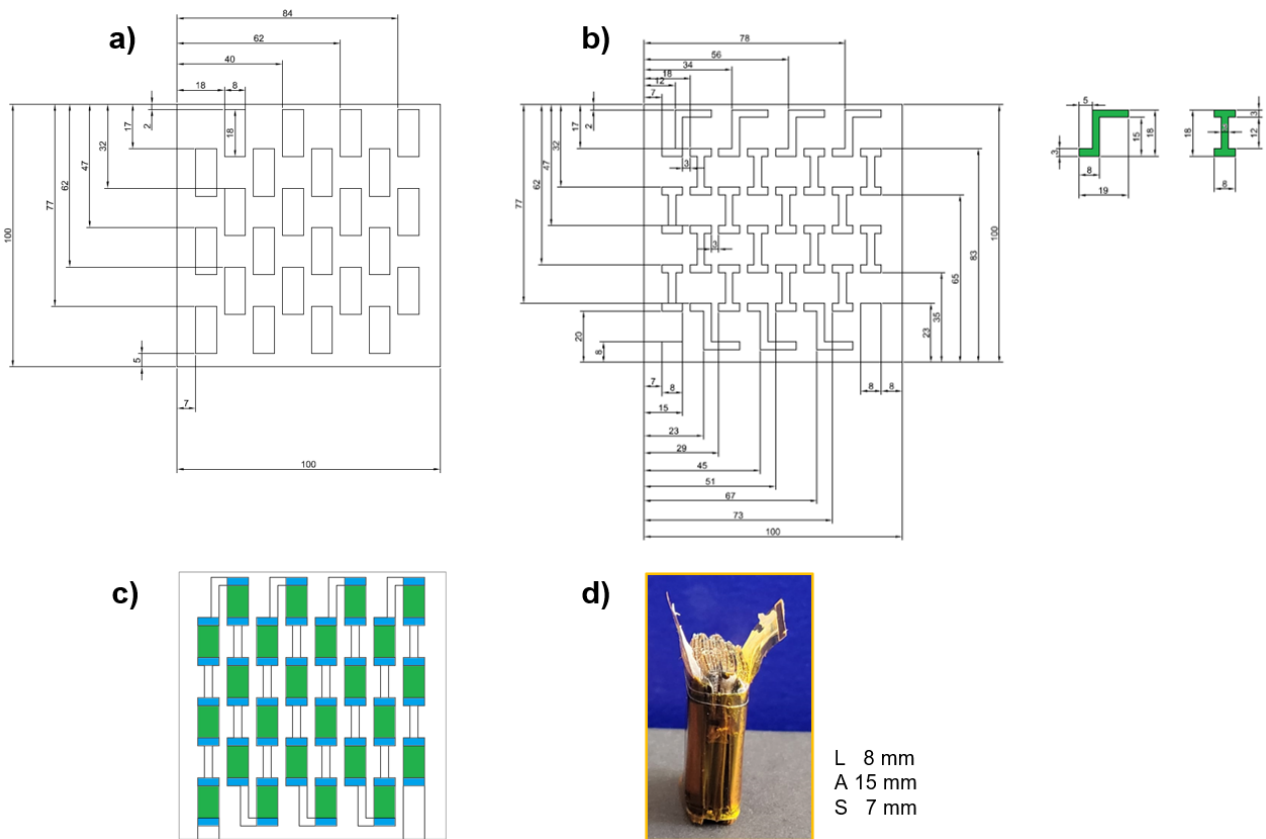


Figura 2 - a) e b) progetto di due maschere da utilizzare per la deposizione in sequenza di una coppia di materiali attivi (semiconduttore - metallo) per la realizzazione di un dispositivo unileg costituito da 24 termocoppie in serie; c): risultato finale della deposizione su di un substrato piano di dimensioni 10 × 10 cm² pari alla dimensione della camera di deposizione; d) dispositivo TEG compatto ottenuto tramite piegatura multipla.

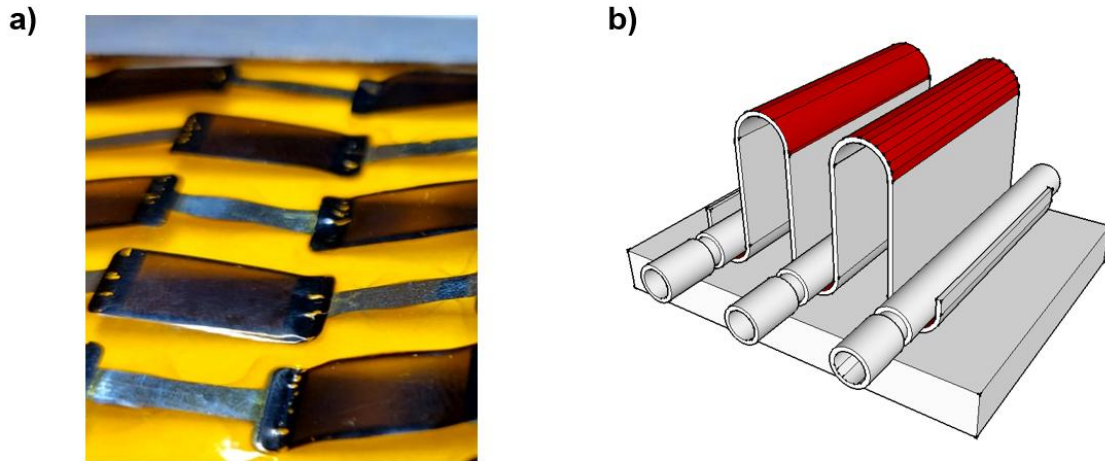


Figura 3 - a) Evidenza del danneggiamento lungo l'asse di piegatura del dispositivo origami b) ideazione di un sistema per bloccare il substrato flessibile in una configurazione estesa utile alla caratterizzazione funzionale del dispositivo

Inoltre, i primi dispositivi compatti a 24 termocoppie hanno dimostrato che il processo di piegatura danneggia i film di materiale attivo sviluppato nel SAL I. A titolo di esempio si riporta in Figura 3a il danneggiamento indotto lungo l'asse di piegatura sul materiale a base di ossido di zinco drogato alluminio (AZO). Tale risultato ha messo in evidenza l'esigenza di sostituire le piegature nette, tipiche di un dispositivo compatto, con piegature morbide al fine di ridurre lo stress meccanico indotto dal processo di piegatura. Per ovviare a tale problematica è stato progettato e sviluppato un nuovo sistema di caratterizzazione del dispositivo (schema riprodotto in Figura 3b) capace di bloccare il substrato flessibile su cui sono depositati i materiali attivi in una configurazione estesa. Tale configurazione di tipo esteso appare compatibile solo con lo sviluppo di un dispositivo TEG di tipo trasparente potenzialmente integrabile all'interno del vetro camera di una finestra. Per questo motivo, l'attività progettuale si è soffermata sullo studio e sviluppo di TEG estesi a base di materiali trasparenti.

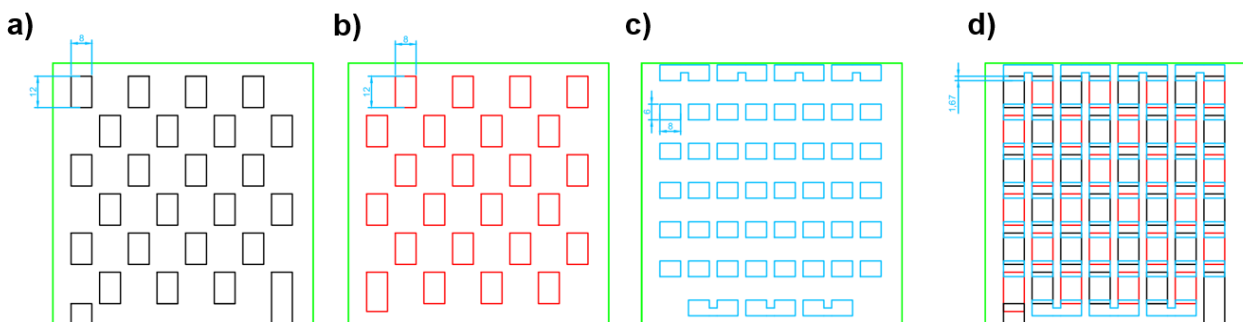


Figura 4 - a), b) e c): Progetto di tre maschere da utilizzare per la realizzazione di un dispositivo TEG completamente trasparente; d) risultato della deposizione in sequenza di materiali attivi trasparenti.

Durante il periodo di riferimento sono state progettate anche le maschere compatibili per la deposizione in prospettiva di un dispositivo TEG a base di materiali trasparenti (non obiettivo del presente progetto). Per questo motivo, sono state ideate due maschere complementari per la deposizione in sequenza dei semiconduttori trasparenti Figura 4a) e 4b) a cui sovrapporre la maschera per la deposizione di un terzo materiale a ponte del tipo conduttore trasparente (Figura 4c). La Figura 4d rappresenta schematicamente il risultato finale ottenuto dalla deposizione in sequenza delle tre maschere.

Valutazione del degrado dei materiali trasparenti

Per valutare il degrado dei materiali trasparenti termoelettrici, sono stati realizzati i provini di AZO, GaZO e Cul depositati su substrati di Sodalime secondo i parametri di processo messi a punto durante il SaL I. In particolare, per i film sottili di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) edrogato gallio (GaZO) le deposizioni sono state ottenute tramite tecnica PVD a potenza di sputtering fissa e temperatura di deposizione variabile (TA, 100°C e 200°C) mentre i film di ioduro di rame (Cul) sono stati ottenuti tramite evaporazione termica a temperatura di evaporazione costante (TA) e sottoposti a successivi trattamenti termici (TT a 100°C e 200°C). Tutti i provini sono stati sottoposti a degrado outdoor, indoor e UV.

7.1.1 Degrado outdoor

Nell'ambito delle attività del del presente progetto, è previsto lo studio e lo sviluppo di materiali termoelettrici in film sottile e la realizzazione di dispositivi TEG (Generatori Termo-Elettrici). Nell'esecuzione del precedente progetto AdP2019-2021, nel C.R. ENEA di Brindisi è stata sviluppata una stazione di caratterizzazione per lo studio del comportamento elettrico di dispositivi TEG. Tale apparato, progettato per il rilievo della caratteristica Tensione-Corrente, deve essere integrato con un altro sistema per il rilievo della curva di trasmittanza dei diversi layer costituenti il generatore Termo-Elettrico.

Infatti l'applicazione che il laboratorio di Brindisi si è data come riferimento applicativo ricade nel campo delle finestre intelligenti ("Smart Windows") per l'alimentazione di dispositivi IoT ("Internet of Things"). Per questo tipo di applicazione, c'è la possibilità che i vari TEG vengano inseriti direttamente sul vetro, o nell'intercapedine, della finestra: nasce quindi la necessità di avere layer trasparenti per evitare di oscurare troppo l'ambiente illuminato dalla finestra attrezzata.

Un altro aspetto fondamentale da puntualizzare è la necessità di avere come sorgente luminosa per la misura della trasmittanza la radiazione solare effettiva: infatti, essendoci alcuni ordini di grandezza di differenza nell'irradianza solare (W/m^2) fra regione UV, visibile e IR, ed essendoci probabili effetti di non-linearità alle varie lunghezze d'onda correlate con i differenti livelli di irradianza, è necessario acquisire un apparato che esclusivamente faccia la misura dello spettro generato da una sorgente esterna, che sia un simulatore solare o la radiazione solare vera e propria.

Questo esclude l'utilizzo di un normale spettro-fotometro da laboratorio con integrata sorgente luminosa interna per la misura della trasmittanza.

Di questi apparati ne esistono di due tipi: 1) Monocromatore a reticolo-rotante a singolo o a doppio stadio ("single-, double- stage- rotating-grating monochromator"); 2) Policromatore a singolo-reticolo fisso con matrice di fotodiodi o CCD ("Fixed single grating polycromator with photodiode array or CCD detectors"). La differenza essenziale, che poi si ripercuote anche sui costi, è che i dispositivi di tipo 1) sono molto più precisi ma decisamente lenti (diversi minuti per acquisire uno spettro); viceversa i secondi sono molto più veloci (meno di un secondo per acquisire uno spettro) ma anche meno precisi.

Volendo effettuare queste misure anche con la radiazione solare reale, essendo questa variabile per propria natura, risulta indispensabile acquisire un apparato (spettro radio-radiometro) del tipo 2). Tale apparato dovrà permettere la misura almeno nel range [200-1700] nm (dove cade la maggior parte della radiazione solare), avere una uscita in fibra ottica (di modo da permettere la flessibilità della misura fra indoor (con simulatore solare come

sorgente) a outdoor (radiazione solare)). Inoltre, per evitare di saturare la matrice di fotodiodi, la fibra ottica dovrà essere dotata di un opportuno attenuatore (correttore coseno, "diffuser cosine corrector", e una sfera integratrice, "integrated sphere").

Sulla base di tali considerazioni, è stato progettato il sistema di misura per il rilievo della trasmittanza avente come sorgente di misura direttamente la radiazione solare. In Figura 5 viene riportato lo schema ed i suoi elementi principali.

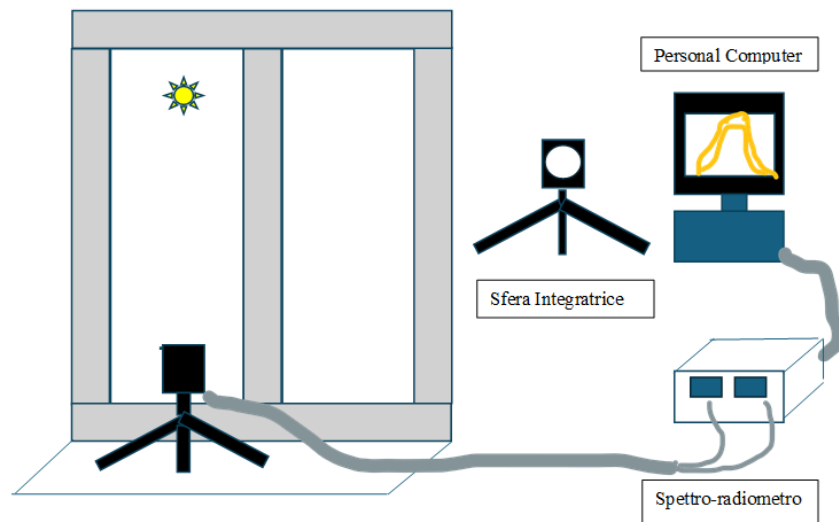


Figura 5 - Schema di misura Trasmittanza in ambiente outdoor

La catena di misura è costituita da:

- Personal Computer (PC) su cui è installato il software di controllo dello spettro-radiometro per l'acquisizione degli spettri.
- Tramite collegamento USB il PC permette il controllo dello spettro-radiometro, a sua volta collegato tramite fibra ottica a una sfera integratrice posizionata su tre piedi.
- La sfera integratrice è a sua volta posizionata parallelamente ad una finestra orientata verso sud, in modo tale da acquisire la luce solare al massimo della sua irradianza (Figura 6).



Figura 6 - Foto della sfera integratrice con vetrino inserito

La misura della trasmittanza si effettua in due passaggi: nel primo si misura lo spettro solare senza interporre nulla fra finestra e sfera integratrice. Nel secondo passaggio si inserisce il vetrino su cui è depositato del materiale con caratteristiche termo-elettriche in un apposito alloggiamento.

Il software di controllo dello spettro-radiometro permette di misurare, da questi due spettri, direttamente la trasmittanza (Figura 7).

Ovviamente dovendo fare due misure, senza e con vetrino, è necessario avere uno spettro costante temporalmente. Quindi la misura la si effettua attorno al mezzogiorno solare, orario in cui l'elevazione del sole è piuttosto costante e cambia solo azimuth.

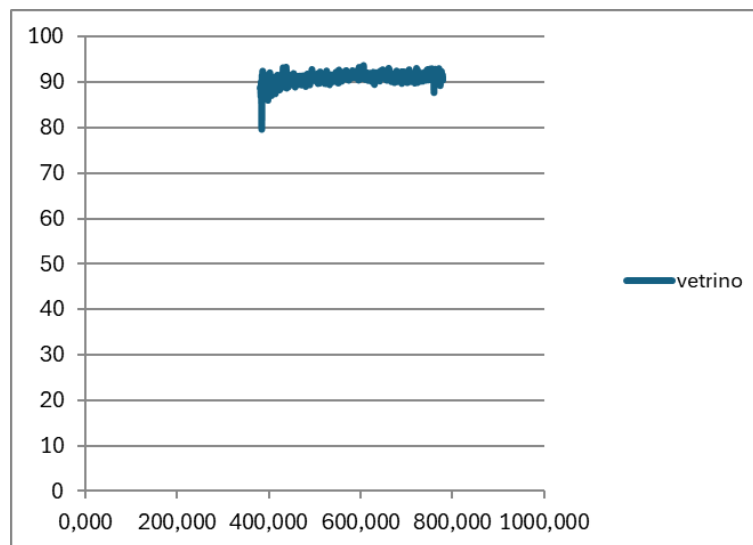


Figura 7 - Misura spettro di trasmittanza per un vetrino semplice

Durante il periodo di riferimento, le tre tipologie di materiale sviluppato nel SAL I (AZO, GaZO e CuI) sono stati sottoposti a degrado outdoor per un periodo di 6 mesi (da giugno 2024, solstizio d'estate, a dicembre 2024, solstizio d'inverno) in maniera tale da poter avere un range di misura che vada dal massimo dell'elevazione solare, ossia a giugno, al minimo della stessa ossia dicembre.

I campioni sottoposti a degrado outdoor sono stati preliminarmente caratterizzati spettralmente mediante uno spettrofotometro a doppio fascio (Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent Technologies S.p.A.), equipaggiato con sfera integratrice per la misura della trasmittanza. Tale misura è stata ripetuta alla fine del periodo di degrado (6 mesi).

Viceversa, tramite l'apparato di misura prima descritto (Figura 5) la misura mediante spettro-radiometria outdoor della trasmittanza spettrale è stata effettuata ripetutamente (all'inizio prima di sottoporli a degrado e poi ogni due mesi) per un totale di quattro misure complessive. Il tutto per cercare di separare gli effetti del degrado effettivo da quelli determinati dalla diversa elevazione solare e della diversa irradianza solare al variare del periodo di misura.

In Figura 8 sono riportati gli alloggiamenti per i diversi vetri da degradare: sono stati ricavati, tramite opportuna lavorazione meccanica, su delle barrette di resina a base di formaldeide (formica).



Figura 8 - Alloggiamenti per il degrado

Ogni alloggiamento contiene tre aperture: ognuna di queste ospita una serie di vetri (3 AZO; 3 GZO; 3 Cul). Queste tre strutture sono a loro volta incollate tramite opportuni nastri adesivi, che ne permettono lo smontaggio in qualunque momento, nella facciata interna di una finestra con doppio vetro orientata verso sud (Figura 9).



Figura 9 - Interno-esterno stage di degrado

7.1.2 Degrado UV (aging accelerato)

Durante il periodo di riferimento è stato progettato e messo a punto un sistema UV per effettuare test di invecchiamento accelerato e simulare i danni subiti dai materiali dopo l'esposizione continua alla radiazioni ultraviolette. Si tratta di una camera equipaggiata con diverse lampade UV a LED progettate ad hoc per generare la simulazione più realistica della luce del sole nella parte di lunghezza d'onda più corta dello spettro ultravioletto, ossia nella porzione di spettro solare più dannosa per i materiali.

In particolare, il sistema UV realizzato nel Laboratorio Film Sottili dell'ENEA di Brindisi comprende:

- N.4 piastre a LED che emettono una radiazione UV con uno spettro quanto più possibile simile a quello solare (Figura 10a). Spettro: 200-400 nm, irraggiamento: AM0 ovvero 1360 W/m^2 , finestra di irraggiamento: $10 \times 10 \text{ cm}^2$;
- paraboloide di alluminio per convogliare i fasci di radiazione UV sul bersaglio tramite riflessione (Figura 10b);
- circuito di raffreddamento delle piastre led;
- modulo di alimentazione e funzionamento dei LED UV;
- sensore dedicato, posizionato in prossimità del bersaglio, per la misura in modo continuo della potenza UV effettivamente incidente sulla superficie del campione;
- fibra ottica per trasferire il segnale prodotto dal sensore all'esterno; questa misurazione permette di verificare la corrispondenza tra la potenza impostata e quella reale, garantendo l'accuratezza dei risultati,
- circuito di controllo e software di gestione dei parametri di irraggiamento.

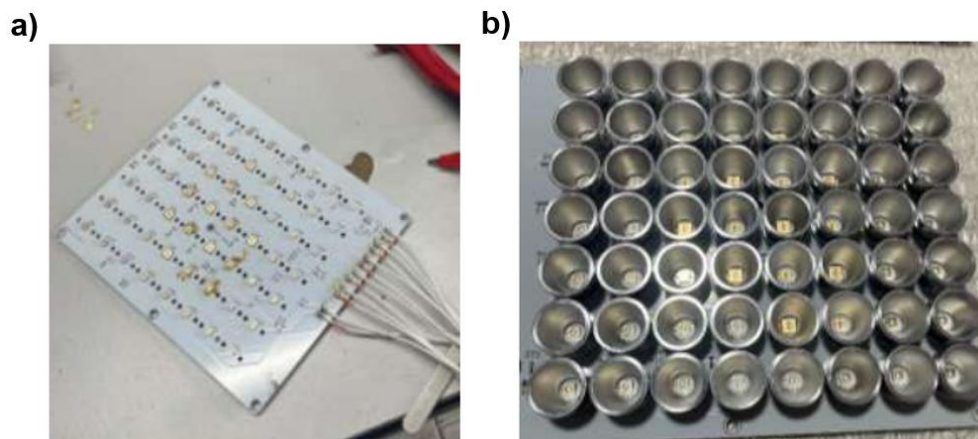


Figura 10 - Piastra con lampade UV a LED prima (a) e dopo (b) l'inserimento dei riflettori.

Il pannello LED sarà costituito da sei tipologie di LED per ottenere uno spettro il più possibile vicino al reale. In Tabella 1 vengono riportate le caratteristiche delle sorgenti acquisite nell'ambito del codesto progetto ed utilizzate per la realizzazione del sistema di test. In Figura 11 è raffigurato lo spettro della lampada UV e lo spettro solare relativo.

Sorgente λ	unità	Potenza della sorgente (W)	Tensione (V)	Corrente (mA)
LED UV 270 nm	8	0.24	47	600
LED UV 304 nm	8	0.25	60	150
LED UV 365 nm	8	13.5	36	10^3
LED UV 380 nm	8	13.5	36	10^3
LED UV 390 nm	8	13.5	36	10^3
LED UV 400 nm	8	13.5	36	10^3

Tabella 1 - Caratteristiche delle sorgenti LED che costituiscono la lampada UV

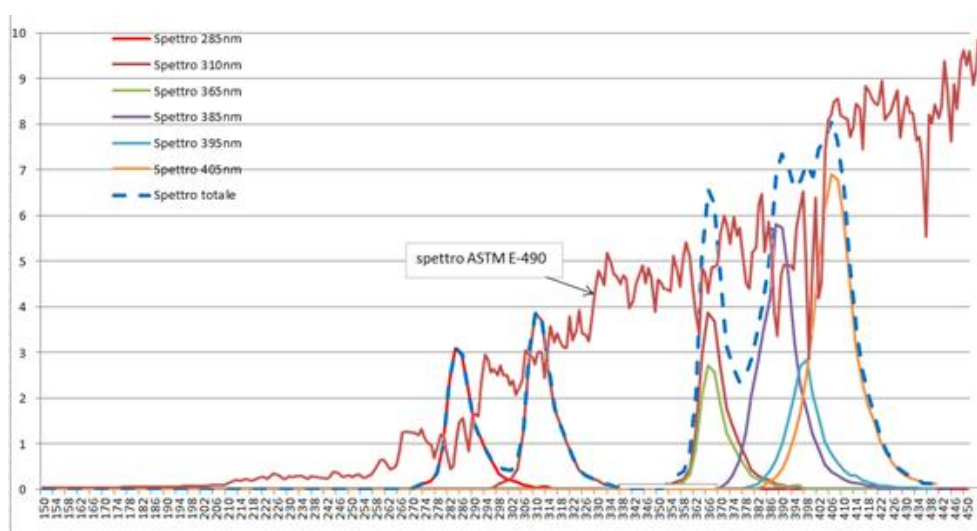


Figura 11. - Confronto tra lo spettro della lampada UV e lo spettro solare relativo.

Sono stati sottoposti a test UV aging per un tempo pari a 3 giorni i provini che avevano subito il degrado indoor. Si è deciso di seguire la norma GB/T 19394, specifica per valutare la resistenza alle radiazioni ultraviolette dei moduli fotovoltaici quando esposti alle radiazioni ultraviolette. Poiché le tarature sono state effettuate a temperatura ambiente (25°C), è stato utilizzato un termometro digitale per accertarsi che la temperatura del sensore non si discostasse troppo da quella di taratura. Un secondo termometro è stato usato per controllare che la temperatura della lampada UV non salisse troppo al fine di evitare un calo considerevole della potenza di irraggiamento.

Durante tutta la durata del test l'irradianza e la temperatura dei provini è stata monitorata: i valori sono rimasti costanti per tutto il periodo di test. In particolare, l'irradianza media è pari a 0.274 W/m^2 e la deviazione standard è pari a 0.004 W/m^2 . La temperatura media è stata pari a 27°C con una deviazione standard di 0.5.

7.1.3 Caratterizzazione ottica 200-2500 nm

La caratterizzazione spettrale dei coating è stata ottenuta mediante uno spettrofotometro a doppio fascio (Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent Technologies S.p.A.), equipaggiato con sfera integratrice per la misura della trasmittanza.

Gli spettri sono stati registrati fra 200 e 2500 nm, con velocità 75 nm/s, in modalità trasmittanza e con altezza della fenditura ridotta, utilizzando come baseline lo spettro del materiale AION (Ossinitruro di Alluminio). È stata calcolata α (come $\alpha = \log(1/T) \cdot 2.3$) e graficata come $(\alpha h\nu)^{1/2}$ per Cul e $(\alpha h\nu)^2$ per gli altri materiali in funzione di E ($E = h\nu/\lambda = 1240/\lambda$); è stata valutata la band gap ottica (E_g) al valore di intersezione tramite il metodo Tauc Plot.

I valori di E_g sono pari a 3.4 eV per i film di AZO depositati a 200 °C e 3.65 eV per i film di AZO depositati a temperatura inferiore. L'energy gap dei film di GaZO è pari a 3.4 eV. Cul ha un valore di energy gap pari a 3.02 eV. Tali dati, compatibili con quelli di letteratura, per materiali termoelettrici trasparenti. [W. Yu et al *Control of Optical Absorption and Emission of Sputtered Copper Iodide Thin Films* 2020 Phys. Status Solidi RRL, 2000431] [L. G. Daza et al *AZO nanocolumns grown by GLAD: adjustment of optical and structural properties* 2019 Mater. Res. Express 6 1050b9] non risultano essere influenzati dai successivi trattamenti.

La tabella II riporta la variazione di trasmittanza indotta a seguito dei fenomeni di degrado e valutata attorno ai 1000 nm per AZO e 1300 nm per GaZO e Cul. Il segno negativo del ΔT indica una diminuzione di trasmittanza.

Ogni provino è etichettato con il nome del materiale e la temperatura di deposizione, mentre le colonne successive indicano le condizioni di degrado cui è stato sottoposto. Pertanto, la dicitura *indoor* indica 6 mesi di aging in condizioni di atmosfera controllata; *outdoor* indica 6 mesi di aging in condizioni di esercizio; *UV aging* indica i campioni che, dopo essere stati degradati indoor sono stati sottoposti ad aging UV.

A seguito del degrado indoor e outdoor dei campioni di AZO depositati a temperatura ambiente si registra un considerevole aumento di trasmittanza fino al 16%: fenomeno probabilmente dovuto all'incorporamento del vapor acqueo e ossigeno sotto la superficie del campione. I campioni trasparenti, prodotti alle temperature di deposizione di 100 e 200 °C, risultano invece abbastanza stabili (ΔT fino al 4 %), ad eccezione di quanto si verifica per degrado outdoor di AZO_200 °C (ΔT fino al 10 %).

Tutti i campioni di AZO risultano stabili ai successivi trattamenti di UV aging, eccetto quello depositato a 200 °C la cui trasmittanza varia del 7 %. Tale diminuzione potrebbe essere ascrivibile ad una variazione dello spessore oppure dell'indice di rifrazione.

Il materiale GaZO risulta più sensibile ai successivi trattamenti di degrado: per i materiali depositati a 100 e 200 °C, la trasmittanza varia fino al 14%. Diversamente da quanto accade per il degrado indoor ed outdoor, l'aging UV non influenza la trasmittanza dei campioni analizzati, che risulta variare al massimo entro il 5%.

Il materiale Cul infine, risulta stabile sia al degrado indoor che outdoor, nonché al trattamento UV, mostrando fluttuazioni di trasmittanza entro il 3%. Nel caso di campioni sottoposti a trattamento termico (TT) dopo la deposizione le fluttuazioni sulla trasmittanza non superano il 10%.

In sintesi, i materiali AZO e GaZO trasparenti risultano relativamente stabili alle condizioni di esercizio, fatto salvo per AZO depositato a 200 °C e GaZO depositato a 100 °C e 200 °C.

Il materiale CuI, risulta relativamente stabile al degrado indoor ed outdoor anche nel caso di campioni sottoposti a trattamento termico (TT).

Pur considerate le variazioni di cui sopra, i materiali possono essere considerati compatibili con le applicazioni ipotizzate nel progetto in quanto, anche in condizioni di esercizio conservano una trasmittanza nel visibile pari ad almeno il 70%.

Campione	Degrado indoor ΔT (%)	Degrado outdoor ΔT (%)	UV aging ΔT (%)
AZO_TA	16	15	0
AZO_100°C	2	-3	-1
AZO_200°C	-1	-10	-7
GaZO_TA	2	-1	2
GaZO_100°C	-14	5	5
GaZO_200°C	-2	12	3
CuI_TA	-2	2	2
CuI_100°C TT	1	-3	-6
CuI_200°C TT	1	-2	-1

Tabella 2 - Variazione della trasmittanza dei materiali trasparenti sottoposti a test di degrado ed aging accelerato

Spettrofotometria outdoor

Durante il periodo di riferimento sono stati acquisiti gli spettri di trasmittanza nell'arco temporale di sei mesi con l'obiettivo di valutare la stabilità nel tempo dei materiali sviluppati nel SAL I. Tale valutazione gioca un ruolo importante nell'identificazione dei materiali potenzialmente più adeguati alla realizzazione del dispositivo completamente trasparente in prospettiva da integrare in una vetrata.

Nelle Figure 12-14 si riportano i dati sperimentali raggruppati per tipologia di campione e parametri di deposizione e trattamento termico. Tutti gli spettri sono stati registrati nell'intervallo compreso tra 380 nm e 780 nm. Il confronto degli spettri evidenzia che i materiali attivi di tipo n a base di ossido di zinco, drogato alluminio o gallio, registrano una variazione in trasmittanza pari del 10% (calcolato a 780 nm), mentre in corrispondenza dei film a base di ioduro di rame gli spettri rivelano una variazione in trasmittanza fino al 30% (calcolato a 780 nm) ed degrado nel tempo che risulta più rapido in corrispondenza dei campioni sottoposti al trattamento termico di 200°C.

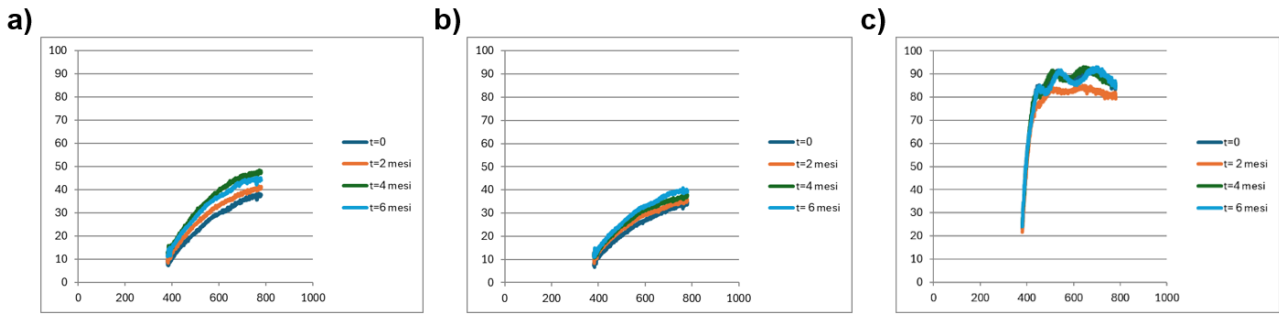


Figura 12 -: Spettri di trasmittanza di a) AZO_TA, b) AZO_100°C e c) AZO_200°C

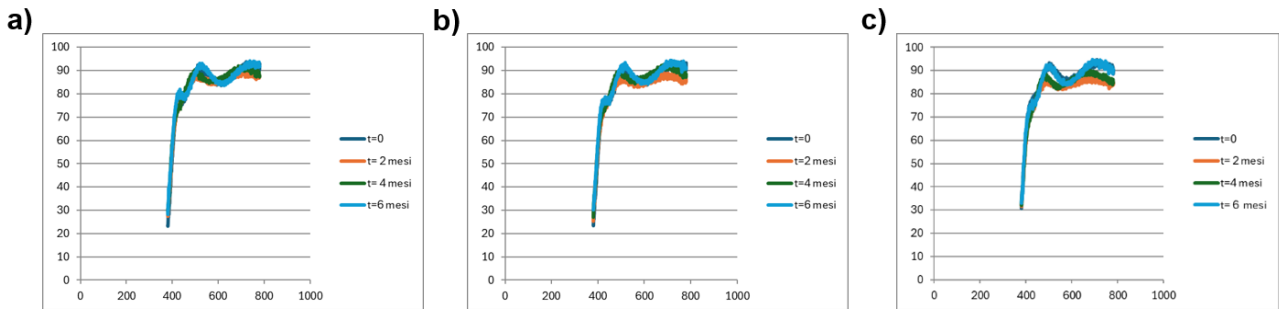


Figura 13: Spettri di trasmittanza di a) GaZO_TA, b) GaZO_100°C e c) GaZO_200°C

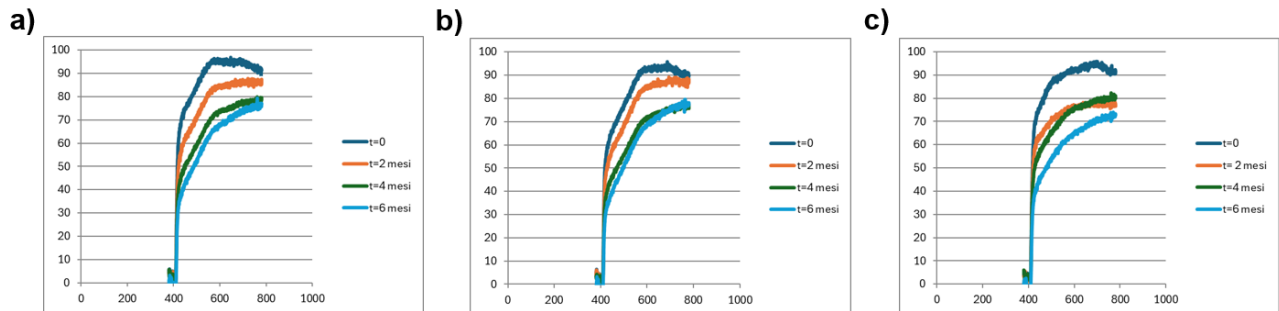


Figura 14: Spettri di trasmittanza di a) CuI_TA, b) CuI_100°C TT e c) CuI_200°C TT

Per separare gli effetti causati dal degrado nel tempo da quelli causati dalla diversa inclinazione della radiazione solare, è necessario confrontare queste misure con le stesse fatte indoor sugli stessi materiali prima del degrado e subito dopo la fine dello stesso (giugno-dicembre 2024).

Questo studio, oltre a evidenziare gli effetti di degrado causati dall'esposizione alla radiazione solare, può fornire utili indicazioni sulla qualità della luce indoor. Queste caratteristiche, in particolare eventuali assorbimenti nel range del visibile, influenzano a loro volta la qualità della percezione degli spazi interni e perciò la loro accettazione dagli eventuali fruitori di tali dispositivi.

Confrontando le misure indoor (tramite spettrofotometro Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent Technologies S.p.A.) con le stesse effettuate con l'apparato descritto in Figura 5 (misure outdoor basate sullo spettrofotometro Avantes) prima e dopo il periodo di degrado si osservano andamenti simili ma variazioni percentuali differenti fra prima e dopo il degrado. Questo può dipendere dal fatto che la misura outdoor è influenzata sia dal degrado assoluto del coating, che dall'inclinazione della radiazione solare nell'istante di misura. Con inevitabili influenze sulla qualità della percezione degli spazi interni.

Questo aspetto merita uno studio più approfondito.

Caratterizzazione IV dei dispositivi TEG e Energy Rating

L'apparato di caratterizzazione IV (corrente-tensione) realizzato nel precedente Accordo di Programma (2019-2021) prevedeva la realizzazione di TEG di tipo Origami compatti: questo tipo di realizzazione risulta essere perfetto per l'integrazione, ad esempio, nelle cornici di vetrate e permettono l'utilizzo anche di materiali termo-elettrici non trasparenti.

Nell'accordo AdP2022-24, invece, si sono realizzati TEG con materiali trasparenti utili all'integrazione all'interno di finestre con doppi vetri. Si è quindi provveduto a realizzare un set-up di misura conseguente (Figura 15).

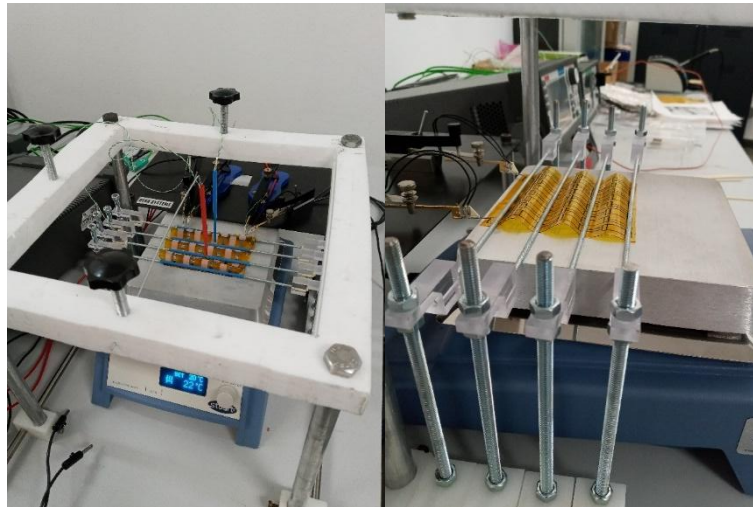


Figura 15: set-up misura IV per TEG in configurazione estesa

In Figura 15 si osservano la piastra riscaldante (lato caldo) le 4 punte di misura per il rilievo della caratteristica IV, e le ondulazioni nella struttura di contatto per permettere l'applicazione di un salto di temperatura e quindi la generazione di energia per effetto termo-elettrico.

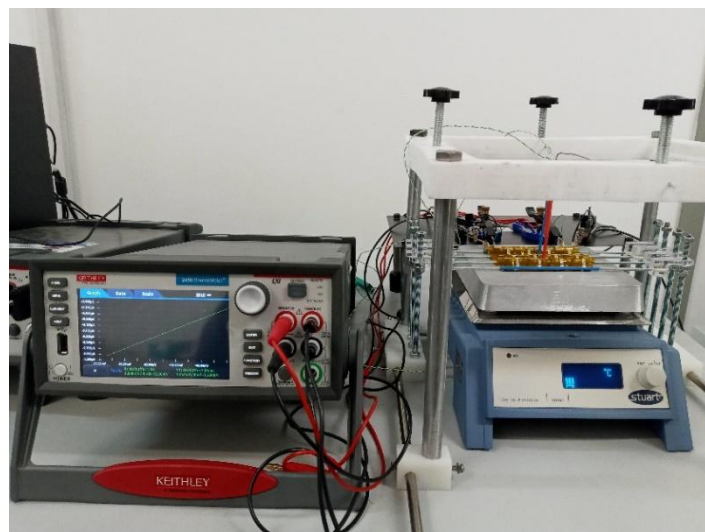


Figura 16: Set-up di misura completo con carico elettronico (Keithley 2450) e sistema di contatto termico ed elettrico

Per l'apparato di misura IV (Figura 16) il lato caldo permette, tramite una piastra riscaldante, di variare la temperatura partendo da quella all'interno dell'ambiente condizionato fino, nel nostro caso, a $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Viceversa, la temperatura sul lato "freddo" si può variare cambiando la temperatura del sistema di condizionamento dell'ambiente (ad esempio una pompa di calore). Secondo la normativa italiana, le temperature estive possono essere fissate fra $19\text{ }^{\circ}\text{C} - 24\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quelle invernali fra $18\text{ }^{\circ}\text{C} - 21\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Per valutare gli eventuali effetti di eventuali non linearità, sono state effettuate per ogni dispositivo tre set di misure: $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperature lato freddo).

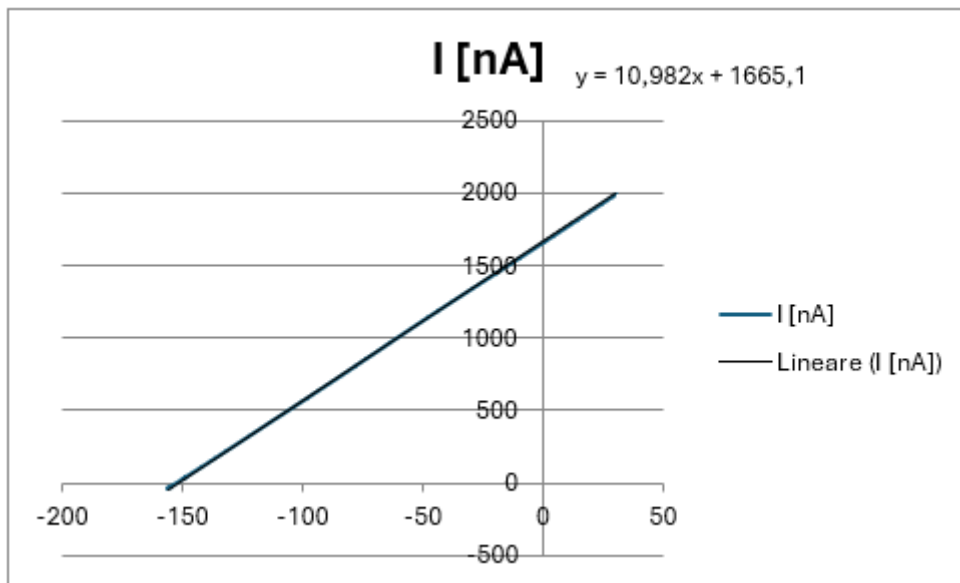


Figura 17: Curva IV temperatura lato caldo $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e lato freddo $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

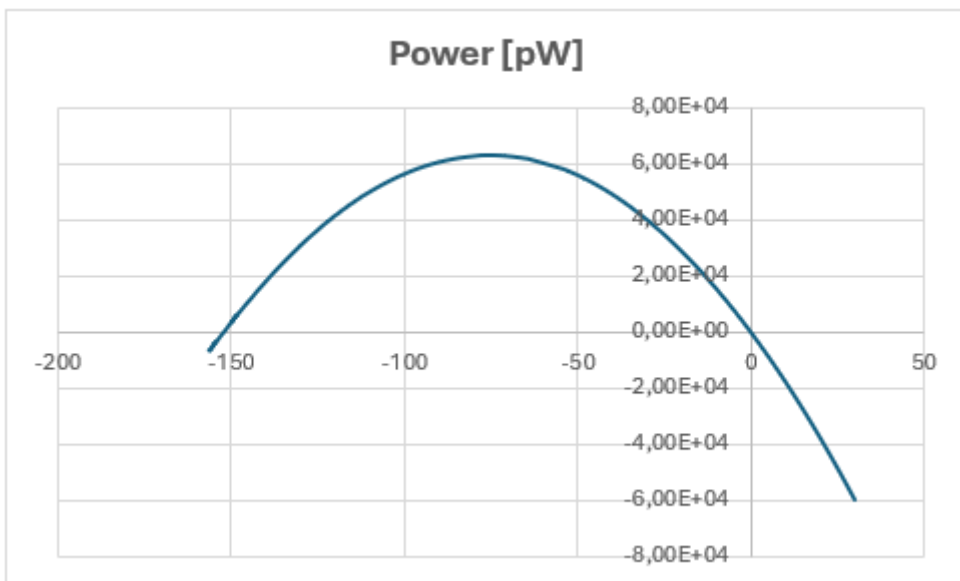


Figura 18: Curva di potenza in funzione della tensione con Temperatura lato caldo $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e Temperatura lato freddo $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sono stati realizzati i seguenti dispositivi TEG:

- 1) Ag-GaZnO: spessore materiale attivo di GaZnO pari a $3.4 \mu\text{m}$ e spessore metallo Ag 160 nm
- 2) Pt_CuI_1: spessore materiale attivo di CuI pari a $1.7 \mu\text{m}$ e spessore metallo Pt 370 nm
- 3) Pt_CuI_2: spessore materiale attivo di CuI pari a $4 \mu\text{m}$ e spessore metallo Pt 85 nm
- 4) Ag-AZO: spessore materiale attivo di AZO pari a $3 \mu\text{m}$ e spessore metallo Ag 140 nm (non trasparente e non misurabile)

Per ognuno è stata determinata la curva potenza prodotta in funzione della temperatura lato caldo:

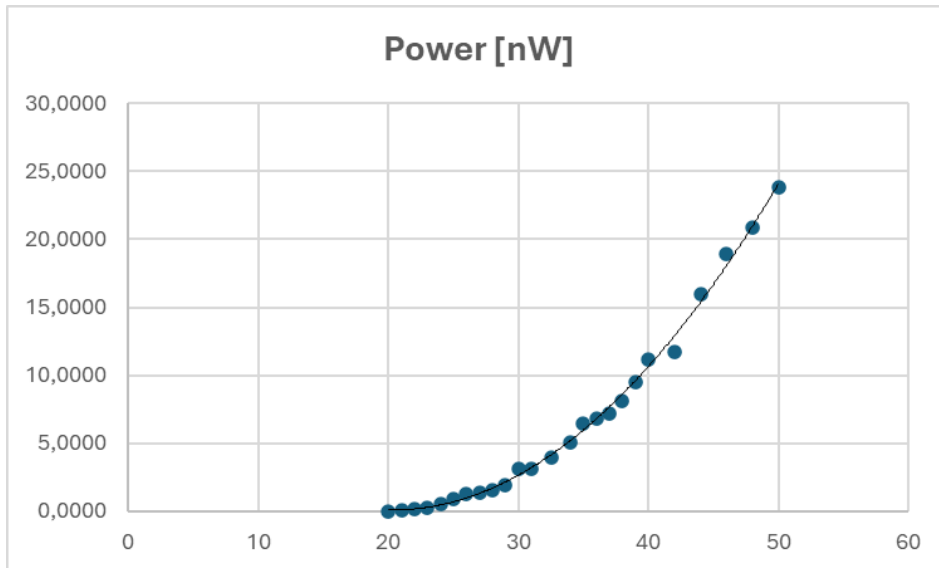


Figura 19: Curva Potenza prodotta in funzione della temperatura lato caldo per TEG Ag-GaZnO

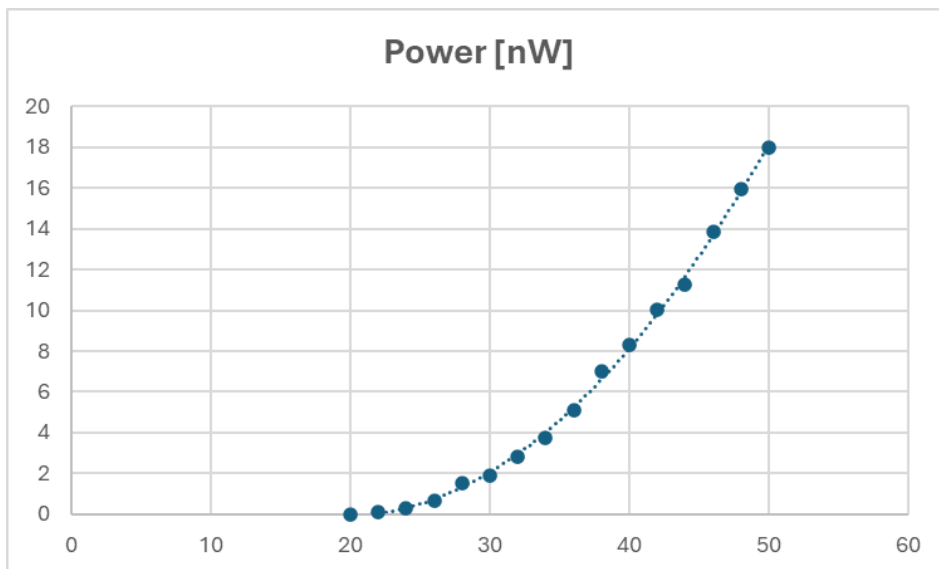


Figura 20: Curva Potenza prodotta in funzione della temperatura lato caldo per TEG Pt_CuI_1

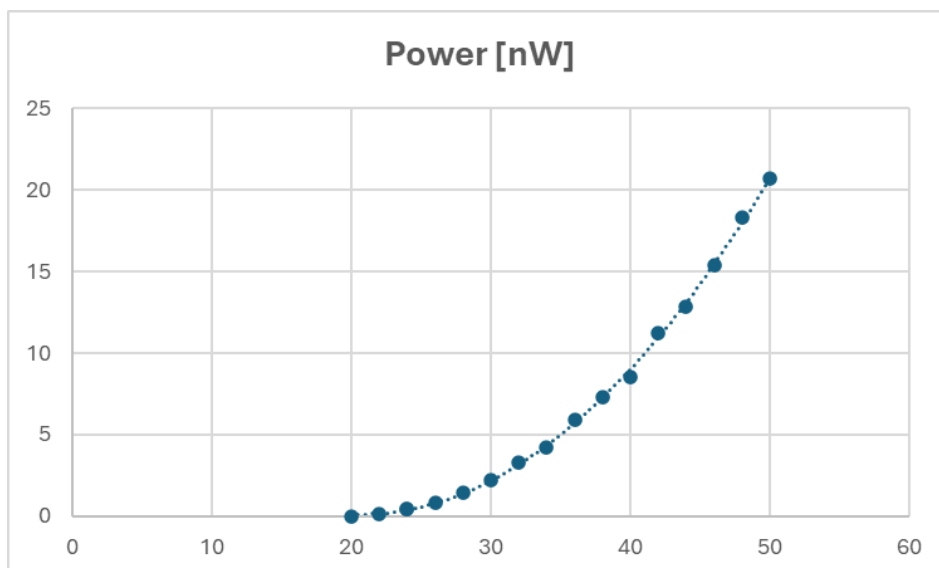


Figura 21: Curva Potenza prodotta in funzione della temperatura lato caldo per TEG Pt_CuL_2

Partendo da queste curve, ed utilizzando come sorgente di possibile potenziale termoelettrico la sola temperatura ambiente, è possibile determinare l'energia producibile in un particolare sito geografico per tutto l'anno 2024. Nel nostro caso il calcolo è stato fatto per il sito di Brindisi.

Dispositivo	Energia annua prodotta (mWh)	Energia prodotta per unità di area di vetrata (mWh /cm²)
Ag-GaZO	41.7	0.65
Pt_CuL_1	32.5	0.51
Pt_CuL_2	38.2	0.60

Tabella 3 - Energia producibile per il sito di Brindisi per i tre dispositivi realizzati e per unità di area di vetrata esposta al sole (dimensione dispositivo corrugato pari a 8*8 cm²=64 cm²).

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

La Linea di Attività 1.2 non ha richiesto consulenze.

9 Eventi di disseminazione

Giornate della termoelettricità 2024 (GENOVA 13-14/02/2024)

Partecipazione all'incontro nazionale dell'Associazione Italiana Termoelettricità con un seminario talk dal titolo "Copper iodide thin film: a promising transparent thermoelectric material for sustainable built environment (energy harvesting at low temperature)"