



Ricerca di Sistema elettrico

Studio preliminare su materiali termoelettrici di potenziale interesse per l'applicazione *nell'energy harvesting* a basse temperature

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

STUDIO PRELIMINARE SU MATERIALI TERMOELETTRICI DI POTENZIALE INTERESSE PER L'APPLICAZIONE
NELL'ENERGY HARVESTING A BASSE TEMPERATURE

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

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I 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 – Definizione iniziale dei processi e macchinari di fabbricazione a film sottile

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE ALLO SCENARIO DI RIFERIMENTO.....	5
2 DESCRIZIONE MATERIALI E METODOLOGIE.....	9
2.1 CRITERI DI VALUTAZIONE PER LA SELEZIONE DI MATERIALI E PROCESSI.....	10
2.1.1 <i>Performance del materiale e parametri termoelettrici</i>	10
2.1.2 <i>Temperatura di esercizio e stabilità del materiale</i>	11
2.1.3 <i>Sostenibilità e criticità di reperimento del materiale</i>	11
2.1.4 <i>Processabilità e sicurezza di lavorazione</i>	13
2.2 STATO DELL'ARTE DEI MATERIALI A FILM SOTTILE.....	13
2.2.1 <i>Calcogenuri e superreticoli a base di materiali BiTe</i>	13
2.2.2 <i>Materiali a base di zinco</i>	14
2.2.3 <i>Film sottili a base di rame</i>	15
2.2.4 <i>Compositi in matrice polimerica</i>	15
2.3 METODI DI SINTESI E DEPOSIZIONE.....	18
2.3.1 <i>Reattore a microonde</i>	18
2.3.2 <i>Tecniche PVD e protocolli di deposizione</i>	20
2.4 METODI DI ANALISI E CARATTERIZZAZIONE.....	23
2.4.1 <i>Analisi superficiale e strutturale</i>	23
2.4.2 <i>Sistema di misura per la caratterizzazione termoelettrica di film sottili</i>	25
3 ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI OTTENUTI.....	28
3.1 TEST PRELIMINARI PER DEPOSIZIONE.....	28
3.1.1 <i>Piano sperimentale finalizzato alla scelta delle condizioni di crescita del materiale del tipo p</i>	29
3.1.2 <i>Piano sperimentale finalizzato alla scelta delle condizioni di crescita del materiale del tipo n</i>	34
3.1.3 <i>Messa a punto di un sistema di mascheratura per la deposizione dei film sottili su chip</i>	37
3.2 TEST E PROCEDURE DI CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE.....	38
3.2.1 <i>L'influenza del vuoto sulla stabilità dei campioni</i>	41
3.2.2 <i>Misure di caratterizzazione funzionale a bassa temperatura</i>	46
4 CONCLUSIONI.....	50
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	51
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	55

Sommario

Il tema dell'*energy harvesting*, ossia recupero e valorizzazione di forme energetiche presenti nell'ambiente che altrimenti andrebbero perdute, è strettamente connesso a quello della efficienza energetica e tutela ambientale che rappresentano oggi alcuni degli aspetti principali delle politiche internazionali ed europee.

In questo contesto la tecnologia basata sulla termoelettricità che permette la conversione diretta di energia termica in elettrica risulta particolarmente interessante soprattutto in considerazione delle applicazioni in ambito energetico quali controlli remoti per la "*smart home*" e dei sensori alla base dell'interconnessione di dispositivi per la raccolta e lo scambio dati (IoT) il cui funzionamento è allo stato attuale assicurato dall'uso di batterie al litio. In questo settore le caratteristiche dei materiali termoelettrici, in termini di basso differenziale termico di funzionamento (soprattutto in alcuni materiali polimerici) basse potenze generate da un dispositivo termoelettrico (TEG), a film sottile o ibrido organico inorganico (nell'intervallo μW - mW con differenze di temperature di pochi gradi centigradi), potrebbero già oggi assicurare il funzionamento di una rete *wireless* di sensori (WSN) per il risparmio energetico *indoor*, fornendo la risoluzione a problematiche legate alla affidabilità di funzionamento e ciclo di vita di una batteria.

Al fine di rendere pervasiva la tecnologia termoelettrica e di conseguenza garantire una migliore gestione energetica ed impattare positivamente sul sistema elettrico è necessario migliorare la comprensione dei fattori determinanti le prestazioni funzionali di un'ampia gamma di materiali, approfondire la sperimentazione sui materiali e sviluppare tecnologie sostenibili ed a basso costo.

Il presente rapporto descrive le attività svolte durante la prima annualità del progetto 1.3 –Materiali di frontiera per usi energetici nell'ambito della linea di attività LA1.1 (Materiali termoelettrici – Definizione iniziale dei processi e macchinari di fabbricazione a film sottile) relativa allo sviluppo di materiali attivi termoelettrici per il recupero di calore a basse temperature.

Partendo da una presentazione dello scenario di riferimento, internazionale e nazionale, e delle potenzialità della *energy harvesting* a bassa temperatura, il rapporto si sofferma innanzitutto sull'analisi dello stato dell'arte dei materiali termoelettrici. In particolare, vengono definiti i criteri di selezione, sia in termini di caratteristiche funzionali che fattori chiave quali criticità di approvvigionamento e sostenibilità, necessari per individuare materiali potenzialmente più interessanti agli obiettivi del progetto. Successivamente vengono descritti i protocolli messi a punto per la realizzazione di strati singoli di materiale termoelettrico con tramite tecniche PVD, nonché nuovi approcci potenzialmente interessanti per accelerare lo sviluppo di materiali innovativi dalle buone performance e bassi costi di produzione

Infine, durante l'annualità di riferimento particolare attenzione è stata posta nella valutazione delle criticità associate alle procedure di caratterizzazione funzionale ed alle strategie atte a garantire la ripetibilità della misura.

1 Introduzione allo scenario di riferimento

In uno scenario energetico mondiale in cui sia la domanda di energia primaria, a causa di una serie di fattori chiave quali ad esempio la crescita della popolazione mondiale, lo sviluppo delle economie emergenti e la migrazione verso le città alla ricerca di maggiore benessere, sia la consapevolezza della necessità di tutelare l'ambiente sono in costante crescita, le principali richieste per il sistema elettrico sono la sicurezza energetica, economica ed ambientale. [1] In altre parole si richiede che il sistema elettrico possa assicurare l'approvvigionamento in maniera continua, a prezzi competitivi e con il minore impatto sulla salute del pianeta e degli uomini. Le attuali politiche mondiali ed europee richiedono e sostengono la diversificazione delle risorse primarie (sicurezza energetica) e lo sviluppo di sistemi più efficienti a costi competitivi con il mercato globale (accessibilità dei costi dell'energia per una maggiore equità sociale e competitività industriale) soprattutto attraverso un uso bilanciato e sostenibile delle risorse (tutela ambientale).

In un approccio olistico il sistema elettrico viene analizzato non solo in termini di produzione ma anche di gestione energetica su tutte le sue componenti della catena di produzione e fornitura partendo dalla fonte fino all'utente ponendo l'accento non solo sulle *performance* dei singoli settori ma sull'ottimizzazione del sistema. In quest'ottica lo sviluppo di fonti alternative con migliorata efficienza, capaci di assicurare una maggiore flessibilità ed una maggiore resilienza davanti ad eventi incontrollati, rappresenta un elemento importante allo stesso livello della gestione responsabile e consapevole basata soprattutto su recupero e risparmio. Infatti il solo sviluppo della tecnologia e della distribuzione produttiva potrebbe garantire soltanto un impatto a breve termine poiché la crescita della popolazione e dei consumi ne annullerebbe l'efficacia a lungo termine.

Secondo dati Eurostat del 2016 l'unione europea è responsabile del 12% del consumo energetico globale principalmente legato al comparto industriale (25.9%) e a quello residenziale (24.8%). [2] Studi di settore dimostrano che nel comparto industriale quasi la metà dell'energia non viene utilizzata per la generazione di servizi (quali ad esempio, illuminazione, riscaldamento e rinfrescamento, funzionamento di apparecchiature elettroniche ecc.) ma viene dissipata nell'ambiente come *waste heat* al punto tale che si stima "*attualmente in Europa viene sprecato più calore di quanto non sia necessario per riscaldare tutti gli edifici*".[3] In tale contesto assume un rilievo strategico l'impegno a sviluppare sistemi per il recupero dei cascami termici (WHR). Infatti, esso costituisce una fondamentale opportunità in termini non solo di risparmio di energia primaria, associato ad una significativa riduzione del prezzo di mercato, ma soprattutto in termini di riduzioni delle emissioni clima alteranti, in linea con gli obiettivi fissati dalla comunità europea dei suoi impegni internazionali nel quadro dell'accordo di Parigi.

In base alle caratteristiche del calore dissipato questo può essere valorizzato attraverso differenti approcci tecnologici. Nello scenario industriale gli approcci più comuni per recuperare e valorizzare l'energia termica di bassa qualità, ovvero calore veicolato da masse gassose (fumi, vapore a pressione atmosferica, ecc.) o liquide (spurghi, condense, fluidi secondari di processo, ecc.), sono sostanzialmente due: il primo è basato su un processo termico che considera il fluido caldo come una fonte preriscaldata da utilizzare direttamente o sottoporre ad un ulteriore riscaldamento, il secondo è basato sulla conversione diretta del calore in energia elettrica. Recentemente è stato dimostrato che quest'ultimo approccio implica un maggiore risparmio economico ed una minore impatto ambientale. Infatti l'applicazione di sistemi recupero calore di scarto ad un processo di combustione di gas naturale permetterebbe per 1MWh recuperato una riduzione di CO₂ in atmosfera di 0.202 tonnellate mentre il recupero della stessa energia termica convertita in energia elettrica avrebbe un impatto pari a 0.406 tCO₂/MWh. [4]

Attualmente, il valore del mercato globale del recupero del calore è stimato in 65 miliardi di USD entro la fine del 2021, con un tasso composito di crescita annuale (CAGR) pari al 6.9%.[4] L'Unione europea detiene il 38% del mercato e vuole consolidare la sua leadership. Per questo motivo finanzia la ricerca ed in particolare promuove le attività strategiche sui termoelettrici già a partire dal IV Programma Quadro. Nel corso del VII Programma Quadro, l'attività progettuale sui termoelettrici ha visto la partecipazione di ben 26 stati membri su tutti i programmi con progetti del Programma di Cooperazione nel settore delle nano

scienze (NEAT, THERMOMAG, NEXTEC, IMAT, NANOHITEC, NANOCATE), energia (MERGING, GLOBASOL, H2ESOT, E2PHEST2US), trasporto (HEATRECAR, THETAGEN, SMARTTOP, GASTONE), tecnologie dell’informazione e della comunicazione (GREENSILICON, SMARTPOWER) e spazio (SPACE TRIPS).[5] Inoltre nell’ambito del programma *Horizon 2020* la comunità europea ha finanziato differenti studi di settori per analizzare le potenzialità del WHR per ogni stato membro in termini di comparto industriale, processo di fabbricazione e relativi intervalli di temperatura di processo. [2,6-10]

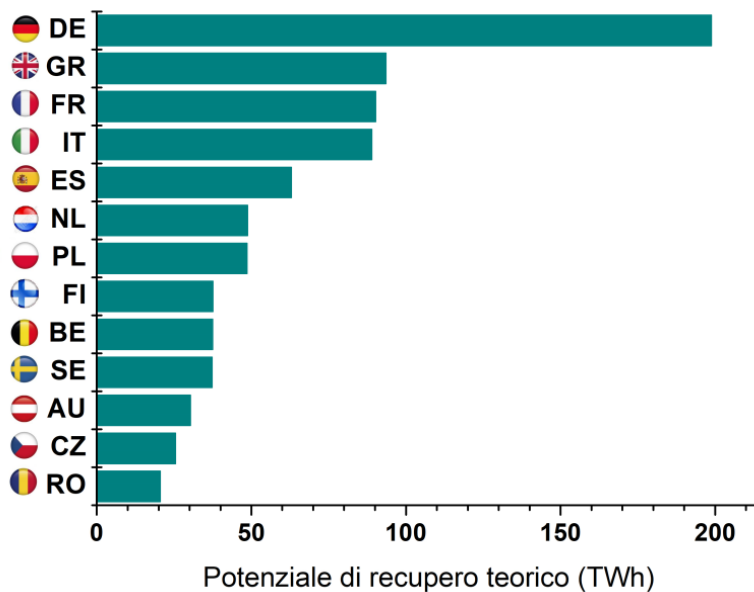


Figura 1. Stima del potenziale teorico di recupero di cascame termico industriale per ogni stato membro - dati tratti da [2] ed elaborati da ENEA

Tali studi dimostrano che il paese con il più alto potenziale di recupero del cascame termico in ambito industriale è la Germania con oltre il 20% (198.8 TWh) rispetto al potenziale europeo (918 TWh) seguito dall’Italia, Francia ed Regno Unito, ognuno dei quali rappresenta circa il 10% del potenziale totale (Figura 1). Inoltre in particolare, l’analisi dei settori industriali in funzione dei livelli di temperatura di processo evidenzia come ad eccezione dei settori dei metalli non ferrosi e dei minerali non metalliferi, la maggior parte del recupero di cascame termico coinvolga le basse temperature, come evidenziato in Figura 2. [2] Una valutazione che tenga principalmente in considerazione i coefficienti di prestazione delle tecnologie attualmente disponibili comporta una distribuzione dei livelli di temperatura a vantaggio delle temperature più elevate. In questo contesto si preferisce riportare la valutazione teorica al fine di evidenziare l’enorme potenzialità di una fonte di recupero che seppur di bassa qualità può fare affidamento su un ampio bacino di portatori di interesse.

Negli ultimi 10 anni il numero di pubblicazioni relative allo sviluppo ed applicazione di materiali termoelettrici è sempre stato crescente ed un’analisi delle principali organizzazioni ed istituti di ricerca coinvolti a livello mondiale evidenzia il ruolo trainante dell’Accademia Cinese delle Scienze e del Dipartimento dell’Energia degli Stati Uniti per l’energia. Il primo paese europeo è rappresentato dalla Germania che grazie principalmente all’attività dell’ente pubblico tedesco di ricerca scientifica, La Società Max Planck, è al quarto posto per pubblicazioni *peer-review*, mentre l’Italia segue dopo Francia, Inghilterra e Spagna. (Figura 3).

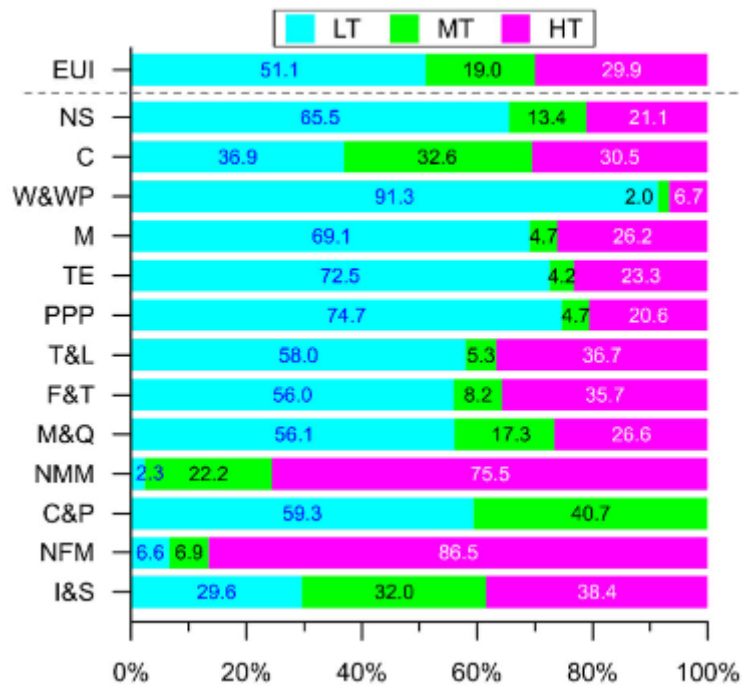


Figura 2. Valutazione della distribuzione di *waste heat* in funzione delle temperature di processo – LT <100°C, MT compreso tra 100°C e 299°C e HT > 300°C -dati tratti da [2]

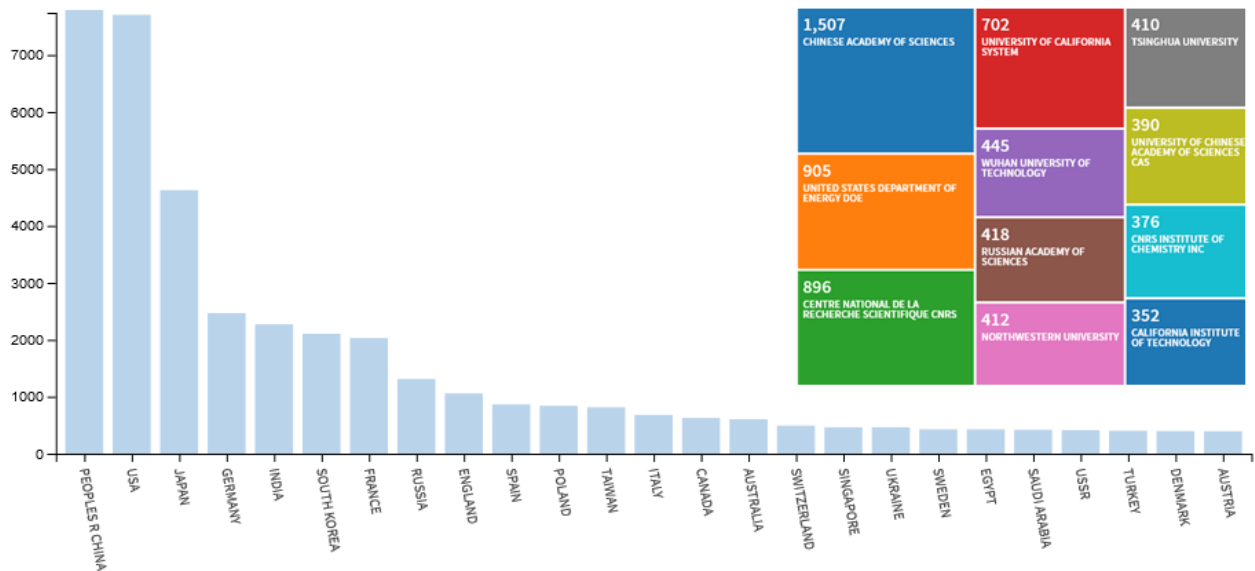


Figura 3. Numero delle pubblicazioni sulla tematica dei termoelettrici negli ultimi 10 anni riportate per paese e secondo le principali organizzazioni di ricerca [fonte *Web of Science*]

Tabella 1. Case costruttrici di componenti elettroniche attive nel settore dei dispositivi a base di materiali termoelettrici

America	<p>Gentherm (http://www.genthermglobalpower.com/) Linear Technology Maxim Integrated Products RTI International e Texas Instruments II-VI MARLOW industries (www.marlow.com/products/power-generators) TECTEG MFR (thermoelectric-generator.com/) EIC Solutions (www.eicsolutions.com/) TE Technology, Inc. (totech.com/) Custom Thermoelectric (customthermoelectric.com/) MicroPower (micropower-global.com/) Teledyne (http://www.teledyne.com/) Align Sourcing LLC (https://www.alignsourcing.com/) Hi-Z Technology, Inc. (https://hi-z.com/) Thermel ferrotec (https://thermal.ferrotec.com/) Alphabet Energy (http://www.alphabetenergy.com/product/e1/)</p>
Cina	<p>Thermonamic Electronics(Jiangxi) Corp., Ltd.(http://www.thermonamic.com/) EVEREDtronics (http://www.everredtronics.com/) MERIT TECH GROUP (http://www.meritgroup.com/) Taicang TE Cooler Co., Ltd (TTCC) (http://www.taileng.com/) P&N Technology (Xiamen) Co., Ltd (http://www.pengnantech.com/)</p>
Giappone	<p>KLK Ltd (https://www.kelk.co.jp/english/index.html)</p>
Germania	<p>TEC Microsystems GmbH (https://www.tec-microsystems.com/index.html) Dr. Neumann Peltier-Technik GmbH https://dr.neumann-peltier.de/en) DBK (https://www.dbk-group.com/us/home/452/home.html) enocean (https://www.enocean.com/en/) Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH (http://www.quick-ohm.com/index.html) Otego spin off dell'Istituto di Tecnologia di Karlsruhe https://www.otego.de/en/index.php#body) O-Flexx Technologies GmbH Isabellenhütte (https://www.isabellenhuetten.de) Siemens MKS (http://www.mksclima.com/?lay=eln&id=1010&grp=121) Micropelt (http://www.micropelt.com/en.html)</p>
Francia	<p>HotBlock OnBoard (http://www.hotblock.fr/)</p>
Regno Unito	<p>European Thermodynamics (https://www.eurothermodynamics.com/)</p>
Russia	<p>Crystal Ltd. (http://www.crystaltherm.com/) Ecogen Technology (http://ecogenthermoelectric.com/)</p>

Alcune industrie stanno esplorando la possibilità di integrare tecnologie a base di materiali termoelettrici ad esempio in sistemi di recupero di energia termica di scarto su impianti industriali e non solo oppure nell'ambito dell'energia solare a concentrazione (Tabella 1).

Nel contesto internazionale, l'Italia appare in pesante ritardo probabilmente a causa della natura del suo tessuto produttivo incentrato su PMI che faticano ad investire in innovazione necessitando di un ritorno economico in tempi brevi dei propri investimenti. Di contro negli ultimi anni grande fermento si è potuto riscontrare nel mondo della ricerca dove molte istituzioni pubbliche quali CNR, ENEA, Università di Milano-Bicocca, Università Genova, Politecnico di Milano, Università di Pisa ed Istituto italiano di Tecnologia hanno avviato ricerche nel settore con progetti finanziati dalla Comunità Europea già a partire dal V Programma Quadro.

Il presente studio nasce dall'esigenza di selezionare materiali termoelettrici e metodologie di sintesi e deposizione per promuovere lo sviluppo dei materiali termoelettrici e contribuire all'implementazione delle tecnologie innovative ed a basso costo con più ampie prospettive applicative e di mercato. Tale studio si articola secondo linee operative i cui principali obiettivi sono di seguito sintetizzati:

- analizzare lo stato dell'arte dei materiali attivi a basse temperature con lo scopo di identificare quelli potenzialmente più promettenti non solo in termini di parametri funzionali ma anche di sviluppo sostenibile e salvaguardia ambientale;
- valutare e selezionare gli approcci tecnologici in funzione delle caratteristiche di sostenibilità di processo e compatibilità con una produzione su scala pre-industriale nonché disponibilità negli operatori attivi e coinvolgibili nel settore della ricerca e sviluppo di materiali;
- implementare i metodi di caratterizzazione e *testing* valutando le principali criticità delle procedure operative e le strategie più opportune per garantire fattibilità di misura e ripetibilità.

2 Descrizione materiali e metodologie

Tutti i materiali della tavola periodica possono avere proprietà termoelettriche ed essere utilizzati per applicazioni di tipo *energy harvesting*. Considerato l'ampio intervallo di temperature potenzialmente recuperabili con sistemi WHR, la valutazione dei materiali deve essere effettuata analizzando le performance del materiale legate all'applicazione finale, ossia le proprietà funzionali nell'intervallo di temperatura a cui esso deve operare, e ponendo l'attenzione non ad un unico fattore ma ad una combinazione di più elementi intrinsecamente legati tra loro.

Nell'ambito della ricerca di sistema elettrico, il filo conduttore è quello di assicurare alla tecnologia termoelettrica una diffusione ampia e pervasiva al fine di garantire un impatto significativo in termini di gestione dei consumi di energia primaria. Tale obiettivo passa attraverso la riduzione dei costi di potenza generata dall'uso dei sistemi di recupero a base di materiali termoelettrici. Questa necessità può essere perseguita tramite l'abbattimento dei costi dei materiali o una ottimizzazione nell'uso delle materie prime più nobili e pregiate, l'utilizzo di processi di fabbricazione con ridotti consumi energetici e strategie di automazione per l'assemblaggio dei dispositivi finali. In particolare dal punto di vista del materiale è importante considerare un giusto equilibrio tra efficienza di conversione ed un insieme di fattori che ne influenzano principalmente il costo finale, quali ad esempio il prezzo della materia prima e la compatibilità con tecniche di produzione su larga scala.



Figura 4. Criteri di valutazione

2.1 Criteri di valutazione per la selezione di materiali e processi

Il passaggio propedeutico all’attività di preselezione dei materiali ed identificazione dei processi è stato la definizione dei criteri di valutazione dei materiali idonei ad una efficiente conversione termoelettrica a temperature inferiori ai 200°C e l’analisi dei principali aspetti critici relativi ai processi di sintesi e deposizione (Figura 4).

2.1.1 Performance del materiale e parametri termoelettrici

Il comportamento di un materiale termoelettrico, ossia la sua efficienza di conversione per effetto termoelettrico, è normalmente misurata utilizzando un parametro adimensionale detto figura di merito zT e definito come segue

(1)

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{K}$$

dove S rappresenta il coefficiente di Seebeck, σ è la conducibilità elettrica, T individua la temperatura assoluta ed infine K è la conducibilità termica (pari alla somma del contributo dato dalla conducibilità termica reticolare o fononica K_{ph} e della conducibilità termica del portatore di carica K_e). Sebbene tutti i materiali termoelettrici abbiano caratteristiche funzionali ad ogni temperatura, la figura di merito ha tipicamente un valore di picco in corrispondenza di un intervallo più ristretto al di fuori del quale le proprietà del materiale diminuiscono in maniera significativa.

In genere, al fine di potenziare l'efficienza di conversione termoelettrica bisogna realizzare un materiale con un elevato *power factor* ($S^2\sigma$) ed una bassa conducibilità termica (k). Tale obiettivo è particolarmente sfidante poiché le proprietà di trasporto elettrico e termico sono intimamente legate tra loro secondo la legge di Wiedermann-Franz e quindi potenziare la conducibilità elettrica comporta un aumento anche della conducibilità termica. L'approccio tecnologico maggiormente sviluppato ed esplorato nel passato si basa sull'introduzione all'interno della struttura del materiale di elementi di disordine su multiscala (difetti puntuali, nano precipitati e bordi di grano) che operano come centri di *scattering* per la diffusione del fonone e riducono la conducibilità termica reticolare.

2.1.2 Temperatura di esercizio e stabilità del materiale

Ogni materiale termoelettrico durante le condizioni di esercizio è sottoposto ad uno sbalzo termico, pertanto un importante parametro da considerare è il coefficiente di espansione termica del materiale (CTE). Se tale coefficiente del contatto (tipicamente metallico con un valore CET nell'intervallo $10-20 \times 10^{-6}$ [11]) risulta essere differente da quello del materiale termoelettrico, si possono determinare forti stress in corrispondenza della giunzione con eventualmente rottura del legame o perdita di adesione e fessurazione del materiale stesso. Inoltre considerato che nella realizzazione di un dispositivo vengono utilizzati coppie di materiali di tipo p ed n è importante che entrambi possano essere realizzati con materiali dalle proprietà similari al fine di minimizzare i *mismatch* termici che potrebbero essere responsabili della rottura del modulo TEG.

Infine altri aspetti da prendere in considerazione sono la stabilità del materiale rispetto ai fenomeni di ossidazione e sublimazione in condizioni operative che spesso richiedono l'implementazione di tecniche di *coating* e lo sviluppo di *layer* protettivi.

2.1.3 Sostenibilità e criticità di reperimento del materiale.

La sostenibilità dell'uso dei materiali con proprietà termoelettriche ruota attorno alla capacità di ridurre i quantitativi di materie prime immesse nel sistema economico fin dall'inizio di un ciclo produttivo. Per questo motivo una analisi completa volta ad individuare le potenzialità dei diversi materiali termoelettrici deve valutare non solo fattori quali produzione mondiale, le riserve conosciute e la loro localizzazione geopolitica ma anche la capacità di recuperare il materiale a fine vita ed inserirlo nuovamente nel ciclo produttivo (Tabella 2).

I rapporti annuali americani sulle risorse naturali evidenziano una produzione mineraria mondiale in crescita nel corso degli ultimi 10 anni ed una significativa concentrazione delle risorse minerarie di molti materiali in Cina (che appare oggi il paese più influente nella produzione di materie prime) insieme alla presenza di importanti giacimenti localizzati in aree ad elevato rischio politico. [12] In questo scenario il costante sfruttamento delle materie prime non viene bilanciato da un reale trend di recupero. Infatti un recente studio condotto dall'università di York nel Regno Unito ha dimostrato che solo una piccola parte dei più comuni metalli presenta un tasso di riciclo a fine vita superiore a 25%. Questi fattori determinano un forte rischio di esaurimento nei prossimi 5-50 anni per molti dei più importanti materiali del settore industriale e comportano una volatilità ed imprevedibilità dei prezzi della materia prima da tenere in considerazione nella pre-selezione dei materiali termoelettrici attivi. [13-15]

Un caso particolare è rappresentato dal tellurio che dal 2010 ad oggi ha visto un tasso di estrazione in costante crescita anche in relazione alla crescente domanda da parte di diverse tecnologie tra cui il fotovoltaico ed il termoelettrico. Tale fattore combinato alla limitatezza delle riserve fa sì che il tellurio venga oggi considerato un elemento con alta criticità per un utilizzo intensivo su larga scala e fornisce un elemento trainante per lo sviluppo di nuovi materiali termoelettrici a base di elementi più abbondanti.

Tabella 2. Sostenibilità dei materiali e criticità di approvvigionamento [12-15]

Elemento chimico	Produzione mondiale annuale [t]			Principale produttore	Riserve [t] 2020	Tasso riciclo a fine vita (%)	Previsione Esaurimento (anni)	Costo ^b €/100g 2020
	2010	2018	2019 ^a					
Antimonio	167.000 ^c	147.000 ^c	160.000 ^c	Cina	1.500.000	1-10	5-50	52,30
Argento	23.100	26.900	27.000	Messico	560.000	>50	5-50	920,00
Bismuto	8.900	19.200	19.000	Cina	--	1	5-50	59,80
Germanio	118.000	130.000	130.000	Cina	--	2	5-50	1.092,00
Iodio	28.700 ^c	27.600 ^c	28.000 ^c	Cina	6.300.000	--	100-500	50,60
Piombo	4.140	4.560	4.500	Cile	90.000	--	50-100	129,00
Magnesio	757	996 ^c	1.100 ^c	Cina	abbondante	9	100-500	14,00
Manganese	13.900	18.900	19.000	Sud Africa	810.000	>50	5-50	54,00
Nichel	1.590.000	2.400.000	2.700.000	Indonesia	89.000.000	>50	50-100	57,30
Rame	15.900	20.400	20.000	Cile	870.000	>50	50-100	17,50
Silicio	7.290	7.400	7.000	Cina	abbondante	0	Abbondante	3,09
Tellurio	123	460	470	Cina	31.000	<1	50-100	486,00
Zinco	12.000	12.500	13.000	Cina	250.000	--	5-50	19,40

^a Si tratta di un valore stimato; ^b fonte: <https://www.alfa.com/it/>; ^c esclusa la produzione USA

2.1.4 Processabilità e sicurezza di lavorazione

La necessità di produrre su larga scala quantitativi di materiale termoelettrico con appropriata nano struttura richiede l'implementazione di tecniche avanzate che siano capaci non solo di garantire il controllo sull'ambiente di crescita ed eliminare i contaminanti ma siano al tempo stesso scalabili a livello industriale e potenzialmente già disponibili in operatori attivi nel settore della ricerca e sviluppo di materiali.

Inoltre tali tecniche di nano fabbricazione dovranno soddisfare i criteri di sostenibilità e sicurezza, ossia:

- ottimizzare l'utilizzo di quantità di materie prime. È stato recentemente dimostrato che durante i processi di fabbricazione dei semiconduttori ogni 2 g di circuiti integrati producono quasi 2 kg di scarto in termini di materiale ed energia.[16] Pertanto focus dell'attività condotta sarà lo studio di protocolli al fine di adottare percorsi di reazione che portano alla formazione di meno prodotti di scarto possibile con l'obiettivo di ritrovare nel prodotto finale la maggior quantità possibile di materiale utilizzato (minore impatto ambientale);
- minimizzare nei processi di sintesi il potenziale di pericolo ambientale e l'esposizione ad elementi di rischio tramite la progettazione di protocolli a base di sostanze più sicure in termini di tossicità, reattività e formazione di sottoprodotti inquinanti e residui potenzialmente pericolosi per l'ambiente e la salute;
- ridurre i consumi energetici con una diminuzione dei passaggi di purificazione ed ottimizzazione delle operazioni di separazione sempre presenti in un ciclo produttivo per assicurare il controllo della produzione degli scarti.

2.2 Stato dell'arte dei materiali a film sottile

Il principale focus della ricerca dei materiali termoelettrici si basa ancora sui materiali a base di tellurio per le loro impressionanti proprietà nell'intervallo delle temperature medio basse. Alcune delle alternative più interessanti sia in termini di costi che tossicità sono costituite dai materiali quali Cu_2Se , ZnSb , ZnO ed altri ossidi che seppur noti da tempo necessitano ulteriori studi esplorativi per aumentare la comprensione, migliorare le *performance* o semplicemente trainare lo sviluppo verso nuovi materiali anche di tipo composito. Nelle sezioni seguenti, che non hanno la pretesa di voler essere esaustive, si ripercorrono i più recenti ed interessanti esempi di materiali termoelettrici e le loro principali proprietà funzionali.

2.2.1 Calcogenuri e superreticoli a base di materiali BiTe

Ad oggi i materiali che hanno dominato le applicazioni industriali nell'intervallo applicativo di temperature inferiori ai 200°C sono stati i calcogenuri Bi_2Te_3 (tipo n) e Sb_2Te_3 (tipo p) grazie a buoni valori di figure di merito zT. Al fine di potenziare ulteriormente le proprietà funzionali, sono stati nel tempo sviluppati diversi approcci basati su metodi di drogaggio, formazione di leghe o nano strutturazione. [17]

È stato dimostrato in un recente studio scientifico come la realizzazione di una etero struttura a doppia fase, ottenuta tramite l'introduzione di nano particelle di argento, permetta di abbassare in maniera significativa la conducibilità termica reticolare, creando nuove interfacce e difetti in corrispondenza dei bordi di grano, senza influenzare negativamente il *power factor* grazie alle eccellenti proprietà di trasporto delle nano particelle metalliche. Lo studio riporta le migliori prestazioni termoelettriche in corrispondenza di 2vol% di nano particelle di argento di diametro medio opportuno (60nm) disperse in una struttura bulk di Bi_2Te_3 per un valore massimo di zT pari a 0.77 a temperature di 200°C . Tale valore risulta essere circa tre volte maggiore rispetto al valore del materiale bulk non drogato. [18]

Un altro studio interessante condotto da Venkatasubramanian e co-autori dimostra come sia possibile controllare la mobilità dei trasportatori (fononi ed elettroni) all'interno di strutture superreticoli a bassa dimensionalità (strati singoli di spessore di 10 Å) ottenute tramite processi di deposizione da fase chimica di materiali metallo-organici (MOCVD). In particolare, a temperature ambiente (25°C) i superreticoli di tipo p $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ e superreticoli di tipo n $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.83}\text{Se}_{0.17}$ registrano rispettivamente i valori record di zT pari a 2.4 e 1.4, [19-20] molto superiori rispetto allo stato dell'arte dei materiali Bi_2Te_3 pari a circa 1. [21-23] Sfortunatamente per realizzare tali materiali altamente performanti è necessario l'utilizzo di tecniche di produzione avanzate dai costi proibitivi pertanto incapaci di garantire un'applicazione e commercializzazione su larga scala.

2.2.2 Materiali a base di zinco

I composti binari Zn-Sb, quali ad esempio ZnSb and $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, sono tra i materiali termoelettrici di tipo p più promettenti per le applicazioni a basso costo grazie alle loro proprietà anche in termini di abbondanza e bassa tossicità degli elementi. In particolare, $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ presenta proprietà termoelettriche eccellenti nell'intervallo di temperature moderate (200-400°C) con un valore zT pari a 1.3. [24] Sfortunatamente il materiale risulta essere ancora di difficile applicazione a causa della scarsa stabilità in aria in corrispondenza di ripetuti cicli termici tra temperatura ambiente e 350°C. [25] ZnSb è caratterizzato da un elevato coefficiente di Seebeck e bassa resistività a temperatura ambiente ma una elevata conducibilità termica ne riduce la figura di merito. [26-27] Recenti studi dimostrano come l'utilizzo di tecniche di *co-sputtering* permetta la realizzazione di film sottili Zn-Sb su substrati di silice capaci di garantire la buona stabilità termica e un'elevata figura di merito $zT \sim 1.15$. [28]

Un materiale particolarmente interessante dal punto di vista tecnologico è costituito dall'ossido di zinco (ZnO) caratterizzato da alto coefficiente di Seebeck ed elevata conducibilità elettrica, ottimizzabile tramite tecniche di drogaggio. La sua applicazione pratica è limitata dall'elevata conducibilità termica reticolare, che vincola zT a valori molto bassi. Uno degli approcci più classici per migliorare le prestazioni dell'ossido consiste nell'introduzione di droganti, quali alluminio, gallio, indio, ossido di indio stagno. [29] Tra i composti ottenuti il più comunemente studiato è l'ossido di zinco drogato alluminio (AZO) soprattutto in forma di bulk. Jood e collaboratori hanno recentemente dimostrato di poter ridurre la conducibilità termica reticolare di un fattore 20 rispetto al materiale non drogato registrando un valore zT massimo pari a 0.44 in corrispondenza di 725°C (misure effettuate su nanocristalli AZO ottenuti con tecnica di sintesi coadiuvata da microonde e successivamente pressati a freddo in forma di *pellet*). [30] Tali performance eccellenti non sono riscontrabili nei materiali a film sottile. In generale i film ottenuti da processi di *sputtering* rivelano basse proprietà termoelettriche a causa della forte tessitura (orientazione cristallografica preferenziale) della struttura cristallina a cui si associano elevati valori di conducibilità termica reticolare. Gli studi condotti su AZO depositato tramite *sputtering*, sia a radio frequenza che a corrente diretta impulsata, hanno evidenziato un valore massimo di figura di merito intorno a 0.1 già a temperatura ambiente ed un *power factor* massimo di $3.9 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$. [31]

Nonostante le prestazioni ridotte l'ossido di zinco presenta l'importante caratteristica di possedere una band gap elevata che conferisce al materiale buone caratteristiche di trasparenza nello spettro del visibile. Tale caratteristica risulta fondamentale in un'ampia gamma di dispositivi elettronici quali LED, schermi attivi di tipo *touchscreen*, fotovoltaico, celle solari, sensori ecc. che sono realizzati con strato di ossido conduttore trasparente (TCO). Attualmente lo standard industriale dei materiali conduttivi trasparenti è rappresentato da ossido di indio-stagno (ITO) che presenta l'inconveniente di essere molto costoso poiché il materiale Indio è un metallo molto raro (760 tonnellate in tutto il mondo secondo le stime per il 2019) ed il suo prezzo oscilla a causa della domanda del mercato (676 € per ogni 100 g di polvere). Per questo motivo lo sviluppo di materiali alternativi, quali AZO composto da due elementi comuni e poco costosi, alluminio e zinco, risulta essere particolarmente attrattivo per diversi settori collegati alle tematiche energetiche.

2.2.3 Film sottili a base di rame

Negli ultimi anni focalizzano l'attenzione dei ricercatori i composti a base di rame, siano essi di tipo bulk che a film sottile, poiché si distinguono rispetto al tellurio sia per maggiore abbondanza delle riserve minerarie (oltre 40 volte superiore rispetto al tellurio) che per i costi molto più bassi della materia prima (quasi 30 volte inferiore).

Un interessante sostituto dei calcogenuri potrebbe essere il Cu_2Se poiché ha riportato la più alta figura di merito zT pari a 1.5 a 725°C . [32] Nonostante la semplice formula chimica, tale materiale è caratterizzato da una struttura atomica complessa e ancora non perfettamente compresa, costituita da una fase α in corrispondenza delle basse temperature ed una fase β per le alte temperature. A basse temperature il materiale può cristallizzare secondo strutture monocline, tetragonali e cubiche mentre alle alte temperature si ritiene che gli atomi selenio formino una struttura cubica a facce centrate mentre gli ioni di rame sono distribuiti in maniera casuale in corrispondenza dei siti interstiziali e possono muoversi tra questi siti. Tale struttura intensifica lo *scattering* dei fononi e determina una conducibilità termica reticolare estremamente bassa ($0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 725°C). [32] Inoltre il materiale è caratterizzato da una conducibilità elettrica molto elevata ed un alto coefficiente di Seebeck (*power factor* pari a circa $6\text{-}8 \mu\text{W cm}^{-1}$ per la fase α e $7\text{-}12 \mu\text{W cm}^{-1}$ per la fase β calcolato nell'intervallo delle temperature $150\text{-}725^\circ\text{C}$) [33] che assicura al materiale un'ottima figura di merito. Recentemente utilizzando tecniche di deposizione da fase liquida è stato dimostrata la realizzazione di un film su substrato flessibile, un inchiostro a base di polvere di Cu_2Se ad elevate prestazioni disciolta in solvente organico. Il film così ottenuto ha permesso di registrare valori di *power factor* di $0.62 \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ a temperature di 410°C su substrato di Al_2O_3 e $0.46 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ a 390°C su substrato flessibile. Tali valori risultano i più alti fino ad ora ottenuti da materiale depositato sotto forma di film sottile partendo da fase liquida. [34]

Per applicazioni nell'intervallo di temperature basse, particolarmente interessante risulta essere il materiale ioduro di rame (CuI), che è un semiconduttore dall'elevato band gap ($\approx 3.1\text{eV}$) caratterizzato da tre fasi cristalline dipendenti dalla temperatura: zinco blenda ($\gamma\text{-CuI}$) a temperature inferiori a 370°C , tipo wurtzite ($\beta\text{-CuI}$) a temperature comprese tra 370°C e 400°C e tipo rock-salt ($\alpha\text{-CuI}$) a temperature superiori ai 400°C . In corrispondenza della fase γ presenta una conducibilità di tipo p, un elevato coefficiente di Seebeck ($273 \mu\text{V K}^{-1}$ calcolato per una concentrazione di trasportatori di tipo p pari a 10^{20} cm^{-3}) ed una bassa conducibilità termica e pertanto è un ottimo termoelettrico di tipo p. [35,36] Recentemente il gruppo del Professor Grundmann ha dimostrato la possibilità di depositare, tramite tecniche PVD, film sottili con elevata trasparenza allo spettro del visibile (60-85%) che a seguito di un drogaggio da fase vapore di iodio registrano una riduzione della conducibilità termica ed un corrispondente valore di zT pari a 0.21 già a temperatura ambiente, che risulta essere quasi 1000 volte più alto rispetto a qualsiasi altro conduttore di tipo p. [35,36]

È interessante notare come il materiale $\gamma\text{-CuI}$ grazie all'elevato band gap rappresenta attualmente l'unico materiale di tipo p trasparente allo spettro visibile e pertanto il suo utilizzo combinato con materiali di paragonabile prestazioni quali film sottile a base di ossido di zinco drogato alluminio [35] o gallio [37] apre la strada alla applicazioni del termoelettrico all'elettronica trasparente [38] o alle cosiddette finestre intelligenti per il recupero dello sbalzo termico in corrispondenza di vetrate. [35]

2.2.4 Compositi in matrice polimerica

I materiali inorganici sono fragili e pesanti e la loro processabilità (tramite standard quali *melt spinning*, *ball milling*, *hot pressing* ecc.) risulta essere costosa in termini di consumo energetico e strumentazione, assicurando un ritorno economico solo a lungo termine. A fronte di alcuni degli svantaggi presentati dagli inorganici, i materiali organici, che sono caratterizzati da leggerezza, flessibilità e facilità di lavorazione con tecniche a basso costo, hanno focalizzato grande interesse, anche grazie alla facilità di sintesi su larga scala e possibilità di controllo sulla struttura elettronica tramite processi di *doping* e chimica molecolare. Allo stato attuale la loro applicazione industriale viene ostacolata dalle caratteristiche di scarsa conducibilità elettrica e bassi coefficienti di Seebeck. Pertanto, negli ultimi anni si assiste allo sviluppo di materiali polimerici con proprietà pienamente termoelettriche, [39] materiali ibridi costituiti da matrici polimeriche

caricate con nanoparticelle inorganiche [40] o composti carboniosi. [41,42] Tali materiali risultano essere particolarmente interessanti per le loro potenziali applicazioni su generatori termoelettrici (TEG) di tipo flessibile caratterizzate da basso costo di lavorazione e bassi valori di tossicità per applicazioni con piccoli differenziali termici. [43]

È interessante ricordare come un buon materiale termoelettrico dovrebbe essere, in termini di conducibilità termica un vetro fononico, in modo da bloccare il trasferimento di calore indotto dalla propagazione di vibrazioni, ed in termini di conducibilità elettrica un cristallo elettronico, in modo da facilitare il trasporto di carica. In quest'ottica se da un lato i semiconduttori inorganici hanno un comportamento più simile ai cristalli elettronici e di conseguenza bisogna lavorare sull'abbassamento della loro conducibilità termica al fine di aumentare la figura di merito, nel caso dei semiconduttori organici il comportamento è più vicino a quello di un vetro fononico e quindi bisogna lavorare sull'aumento della loro conducibilità elettrica per migliorare il comportamento termoelettrico. [44]

Fra le strategie per migliorare la conducibilità elettrica nei materiali polimerici, vi sono quelle necessarie ad indurre un migliore *coupling* molecolare, come l'allineamento indotto mediante co-solventi o per *stretching* meccanico, mentre fra i metodi per abbassare la conducibilità termica nei materiali inorganici, la nano-strutturazione consente di confinare o diffondere i fononi per effetto dimensionale classico o quantistico, e di rendere i nanomateriali di gran lunga più isolanti della loro controparte "bulk". (Si voglia ad esempio notare come la rimozione di PSS dal polimero PEDOT, mediante etilen glicole o DMSO consente di arrivare a figure di merito di 0.28 o 0.42, che sono fra i valori più elevati mostrati a temperatura ambiente da polimeri conduttivi).

Ne deriva che metodi di ottenimento di compositi od ibridi polimero-nano-inorganici sarebbero da esplorare con il tentativo di migliorare la figura di merito rispetto ai singoli componenti. Inoltre i compositi polimero-nanomateriali carboniosi potrebbero contribuire a migliorare il *coupling* intermolecolare, in generale necessario per aumentare la conducibilità dei polimeri conduttivi.

In termini dimensionali le classi di materiali che possono presentare un migliorato coefficiente di Seebeck a seguito della nano-strutturazione sono i quantum dots zero dimensionali, i nanotubi od i nano-wires mono-dimensionali, i film sottili bi dimensionali e persino materiali 3D se nanostrutturati. In termini di chimica possiamo distinguere fra le due grandi classi di materiali a base metallica e quelli a base carboniosa.

Fra i materiali cosiddetti metal-based, oltre ad i sopra menzionati calcogenuri, troviamo gli ossidi metallici interessanti per la bassa tossicità e per la relativa abbondanza delle materie prime e sicurezza dei processi di ottenimento, i nanometalli a base di Au, Si, i composti intermetallici ed i metalloidi fra cui i siliciuri. Fra i materiali citati, i calcogenuri Bi_2Te_3 (tipo n) e Sb_2Te_3 (tipo p) presentano elevati valori di figure di merito zT (compreso tra 0.4 e 0.8), nell'intervallo applicativo di temperature inferiore ai 200°C [45]. Fra i nano-ossidi metallici, l'ossido di Zinco, soprattutto se drogato con Al consente di arrivare a valori di zT di 0.44 a circa 700°C , con un miglioramento di circa il 50% rispetto all'analogo non strutturato ($zT = 0.17$). [30]

Fra i materiali a base carboniosa si annoverano i fullereni e carbon dots (0-D), i nanotubi di carbonio (1-D), il grafene (2-D). [46] Concettualmente, tutti i materiali di cui sopra possono costituire le cariche di un composito a base polimerica.

Ad oggi le potenzialità dei compositi polimero-grafene e polimero-carbon dots, sono ancora solo parzialmente esplorate ma interessanti per il confinamento quantico all'interno di queste strutture e per i fenomeni di diffusione all'interfaccia. [47] Il grafene nelle sue diverse forme quali "pristine", "nanomesh" e "nanowiggle" presenta una grande variabilità di zT a temperatura ambiente, passando dallo 0.01 per il pristine, allo 0.5 e 0.65 per gli altri allotropi.

In letteratura si sono osservati effetti sinergistici combinando PANI e nanotubi di carbonio, PANI e *nanosheet* di grafene, PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) e nanotubi di Carbonio (che ad esempio hanno dimostrato un valore di zT di 0.12 a temperatura ambiente). I polimeri divengono più espansi ed ordinati quando ancorati alla superficie dei foglietti di grafene, per effetto delle interazioni π - π o dei difetti interfacciali. Ne deriva che la conduttività elettrica risulta molto più alta di

quanto si potrebbe prevedere da un semplice modello di *mixing*, mentre la conducibilità termica resta bassa nonostante la elevata conducibilità dei componenti carboniosi. [48]

Lo studio condotto ha evidenziato come nella progettazione e realizzazione degli ibridi sia importante l'ingegnerizzazione dell'interfaccia: in generale le nanoinclusioni consentono di filtrare gli elettroni di energia inferiore, che non riescono a superare le barriere energetiche interfacciali, e permettono di conseguenza di aumentare la figura di merito. Inoltre la natura dell'interfaccia che si viene a produrre quando si combinano componenti organici ed inorganici è critica nel determinare le proprietà termoelettriche complessive. Oltre a selezionare materiali con differenze apprezzabili nelle loro funzioni lavoro, per una buona resa è importante il controllo di numerosi parametri quali densità elettronica all'interfaccia e numero di difetti all'interno del materiale. [49]

Tabella 3. Materiali termoelettrici

CLASSE	Esempi rappresentativi	n/p	zT	Temperatura (°C)	Ref.
Calcogenuri	Bi ₂ Te ₃ /Sb ₂ Te ₃ (super reticolo)	p	2.4	25	[19]
	Bi ₂ Te ₃ /Bi ₂ Te _{2.83} Se _{0.17} (super reticolo)	n	1.4	25	[21]
	Bi ₂ Te ₃	n	0.4-0.8	25-200	[45]
	Sb ₂ Te ₃	p	0.4-0.8	25-200	[45]
Materiali a base di Zn	β-Zn ₄ Sb ₃	p	1.3	200-400	[24]
	ZnSb	p	0.6	300	[26]
	Zn-Sb	p	1.15	300	[28]
	AZO (bulk)	n	0.44	725	[30]
	AZO (film)	n	0.1	25	[31]
Materiali a base di Cu	β-Cu _{2-x} Se (bulk)	P	1.5	725	[32]
	γ-CuI	p	0.21	25	[35]
Compositi in matrice polimerica	PEDOT:PSS/GRAPHENE 100/1	P	0.0046	25	[42]
	PEDOT:PSS/GRAPHENE 100/2	p	0.021	25	[42]
	PEDOT:PSS/GRAPHENE 100/3	p	0.0057	25	[42]
	GRAPHENE	p	0.01	25	[46]
	GRAPHENE NANOMESH	p	0.5	25	[46]
	GRAPHENE NANOWIGGLE	p	0.65	25	[46]
	PANI/NANOTUBI DI CARBONIO	p	0.12	25	[48]
	PEDOT:PSS drogato con etilenglicole	p	0.28	25	[49]
PEDOT:PSS drogato con dimetilsolfossido	p	0.42	25	[49]	

2.3 Metodi di sintesi e deposizione

Attualmente potenziare le prestazioni di un materiale attivo può rappresentare la principale sfida da affrontare per i ricercatori, ma decisamente non è l'unica. Infatti la capacità di realizzare il miglior materiale non associata a bassi costi di produzione non potrebbe garantire quella diffusione dei sistemi di conversione necessaria per un'elevata efficienza di recupero di *waste heat*. Pertanto sviluppare un materiale con prestazioni accettabili e costi contenuti è molto più importante rispetto alla realizzazione del miglior materiale a base di composti rari ottenuto tramite tecniche complesse e costose. Di seguito si riportano i principali aspetti delle tecniche più interessanti per lo sviluppo di materiali attivi oggetto di studio del primo anno di attività.

2.3.1 Reattore a microonde

Tra le tecniche di sintesi recentemente utilizzate per la fabbricazione di materiali termoelettrici, la sintesi attraverso l'uso di un reattore a microonde risulta particolarmente interessante sia in termini di compatibilità con la scalabilità industriale che con i criteri di sostenibilità e sicurezza di processo.

La sintesi attraverso un reattore a microonde permette di sfruttare l'interazione specifica delle microonde, generate dallo strumento, con i reagenti, per facilitare il compimento di reazioni, altrimenti fortemente sfavorite. L'energia delle microonde è di diversi ordini di grandezza inferiore alle energie di dissociazione dei legami chimici, quindi si ritiene che sia da escludere che le microonde possano intervenire sui processi chimici indebolendo i legami molecolari. Finora si ha evidenza sperimentale solo di effetti di carattere termico delle microonde, che si manifestano in modo sensibile esclusivamente per sostanze con momento dipolare: maggiore è la polarità della sostanza, maggiore sarà la sua capacità di assorbire calore dalle microonde. Semplificando, l'effetto "termico" si può spiegare con l'assorbimento di energia da parte di molecole polari nei liquidi o nei solidi che interagiscono con il campo elettrico oscillante determinato dalla radiazione (riscaldamento dielettrico).

Ne deriva che questa tecnica consente di incontrare i criteri di sostenibilità e sicurezza di lavorazione, che sono fra gli obiettivi del presente progetto. Infatti dal punto di vista del processo il riscaldamento risulta più efficace e selettivo rispetto a quello per convezione, è possibile inoltre lavorare a temperatura più alta della temperatura di ebollizione dei solventi, e di lavorare in assenza di solvente. Se da un lato quanto sopra permette di avere un ottimo controllo sul processo di fabbricazione di materiali di varia natura, garantendo il controllo composizionale, e limitare la formazione dei sottoprodotti, dall'altro consente di ridurre notevolmente i tempi di reazione [50] (ad esempio si stima che mediamente una reazione che con il riscaldamento per convezione richiede 8 ore di processo, con il riscaldamento a microonde possa concludersi in 10 minuti). È chiaro quindi come la tecnica consenta una ottimizzazione dell'utilizzo di materie prime ed una ridotta produzione di scarti, considerata la migliore resa e la minore formazione di sottoprodotti, ed un notevole risparmio in termini energetici, vista la considerevole riduzione dei tempi di processo. È evidente l'impatto positivo sia in termini di sicurezza dell'operatore che di impatto ambientale, in termini di scorie e consumi energetici.

Allo stato attuale sono stati realizzati attraverso varie tecniche ossidi drogati, [30] tellurati drogati [51] oppure calcogenuri. [52] In particolare, i calcogenuri di metallo vengono convenzionalmente sintetizzati attraverso il processo metallurgico di fusione nei tubi sottovuoto. Sfortunatamente molti dei materiali termoelettrici dalle elevate prestazioni non fondono in maniera congruente e potenzialmente determinano disomogeneità composizionali e scarso controllo nella microstruttura finale. [53] E' possibile, tuttavia la sintesi attraverso un reattore a microonde, dove i polioli agiscono sia da solvente che da agente riducente. È stato recentemente dimostrato che l'irradiazione a microonde facilita enormemente l'uso del metodo poliolo per la preparazione di binari calcogenogenici (compreso Bi_2Se_3). [54] Anche materiali monocristallini di Sb_2Te_3 sono stati rapidamente sintetizzati mediante un metodo a microonde, utilizzando SbCl_3 , Na_2TeO_3 e idrazina idrato in glicole etilenico a 200 °C per 15 minuti. [55]

Recentemente è stata dimostrata la possibilità di realizzare un ossido conduttivo trasparente a base di ossido di zinco drogato con alluminio (AZO), oppure con gallio (GZO) ed infine drogato contemporaneamente con Ga ed Al, materiali codificati (AGZO). Le singole polveri a base di nano particelle sottoposte ad un post trattamento di riscaldamento assistito da microonde e successivamente pressate a freddo dimostrano un miglior comportamento elettrico rispetto a quanto ottenuto tramite metodi convenzionali ed una elevata trasmittanza (pari a circa il 90%). È importante sottolineare come il processo permetta una riduzione drastica dei tempi di fabbricazione (da 3 ore a 90 s) con vantaggi indiscutibili in termini di tempo, costi ed energia. [56]

Inoltre anche i materiali a base carboniosa possono essere sintetizzati con metodi assistiti dalle microonde. Attualmente la riduzione del grafene ossido e la simultanea riduzione ed esfoliazione dell'ossido di grafite sono considerati fra i metodi più promettenti per la produzione su larga scala di grafene ossido ridotto (rGO). In generale ci sono due metodi principali per l'ottenimento di rGO, ovvero la riduzione chimica e quella termica. Nel primo caso, il processo richiede lunghi tempi di trattamento e l'efficienza di riduzione non risulta soddisfacente e determina un rGO con più del 15% di ossigeno. Nei processi di riduzione termica la reazione viene condotta ad alta temperatura e per tempi lunghi. Tali condizioni operative comportano non soltanto un dispendio energetico ma una frammentazione del grafene e la formazione di difetti strutturali difficilmente controllabili. Le reazioni "microonde assistite" permettono di superare alcuni di questi inconvenienti e son a loro volta categorizzabili in riduzioni chimiche, termiche e reazioni che consentono contemporaneamente di esfoliare e ridurre ossido di grafite per arrivare a rGO. Le riduzioni chimiche utilizzano solitamente idrazina o dimetilsolfossido ed avvengono in tempi fra i due ed i trenta minuti in dipendenza dalla potenza utilizzata (ad es. da 2 minuti con una potenza di 100 W fino a 30 min con una potenza di 1200 W). Le riduzioni termiche assistite da microonde consentono di ottenere rGO in atmosfera riducente ma in assenza di riducenti chimici come quelli sopracitati. Infine, la simultanea esfoliazione e riduzione dell'ossido di grafite, ad oggi non si è dimostrata in grado di portare ad un rGO con qualità elevata come quelli ottenuti per riduzione termica o chimica, sempre microonde assistite. In ogni caso il grado di riduzione aumenta fortemente quando la reazione in micro-onde viene effettuata in atmosfera inerte o viene preceduta da un trattamento con forti riducenti (ad esempio NaBH_4). [57]

In generale, il reattore a microonde è realizzato in modo da irraggiare una potenza variabile (di solito fino a 300 W per i modelli da laboratorio) focalizzata in una cavità, e presenta un sistema di controllo automatizzato di pressione, temperatura e potenza irraggiata gestito da un software dedicato. Questo permette un completo controllo di tutti i parametri di reazione durante l'esperienza. La possibilità di utilizzo del sistema a microonde è in modalità closed vessel, oppure open vessel (senza il controllo di pressione in combinazione con un set up di reazione aperto) che consente l'utilizzo delle microonde in maniera più simile ad un riscaldamento tradizionale.



Figura 5. Reattore a microonde presso il Centro ENEA di Brindisi, dotato anche degli accessori per l'esecuzione di reazioni a T sub-ambiente e l'uso di reagenti gassosi.

L'apparato disponibile presso il laboratorio di SINTESI CHIMICA del centro ENEA di Brindisi (Figura 5) consente di generare microonde in continuo, di avere un controllo dell'erogazione di potenza con incrementi di potenza definiti, nell'intervallo 1 - 300 W ed una frequenza magnetron di 2450 MHz. Il volume di reazione può variare da circa 30 ml a 100 ml a seconda che si operi in modalità *closed vessel* oppure *open vessel* rispettivamente. L'intervallo di pressione in cui si può operare varia da 0 a 20 bar. È interessante anche il fatto che si possano eseguire reazioni a temperatura inferiore alla T ambiente, ed in particolare nell'intervallo fra -80 °C e 300 °C e si possano utilizzare reagenti gassosi (ad esempio gas per creare atmosfera inerte).

Durante il primo anno di attività, il reattore è stato utilizzato per la sintesi di ZnO mediante lievi modifiche del processo sviluppato da Jayathilake et al [56], a partire da Zinco-acetato e glicole dietilenico, laddove quest'ultimo aveva funzione di solvente e nel contempo di agente riducente. Le sintesi, condotte ad una potenza fra 100 e 200 watt, una pressione fra 100 e 200 psi, ed una temperatura inferiore alla temperatura di ebollizione del solvente (fra 120 e 180 °C), hanno permesso di ottenere nanoparticelle di ZnO monodisperse, in un tempo di reazione compreso fra 1 e 10 minuti. I dati hanno quindi confermato le potenzialità del reattore per lo sviluppo di processi green, anche grazie all'abbassamento del tempo di reazione rispetto ai sistemi di riscaldamento convenzionali. Tale materiale rappresenterà il campione di controllo, da drogare con Al e/o Ga, mediante implementazione delle modalità di sintesi sopra citate, presumibilmente utilizzando sali di Al e/o Ga. Le nanoparticelle potranno eventualmente essere incluse in matrici polimeriche per lo sviluppo di ibridi.

2.3.2 Tecniche PVD e protocolli di deposizione

Le tecniche di deposizione a film sottile rappresentano uno dei metodi per migliorare le proprietà termoelettriche dei materiali grazie all'effetto di confinamento quantico ed ad una conducibilità termica reticolare molto più bassa [19, 58-59] e pertanto stanno focalizzando crescente interesse nell'ambito della ricerca dei materiali termoelettrici.

È importante sottolineare come il requisito fondamentale per la validazione tecnologica di un processo risieda nella capacità di adattarsi alle portate industriali e al mercato di massa. Per tale motivo, per quanto alcuni approcci tecnologici, quali screen printing e tape casting, possano risultare intrinsecamente più economici, le potenzialità e i vantaggi derivanti dall'utilizzo delle tecniche di deposizione in alto vuoto, sia in termini di controllo che di riproducibilità delle caratteristiche intrinseche del materiale, le rendono industrialmente più diffuse nel settore dello sviluppo delle componenti elettroniche e realizzazione di dispositivi optoelettronici o celle solari.

Tra le tecniche più diffuse e capaci di garantire i requisiti di buona scalabilità industriale vi sono le tecniche di deposizione fisica da vapore (PVD) ottenuto tramite evaporazione termica e *sputtering* catodico (di seguito riportate come evaporatore e *sputtering*, rispettivamente). Inoltre, tali approcci tecnologici risultano essere compatibili con la deposizione su substrati polimerici e pertanto permettono anche applicazioni nell'ambito dell'elettronica indossabile. [60]

Un tipico processo di deposizione di film sottile tramite tecniche PVD richiede lo sviluppo di una fase vapore seguito da una fase di trasporto del materiale ed infine una fase di fissaggio del materiale stesso al substrato di crescita. La fase del trasporto del materiale riguarda il meccanismo che permette il passaggio del materiale alla superficie del substrato per la creazione del film sottile. La fase del fissaggio riguarda il processo chimico o fisico che permette al materiale di rimanere fissato al substrato e di costituire il film sottile.

Uno dei metodi di deposizione tipo PVD maggiormente studiati ed applicati è rappresentato dall'evaporazione termica. In Figura 6a viene riportato l'impianto disponibile presso i laboratori di deposizione a FILM SOTTILE del centro ENEA di Brindisi ed il particolare della sua camera di deposizione Figura 6b. La tecnica si basa su un trasferimento di calore ad un materiale (posto all'interno di un crogiolo metallico) al fine da permetterne il passaggio alla fase aeriforme. Il materiale sublimato diffonde all'interno della camera di deposizione (che è tenuta in condizione di alto vuoto) seguendo delle traiettorie lineari e

condensa su tutte le superfici esposte. Per assicurare una deposizione uniforme il substrato è posizionato verticalmente rispetto al crogiolo su supporto rotante. Caratteristica di questo metodo di deposizione è la bassa quantità di materiale da far evaporare per la creazione del film. Tale aspetto risulta particolarmente di rilievo nelle situazioni che richiedono film sottili di materiali molto costosi e rari. In questo processo solitamente il substrato viene scaldato per ottenere un film meno poroso e più denso, caratterizzato da una maggiore resistenza meccanica. Nel caso di deposizioni su substrati plastici la necessità di una fase di riscaldamento risulta essere svantaggiata poiché tali materiali difficilmente resistono ad elevate temperature.

Durante il processo al fine di ottenere una velocità di deposizione accettabile, ciascun materiale evaporante, che andrà a costituire il film sottile, deve trovarsi ad una caratteristica pressione di vapore. Il continuo pompaggio per il mantenimento del vuoto non permette di ottenere una pressione di deposizione costante che corrisponda alla reale pressione di vapore. Nonostante questo, si ottengono velocità di deposizione accettabili per pressioni di vapore comprese tra 10^{-4} - 10^{-5} mbar. È consigliabile evitare velocità di deposizione troppo elevate, infatti in tal caso il controllo dello spessore durante il processo di deposizione risulta difficile ed il film depositato potrebbe essere più assorbente a causa delle caratteristiche strutturali descritte precedentemente.

Il *range* di temperature alle quali gli evaporanti devono essere scaldati per raggiungere la pressione di vapore è molto ampia. Ogni materiale posto in vuoto rilascia gas contenuto all'interno delle porosità. Il vapore acqueo contenuto al loro interno viene emesso rapidamente quando il materiale viene scaldato dal fascio di elettroni, e nel caso siano presenti anche granuli di polvere atmosferica questi vengono violentemente spinti fuori dalle porosità. Il produttore di materiali destinati alla deposizione quindi sinterizza il materiale, procedura che elimina le polveri e consente di ottenere *target* adatti all'evaporazione. Il *target* viene poi fatto degassare, ovvero viene fatto rilasciare il gas contenuto all'interno, in condizioni di vuoto spinto. Il materiale da evaporare viene posizionato all'interno del crogiolo in forma di granuli o piccole tavolette. Solitamente il materiale viene sottoposto ad una fase di prefusione: dopo aver posizionato alcuni granuli, questi vengono fusi utilizzando una potenza appena al di sotto della potenza di evaporazione. Il procedimento si ripete fino ad ottenere la quantità prestabilita di materiale da depositare. Ogni prefusione avviene dopo aver creato il vuoto all'interno della camera. Questa procedura è necessaria per evitare la formazione di sacche d'aria all'interno del materiale fuso nel crogiolo le quali, al momento del riscaldamento per l'evaporazione, possono provocare piccole esplosioni. Alcuni materiali non fondono ma sublimano ed in questo caso non è necessaria la fase di prefusione.

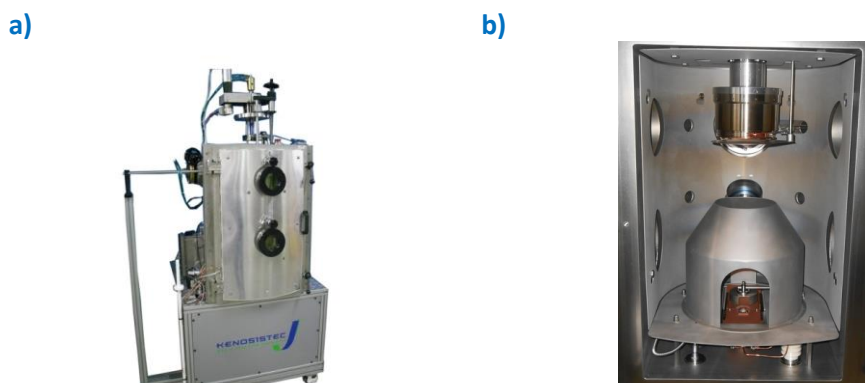


Figura 6. Sistema di Evaporazione Kenosistec del Laboratorio Film Sottili di Brindisi: a) visione esterna e b) visione interna della camera di deposizione.

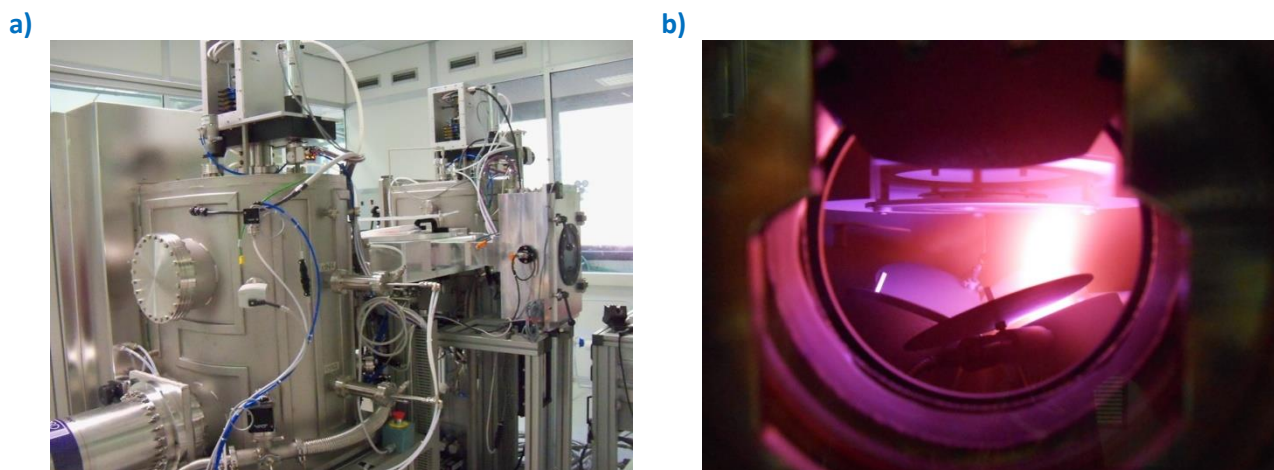


Figura 7. Sistema di Sputtering Kenosistec: a) visione esterna e b) visione del plasma dall'oblò.

Avendo predisposto il materiale ed avendone concluso l'eventuale pre-fusione, attivando il cannone elettronico viene scaldato il contenuto del crogiolo per dare inizio alla fase di evaporazione. Raggiunta l'opportuna temperatura per la pressione di vapore, il vapore si deposita con velocità apprezzabili sulle superfici ad esso esposte, secondo le dinamiche analizzate in seguito. La velocità di evaporazione, proporzionale alla temperatura in prossimità della soglia di evaporazione, deve poter essere controllata per ottenere i risultati prestabiliti. I parametri fisici correlati alla velocità di evaporazione sono principalmente: la temperatura dell'evaporante, misurabile attraverso la potenza erogata; lo spessore del film depositato controllato per mezzo di una microbilancia al quarzo. La variazione della velocità di evaporazione avviene regolando la potenza al crogiolo. Maggiore è la potenza, maggiore è il trasferimento di calore per effetto joule e quindi maggiore è la velocità con cui l'evaporante evapora.

Un altro impianto di deposizione disponibile presso i laboratori del centro ENEA di Brindisi è lo *sputtering*, riportato in Figura 7, mediante il quale è possibile depositare film sottili di qualsiasi materiale (*target*) su di una qualsivoglia superficie opportunamente preparata. Nel processo di *sputtering* viene generato un plasma in vuoto, in modo da bombardare con ioni positivi il *target*. Gli ioni, accelerati, impattano sulla superficie del *target*, distaccano atomi e molecole e li portano in stato elementare. Tali atomi raggiungono il substrato di crescita dando vita al film sottile in cui, diversamente da quanto accade nell'evaporazione, il bombardamento con gli ioni impartisce un momento agli atomi distaccati dal *target*. Il vantaggio principale di questa tecnica è la possibilità di ottenere elevate velocità di deposizione, adatte per ricoprire superfici estese. Le molecole di materiale inoltre arrivano al substrato con energia molto maggiore rispetto all'evaporazione. Questo permette di ottenere film più densi e che aderiscono maggiormente alla superficie del substrato. Utilizzando inoltre *target* di evaporante composti da un misto di evaporanti è possibile depositare film sottili costituiti da composti di materiali. Il processo di *sputtering* richiede un *target* solido affinché il plasma, confinato da opportuni campi magnetici, possa distaccare con continuità atomi e molecole. La sostituzione del *target* quindi risulta essere più costosa rispetto a quanto avviene per le tecniche che fanno uso del processo di evaporazione.

Per ottenere deposizioni con risultati ottimali il substrato deve essere pulito. In particolare `e necessario rimuovere dalla superficie eventuali contaminanti che possono ridurre l'aderenza del film sottile al substrato, ed eventuali residui o particolato che riducono la qualità della deposizione.

Per la rimozione del particolato è possibile utilizzare un panno umido oppure un flusso di azoto. Per la rimozione dei contaminanti invece viene utilizzata una soluzione detergente, in grado di emulsionare ed isolare unto e olio dalla superficie. Successivamente all'immersione nel detergente, il substrato viene sciacquato in acqua distillata, e come ultimo sciacquo vengono utilizzati solventi come metanolo o acetone.

L'asciugatura del substrato richiede particolari attenzioni infatti ogni goccia che evapora rilascia dei residui indesiderati sulla superficie. Questa fase deve avvenire in modo tale che la rimozione del liquido avvenga uniformemente con la minore quantità di deposito residuo. Conclusa la fase di pulizia, il substrato può essere montato sul supporto rotante, posizionato nella parte superiore della camera.

Durante il processo di deposizione solitamente il substrato viene riscaldato, questo comporta un aumento di adesione e di resistenza meccanica del film depositato, e nella realizzazione di film costituiti da ossidi si ha anche una riduzione dell'assorbimento ottico. Il riscaldamento del substrato avviene per irraggiamento e la parte interessata dall'aumento di temperatura è la superficie destinata alla deposizione del film sottile. Un modo per migliorare l'uniformità dello spessore del film durante la deposizione è la rotazione planetaria del substrato.

2.4 Metodi di analisi e caratterizzazione

2.4.1 Analisi superficiale e strutturale

Per l'analisi delle caratteristiche della superficie dei film sottili è stato utilizzato un profilometro ad alta sensibilità in grado di misurare altezze di gradini, forma d'onda del profilo della superficie in analisi e rugosità con una risoluzione di 1 Å. Il sistema in dotazione presso il laboratorio FILM SOTTILE del centro di Brindisi (Figura 8a) è basato su uno stilo che incide e si sposta sulla superficie del campione con una pressione selezionabile dall'operatore. Il campione viene posizionato su una piattaforma mobile, il cui spostamento è affidato all'operatore e al software di gestione delle misurazioni, gli spostamenti avvengono con la risoluzione di 1 µm. Lo stilo è parte di un equipaggio mobile, il cui unico spostamento permesso è in altezza. Questa unità comprende anche due ottiche per l'analisi visiva del campione, una per la visione laterale ed una per la visione perpendicolare, di cui è possibile catturare istantanee. Stabiliti i limiti dell'area della scansione il sistema provvede automaticamente al posizionamento dello stilo sulla superficie secondo una manovra di avvicinamento per mezzo di sensori di prossimità. Entrato in contatto con la superficie del campione, la piattaforma si sposta per permettere allo stilo di percorrere la superficie selezionata dall'operatore. Al termine della scansione i dati vengono elaborati dal software di gestione dello strumento per il calcolo dei valori selezionati di forma d'onda e rugosità. Tra le numerose possibilità di calcolo e analisi dei dati, sono state utilizzate prevalentemente le funzioni di *levelling*, necessaria al livellamento del grafico ottenuto con la scansione, e *step height*. Quest'ultima viene utilizzata successivamente al livellamento del grafico, e permette di utilizzare due cursori da posizionare in due punti del grafico di cui si vuole misurare la differenza di altezza. La larghezza di ciascun cursore è regolabile e l'altezza ad esso associata corrisponde alla media dei punti del grafico compresi nel cursore. Le misure di altezza hanno la risoluzione di 1 Å. Per la misura della rugosità è stata sfruttata la possibilità di misura del software di gestione delle scansioni proprietario dello strumento. Questo permette diversi tipi di misurazioni, tra tutti sono stati considerati il valore medio R_a (Å) e il valore quadratico medio R_q (Å), che compaiono successivamente tra le misurazioni eseguite. Per tutte le misurazioni nei diversi punti di rilevazione sono state effettuate scansioni in due dimensioni, della larghezza variabile a seconda del tipo di misurazione e delle caratteristiche della superficie. Per l'analisi di profili con discontinuità di notevole entità invece è indicato impostare una bassa velocità di scansione per tratti molto corti, con una pressione dello stilo sufficientemente elevata per apprezzare ottimamente le discontinuità. Le scansioni per la misura degli scalini sono state impostate solitamente con una velocità di 10 µm/sec e una lunghezza di scansione variabile a seconda della forma e delle caratteristiche di ciascun scalino. La frequenza di campionamento è stata mantenuta bassa. Le scansioni per la misura delle rugosità sono state impostate con una lunghezza di scansione di 100 µm, velocità di scansione di 2 µm/sec e frequenza di campionamento massima 2 kHz.

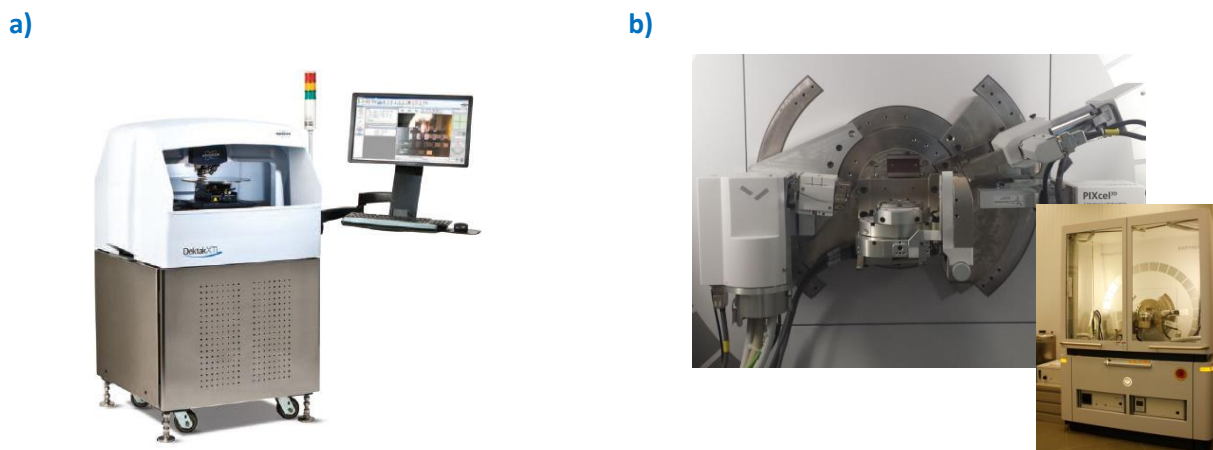


Figura 8. a) Profilometro a stilo b) Diffrattometro a raggi X

Inoltre durante il periodo di riferimento sono state effettuate analisi micro- e nano-strutturali di vari film depositati utilizzando un diffrattometro a raggi X Multipurpose EMPYREAN (PANalytical Marvern S.r.l.) in dotazione presso il laboratorio STRUTTURALE del Centro di Ricerca ENEA di Brindisi (Figura 8b). Tale diffrattometro è costituito da un goniometro verticale θ - θ (raggio goniometrico di 240 mm), ed è stato utilizzato nella configurazione geometrica Bragg-Brentano (θ - 2θ) per l'individuazione delle fasi, l'analisi della cristallinità e la determinazione di un'eventuale tessitura (orientazione cristallografica preferenziale).

Durante un tipico processo di misura effettuato in configurazione Bragg-Brentano sorgente e rivelatore ruotano simultaneamente intorno al campione che resta fisso in posizione orizzontale, in questo modo l'angolo di incidenza tra fascio dei raggi X e la superficie del campione e l'angolo tra la superficie del campione e il rivelatore della radiazione diffratta sono uguali per tutto lo spettro $I(\theta)$ misurato. Analizzando la posizione e l'intensità dei riflessi e confrontandole con quelle di spettri di riferimento presente nei database è stato possibile identificare il tipo di materiale e le varie fasi cristalline presenti all'interno dei campioni. L'acquisizione dati ha generato file in formato .xrdml, i quali sono stati elaborati con l'ausilio del software "Panalytical High Score Plus" e di diverse banche dati, quali la "PDF-2" (Powder Diffraction file) di ICDD (The International Center for Diffraction Data, JCPDS α 2000), la "ICSD" (Inorganic Crystal StructureDatabase) e la "COD" (Crystallography Open Database).

In data 15 novembre 2019 è stata effettuata una sostituzione ed aggiornamento del pacchetto software di analisi dati acquisiti tramite la tecnica diffrattometrica che permette di studiare le proprietà strutturali dei materiali realizzati. Tale pacchetto software è costituito da *AMASS Basic* equipaggiato con il modulo XRR, basato sulle più attestate e recenti teorie scientifiche, permette di studiare sistemi strutturali particolarmente complessi senza i problemi di instabilità software riscontrati nei vecchi sistemi applicativi. In particolare permette la visualizzazione ed analisi dati con le seguenti caratteristiche:

- • analisi scansioni a singolo e doppio asse per determinare i parametri dei film sottili che possono variare da cristalli singoli quasi perfetti, materiali con elevata tessitura e strati amorfi;
- • ricerca automatica di picchi, *profile fitting* per misure tipo *rocking curve*, riflettività e mappatura nello spazio reciproco per calcolare presenza di mismatch, spessori, rugosità, densità, analisi composizionale e degli stress;
- • simulazione dati ottenuti da *scattering* diffuso e speculare.

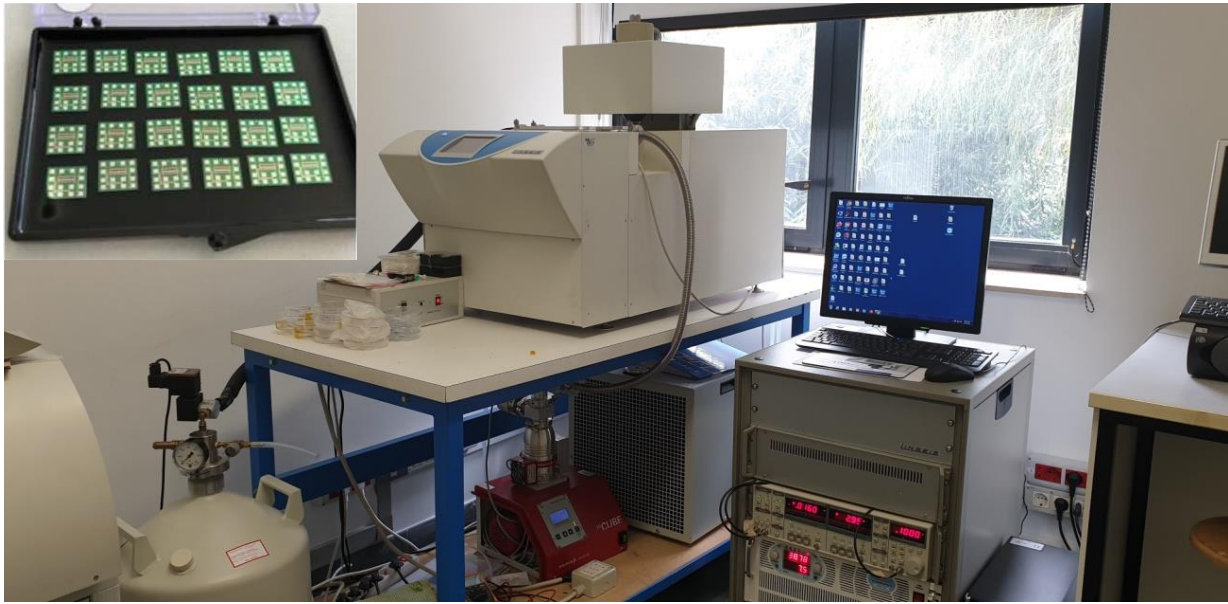


Figura 9. Apparato di misura TFA (Thin Film Analyzer) della Linseis GmbH. Si possono notare in figura, da sinistra a destra: il sistema di raffreddamento ad azoto liquido a ciclo aperto ed il sistema di controllo della temperatura; il sistema di pompaggio e l'apparato di misura; l'elettronica di misura. Inset: confezione chip.

2.4.2 Sistema di misura per la caratterizzazione termoelettrica di film sottili

L'apparato di misura per la caratterizzazione funzionale di materiali termoelettrici presente nel laboratorio di CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE del Centro-ENEA di Brindisi è *Thin Film Analyzer* (TFA, Linseis GmbH) riportato in Figura 9) [61,62]. Il sistema è in grado di misurare resistività elettrica, coefficiente di Seebeck, conducibilità termica (in-plane), di film sottili in un intervallo di temperatura compreso tra $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $290\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il film da misurare, di spessore variabile da poche decine di nanometri alle decine di micrometri a seconda della conducibilità termica ($0.4 - 100\text{ W/mK}$), deve essere depositato su specifici *chip* forniti dalla casa costruttrice dopo opportuna mascheratura.

Figura 10 riporta un chip di seconda generazione che permette di effettuare in un unico passaggio una caratterizzazione completa di un film sottile ed è compatibile con diverse tecniche di deposizioni per via fisica (PVD), per via chimica (CVD, Chemical Vapor Deposition), e da fase liquida, quali *spin-coating*, *drop casting* ed *ink-jet*. Le dimensioni del chip di ultima generazione sono state ridotte rispetto a quelle della generazione precedente, e ciò ha reso tali substrati più robusti. Torneremo più in avanti su detti substrati e sulle problematiche affrontate durante la prima annualità del lavoro in oggetto. La disponibilità di tali *chip* costituisce un punto debole della tecnica di caratterizzazione poiché obbliga alla continua fornitura di un dispositivo non riutilizzabile. Inoltre è importante evidenziare come la deposizione su *chip* non sia sempre agevole a causa della strutturazione pre-esistente e delle diverse bagnabilità dei materiali in gioco.

Tipicamente un *chip* è costituito da un substrato in Si dello spessore di $300\text{ }\mu\text{m}$, pre-strutturato con opportune piste metalliche, termometri a resistenza, *hot wire* e piazzole metalliche per la contattatura. Nei pressi dell'area centrale del *chip* vengono realizzate, per mezzo di processi fotolitografici e di *etching*, due membrane sospese di Si_3N_4 spesse solo 100 nm e di dimensioni rispettivamente pari a $0.25\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ e $0.4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ (Figura 10). Tali membrane sono solcate centralmente da due *hot wire* attraverso i quali vengono fatte scorrere correnti oscillanti ad una data pulsazione ω (tipicamente 80 Hz) con lo scopo di imporre una differenza di temperatura a sua volta oscillante fra il centro delle membrane ed i loro bordi.

Tale differenza di temperatura periodica, trasdotta in differenza di tensione, viene misurata attraverso l'uso di un amplificatore di *lock-in* e consente di determinare la conducibilità termica *in-plane* associata alla membrana secondo le modalità tipiche del cosiddetto metodo 3ω qui applicata nella sua variante detta di

Völklein [63,64]. Nota la conducibilità termica della membrana grazie ad una misura di zero, è possibile dedurre quella di un film di materiale su di essa depositato.

Il *chip* Linseis fa uso di due membrane identiche, ma differenti per geometria, grazie alle quali è possibile calcolare il contributo dell'irraggiamento alla trasmissione del calore e stimare la emissività del film; tale accorgimento unitamente all'alto vuoto, che sopprime invece lo scambio termico convettivo, consente infine di ottenere, come desiderato, il solo contributo conduttivo. Così, il vuoto è ineludibile per la determinazione della conducibilità termica. In ogni caso, è necessario tener conto che la misura in tali condizioni, di fatto, non permette di analizzare, per via diretta, il materiale in condizioni simili a quelle di lavoro ed, in più, può indurre su di esso cambiamenti sia di natura chimica che fisica. Quest'ultimo aspetto sarà argomento di analisi nel paragrafo relativo alle procedure di caratterizzazione funzionale.

Il termometro a resistenza e lo *hot wire* al centro della membrana di dimensioni maggiori sul *chip* permettono anche la misura del coefficiente di Seebeck e, tanto per questa misura quanto per la misura di resistività elettrica, è prevista la mascheratura dello stesso con la deposizione del film su di un'area opportuna e delimitata dello stesso (vedi Figura 11). In particolare, poiché le terminazioni puntuali dei quattro pad centrali devono entrare nell'area di deposizione solo con le loro estremità, esse devono essere solo parzialmente coperte dalla maschera di deposizione e devono garantire un contatto di piccola area e sul bordo esterno del film (vedi paragrafo 3.1.3). Questa è una delle condizioni fondamentali per effettuare nella maniera più semplice misure in configurazione Van der Pauw. Sebbene va detto che la configurazione del nostro caso non è ottimale. È noto, infatti, che per assicurare la massima precisione tale metodo di misura richiederebbe un'area di deposizione simmetrica e con contatti preferibilmente agli angoli, entrambe le condizioni non sono verificate nel nostro caso (Figura 11b). Ciò nondimeno le misure effettuate hanno mostrato, come vedremo, un buon grado di affidabilità e ripetibilità, nella misura in cui non fosse la condizione stessa di vuoto a determinare la instabilità intrinseca del campione.

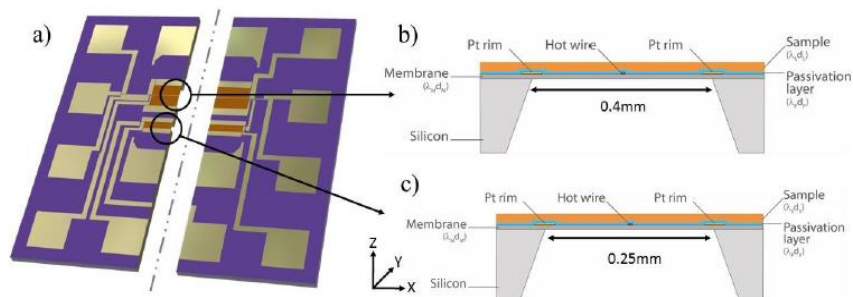


Figura 10. a) Vista frontale del *chip* pre-strutturato e delle membrane di Si_3N_4 per la misura della conducibilità termica con metodo 3ω -Völklein; b) vista in sezione della membrana maggiore con sovrapposto film da misurare; c) vista in sezione della membrana minore con film depositato da misurare. Immagine tratta dal manuale del macchinario

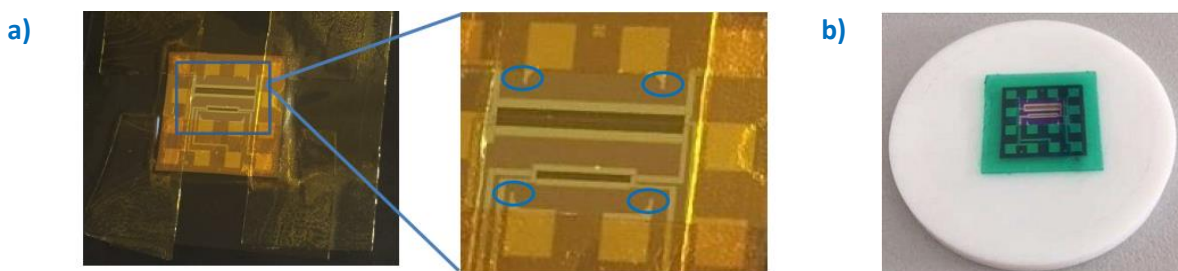


Figura 11 a) Vista frontale del *chip* mascherato con il Kapton e le punte di misura VdP scoperte per la deposizione del film da caratterizzare; b) *chip* mascherato con maschera a bassa temperatura fissato su supporto per le deposizioni per *spin-coating*. Immagine tratta dal manuale del macchinario

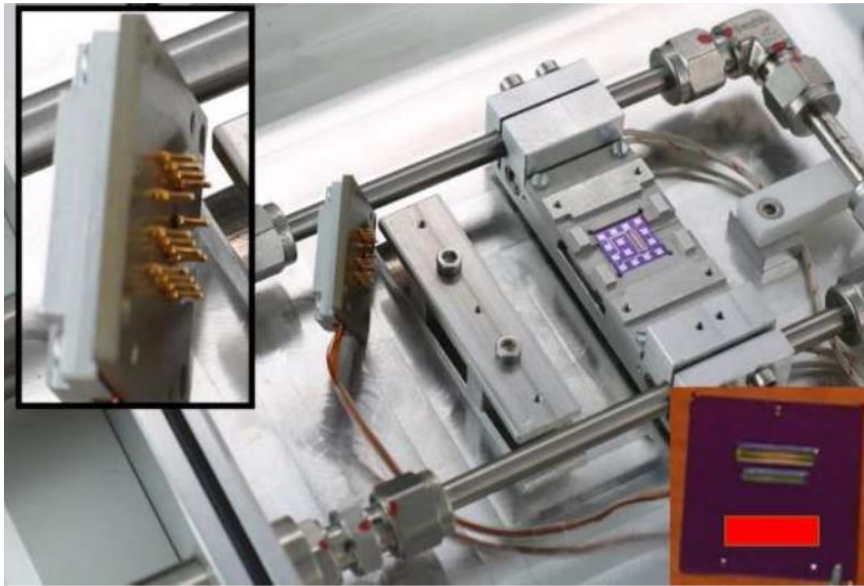


Figura 12. Camera di misura e porta-campioni del sistema TFA. È visibile il tubo di raffreddamento in ingresso ed uscita. Nel dettaglio in alto a sinistra il coperchio di chiusura e contattatura del *chip*, munito di punte a molla per il fissaggio. In basso a destra è mostrato il retro del *chip* e la zona rossa è quella su cui deve essere applicata la pasta termica. Immagine tratta dal manuale del macchinario. La mascheratura dell'area di deposizione può avvenire indifferentemente con opportune maschere polimeriche fornite dalla ditta costruttrice o anche usando del semplice Kapton. Tali maschere polimeriche sono ottimizzate anche per una uniforme deposizione via *spin-coating* grazie all'uso di un opportuno adattatore che preserva le membrane di nitruro durante la deposizione (vedi Figura 11). Infine, per deposizioni a temperatura del substrato superiori a 100 °C è possibile usare anche maschere metalliche.

In Figura 12 è mostrata la camera di misura e di allocazione del campione. La contattatura verso l'esterno, dal campione all'alimentazione, al sistema di misura ed in particolare all'amplificatore di *lock-in* è garantita da un coperchio munito di punte metalliche a molla, configurate esattamente come le piazzole di contatto sui *chip (pad)*. I fili metallici che connettono il *sample holder* al connettore (Sub Micro D) verso l'esterno, sono tenuti in contatto delle punte metalliche con una saldatura in grado di resistere sino a 290°C in condizioni di vuoto. Operando in aria, la temperatura massima di esercizio è bene che non superi i 120 °C per non danneggiare contatti saldature, come l'esperienza di laboratorio ha chiaramente mostrato.

Il macchinario TFA è dotato di un sistema di raffreddamento ad azoto liquido a ciclo aperto come evidenziato in Figura 12 dove è ben visibile il tubo di raffreddamento. Il sistema di riscaldamento è invece integrato nella base metallica del porta-campioni che, grazie alla sua elevata conducibilità termica ed alla sua inerzia termica, tende a garantire l'uniformità e la stabilità della temperatura dell'intero porta-campioni e del campione stesso. La termocoppia di misura della temperatura del campione, non visibile in figura, è posta immediatamente sotto il campione ed una pasta termica da vuoto, elettricamente isolante, viene utilizzata per migliorare il contatto termico fra il *chip* e la base metallica. Nonostante gli accorgimenti adottati e descritti, una resistenza termica non nulla è solitamente presente tra il punto di misura della temperatura (immediatamente sotto il campione) ed il *chip* di misura. Inoltre, la differenza fra la temperatura effettiva e quella della termocoppia ha segno differente a seconda che le temperature di misura siano ascendenti o discendenti (cicli di riscaldamento o raffreddamento) e ciò può determinare in generale fenomeni di isteresi, seppur minimi, fra cicli di misura di raffreddamento e riscaldamento. Per questo motivo solitamente nelle misure si procede realizzando almeno un ciclo completo di riscaldamento-raffreddamento: la media fra le due curve o il loro best-fit, rappresentano entrambe un buon modo per elidere l'errore, per quanto, come vedremo più in avanti, quest'ultima non è l'unica causa di fenomeni di isteresi.

Concludiamo questa descrizione con una osservazione di carattere generale su cui torneremo nei prossimi paragrafi. Nell'attività svolta negli anni passati, ed in particolar modo in quella svolta nel corso della prima annualità del Progetto 1.3 dell'Accordo di Programma oggetto di questa relazione, il sistema TFA si è mostrato potenzialmente molto utile ed efficace per la caratterizzazione più strettamente termoelettrica dei film sottili, ossia nella determinazione del coefficiente di Seebeck e della conducibilità termica *in-plane*, ma anche e soprattutto per la possibilità di caratterizzare in maniera completa i materiali realizzati. Ciò si è rivelato importante per un primo approccio alla disciplina, soprattutto ove si consideri la difficoltà intrinseca delle misure termo-elettriche su campioni a ridotta dimensionalità almeno in una direzione, così come nel caso in esame dei film sottili. L'attività condotta in questa prima annualità ha permesso di individuare tanto i punti di forza quanto i punti di debolezza, o le particolari criticità, delle procedure di misura; soprattutto riguardo ai materiali da considerarsi nel novero di quelli di nostro potenziale interesse. Lo studio condotto ha permesso, infine, di individuare precise azioni di sviluppo e potenziamento strumentale da porre in essere nel prosieguo delle future attività previste nell'ambito del WP1 di questo progetto.

3 Attività svolte e risultati ottenuti

3.1 Test preliminari per deposizione

L'individuazione dei parametri di processo, che lo rendono stabile, riproducibile e industrialmente scalabile, è l'obiettivo principale di avvio delle attività sperimentali per qualsiasi tipo di materiale si voglia realizzare. Plasmi instabili, tensioni che ricadono in finestre molto strette, isteresi delle curve di deposizione sono i demoni degli operatori del settore crescita e sintesi dei materiali. I sistemi di deposizione in uso nei laboratori del Centro ENEA di Brindisi evidenziano la loro complessità anche dal cospicuo numero di parametri da scegliere, fissare o variare. Come logica conseguenza l'espressione messa a punto di un processo di crescita intrinsecamente significa un lavoro sperimentale con una quantità di provini si numerabile ma decisamente grande. La progettazione degli esperimenti (*Design of Experiments* D.O.E.) può essere un valido strumento della ricerca. L'applicazione di appropriate metodologie statistiche consente di ricavare il massimo di informazioni dal minimo numero di prove. Da prove pianificate correttamente è possibile ottenere risultati ricchi di informazioni anche utilizzando semplici tecniche di analisi statistica. Al contrario prove pianificate semplicemente possono poi richiedere complicate tecniche di interpretazione dei dati sperimentali con la possibilità di fallire la comprensione del fenomeno studiato. Gli aspetti principali del DOE sono la progettazione del piano sperimentale e l'analisi dei risultati.

Se la risposta Y è la grandezza che rappresenta la prestazione da ottimizzare ed M è la misura, si definisce RISPOSTA IDEALE del sistema $Y_0 = g(|M|)$. Mediante l'analisi dei dati è possibile ricostruire il modello matematico che meglio approssima il comportamento reale del sistema $Y = f(|M|, |z|, |t|, |x|)$ e che viene definito RISPOSTA REALE del sistema che differisce da quella ideale. La modellazione fornisce una previsione del comportamento del sistema rispetto ai fattori di controllo e di disturbo.

Le attività di pianificazione che precedono le prove sperimentali sono fondamentali per il successo del lavoro sperimentale vero e proprio. La prima fase nell'analisi del sistema è quella di ipotizzare i vari fattori in gioco da cui dipende la risposta Y . La conoscenza del fenomeno in studio e la professionalità dello sperimentatore si trasmette nella classificazione dei fattori e nella plausibilità del modello. Il disegno e quindi il piano degli esperimenti vengono scelti sulla base delle ipotesi e dopo aver sottoposto i dati ad una elaborazione statistica (ANOVA) si stabilisce effettivamente la dipendenza di ciascun fattore preso in esame sulla risposta Y . Tale opera di analisi permette quindi di affermare con un certo livello di confidenza, se un determinato fattore scelto tra quelli in esame, possa provocare o meno, variazioni significative sulla

risposta del sistema stesso. Se il fenomeno in studio è noto sotto tutti i suoi aspetti, risulta immediata la possibilità di definire una dipendenza funzionale plausibile della risposta Y del sistema dalle variabili. Se invece i meccanismi che regolano il sistema, non sono sufficientemente conosciuti, si ricorre ai così detti modelli empirici.

Ipotesi di modello → DOE → PROVE → ANALISI → ANOVA → RISULTATO

Con il termine ANOVA si è soliti definire un metodo in grado di confrontare due medie campionarie.

I requisiti necessari per applicare tale metodo sono:

- Scelta degli elementi casuali;
- Indipendenza dei campioni;
- Distribuzione normale delle popolazioni da cui provengono i campioni;
- Uguaglianza dei quadrati delle varianze.

L'attività condotta durante la prima annualità del progetto è stata focalizzata alla realizzazione di un piano sperimentale per la crescita di materiali attivi, sia di tipo p che di tipo n, selezionati in base allo studio della letteratura più recente per lo sviluppo di materiali e film sottile (vedi paragrafo 2). In particolare sono stati selezionati come materiali interessanti per le applicazioni a basse temperature lo ioduro di rame come materiale di tipo p e l'ossido di zinco drogato alluminio come materiale di tipo n. La sperimentazione si è articolata in due momenti diversi attraverso i quali è stato possibile individuare le migliori condizioni relative ai fattori scelti, atte a massimizzare la stabilità delle caratteristiche fisico-meccaniche del film che nella fase successiva sarà realizzato sul *chip* in modo che possa essere testato nelle sue caratteristiche termoelettriche.

3.1.1 Piano sperimentale finalizzato alla scelta delle condizioni di crescita del materiale del tipo p

La grandezza che viene rilevata e monitorata in questa fase sperimentale è rappresentata dalla stabilità fisico-meccanica, rappresentata dalla misura di adesione. Tale grandezza esprime in modo macroscopico una serie di complessi meccanismi che intervengono nell'interazione film/substrato/ambiente esterno che si possono ascrivere allo *strain*, all'assorbimento di vapor acqueo, alla instabilità chimica del composto. La conseguenza di un mancato controllo di questo fenomeno è la delaminazione del film e la perdita della continuità spaziale del materiale.

Nella scelta delle variabili si è tenuto conto dell'esperienza maturata in sperimentazioni analoghe condotte nel laboratorio FILM SOTTILI di Brindisi, e dello studio della letteratura più recente. E' stato creato un protocollo di deposizione tramite evaporazione adatto al materiale, dopo aver effettuato alcuni test per capire il comportamento del CuI (potenza per attivare il processo di evaporazione, velocità con cui evapora, ecc.) al fine di ottenere una *rate* di deposizione costante. Il programma di gestione del processo di crescita permette di fissare la potenza massima con cui alimentare il crogiolo, in modo da salvaguardarne l'integrità durante il processo. Successivamente è possibile scegliere la potenza di processo che nel nostro caso è stata fissata pari al 30/35 % della potenza massima. A questo parametro corrisponde una rate di deposizione pari a 0.2-0.4 A/sec. Le prime considerazioni riguardano l'individuazione di tutte quelle grandezze che nel processo utilizzato possono essere indipendentemente controllate. Nel nostro caso, si è deciso che i fattori di controllo sono velocità di deposizione, spessore del film e temperatura del substrato mentre viene mantenuta fissa la velocità di rotazione del porta-substrato da specifiche tecniche.

Per quanto riguarda la scelta dei livelli sono stati selezionati: *i*) velocità di deposizione a 2 livelli: 0.2 e 0.4 A/s; *ii*) spessore del film a 2 livelli: basso (circa 100 nm) e alto (> 200 nm); *iii*) temperatura del substrato a 3 livelli: Temperatura Ambiente, T=100 °C e T=200 °C.

Sono state scelte due replicazioni per ogni livello. Il numero di prove è pari a $N_{tot} = (n_{LivA} \times n_{LivB} \times n_{LivC}) = (2 \times 2 \times 3) = 12$ con n_{LivA} numero di livelli del fattore A, n_{LivB} numero di livelli del fattore B, n_{LivC} numero di livelli del fattore C.

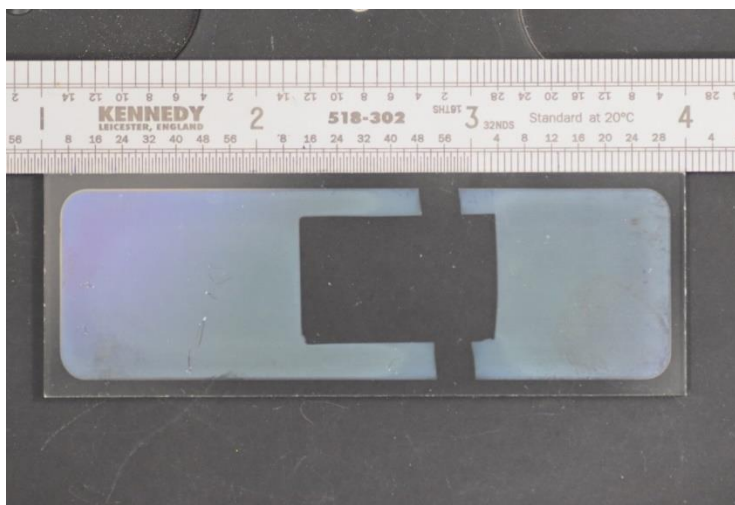
In Tabella 4 si riporta il piano sperimentale ottenuto per il materiale CuI. A titolo di esempio si riportano i dati relativi al campione denominato Cul#10 (Figura 13).

Tabella 4. Piano sperimentale per CuI

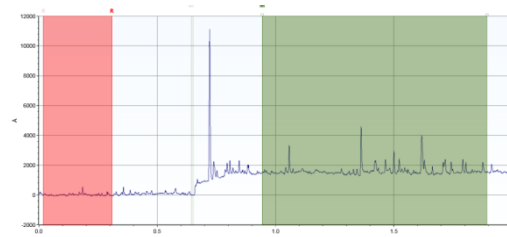
Nome Provino	Substrato di crescita	Rate (Å/s)	Temperatura (°C)	Spessore** (nm)	Rugosità (nm)
Cul #1	vetro/silicio	0.2	T.A.*	200	42.4
Cul #2	vetro/silicio/ chip	0.4	T.A.	100	2.8
Cul #3	vetro/silicio/ chip	0.2	T.A.	120	3.2
Cul #4	vetro/silicio/ chip	0.4	T.A.	370	32.5
Cul #5	vetro/silicio	0.2	100	300	8.1
Cul #6	vetro/silicio/ chip	0.4	100	250	4.8
Cul #7	vetro/silicio/ chip	0.4	100	780***	6.8
Cul #8	vetro/silicio/ chip	0.2	100	200	4.5
Cul #9	vetro/silicio	0.2	200	100	23.7
Cul #10	vetro/silicio	0.2	200	200	0.9
Cul #11	vetro/silicio/ chip	0.4	200	195	23.2
Cul #12	vetro/silicio/ chip	0.4	200	250	22.6

*T.A. rappresenta la temperatura ambiente. **Le analisi effettuate al profilometro a stilo ha dimostrato una uniformità di spessore al di sotto del 5% in corrispondenza di un area di deposizione $3 \times 3 \text{ cm}^2$. *** Il limite massimo dello spessore raggiungibile con la tecnica di deposizione è dato dalla capienza del crogiolo metallico all'interno del quale è posizionato il materiale da depositare.

a)



b)



c)



Figura 13. a) Immagine fotografica b) Profilo di spessore e c) Profilo di rugosità del campione Cul#10.



Figura 14. Diagramma a blocchi per evidenziare le correlazioni tra i parametri.

Nonostante il controllo in feedback della rate di deposizione e nonostante il CuI sia stato sottoposto, prima della deposizione, a periodi di stasi con potenze sul crogiuolo poco inferiori a quelle di evaporazione per far desorbire l'umidità assorbita, l'evaporazione di tale materiale risulta non perfettamente controllabile. Il diagramma a blocchi riportato in Figura 14 riporta la correlazione e relativi coefficienti tra le varie variabili (e/o risposte) prese in considerazione. In particolare, un valore di -1 indica una perfetta correlazione negativa; un valore di 0 indica totale assenza di correlazione; un valore di $+1$ indica una perfetta correlazione positiva. Dall'analisi di tale diagramma si evidenzia come il fattore che maggiormente influenza la rugosità sia lo spessore: solo lo 0.1 cade sulla rate e un altro -0.1 sulla temperatura. All'aumentare della rate aumenta la rugosità e all'aumentare della temperatura essa diminuisce.

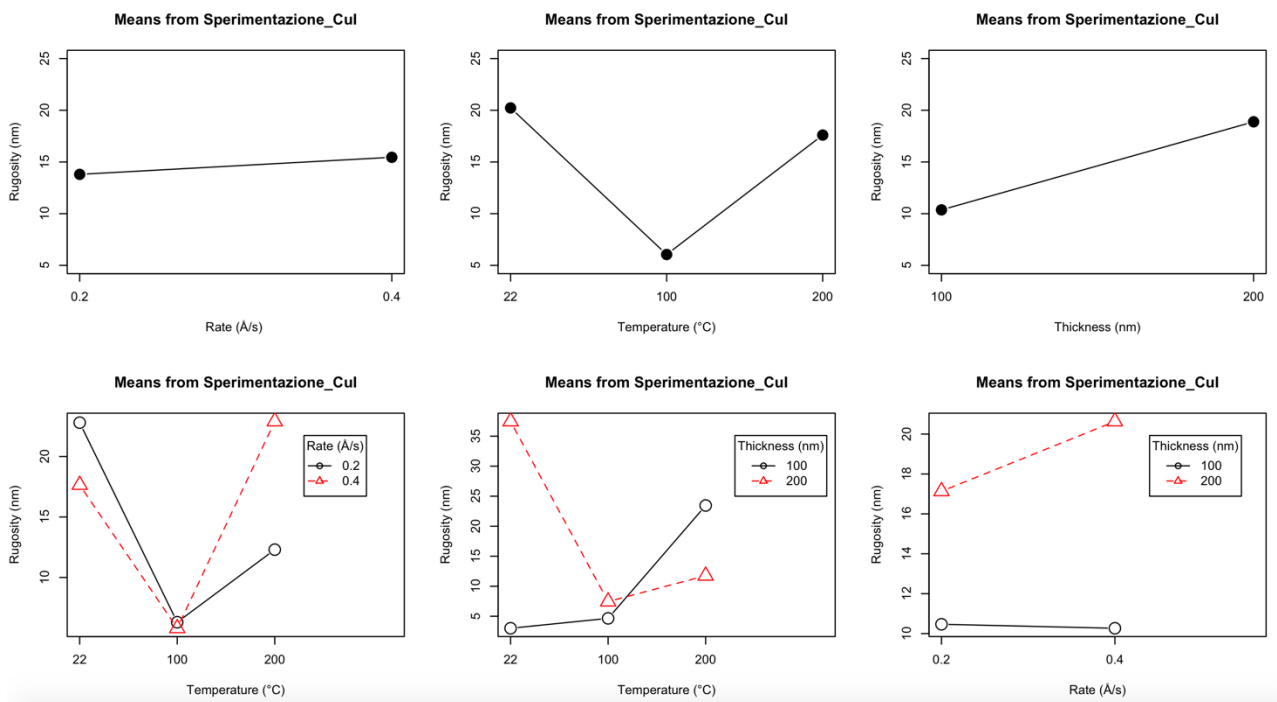


Figura 15. Analisi statistica della campagna sperimentale relativa alla materiale CuI

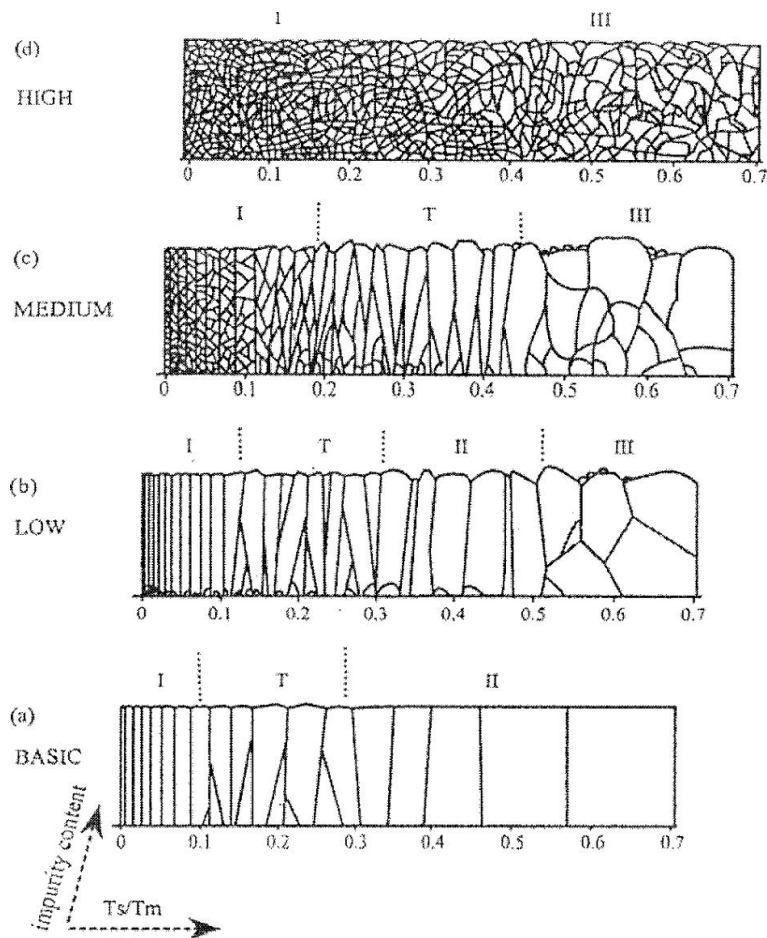


Figura 16 Modello di crescita dei film sottili tramite tecniche tipo PVD [65]

Nella Figura 15 si riporta l'andamento della rugosità in funzione dei 3 parametri scelti, ossia rate di deposizione, temperatura e spessore, e mettendo a confronto a due a due i parametri. Si nota come la temperatura sia il parametro più influente. Tale andamento è in perfetto accordo con la teoria di Tompson [65] sulla crescita dei film PVD (Figura 16) secondo la quale, fissata la concentrazione dei contaminanti presenti, un aumento della temperatura di processo corrisponde ad un aumento della dimensione dei grani fino alla formazione di strutture cristalline colonnari, ossia con una orientazione di crescita preferenziale (tessitura), che crescendo in competizione con i domini cristallini adiacenti determinano un aumento della rugosità. Per oggettività bisogna ammettere che la rate e lo spessore hanno subito la minima variazione nell'intorno del valore ottimale per massimizzare la riproducibilità del processo. Nel nostro caso, la temperatura di fusione dello ioduro di rame pari a 422 ° C trasforma la temperatura di crescita in $T/T_m=0.05$ per T.A., $T/T_m=0.24$ per $T=100$ °C, e $T/T_m=0.47$ per $T=200$ °C. Avendo la consapevolezza di non aver operato in regine di ultra alto vuoto possiamo ragionevolmente riferirci al caso di una concentrazione di contaminanti medio bassa dove appare evidente un aumento della rugosità dovuto all'aumento della temperatura di processo.

Nella Figura 17 sono confrontate le micrografie ottiche delle superfici dei campioni al variare delle temperature con spessore e rate costante. I provini sono stati realizzati in un lasso di tempo relativamente breve (10 giorni) in modo che le considerazioni estrapolate dalle indagini non siano falsate da fattori esterni quali l'invecchiamento e l'umidità ambientale non considerate precedentemente. Questo primo screening ha valore non di studio di materiale ma di indirizzo programmatico per lo sviluppo sperimentale successivo. Da questa analisi macroscopica si deduce che a temperatura ambiente la crescita avviene a isole più o meno grandi separate da valli larghe fino a 0.26-0.19 mm. A 100 °C l'immagine rivela una crescita

omogenea e dei particolari ad arco di circonferenza legati molto probabilmente ad una variazione di spessore che segue la legge dell'inverso del quadrato del coseno dell'angolo formato dal flusso del materiale e la normale al piano del substrato. Infine i provini di CuI cresciuti a 200 °C rivelano una copertura superficiale completa pur non presentando una superficie piana e omogenea, in accordo con il modello a zona di Tompson.

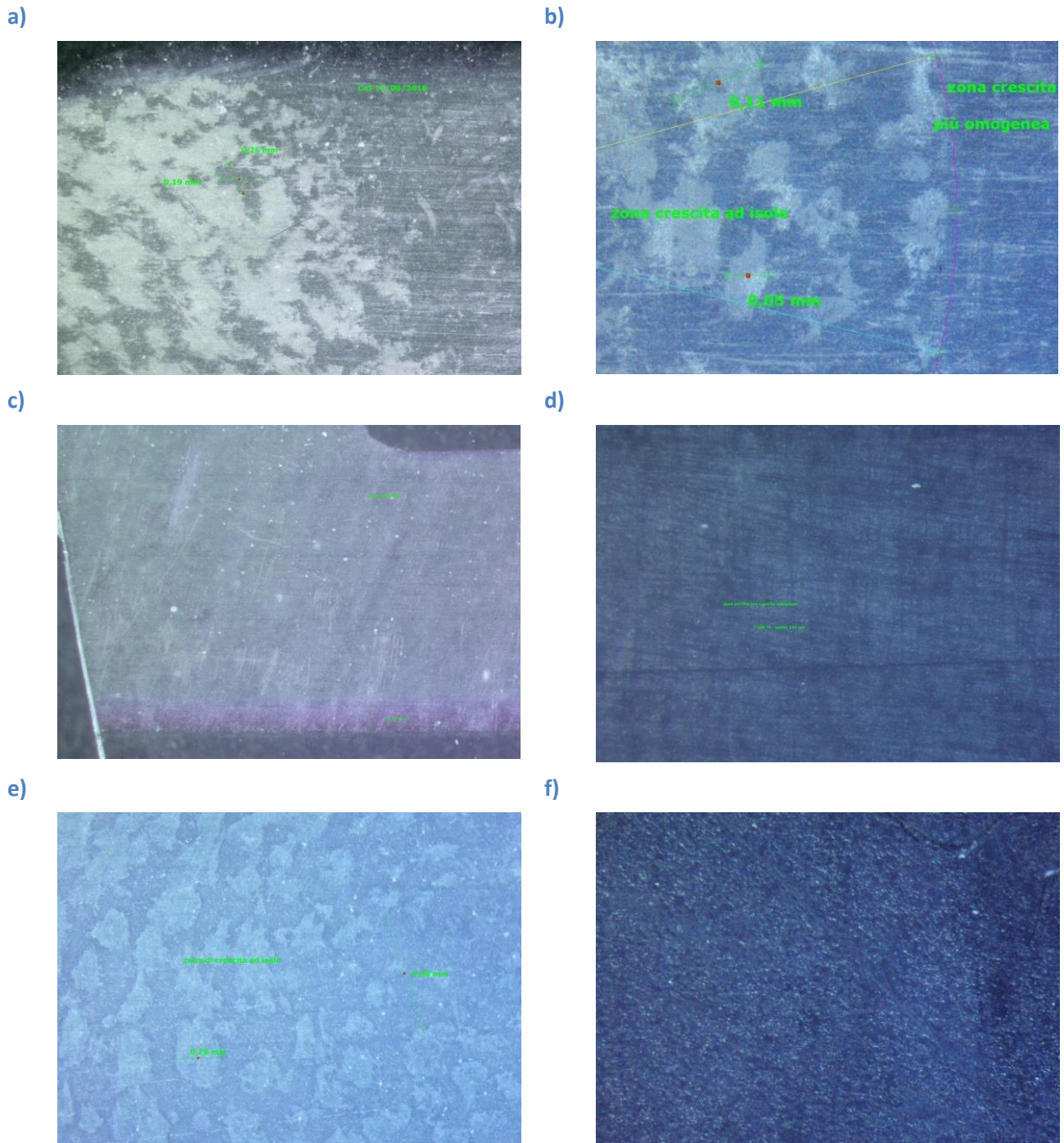


Figura 17. Micrografie ottiche con ingrandimento a 30X (sinistra) e 50X (destra) ottenute da provini di CuI cresciuti a temperatura ambiente (a, b), 100 °C (c, d) e 200 °C (e, f).

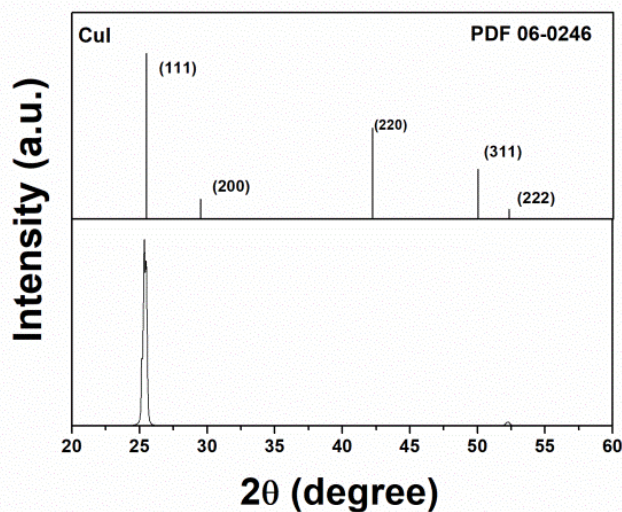


Figura 18. Diffrattogramma X acquisito in configurazione di misura Bragg-Brentano (θ - 2θ)

I provini realizzati sono stati sottoposti ad analisi strutturale tramite diffrazione a raggi X e gli spettri sono stati acquisiti in un intervallo angolare di scansione 2θ compresa tra 10° e 70° utilizzando un incremento (step) di 0.02° ed un tempo di conteggio pari a circa 2s per step. La Figura 18 riporta lo spettro di riferimento del campione standard di ioduro di rame (CuI) con struttura cubica (Space Group F-43m, n° 216, PDF # 06-0246) posto a confronto con il campione realizzato tramite evaporazione termica. Le analisi effettuate su tutta la serie di campioni realizzati tramite evaporazione hanno permesso di analizzare la struttura lungo l'asse perpendicolare al piano del substrato e verificare che in tutti i casi il materiale è presente nella sua fase γ -CuI con una forte orientazione preferenziale lungo la direzione (111) in accordo con la letteratura. [66] Entrambi gli aspetti di elevata cristallinità e forte tessitura favoriscono il trasporto elettrico e sono la prima causa riconosciuta dell'elevata conducibilità elettrica dei film sottili particolarmente conveniente per il trasporto elettronico.[60]

3.1.2 Piano sperimentale finalizzato alla scelta delle condizioni di crescita del materiale del tipo n

Durante il periodo di riferimento è stato identificato un protocollo di deposizione tramite tecnica di sputtering adatto al materiale AZO. In particolare è stato impostato il valore della potenza, anche in funzione del voltaggio di *bias* che si voleva sperimentare. Le deposizioni sono state effettuate su vetrini sodalime e su silicio. Infine i film sottili che sottoposti a semplici misure con un tester, hanno dato i migliori risultati in termini di conducibilità elettrica mantenendo una discreta trasparenza (Figura 19) sono stati depositati nelle stesse condizioni di crescita su *chip* per la caratterizzazione termoelettrica.

Tenuto conto sia dello studio della letteratura che soprattutto dell'esperienza maturata in sperimentazioni analoghe condotte all'interno del laboratorio FILM SOTTILI del centro ENEA di Brindisi, si è deciso di fissare la potenza ai capi del target di ZnO pari a 100 W e la pressione di argon all'interno della camera pari a 2×10^{-5} bar. Il piano degli esperimenti prevede due repliche e due fattori:

- potenza al target di Al a due livelli 7 e 10 W,
- tensione di bias applicata al substrato a due livelli pari a 0 e 400 V.

Tabella 5. Piano sperimentale per AZO

Nome Provino	Potenza (W)	Bias (V)	Rugosità (nm)	Trasparenza	Resistività* (kΩ)
AZO #1	7	0	13.2	elevata	7.02
AZO #2	7	0	22.3	elevata	9.7
AZO #3	7	400	17.2	scarsa	--
AZO #4	7	400	22.2	scarsa	--
AZO #5	10	0	8.7	scarsa	--
AZO #6	10	0	27.7	buona	2.8
AZO #7	10	400	10.1	scarsa	--
AZO #8	10	400	8.9	elevata	10.5

* La resistenza è misurata tra due punti A e B ed i valori misurati tendono a variare nel tempo

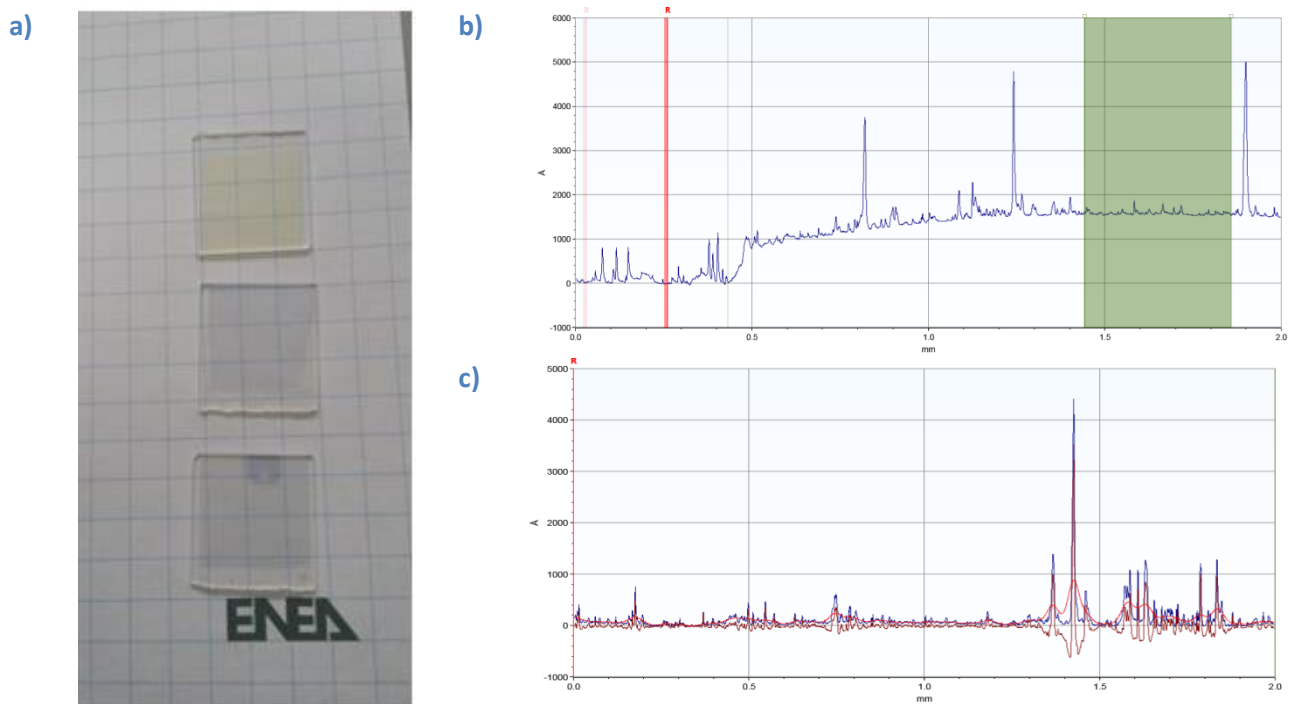


Figura 19. a) Immagine fotografica attestante il livello di trasparenza dei provini b) Profilo di spessore e c) Profilo di rugosità del campione AZO #1.

La figura 20 evidenzia il comportamento della rugosità in funzione dei parametri di processo. I diagrammi a blocchi sono dei grafici di correlazione tra le varie variabili (e/o risposte) prese in considerazione. Ciò permette di ottenere una stima dell'influenza che ogni termine ha rispetto ad un altro. Dal punto di vista matematico, è una semplice correlazione di fattori: sono matrici di correlazione che mostrano i coefficienti di correlazione tra diverse variabili continue.

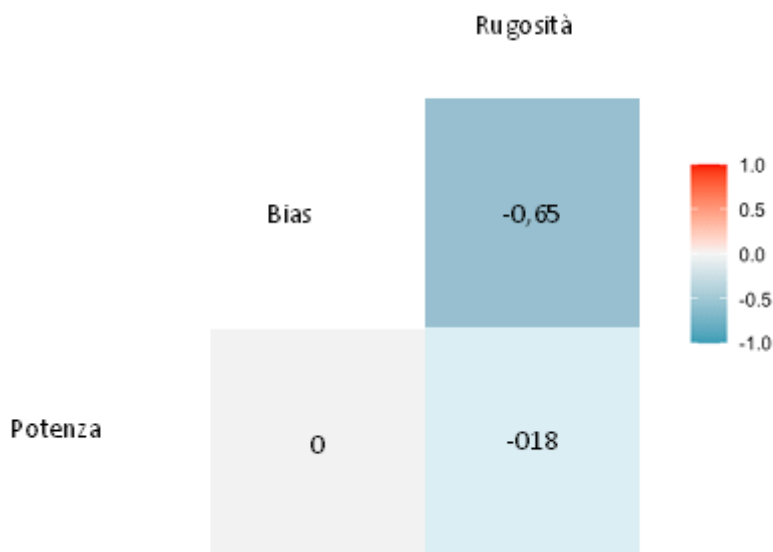


Figura 20 Digramma a blocchi del coefficiente di correlazione tra i parametri.

Come chiarito anche nel paragrafo precedente, il coefficiente che è rappresentato nel diagramma indica la direzione della correlazione, in particolare: un valore di -1 indica una perfetta correlazione negativa; un valore di 0 indica totale assenza di correlazione; un valore di $+1$ indica una perfetta correlazione positiva. Nel caso dell'ossido di zinco drogato alluminio la tensione di bias influenza significativamente la rugosità e il segno negativo indica il diminuire della grandezza all'aumentare del valore della tensione di Bias. Anche il parametro potenza ha pendenza negativa: all'aumentare della potenza ai capi del target di alluminio diminuisce infatti la rugosità. Inoltre il provino diventa più conduttivo anche termicamente e l'energia superficiale incrementa la mobilità superficiale degli atomi smussando le asperità.

Durante il periodo di riferimento sono state effettuate analisi strutturali acquisendo i diffrattogrammi in un intervallo angolare di scansione 2θ compreso tra 10° e 70° utilizzando un incremento (*step*) di 0.02° ed un tempo di conteggio pari a circa 2s per *step*. La Figura 21 riporta lo spettro di riferimento del campione standard di ossido di zinco (ZnO) con struttura di tipo wurtzite (Space Group P63mc, n° 186, PDF # 80-0075) posto a confronto con le misure effettuate sul campione realizzato tramite *sputtering* partendo da due target di ZnO e Al (*co-sputtering*). Il film ottenuto è caratterizzato dalla presenza di un picco dominante dovuto ad una forte tessitura lungo l'asse C (002), in accordo con la letteratura. [67]

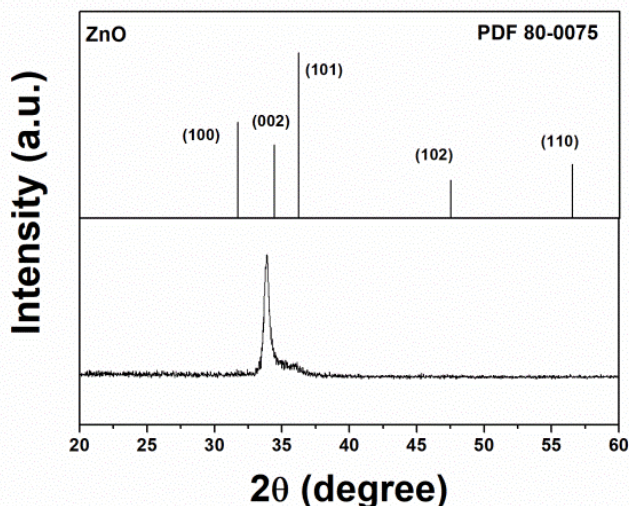


Figura 21. Diffrattogramma X acquisito in configurazione di misura Bragg-Brentano (θ - 2θ)

3.1.3 Messa a punto di un sistema di mascheratura per la deposizione dei film sottili su *chip*

La caratterizzazione funzionale dei materiali cresciuti tramite tecniche PVD ha richiesto la messa a punto di una metodologia di mascheratura che permettesse la realizzazione del *coating* in una zona ben delimitata. Oltre all'accuratezza spaziale, si richiede anche una riproducibilità del posizionamento della maschera ma soprattutto una estrema delicatezza per non danneggiare la membrana sottesa su cui far crescere il film.

Per analizzare le proprietà termoelettriche dei film sottili, ottenuti tramite evaporazione o *sputtering*, è stato necessario depositare il materiale sui *chip* di misura (Figura 10). Questo passaggio ha richiesto la realizzazione di maschere protettive a base di *kapton* sagomate secondo opportune forme e dimensioni, ossia tali da evitare la deposizione di materiale attivo in corrispondenza dei *pad* e la formazione di zone d'ombra durante la deposizione tramite tecniche PVD. L'applicazione di tali maschere di *kapton* secondo lo schema corretto, riportato in Figura 22a, richiede l'uso di un microscopio al fine di garantire un'esposizione limitata alla zona sottesa dalla membrana su cui si vuole depositare il film sottile da analizzare. Un mascheramento impreciso, come ad esempio quello riportato nella Figura 22b, renderebbe la misura affetta da errore poiché il valore risultante comprenderebbe anche il contributo dato dal materiale attivo depositato sui *pad*.

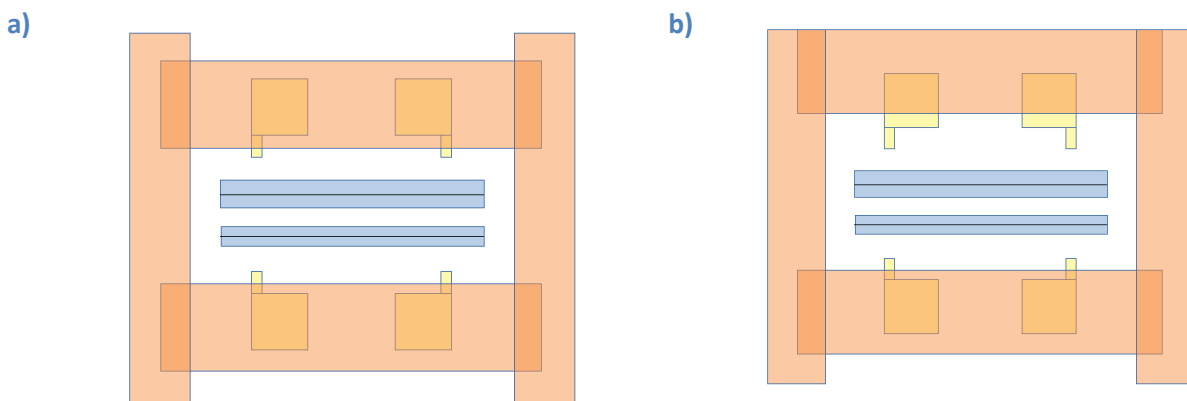


Figura 22. a) Schema di un mascheratura corretto posto a confronto con un b) posizionamento scorretto



Figura 23. a) Vista frontale del *chip* pre-strutturato per TFA funzionale alla misura in configurazione Van der Pauw con indicazioni di massima delle aree di contatto usate per ciascuna misura. Immagine tratta dal manuale del macchinario

3.2 Test e procedure di caratterizzazione funzionale

In parallelo ai test preliminari di deposizione ed alla messa a punto del processo di deposizione si è ritenuto opportuno effettuare alcune prime caratterizzazioni di prova allo scopo di focalizzare l'attenzione su eventuali specifiche problematiche legate al materiale o alla procedura di caratterizzazione. Differenti misure di test sono state realizzate con l'apparato TFA nel corso della prima annualità, usando come materiali di riferimento sia metalli che semiconduttori. I dati direttamente acquisiti dal sistema di misura TFA sono stati analizzati dal software *Evaluation* fornito dalla ditta costruttrice. Tale analisi è indispensabile e non è una mera rappresentazione dei risultati poiché le grandezze fisiche misurate non sono quelle di diretto interesse. In particolare, nel caso della resistività elettrica, le quantità misurate sono la resistenza orizzontale e verticale della configurazione Van der Pauw [61,62,68]. Sono ottenute come noto, come rapporti fra tensioni e correnti usando i *pad* 6-7-2-4 (vedi Figura 23) in tutte le modalità fra coppie di *pad* adiacenti. Esse sono solo nominalmente delle resistenze e si ottengono facendo il rapporto della tensione fra 2 e 4, e la corrente fra 6 e 7, in tutte e 4 le modalità per $R_{24,67}$: ossia scambiando le polarità di entrambe le coppie di *pad* e facendo la media di tutti i valori. In maniera analoga si calcola anche la resistenza verticale $R_{26,47}$.

In Figura 24 viene riportato un tipico esempio di caratterizzazione di prova effettuata su un film di BiSb (spessore di 100 nm). Il grafico è ottenuto con l'ausilio del software di analisi che risolve la tipica equazione Van der Pauw

(2)

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \times R_{24,67}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \times R_{24,67}\right) = 1$$

per via numerica nell'incognita ρ (resistività), quando siano note resistenze nominali dette e lo spessore del film. La maggiore o minore differenza fra i quattro valori usati per il calcolo della resistenza verticale ed orizzontale, come è tipico del metodo, forniscono una ottima indicazione della omogeneità del campione, dato che le operazioni di scambio di polarità sono in effetti operazioni di simmetria.

Nel caso del coefficiente di Seebeck, il sistema misura invece quello relativo al platino come la differenza di tensione fra i bordi estremi della membrana maggiore fra i *pad* 6 e 2, e la rispettiva differenza di temperatura, imposta per mezzo di un *hot-wire* con una corrente applicata fra i *pad* 8-10 e misurata grazie alla termo-resistenza fra i *pad* 11 e 12.

La temperatura del o *pad* 2 è quella del *chip*, ed il rapporto seguente

(3)

$$S - S_{Pt} = \frac{-(V_{Hot} - V_{Cold})}{T_{Hot} - T_{Cold}}$$

consente di ottenere il termo-voltaggio, un valore puntuale del coefficiente di Seebeck. In pratica, da misure ripetute per un opportuno numero di gradienti applicati scelto dall'operatore, si ottengono più valori dello stesso tipo, e la media di essi è assunta come valore del coefficiente di Seebeck corrispondente alla temperatura media di misura.

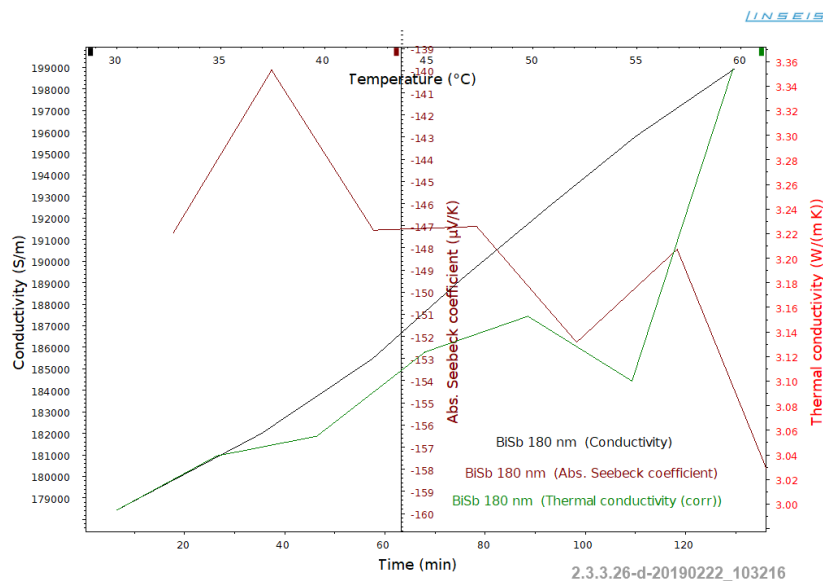


Figura 24. Grafico di caratterizzazione termo-elettrica completa ottenuto usando il software Evaluation fornito con la TFA. La misura in questione è una misura di test dell'apparato e di un *chip* di ultima generazione effettuata usando un film di BiSb da 180 nm di spessore.

Per la valutazione della conducibilità termica le cose sono decisamente più complicate. La tensione effettivamente misurata è quella ai capi di una termo-resistenza che varia periodicamente il suo valore in conseguenza della variazione della sua temperatura, a sua volta determinata da una corrente oscillante in un *hot-wire* di pulsazione ω . Per essere più precisi la quantità misurata è la terza armonica del segnale di tensione in uscita a frequenza 3ω , che viene rilevata attraverso un amplificatore di *lock-in*, sia per la membrana grande che per quella piccola. A tale scopo si fa uso dei contatti dal 13 al 18.

La suddetta tensione di terza armonica si può mostrare essere direttamente legata alla conduttanza termica della membrana di supporto nella sua interezza [63,64] ossia quella costituita dal supporto in nitrato di silicio più il film incognito, termicamente in parallelo. È attraverso tale membrana infatti che nei due casi, il calore deve fluire allontanandosi dal centro in cui viene prodotto per effetto Joule dalla corrente imposta. In realtà, esiste anche un contributo al flusso termico dovuto all'irraggiamento, e per questa ragione la misura è ripetuta per entrambe le membrane di diversa configurazione geometrica. In tal modo, nella variante usata del metodo 3ω (Völklein), è possibile eliminare il contributo dell'irraggiamento alla conduttanza termica complessiva. I dettagli del metodo sono riportati in [61-64]. Basti qui osservare che per questa misura è essenziale il vuoto per almeno due ragioni: *i)* per eliminare il contributo alla conduttanza dovuto alla convezione, impossibile da valutare e da scomputare dalla conduttanza complessiva della coppia film-membrana; *ii)* per evitare che la convezione annulli i gradienti di temperatura oscillanti imposti grazie agli *hot-wire*. Tali gradienti devono infatti essere molto piccoli in modo da poter comunque considerare il *chip* alla temperatura del porta-campioni; mentre l'aria, con il suo effetto convettivo, tende invece ad uniformare le temperature e rende il segnale da misurare con il *lock-in* non valutabile (si tratta di una componente del terzo ordine $V_{3\omega}$ in risposta al segnale in ingresso). Quest'ultimo aspetto dovuto all'effetto di convezione, in particolare resta valido, in linea di principio anche per la misura del coefficiente di Seebeck. Anche per valutare quest'ultimo, come detto, si devono applicare infatti gradienti di temperatura, sebbene stazionari. Di nuovo, essi devono essere molto piccoli per non modificare troppo la temperatura del *chip*. Con diversi test realizzati e su cui ritorneremo, abbiamo potuto comunque dimostrare che è possibile misurare il coefficiente di Seebeck in aria nei casi particolari da noi sin qui indagati. Torneremo in seguito su questi punti importanti, nel discutere dei punti di criticità del sistema di misura TFA.

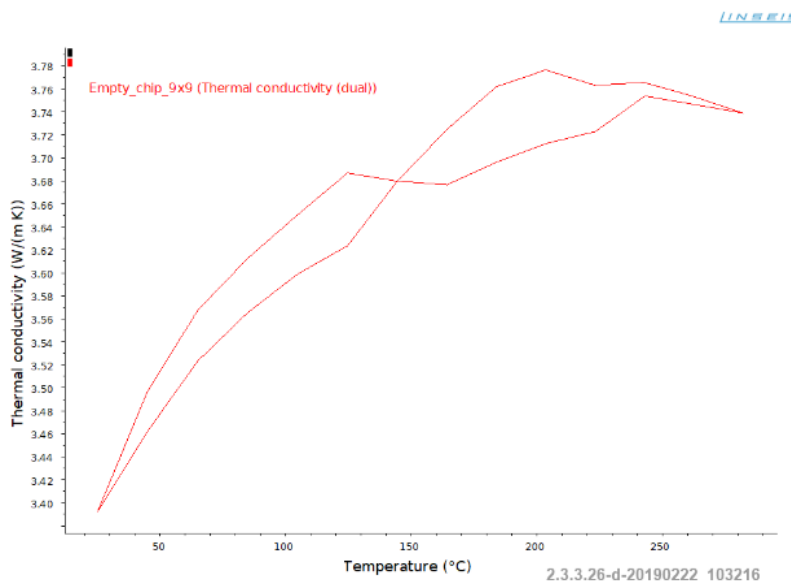


Figura 25. Curva di test della misura della conducibilità termica e della curva di zero su chip di seconda generazione nudo. Ossia una misura della capacità termica delle membrane di nitruro di silicio di tale chip.

Tornando al software di analisi fornito con il sistema, naturalmente, nulla impedisce di procedere all’analisi dei dati acquisiti per via diretta facendo uso di un altro software di calcolo per analizzare i dati misurati ed esportati. Nel nostro caso ciò è stato generalmente fatto grazie all’uso del programma Mathematica, con il quale sono state realizzate routine di calcolo dedicate, di cui si è fatto uso anche per produrre i risultati rappresentativi riportati in questa relazione.

Per quanto concerne le misure di conducibilità termica, un test efficace consiste proprio nella misura della stessa membrana di Si_3N_4 (vedi Figura 25). Peraltro tale misura è essenziale di volta in volta poiché costituisce la curva di zero della conducibilità termica. Come già detto, il metodo usato per la determinazione della conducibilità termica *in-plane* dei film sottili sovrapposti (la membrana di sostegno ed il film incognito) è il metodo 3ω nella variante detta di Völklein [63].

La valutazione del film incognito è possibile nella misura in cui la conduttanza termica dei film fisicamente sovrapposti e termicamente in parallelo siano confrontabili. Ciò in pratica pone dei limiti al prodotto fra conducibilità e spessore del film incognito, grazie al quale è possibile dare delle condizioni orientative di massima sui materiali misurabili e sui loro spessori, riportati nella Tabella 6.

La curva di conducibilità termica della Figura 25 riporta la misura nell’intervallo accessibile allo strumento al di sopra della temperatura ambiente. In questo caso come nei successivi i cicli di misura sono sempre stati ripetuti in maniera completa: ossia in salita da RT a 290 °C ed in discesa da 290°C a RT. La ragione principale è stata quella di valutare sempre la ripetibilità della misura, che come vedremo è molto importante nei materiali a film sottile di potenziale nostro interesse. E ciò, non tanto perché, tale ripetibilità costituisca un limite intrinseco del sistema TFA, quanto per il fatto che le misure di conducibilità termica (ed partire da una certa temperatura anche quelle elettriche e di Seebeck) devono necessariamente esse realizzate in condizioni di alto vuoto, ed i film sottili non di rado, risultano essere molto sensibili alle condizioni di vuoto, essendo, come vedremo, talvolta soggetti a marcati cambiamenti di natura chimico-fisica in dette condizioni.

In generale, come già anticipato, talvolta è presente nei cicli di misura un effetto di slittamento fra la curva in salita e quella in discesa, dovuto al fatto che in salita la temperatura sotto controllo termico (termocoppia immediatamente al di sotto del *chip*) precede, essendo leggermente più alta, la temperatura effettiva del campione in analisi; mentre l’opposto accade con temperature in diminuzione. Ciò è tanto più

vero quanto più veloce è la misura, e comporta che la curva in salita risulti, in un grafico $\lambda(T)$, spesso orizzontalmente traslata rispetto all'altra. L'effetto è minimo, talvolta addirittura non percepibile. In ogni caso è facile convincersi che, mediando le due curve, o facendo il *best fit* di entrambe simultaneamente, l'errore sistematico in questione può facilmente essere corretto. Diversa è, in molti casi di interesse, invece, la problematica di isteresi indotta dalle condizioni di vuoto. Tale aspetto è spesso trascurato in letteratura quando vengono discusse le condizioni usate per la misura delle caratteristiche funzionali termoelettriche di materiali potenzialmente sensibili alle condizioni di alto vuoto.

Tabella 6. Relazione tra conducibilità e spessore del materiale

Materiale a film sottile	Conducibilità Termica a T_{Room} (W/mK)	Spessore minimo (nm)	Spessore massimo (μm)
Au (metallo)	100	5	0.25
BiSb	2	50	1
PEDOT:PSS	0.4	350	15

3.2.1 L'influenza del vuoto sulla stabilità dei campioni.

Tra i materiali individuati come potenzialmente interessanti figura l'ossido di zinco drogato alluminio che durante l'annualità è stato depositato tramite sputtering partendo da due target di ZnO e Al (co-sputtering) e con l'intento di avviare un'indagine preliminare sono stati analizzati i film ottenuti con potenze rispettivamente 100W e 7W (vedi paragrafo 3.1). Alcuni cicli di misure termoelettriche su un ampio intervallo di temperature superiori a quella ambiente, hanno consentito di individuare subito alcune importanti criticità nella esecuzione della misura.

A seguire si riportano a scopo riassuntivo i risultati di alcuni cicli di misura della resistività elettrica (*sheet resistance* nello specifico ossia il rapporto fra resistività e spessore del film ρ/d) e della conducibilità termica di un film sottile depositato su *chip* di ultima generazione. In particolare, nelle Figura 26 sono mostrati tre cicli consecutivi di misura da RT a 250 °C, sotto alto vuoto (meno di 10^{-4} torr), rispettivamente della *sheet resistance* del film sottile di AZO e della sua conducibilità termica. In entrambi i casi appaiono evidenti fenomeni di isteresi. La resistività del campione diminuisce bruscamente con il procedere della misura nel primo ramo del primo ciclo, e continua gradatamente a diminuire nei cicli successivi in modo meno marcato. La tendenza della resistività a diminuire con la temperatura, come ci si attende accada in un semiconduttore (lo si vedrà più chiaramente nei cicli successivi), appare in realtà molto più debole di quella conseguente al semplice procedere della misura stessa, sebbene anche tale fenomeno appaia chiaramente tendere rapidamente alla saturazione. Tale comportamento può essere solo attribuito ad una modifica delle caratteristiche costitutive del film sottile a causa del vuoto.

È noto infatti che l'ossido di zinco drogato alluminio è un materiale semiconduttore di tipo n, in cui le vacanze di ossigeno (V_o) introducono dei livelli donori *shallow* in grado di contribuire alla concentrazione dei portatori di carica. Appare naturale quindi ipotizzare che le condizioni di vuoto promuovano nell'intero film sottile un fenomeno di progressivo desorbimento dell'ossigeno reticolare facendo aumentare così la concentrazione della vacanze dello stesso tipo con un naturale e diretto effetto sulla resistività del materiale che progressivamente dovrebbe diminuire.

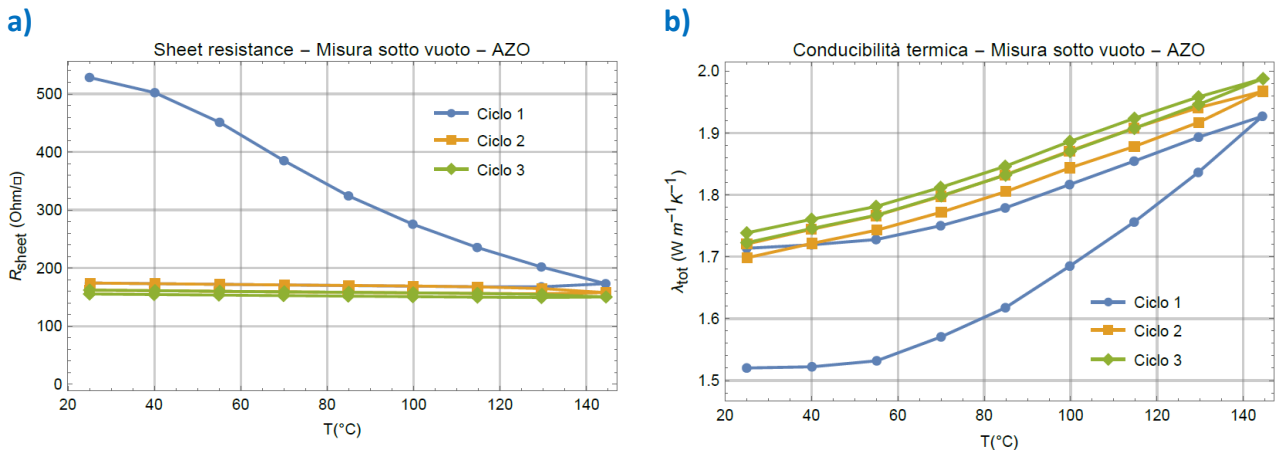


Figura 26. Tre cicli di misura in sequenza: a) dati relativi a sheet resistance sottovuoto. È evidente l'isteresi della misura dovuta probabilmente al desorbimento dell'ossigeno. b) dati relativi alla conducibilità termica registrati in contemporanea con quelli di sheet resistance. Anche in questo caso è evidente l'isteresi della misura dovuta probabilmente al desorbimento dell'ossigeno.

I risultati di Figura 26b mostrano invece la conducibilità termica misurata negli stessi cicli di misura. In questo caso i cicli di isteresi mostrano un progressivo aumento della conducibilità, ancora una volta con il ramo iniziale del primo ciclo che presenta una variazione più ampia. Anche questo comportamento appare facilmente spiegabile in termini di desorbimento dell'ossigeno ed aumento della concentrazione di portatori, e non sorprende che i fenomeni descritti siano termicamente attivati, il che facilmente spiega le brusche variazioni iniziali ed un andamento successivo che con il tempo tende ad un valore di plateau.

Alla conducibilità termica nei semiconduttori contribuiscono, infatti, due contributi, uno fononico (k_{ph}) e l'altro dovuto ai portatori di carica (k_e). In particolare, la legge di Weidmann-Franz afferma che il contributo dovuto ai portatori di carica è proporzionale alla conducibilità elettrica, per cui è possibile scrivere:

(4)

$$K = K_e + K_{ph} = \sigma LT + K_{ph}$$

con L numero di Lorenz pari a 1.5×10^{-8} ($W\Omega K^2$) e T temperatura assoluta.

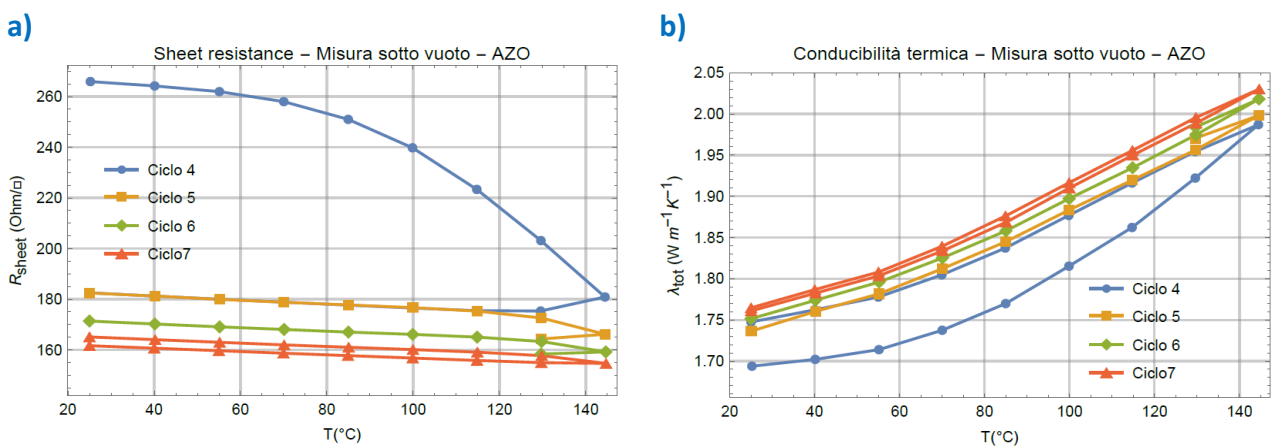


Figura 27. Dopo i primi 3 cicli di misura, il campione viene riportato in aria per alcune ore, ed a seguire si effettuano altri quattro cicli di misura consecutivi sottovuoto: a) sheet resistance b) conducibilità termica. Si noti come il campione recuperi in aria parte della resistività di partenza. Anche in questo caso è evidente l'isteresi della misura dovuta probabilmente a fenomeni di desorbimento dell'ossigeno.

Dopo i primi tre cicli di misura il campione viene riportato in aria per alcune ore e poi nuovamente sottoposto a cicli termici consecutivi sotto vuoto. Le misure effettuate evidenziano solo un parziale recupero della condizione iniziale (Figura 27 a e b).

Un simile comportamento in questo tipo di materiale è stato già rilevato in letteratura ed in maniera diretta, si veda ad esempio [69]. Va però anche notato che assai spesso, molti autori non indicano le condizioni di misura dei parametri termoelettrici, né fanno cenno a questo tipo di problematica che così direttamente dovrebbe influire sulla metodologia di misura più adatta [70,71].

Conclusioni più approfondite a riguardo sarebbero necessarie per valutare eventuali altre cause concomitanti e per indagare su ulteriori dettagli in proposito. Nel contesto della attività oggetto di questo consuntivo, è interessante in primo luogo evidenziare l'impatto diretto che questo genere di fenomeni ha sulla caratterizzazione di questo materiale in film sottile, o di altri che abbiano comportamenti simili. È evidente infatti che in condizioni di vuoto le misure non sono ripetibili, e che i valori misurati dipendono dalla storia del campione misurato, ovvero dalla modalità stessa in cui è stata eseguita (numero di punti acquisiti, durata di ciascuna singola acquisizione, ecc.). Inoltre bisogna considerare che i materiali termoelettrici sono destinati ad un utilizzo in aria e pertanto i valori misurati sotto vuoto potrebbero non trovare riscontro nella realtà applicativa. Esistono diverse strategie per aggirare il problema, ciò nondimeno è evidente che la soluzione più facilmente percorribile nel caso in questione è quella di far uso di opportuni *cap layer* che impediscano il verificarsi di fenomeni di isteresi senza influire sull'esecuzione della misura.

Il sistema di caratterizzazione disponibile nei laboratori del centro ENEA di Brindisi rende possibile la realizzazione di misure di resistività in aria in condizione di temperature non troppo elevate. In Figura 28 vengono illustrati i risultati di due cicli termici (fino a 140°C) effettuati immediatamente dopo l'ultimo ciclo sotto vuoto. Si nota un aumento della resistività in concomitanza con l'ingresso dell'aria in camera di misura e la presenza di cicli di isteresi successivi probabilmente da attribuire ad un ulteriore arricchimento in ossigeno del campione. Infatti la misura è stata condotta in camera chiusa e quindi la pressione parziale dell'ossigeno in essa cresce con la temperatura. Cicli termici fino a 250 °C (la massima temperatura analizzabile dal macchinario) condotti sul campione tenuto in aria per diversi giorni e sottoposto a due cicli sotto vuoto ed uno in aria evidenziano il completo ripristino della resistività del campione. Tali misure permettono di escludere la correlazione tra modifiche strutturali o morfologiche del materiale e isteresi osservata (Figura 29).

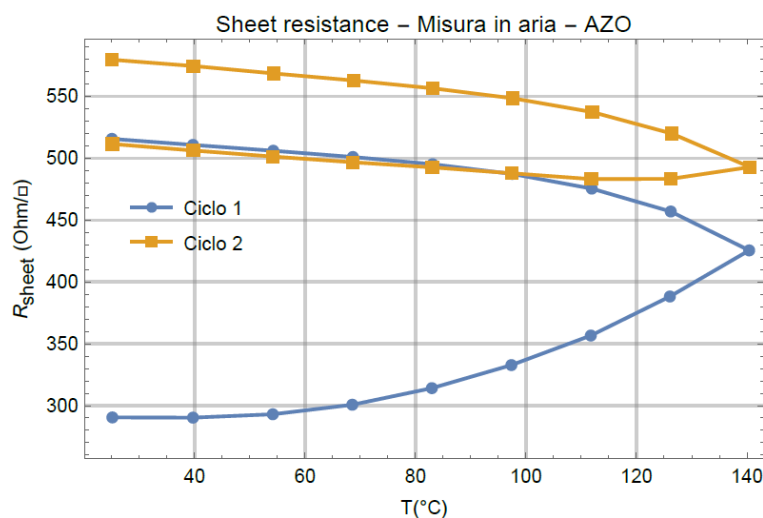


Figura 28. Due cicli di misura successivi della sola *sheet resistance* in aria. L'isteresi in questo caso procede a ritroso ed il campione recupera quasi del tutto la sua resistività finale rapidamente con solo due cicli. Ciò si verifica perché la camera di misura chiusa e l'aumento della temperatura fanno aumentare la pressione parziale dell'ossigeno sul campione.

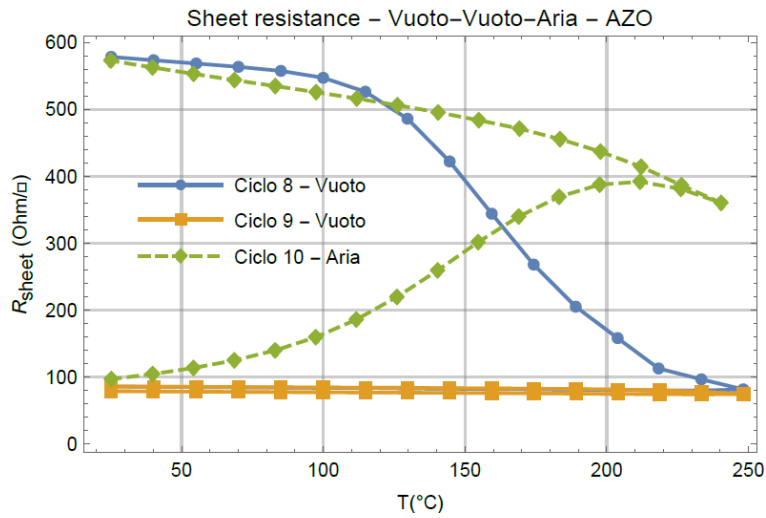


Figura 29. Il ripristino della resistività in aria appare evidente in questo esperimento, dove con il ciclo finale in aria la resistività iniziale è tutta completamente recuperata.

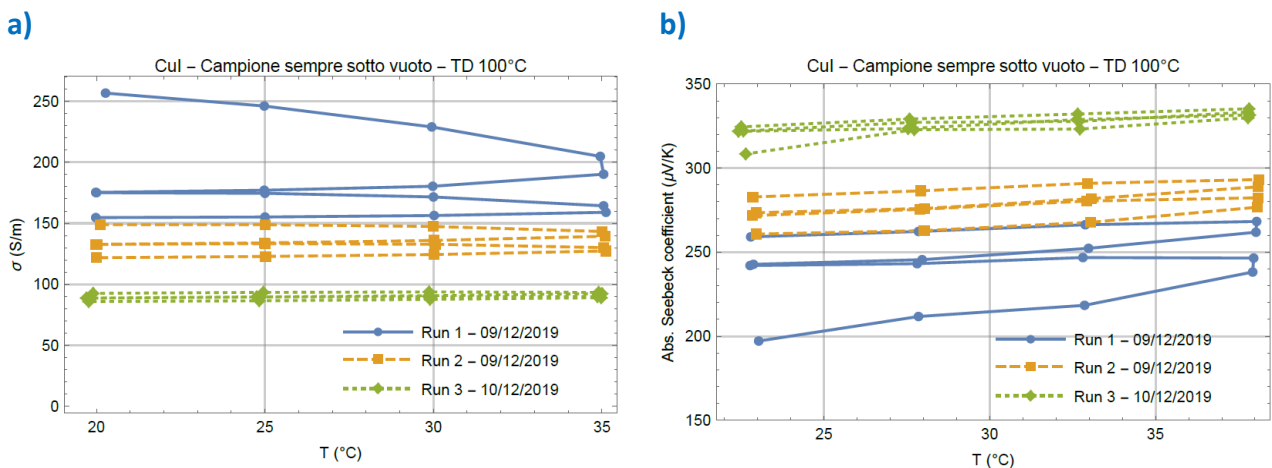


Figura 30. Analisi della conducibilità elettrica (a) e del coefficiente di Seebeck (b) calcolati in corrispondenza di tre cicli di misura sotto vuoto per il provino test di ioduro di rame depositato a 100°C. Tra il ciclo due e tre si è volontariamente interrotta la misura lasciando per l'intera notte il campione sotto vuoto. L'andamento mostra chiaramente come lo slittamento del successivo ciclo di isteresi non sia dipendente dalla temperatura ma dalle condizioni operative in alto vuoto e che il raggiungimento del plateau è piuttosto lento.

Infine l'esperimento condotto ha messo in evidenza come misure effettuate in aria sino alla temperatura di 250 °C inducano problemi con le saldature presenti nel coperchio di chiusura e contattatura del porta-campioni ed ha permesso di stabilire la massima temperatura raggiungibile senza rischi o danneggiamenti al macchinario pari a 120 - 140°C. Tali risultati forniscono utili indicazioni su eventuali futuri trattamenti di *annealing*.

Altro materiale di potenziale interesse è lo ioduro di rame che durante le attività sperimentali condotte nella prima annualità del progetto è stato depositato tramite evaporazione termica (vedi paragrafo 3.1). Anche per questo materiale è stata analizzata la stabilità del film in condizioni di alto vuoto. Tale analisi è stata effettuata con cicli termici prossimi alla temperatura ambiente e la scelta è stata dettata dal desiderio di contenere la temperatura il più vicino possibile ad una potenziale applicazione dei materiali in ambito domestico (ossia rete di sensori *wireless* per il risparmio energetico *indoor*).

In Figura 30 si riporta il comportamento elettrico ottenuto sottoponendo il campione a 2 successivi *run* (composto da un doppio ciclo) seguiti da un terzo dopo una pausa durante la notte in condizioni di vuoto. I risultati evidenziano fenomeni di isteresi non imputabili alla temperatura ma alla permanenza in condizioni di vuoto. Infatti, con il progredire dei *run* nel range di temperature analizzate si nota una diminuzione della conducibilità elettrica ed un aumento del coefficiente di Seebeck non riscontrati nei campioni di AZO.

Seppure riconoscendo che i fenomeni in questione meritino di essere maggiormente approfonditi, in un contesto di valutazione preliminare della criticità di caratterizzazione termoelettrica ci limitiamo ad osservare che fra le potenziali cause di tali cicli di isteresi la più probabile è da addebitare a fenomeni di desorbimento dello iodio (I_2) [72-74]. In letteratura è stato spesso osservato che la concentrazione dello iodio nei film sottili di CuI impatta significativamente sulle proprietà elettriche. In particolare è stato dimostrato come la sua presenza sovra-stechiometrica [35,36,75,76], ovvero condizioni di crescita in alta concentrazione o alta pressione parziale di I_2 , aumentino la conducibilità elettrica e la concentrazione di lacune nei film di CuI, presumibilmente perché tali condizioni favoriscono la formazione di difetti V_{Cu} che sono a loro volta principali candidati alla formazione di accettori *shallow* nel CuI [75]. La diminuzione della concentrazione delle lacune in condizioni di alto vuoto spiegherebbe coerentemente anche l'aumento del coefficiente di Seebeck ove si tenga conto della formula di Pisarenko [35] che nei semiconduttori di tipo p, quale ad esempio lo ioduro di rame, ben spiega il legame fra coefficiente di Seebeck e concentrazione di lacune

(5)

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

dove K_B rappresenta la costante di Boltzmann, m^* rappresenta la massa efficace, p concentrazione delle lacune ed h la costante di Plank.

L'analisi del comportamento della conducibilità termica effettuata su diversi campioni di CuI non registra fenomeni di isteresi nelle condizioni operative sotto vuoto. Tale assenza rappresenta un andamento peculiare dello ioduro di rame non riscontrato nel caso del materiale AZO. (Figura 31) Inoltre le misure mostrano una maggiore stabilità rispetto al vuoto ed una migliore ripetibilità nel tempo.

In linea di principio l'equazione (4) può essere usata per calcolare le conducibilità termica in aria di un materiale note che siano: la conducibilità termica sotto vuoto, la conducibilità elettrica sotto vuoto, la conducibilità elettrica in aria. Infatti, applicandola due volte, ove si ammetta ragionevolmente che il passaggio vuoto aria non modifichi sostanzialmente la componente fononica, quest'ultima potrebbe essere calcolata applicando l'equazione in vuoto, e la conducibilità termica in aria infine potrebbe a sua volta essere ricalcolata riutilizzando l'equazione (4) per il caso in aria.

È interessante osservare che nonostante la conducibilità elettrica vari sensibilmente nel passaggio aria vuoto non vi è praticamente differenza significativa tra il valore della componente fononica e la conducibilità totale: ossia il contributo dei portatori di carica è trascurabile nel caso del CuI (Figura 32). Sicché, non variando la componente fononica, legata principalmente alla dimensione dei grani e allo scattering d'interfaccia, varia pochissimo anche la conducibilità termica totale. Ciò potrebbe spiegare quanto osservato nel CuI a differenza che nel precedente caso dell'AZO.

Ciò non toglie che l'approccio precedentemente descritto possa essere usato quando si voglia aggirare in qualche modo il problema della instabilità sotto vuoto di un film sottile. Cioè a dire che si potranno misurare il coefficiente di Seebeck e la resistività in aria, ed usare l'equazione (4) per eventualmente correggere la conducibilità termica necessariamente misurata in vuoto.

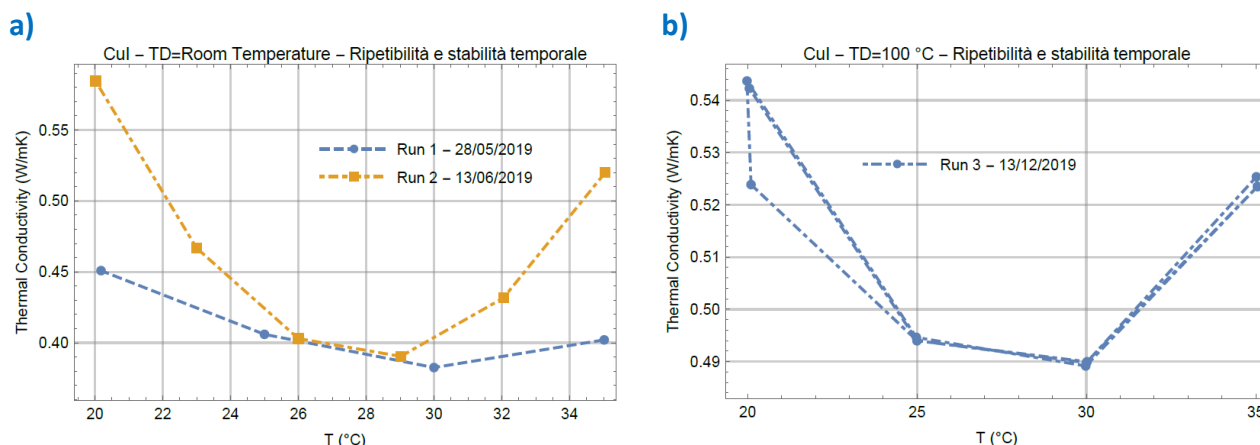


Figura 31. Conducibilità termica per provini test di ioduro di rame depositato a temperatura ambiente e 100°C. Il risultato mostra una buona stabilità con il vuoto e valori di conducibilità termica compatibili con quelli riportati in letteratura per i film sottili di Cul. Si riporta la data acquisizione della misura

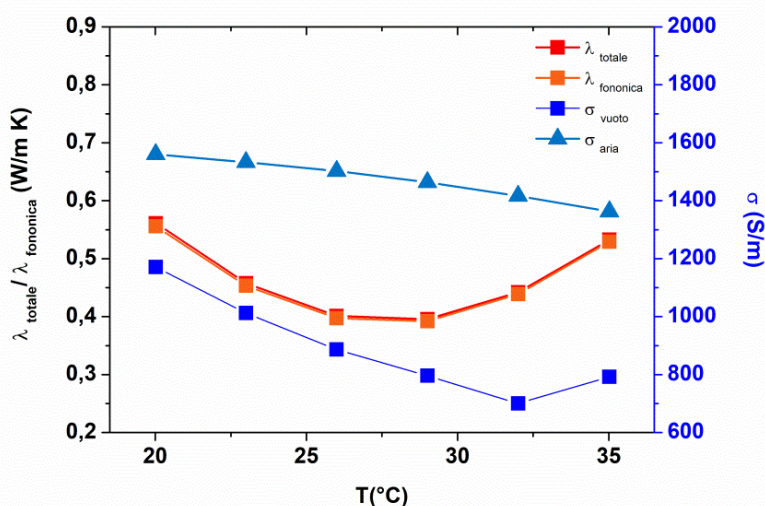


Figura 32. Conducibilità termica totale e componenti fononiche calcolate con l'equazione (4) nel caso dei provini test di ioduro di rame depositato a temperatura ambiente, 100°C e 200°C.

3.2.2 Misure di caratterizzazione funzionale a bassa temperatura

Il controllo della temperatura del sistema TFA è del tipo a retroazione negativa e parte del lavoro oggetto di questa relazione è stato dedicato anche alla ricerca ed alla determinazione dei valori ottimali dei cosiddetti parametri di controllo PID (*Proportional-Integral-Derivative*), tipici di questi sistemi, che consentissero di effettuare misure di caratterizzazione, dal minimo al massimo dei valori di temperatura potenzialmente raggiungibili, garantendo al contempo rapidità della misura e stabilità della temperatura.

Un'articolata procedura di test ha permesso di determinare i parametri di PID ottimali anche in termini di numero di gradini (*step*) di temperatura e tempi di stabilizzazione. Questo passaggio di ottimizzazione è particolarmente importante nel caso in cui si voglia garantire un'efficace modellazione dei processi di conduzione di carica per cui è necessario spingere la temperatura minima di misura ai livelli più bassi consentiti dal macchinario. In queste condizioni di misura, il sistema di raffreddamento del macchinario opera a circuito aperto e pertanto ha un'autonomia limitata al serbatoio di azoto liquido. L'obiettivo

principale del processo di ottimizzazione deve essere quello di effettuare cicli di misura in continua sfruttando esclusivamente la riserva di azoto liquido senza richiedere un *refill* del serbatoio durante l'esecuzione del ciclo termico. Nel nostro caso, si è potuto raggiungere la temperatura di $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ partendo da temperatura ambiente con intervalli di temperatura di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, realizzando un doppio ciclo di misurazioni (uno in discesa ed uno in salita) utilizzando il serbatoio di 25 litri fornito in dotazione con la macchina.

I test di raffreddamento usati non richiedono di fatto la misura di alcun parametro funzionale e sono stati realizzati usando un *chip* nudo ed ottimizzando il profilo a gradini della temperatura misurata del *chip*, in salita ed in discesa, provando vari valori dei parametri di controllo da utilizzare via software. Tale procedura di ottimizzazione non è affatto semplice e varie tecniche vengono suggerite in una consolidata letteratura. In generale, i parametri non sono gli stessi in tutti i campi di temperatura e dipendono dalle condizioni ambientali esterne alla apparecchiatura da controllare. I regolatori standard agiscono sui cosiddetti parametri Proporzionale, Integrale e Derivativo, che appunto determinano una azione proporzionale all'errore, all'integrale dell'errore ed alla derivata dell'errore. Ove per errore si intende la differenza fra il valore assegnato al segnale misurato in uscita (una temperatura nel nostro caso) e quello imposto ingresso e da raggiungere (vedi Figura 33). Scopo dell'ottimizzazione è quello di determinare le costanti di proporzionalità, rispettivamente indicate come K_P , K_I e K_D . Senza aggiungere ulteriori dettagli che esulerebbero dallo scopo di questa relazione, a riguardo si adottano svariati metodi in generale classificabili come ad anello aperto o chiuso. Vari approcci di tipo empirico vengono anche suggeriti e nel nostro caso specifico di particolare successo si è rivelato un metodo proposto da Soreshjani et al. [77] che con due soli set di parametri PID, al di sopra ed al di sotto di $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, ci ha consentito di realizzare misure fra $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (talvolta $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$) e $290\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Prima di illustrare alcuni esempi di tali tipi di caratterizzazione, mostriamo in Figura 34 le tre diverse tipologie di substrati su cui abbiamo testato le misure a bassa temperatura. Si tratta di due diversi tipi di *chip* della Linseis e di un substrato prodotto nei laboratori di Brindisi per le caratterizzazioni elettriche. Per buona parte della prima annualità, le misure sono state effettuate utilizzando *chip* di prima generazione che hanno dimostrato un'elevata percentuale di rottura delle essenziali membrane di nitruro di silicio per misurazioni in un ampio intervallo di temperatura. Ad una più attenta indagine, è risultato evidente come le rotture fossero una probabile conseguenza delle dilatazioni termiche differenziali occorrenti fra le membrane di supporto ed i film caratterizzati. Per ovviare a questo problema, in collaborazione con la ditta fornitrice, il *chip* è stato ingegnerizzato in modo tale da ridurre le dimensioni delle membrane abbassando il differenziale di dilatazione con il film ad esse sovrapposte e limitando le rotture. Tale opzione è risultata vincente ed i film di seconda generazione si sono dimostrati decisamente più robusti.

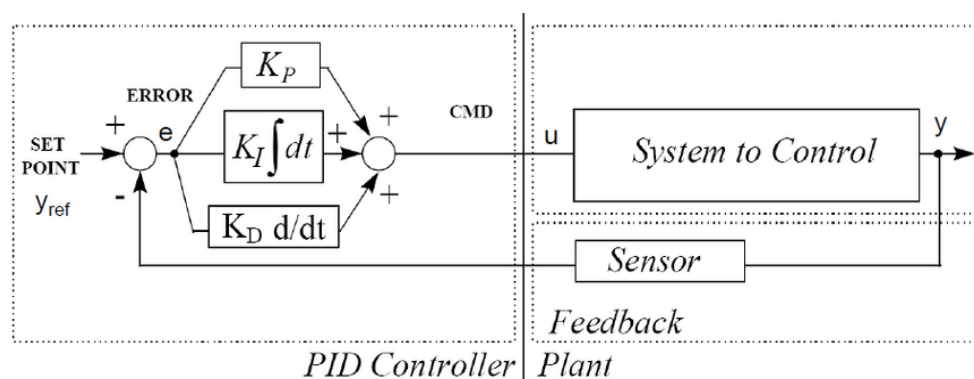


Figura. 33. Schema di principio del funzionamento di massima di un sistema di controllo a retro-azione negativa. I parametri PID sono controllati dal valore di tre costanti da ottimizzare allo scopo di ridurre la differenza fra set-point e temperatura misurata (errore), minima in un dato intervallo di tempo e non oscillante. Immagine tratta dal manuale del macchinario

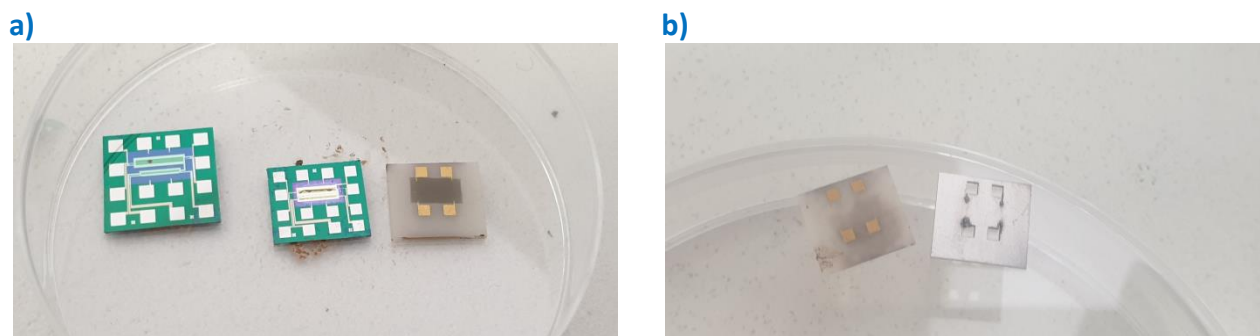


Figura 34. a) Un chip di prima generazione (10 mm x 10 mm), un chip di seconda generazione (9 mm x 9 mm), un substrato di nitruro di alluminio (AlN) auto-prodotto e di dimensioni 9 mm x 9 mm. b) Un substrato di AlN con i pad 2-4-6-7 depositati per mezzo della rispettiva maschera di acciaio.

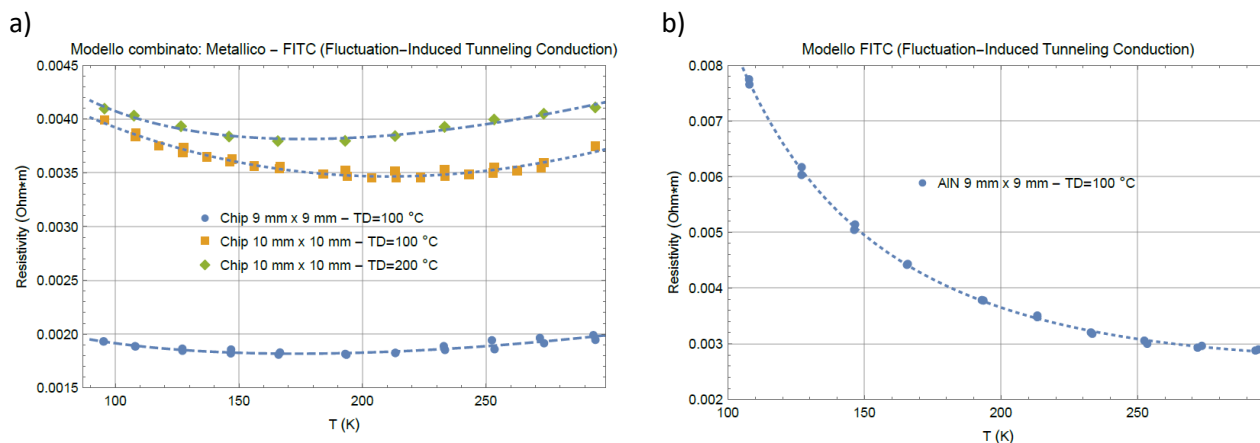


Figura 35. Effetto del substrato sul trasporto di carica del film. Confronto tra a) chip commerciali (prima e seconda generazione) e b) substrato autoprodotta di AlN. Resistività elettrica provini test di ioduro di rame depositato 100°C su chip di prima generazione e su chip di seconda generazione. I valori di resistività sono differenti ma hanno andamento simile con comportamento da semiconduttore al di sotto di circa 200K e metallico al di sopra.

La realizzazione in casa di substrato di AlN nasce con la nostra specifica esigenze di svincolare le misure di caratterizzazione elettrica dall'uso e dall'acquisto dei chip pre-strutturati. La scelta è caduta in prima battuta su AlN per la sua elevata conducibilità termica, ma in linea di principio anche altri substrati potrebbero essere utilizzati. Una maschera a taglio laser ha permesso di depositare su tale substrato quattro contatti in oro posizionati rispetto ai bordi esattamente come quelli 2-4-6-7 del chip in Figura 10.

Quali esempi riassuntivi di alcune tipiche caratterizzazioni elettriche effettuate sino alla temperatura di 100K (-170°C) riportiamo nelle Figura 35 a e b i risultati ottenuti dall'analisi del sample-1 depositato sulle diverse tipologie di substrati. Il modello usato per il fitting dei dati sperimentali è uno misto metallico (legge di potenza) e FITC (Fluctuation-Induced Tunneling Conductivity). Quest'ultimo è, in particolare, un modello di trasporto di carica tipico di certi materiali semiconduttori costituiti da micrograni [78]. Non discuteremo dei dettagli di questo modello di trasporto misto poiché esulerebbe dallo scopo di questa relazione che è focalizzata sugli aspetti legati alle criticità delle caratterizzazioni funzionali ed al modo per superarle. In questo contesto basti osservare come il substrato abbia una considerevole incidenza sul trasporto di carica

del film risultante e quindi sulla sua morfologia. Nel caso dei *chip* commerciali si nota come i valori di resistività seppur differenti presentino un andamento simile che presenta in corrispondenza dei 200K (-73 °C) una transizione da un andamento tipico di un semiconduttore ad uno metallico. Tale comportamento è molto differente da quello del medesimo campione depositato su substrato di AlN in corrispondenza del quale la resistività elettrica presenta un comportamento tipo semiconduttore in tutto il campo di temperatura indagato lasciando presumere che la temperatura di transizione metallica sia al di sopra della temperatura ambiente.

Alcune osservazioni essenziali devono essere effettuate in particolare per le misure a bassa temperatura. Si è già detto che le misure di conducibilità termica devono necessariamente essere effettuate sotto vuoto, e che quindi fenomeni di isteresi indotti dal vuoto costituiscono un problema da questo punto di vista. Ciò nondimeno, come già anticipato almeno per quanto concerne la misura del coefficiente di Seebeck e della resistività elettrica si può aggirare il problema ricorrendo a misure in aria, seppur a temperatura prudenzialmente inferiore ai 120 °C per preservare il sistema di misura da fenomeni di ossidazione. È evidente, però, che tutte le misure al di sotto di 0°C devono avvenire sotto vuoto. Ora, per applicazioni al di sotto dei 120 °C e comunque al di sopra della 0 °C ciò non costituisce un problema almeno in una certa misura (è il caso delle nostre applicazioni). D'altra parte, però, lo studio della conduzione elettrica a bassa temperatura e la sua modellazione, molto utile per la comprensione e la ottimizzazione dei meccanismi di conduzione, non potrà che essere effettuata sotto vuoto per cui risente dei fenomeni di desorbimento e di ciò va tenuto conto. Non tanto durante la misura vera e propria, dato che la bassa temperatura non favorisce il desorbimento di specie gassose, quanto perché prima ancora di avviare la rampa di misura il campione deve essere portato a temperatura ambiente in alto vuoto; e ciò modifica in generale le caratteristiche termo-elettriche del film.

4 Conclusioni

L'attività svolta durante la prima annualità del progetto 1.3 –Materiali di frontiera per usi energetici nell'ambito della linea di attività LA1.1 (Materiali termoelettrici – Definizione iniziale dei processi e macchinari di fabbricazione a film sottile) nasce dall'esigenza di identificare i materiali termoelettrici potenzialmente più interessanti per le applicazioni di *Energy harvesting* a basse temperature e di selezionare le metodologie di sintesi e deposizione caratterizzate da basso impatto ambientale, ridotti costi di produzione ed ampie prospettive applicative e di mercato.

Il lavoro condotto è stato articolato secondo le seguenti linee operative:

- Analisi dello stato dell'arte dei materiali attivi interessanti per le applicazioni a basse temperature;
- Individuazione degli approcci tecnologici tenendo conto della loro compatibilità con una produzione su scala pre-industriale nonché della loro disponibilità negli operatori attivi e coinvolgibili nel settore della ricerca e sviluppo di materiali;
- Analisi critica dei metodi di caratterizzazione e *testing*.

Lo studio condotto ha permesso di individuare nei materiali di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) e ioduro di rame (CuI) una potenziale coppia di materiali termoelettrici, rispettivamente di tipo n e p, caratterizzati da proprietà funzionali equiparabili e pertanto potenzialmente accoppiabili nella realizzazione di un dispositivo tipo TEG. Tali materiali rispondono pienamente ai criteri di selezione di sviluppo sostenibile e salvaguardia ambientale obiettivo di tale progetto. Su entrambe i materiali individuati sono stati condotti test preliminari di deposizione tramite tecniche di tipo PVD. La messa a punto di tali processi, sia di tipo evaporazione che di tipo *sputtering*, ha permesso di identificare i parametri più adatti per la realizzazione di un processo di deposizione stabile con rate di deposizione accettabile e risultante film con buone proprietà di adesione alla superficie del substrato di crescita e privo di contaminazioni apprezzabili, come evidenziato tramite analisi diffrattometrica a raggi X.

Parallelamente a queste attività è stata condotta un'analisi critica del sistema di misura TFA della Linseis, in dotazione presso il centro ENEA di Brindisi, che permette una caratterizzazione funzionale completa dei materiali termoelettrici consentendo di ottenere lo zT di un materiale in film sottile, usando coerentemente la conducibilità termica *in-plane* per calcolare tale figura di merito.

L'apparato si è dimostrato affidabile, veloce e preciso. Ciò nondimeno alcune criticità specifiche sono emerse nella caratterizzazione di alcuni materiali di potenziale interesse per le attività previste dal progetto. In particolare, i materiali analizzati hanno dimostrato di essere sensibili alle condizioni di alto vuoto cui la camera di misura opera nell'intervallo RT-290 °C e -170 °C-RT. Un modo per aggirare parzialmente il problema è quello di misurare resistività elettrica e coefficiente di Seebeck in aria per il calcolo del *power factor* dei materiali studiati. Tale accorgimento permetterebbe di analizzare in sicurezza i materiali solo fino a 120 °C. D'altra parte comunque resta problematica la caratterizzazione elettrica a bassa temperatura, e la misura della conducibilità termica in ogni caso da effettuare sotto vuoto. Per questa ragione si ritiene che un metodo più efficace da implementare e sviluppare sia quello di usare opportuni *cap layer* ottimizzati per ciascuno specifico materiale che impediscano fenomeni di desorbimento senza impedire la misura dei parametri termo-elettrici. Ed è questa una strada che si cercherà di percorrere nel corso delle future attività progettuali.

Una ultima importante considerazione concerne invece l'influenza che il substrato può avere sulle caratteristiche morfologiche ed indirettamente termoelettriche dei film studiati. A questo proposito appare importante nei limiti del possibile poter caratterizzare i materiali su vari substrati che possibilmente coincidano con quelli da usare nelle applicazioni finora ipotizzate. Per questa ragione si ritiene importante potenziare l'attuale sistema TFA con un up-grade complementare utile allo scopo. Ciò, d'altronde, consentirebbe di svincolare almeno in parte le misure di caratterizzazione dai *chip* pre-strutturati forniti dalla ditta costruttrice ed ampliare le possibilità di analisi a materiali quali ad esempio gli ibridi polimero-inorganici ottenibili con tecniche complementari a quelle di tipo PVD.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] Strategia Energetica Nazionale 2017
- [2] G. Bianchi, G.P. Panayiotou, L. Aresti, S. A. Kalogirou, G. A. Florides, K. Tsamos, S. A. Tassou, P. Christodoulides, “Estimating the waste heat recovery in the European Union Industry”, *Energ. Ecol. Environ.*, 4 (2019), pp. 211–221.
- [3] <http://www.heatroadmap.eu>
- [4] Markets (2018) “Waste Heat Recovery System Market by Application (Preheating and Steam & Electricity Generation), End-Use Industry (Petroleum Refining, Metal Production, Cement, Chemical, Paper & Pulp, and Textile) - Global Trends & Forecasts to 2021”, Markets (2018), <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/waste-heat-recovery-system-market-202657867.html>
- [5] A. Veziridis, W. Xie, S. Populoh, A. Weidenkaff, H. Böttner, “A birds-eye view of thermoelectrics research within the EU - recent, past and prospective activities and developments”, Poster presented at the 12th European Conference on Thermoelectrics (ECT), 24-26 September 2014, Madrid, Spain.
- [6] G.P. Panayiotou, G. Bianchi, G. Georgiou, L. Arestia, M. Argyrou, R. Agathokleous, K. M. Tsamos, S. A. Tassou, G. Florides, S. Kalogirou, P. Christodoulides, “Preliminary assessment of waste heat potential in major European industries”, *Energy Procedia*, 123 (2017), pp. 335–345.
- [7] M. Papapetrou, G. Kosmadakis, A. Cipollina, U. La Commare, G. Micale, “Industrial waste heat: estimation of the technically available resource in the EU per industrial sector, temperature level and country”, *Appl. Therm. Eng.*, 138 (2018) pp. 207–216.
- [8] H. Jouhara, N. Khordehghah, S. Almahmoud, B. Delpech, A. Chauhan, S. A. Tassou, “Waste heat recovery technologies and applications”, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, 6 (2018), pp. 268–289.
- [9] R. Agathokleous, G. Bianchi, G. Panayiotou, L. Aresti, M. C. Argyrou, G. S. Georgiou, S. A. Tassou, H. Jouhara, S. A. Kalogirou, G. A. Florides, P. Christodoulides, “Waste heat recovery in the EU industry and proposed new technologies”, *Energy Procedia*, 161(2019), pp. 489–496.
- [10] S. Brueckner, L. Miro', L.F. Cabeza, M. Pehnt, E. Laevemann, “Methods to estimate the industrial waste heat potential of regions—a categorization and literature review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 38 (2014), pp. 164–171.
- [11] Engineering Toolbox: Coefficients of Linear Thermal Expansion. Fonte: http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html.
- [12] Mineral commodity summaries, U.S. Geological Survey, (2020) pp. 1-200, <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.
- [13] Comunicazione della Commissione alle istituzioni concernente l'elenco 2017 delle materie prime essenziali per l'UE [COM(2017) 490 final.
- [14] Element Recovery and Sustainability, RSC Green Chemistry Series, (2013), A. J. Hunt (ed.), Cambridge, UK.
- [15] Towards the Circular Economy: Accelerating the scale-up across global supply chains, Ellen MacArthur Foundation, McKinsey & Company, World Economic Forum (WEF), (2014) Published by World Economic Forum, Geneva, Switzerland.
- [16] E.D. Williams, R.U. Ayers, M. Heller, “The 1.7 Kilogram Microchip: Energy and Material Use in the Production of Semiconductor Devices”, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002), pp. 5504-5510.
- [17] I.T. Witting, T.C. Chasapis, F. Ricci; M. Peters, N. A. Heinz, G. Hautier, G. J. Snyder, “The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. “*Adv. Electron. Mater.*, 5 (6), (2019), pp. 1-20.
- [18] J. Recatala-Gomez, A. Suwardi, I. Nandhakumar, A. Abutaha, K. Hippalgaonkar, “Toward Accelerated Thermoelectric Materials and Process Discovery”, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (2020), pp. 2240–2257.
- [19] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. “, *Nature*, 413 (2001), pp. 597–602.

- [20] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O'Quinn, S. Liu, N. El-Masry, M. Lamvik, "Low-temperature organometallic epitaxy and its application to superlattice structures in thermoelectrics", *Applied Physics Letters*, 75 (1999), pp. 1104–1106.
- [21] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. A. Yan, D.Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Y. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren, "High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys", *Science*, 320 (2008), pp. 634-638.
- [22] W. Wang, X. Li, T. Zhang, Y. Zhang, W. Jiang, X. G. Li, "Bi₂Te₃/Te Multiple Heterostructure Nanowire Arrays Formed by Confined Precipitation", *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007), pp. 6702-6703.
- [23] S. Walia, R. Weber, S. Sriram, M. Bhaskaran, K. Latham, S. Zhuiykov, K. Kalantar-Zadeh, "Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ based thermopower wave sources", *Energy & Environmental Science*, 4 (2011), pp. 3558-3564.
- [24] G.J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B.B. Iversen, "Disordered zinc in Zn₄Sb₃ with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties", *Nature Materials*, 3 (2004), pp. 458-463.
- [25] B.B. Iversen, "Fulfilling thermoelectric promises: β-Zn₄Sb₃ from materials research to power generation", *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010), pp. 10778-10787.
- [26] H.J. Gau, J.T. Yu, C.C. Wu, Y.K. Kuo, C.H. Ho, "Thermoelectric properties of Zn–Sb alloys doped with In", *Journal of Alloys and Compounds*, 480 (2009), pp. 73-75.
- [27] L. Bjerg, G.K. Madsen, B.B. Iversen, "Enhanced Thermoelectric Properties in Zinc Antimonides", *Chemistry of Materials*, 23 (2011), pp. 3907-3914.
- [28] Y. Sun, M. Christensen, S. Johnsen, N.V. Nong, Y. Ma, M. Sillassen, E. Zhang, A.E. Palmqvist, J. Bøttiger, B.B. Iversen, "Low-Cost High-Performance Zinc Antimonide Thin Films for Thermoelectric Applications", *Advanced Materials*, 24 (2012), pp. 1693-1696.
- [29] H. Y. Lee, I. J. Yang, J.-H. Yoon, S.-H. Jin, S. Kim and P. K. Song, "Thermoelectric Properties of Zinc-Doped Indium Tin Oxide Thin Films Prepared Using the Magnetron Co-Sputtering Method" *Coatings*, 9(2019), pp. 788 1-10.
- [30] P. Jood, R. J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S. X. Dou and G. Ramanath, "Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties", *Nano Letters*, 11 (2011), pp. 4337–4342.
- [31] J. Loureiro, N. Neves, R. Barros, T. Mateus, R. Santos, S. Filonovich, S. Reparaz, C. M. Sotomayor-Torres, F. Wyczisk, L. Divay, R. Martins, I. Ferreira "Transparent aluminium zinc oxide thin film with enhanced thermoelectric properties", *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014), pp. 6649-6655.
- [32] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G.J Snyder, "Copper ion liquid-like thermoelectrics", *Nature Materials*, 11 (2012), pp. 422-425.
- [33] X. Zhang, L.D. Zhao, "Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials", *Journal of Materiomics*, 1 (2015), pp. 92-105.
- [34] Z. Lin, C. Hollar, J. Kang, A. Yin, Y. Wang, H. Shiu, Y. Huang, Y. Hu, Y. Zhang, X.A. Duan, "A solution processable high-performance thermoelectric copper selenide thin film", *Advanced Materials*, 29 (2017), pp 1606662 1-6.
- [35] C. Yang, D. Souchay, M. Kneiß, M. Bogner, H. M. Wei, M. Lorenz, O. Oeckler, G. Benstetter, Y. Q. Fu and M. Grundmann, "Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth abundant p-type copper iodide thin film", *Nature Communications*, 8 (2017), pp. 16076 1-7.
- [36] C. Yang, M. Kneiß, M. Lorenz, M. Grundmann, "Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113 (2016), pp. 12929-12933.
- [37] 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.
- [38] J. Coroa, B. M. M. Faustino, A. Marques, C. Bianchi, T. Koskinen, T. Juntunen, I. Tittonen and I. Ferreira, "Highly transparent copper iodide thin film thermoelectric generator on a flexible substrate" *RSC Advances*, 9 (2019) pp. 35384-35391.

- [39] D. Beretta, A. Perego, G. Lanzania and M. Caironi, “Organic flexible thermoelectric generators: from modeling, a roadmap towards applications”, *Sustainable Energy Fuels*, 1 (2017), pp. 174-190.
- [40] H. Jin, J. Li, J. Iocozzia, X. Zeng, P.-C. Wei, C. Yang, N. Li, Z. Liu, Jr. H. He, T. Zhu, J. Wang, Z. Lin and S. Wang, “Hybrid Organic-Inorganic Thermoelectric Materials and Devices”, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (2019), pp. 15206 – 15226.
- [41] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu and D. Zhu, “Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently”, *Advanced Materials*, 26 (2014), pp. 6829–6851.
- [42] Y. Zhang, Y.J. Heo, M. Park, S.J. Park, “Recent Advances in Organic Thermoelectric Materials: Principle Mechanisms and Emerging Carbon-Based Green Energy Materials”, *Polymers*, 11 (2019), pp. 167-188.
- [43] Y. Dua, J. Xua, B. Paulb, P. Eklund, “Flexible thermoelectric materials and devices”, *Applied Materials Today*, 12 (2018) pp. 366–388
- [44] B. Russ, A. Gludell, J. J. Urban, M. L. Chabinyk and R. A. Segalman, “Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control”, *Nature Reviews Materials*, 1 (2016), pp. 1-14
- [45] S. Ortega, M. Ibanez, Y. Liu, Y. Zhang, M. V. Kovalenko, D. Cadavid and A. Cabot, “Bottom-up engineering of thermoelectric nanomaterials and devices from solution processed nanoparticle building blocks”, *Chemical Society Reviews*, 46 (2017), 46, pp. 3510—3528.
- [46] P. Chakraborty, T. Ma, A. H. Zahiri, L. Cao, and Y. Wang, “Carbon-Based Materials for Thermoelectrics”, *Advances in Condensed Matter Physics*, (2018), pp. 1-29.
- [47] C. Cho, K. L. Wallace, P. Tzeng, J.-H. Hsu, C. Yu, and J. C. Grunlan, “Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials”, *Advanced Energy Materials*, 6 (2016) pp. 1502168 1-8.
- [48] Y. Yin, K. Baskaran, and A. Tiwari, “A Review of Strategies for Developing Promising Thermoelectric Materials by Controlling Thermal Conduction”, *Physica Status Solidi A*, 216 (2019), pp. 1800904 1-14.
- [49] H. Jin, J. Li, J. Iocozzia, X. Zeng, P.C. Wei, C. Yang, N. Li, Z. Liu, Jr. H. He, T. Zhu, J. Wang, Z. Lin, and S. Wang, “Hybrid Organic–Inorganic Thermoelectric Materials and Devices”, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, (2019), pp. 15206–15226.
- [50] C. S. Birkel, W. G. Zeier, J. E. Douglas, B. R. Lettiere, C. E. Mills, G. Seward, A. Birkel, M. L. Snedaker, Y. Zhang, G. J. Snyder, T. M. Pollock, R. Seshadri and G. D. Stucky, “Rapid Microwave Preparation of Thermoelectric TiNiSn and TiCoSb Half-Heusler Compounds”, *Chemistry of Materials*, 24 (2012), pp. 2558–2565.
- [51] L. Wang, S. Zheng and H. Chen, “Enhanced electronic transport properties of Se-doped SnTe_(1-x)Se_x nanoparticles by microwave assisted solvothermal method”, *Journal of Electronic Materials*, 46 (2017), pp. 2847-2853.
- [52] K. Ding, H. Lu, Y. Zhang, M. L. Snedaker, D. Liu, J. A. Maciá-Agulló, and G. D. Stucky, “Microwave Synthesis of Microstructured and Nanostructured Metal Chalcogenides from Elemental Precursors in Phosphonium Ionic Liquids”, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014), pp. 15465–15468.
- [53] R. Freer, A.V. Powell, “Realising the potential of thermoelectric technology: a Roadmap”, *Journal of Materials Chemistry C*, 8 (2020), 441-463.
- [54] B. Zhou, Y. Zhao, L. Pu, J.-J. Zhu, “Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline Bi₂Te₃”, *Materials Chemistry and Physics*, 96 (2006), pp. 192–196.
- [55] G.-H. Dong, Y.-J. Zh and L.-D. Chen, “Microwave-assisted rapid synthesis of Sb₂Te₃ nanosheets and thermoelectric properties of bulk samples prepared by spark plasma sintering”, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010), pp. 1976–1981.
- [56] D. S. Y. Jayathilake, T. A. Nirmal Peiris, J. S. Sagu, D. B. Potter, K. G. U. Wijayantha, C. J. Carmalt, and D. J. Southee, “Microwave-Assisted Synthesis and Processing of Al-Doped, Ga-Doped, and Al, Ga codoped ZnO for the Pursuit of Optimal Conductivity for Transparent Conducting Film Fabrication”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017), pp. 4820–4829.
- [57] X. Xie, Y. Zhou, and K. Huang, “Advances in Microwave-Assisted Production of Reduced Graphene Oxide”, *Frontiers in Chemistry*, 7 (2019), pp. 1-11 (Article 355).

- [58] L.D. Hicks, M.S. Dresslhaus, "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit" *Phys. Rev. B*, 47 (1993), pp. 12727-12731.
- [59] L.D. Hicks, M.S. Dresslhaus, "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor", *Physical Review B*, 47 (1993), pp. 16631-16634.
- [60] P. Fan, Z. Zheng, Y. Li, Q. Lin, J. Luo, G. Liang, X. Cai, D. Zhang, F. Ye, "Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials" *Applied Physics Letters*, 106 (2015), 073901 1-4.
- [61] V. Linseis, F. Völklein, H. Reith, K. Nielsch, P. Woias, "Advanced platform for the in-plane ZT measurement of thin films", *Review of Scientific Instruments*, 89 (2018), pp. 015110 .
- [62] V. Linseis, F. Völklein, H. Reith, P. Woias, K. Nielsch, "Platform for in-plane ZT measurement and Hall coefficient determination of thin films in a temperature range from 120 K up to 450 K", *Journal of Materials Research*, 31(2016), pp. 3196-3204.
- [63] A. Sikora, H. Ftouni, J. Richard, C. Hébert, D. Eon, F. Omnes, O. Bourgeois, "Highly sensitive thermal conductivity measurements of suspended membranes (SiN and diamond) using a 3ω -Völklein method", *Review of Scientific Instruments*, 83 (2012), pp. 054902 1-7.
- [64] F. Völklein, H. Reith, A. Meier," Measuring methods for the investigation of in-plane and cross-plane thermal conductivity of thin films", *Physica Status Solidi (a)*, 210 (2013), pp. 106-118.
- [65] N. Kaiser, "Review of the fundamentals of thin-film growth," *Applied Optics*, 41 (2002), pp. 3053-3060; <https://www.osapublishing.org/ao/abstract.cfm?uri=ao-41-16-3053>
- [66] 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 - Cul film prepared by vacuum thermal evaporation" *Physica Status Solidi a*, 212 (2015), pp. 1466-1470.
- [67] J. Ghosh, R Ghosh, P.K. Giri, " Tuning the visible photoluminescence in Al doped ZnO thin film and its application in lael-free glucose detection", *Sensors and Actuators B*, 254 (2018), pp. 681-689.
- [68] R. Chwang, B. J. Smith, C. R. Crowell, "Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement" *Solid-State Electronics*, 17 (1974), pp. 1217-1227.
- [69] N. Vogel-Schäuble, Y. E. Romanyuk, S. Yoon, K. J. Saji, S. Populoh, S. Pokrant, M. Aguirre, A. Weidenkaff, "Thermoelectric properties of nanostructured Al-substituted ZnO thin films" *Thin Solid Films*, 520(2012), pp. 6869-6875.
- [70] P. Mele, S. Saini, H. Honda, K. Matsumoto, K. Miyazaki, H. Hagino, A. Ichinose, "Effect of substrate on thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films" *Applied Physics Letters*, 102 (2013), pp. 253903 1-4.
- [71] S. Saini, P. Mele, H. Honda, T. Suzuki, K. Matsumoto, K. Miyazaki, A. Ichinose, L. Molina Luna, R. Carlini, A. Tiwari, "Effect of self-grown seed layer on thermoelectric properties of ZnO thin films" *Thin Solid Films*, 605 (2016), pp. 289-294.
- [72] Y. Kokubun, H. Watanabe, M. Wada, "Electrical properties of Cul thin films" *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(1971), pp. 864-867.
- [73] M. N.Amalina, M. Rusop, "Investigation on the I₂: Cul thin films and its stability over time" *Microelectronic engineering*, 108(2013), pp. 106-111.
- [74] M. Grundmann, F. L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, H. von Wenckstern, "Cuprous iodide a p-type transparent semiconductor: History and novel applications" *Physica Status Solidi (a)*, 210(2013), pp. 1671-1703.
- [75] J. Wang, J. Li, S. S. Li, "Native p-type transparent conductive Cul via intrinsic defects" *Journal of Applied Physics*, 110 (2011), pp. 054907 1-5.
- [76] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegoda, V. P. S. Perera, G. M. L. P. Aponsu, K. G. U Wijayantha, "Deposition of thin conducting films of Cul on glass" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55 (1998), pp. 283-289.
- [77] M. H. Soreshjani, N. R. Abjadi, A. Kargar, G. A. Markadeh, "A comparison of fuzzy logic and PID controllers to control transmitted power using a TCSC" *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, 22 (2014), pp. 1463-1475.

[78] M. Kneiß, C. Yang, J. Barzola-Quiquia, G. Benndorf, H. von Wenckstern, P. Esquinazi, M. Lorenz, M. Grundmann, "Suppression of Grain Boundary Scattering in Multifunctional p-Type Transparent γ -CuI Thin Films due to Interface Tunneling Currents" *Advanced Materials Interfaces*, 5 (2018), pp. 1701411 1-12.

6 Abbreviazioni ed acronimi

AGZO OSSIDO DI ZINCO DROGATO CONTEMPORANEAMENTE CON GALLIO ED ALLUMINIO

AZO OSSIDO DI ZINCO DROGATO ALLUMINIO

CAGR TASSO COMPOSITO DI CRESCITA ANNUALE

C SETTORE INDUSTRIALE DELLE COSTRUZIONI

C&P SETTORE INDUSTRIALE CHIMICO E PETROLCHIMICO

CQDs DOTS A BASE CARBONIOSA

CTE ESPANSIONE TERMICA DEL MATERIALE

CVD CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

DMSO DIMETILSOLFOSSIDO

F&T SETTORE INDUSTRIALE CIBO E TABACCO

GZO OSSIDO DI ZINCO DROGATO GALLIO

IoT INTERNET DELLE COSE

I&S: LAVORAZIONE FERRO ED ACCIAIO

ITO OSSIDO DI INDIO-STAGNO

M MACCHINARI

M&Q ESTRAZIONE DEI MINERALI

MOCVD DEPOSIZIONE DA FASE CHIMICA DI METALLI ORGANICI

NFM SETTORE INDUSTRIALE DEI MINERALI NON FERROSI

NMM SETTORE INDUSTRIALE DEI MINERALI NON-METALLIFERI

PPP SETTORE INDUSTRIALE DELLA CARTA E STAMPA

PVD DEPOSIZIONE FISICA DA VAPORE

RGO GRAFENE OSSIDO RIDOTTO

TCO OSSIDO CONDUTTORE TRASPARENTE

TE SETTORE INDUSTRIALE DEI TRASPORTI

TEG GENERATORI TERMOELETTRICI

T&L SETTORE INDUSTRIALE DEL TESSILE E TEXTILE AND LEATHER

TFA THIN FILM ANALYZER

VdP CONFIGURAZIONE VAN DER PAUW

WHR RECUPERO DEI CASCAMI TERMICI

WSN RETE WIRELESS DI SENSORI

WWP SETTORE INDUSTRIALE DEL LEGNO E PRODOTTI DEL LEGNO