



Ricerca di Sistema elettrico

## Ottimizzazione stampa serigrafica di film di PEDOT:PSS commerciale e misura del coefficiente di SEEBECK

Antonio Imparato, Riccardo Miscioscia

Report RdS/PTR2020/265

Ottimizzazione stampa serigrafica di film di PEDOT:PSS commerciale e misura del coefficiente di SEEBECK

Antonio Imparato (ENEA), Riccardo Miscioscia (ENEA)

Aprile 2021

#### 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: WP1 Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: LA1.2 Materiali termoelettrici Implementazione e messa punto dei processi di fabbricazione di materiali

Termoelettrici

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 REALIZZAZIONE DI FILM DI PEDOT STAMPATI E LORO CARATTERIZZAZIONE.....	6
3 REALIZZAZIONE SISTEMA DA VUOTO PER LA MISURA DEL COEFFICIENTE DI SEEBECK.....	14
3.1 INTRODUZIONE.....	14
3.2 SCELTA DELLA METODOLOGIA DI MISURA.....	15
3.3 CRITICITÀ DELLA MISURA.....	16
3.4 DESCRIZIONE DEL SISTEMA.....	18
3.5 MISURA DEL COEFFICIENTE DI SEEBECK DEL NICHEL (CAMPIONE DI RIFERIMENTO).....	21
4 COEFFICIENTE DI SEEBECK DEI CAMPIONI DI PEDOT STAMPATO.....	25
5 CONCLUSIONI.....	27
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	27

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 REALIZZAZIONE DI FILM DI PEDOT STAMPATI E LORO CARATTERIZZAZIONE.....	6
3 REALIZZAZIONE SISTEMA DA VUOTO PER LA MISURA DEL COEFFICIENTE DI SEEBECK.....	14
3.1 INTRODUZIONE.....	14
3.2 SCELTA DELLA METODOLOGIA DI MISURA.....	15
3.3 CRITICITÀ DELLA MISURA.....	16
3.4 DESCRIZIONE DEL SISTEMA.....	18
3.5 MISURA DEL COEFFICIENTE DI SEEBECK DEL NICHEL (CAMPIONE DI RIFERIMENTO).....	21
4 COEFFICIENTE DI SEEBECK DEI CAMPIONI DI PEDOT STAMPATO.....	25
5 CONCLUSIONI.....	27
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	27

## Sommario

Le attività di ricerca svolte durante l'anno 2020 hanno riguardato l'ottimizzazione di film di PEDOT:PSS ottenuti mediante stampa serigrafica di inchiostro commerciale e utilizzando telai serigrafici opportunamente progettati per applicazioni termoelettriche.

Nel report vengono mostrate varie prove di ottimizzazione di stampa serigrafica di una pasta commerciale di PEDOT:PSS. I film ottenuti sono stati poi caratterizzati elettricamente, otticamente e morfologicamente.

Parallelamente, per la caratterizzazione delle proprietà termoelettriche dei film stampati su substrati flessibili, è stato progettato e realizzato un sistema da vuoto per la misura del coefficiente di Seebeck, parametro importante per investigare la capacità di un materiale di convertire calore in elettricità o viceversa e quindi legato alle proprietà termoelettriche del materiale stesso.

Tale sistema è stato testato misurando inizialmente il coefficiente di Seebeck di un conduttore di riferimento noto (nichel puro) e confrontando poi i risultati ottenuti con i numerosi dati di letteratura. Successivamente sono state effettuate ed analizzate le misure su campioni di PEDOT:PSS stampato.

## 1 Introduzione

Se da un lato le basse efficienze di conversione dei dispositivi termoelettrici ne impediscono un'ampia diffusione commerciale, esistono, tuttavia, una serie di applicazioni di nicchia dove questi dispositivi giocano un ruolo fondamentale. Tra questi, annoveriamo la generazione di energia elettrica nello spazio profondo, il recupero di energia in applicazioni su piccola scala e la refrigerazione elettronica. Tra le proprie caratteristiche vantaggiose, i dispositivi termoelettrici possono vantare compattezza, affidabilità e assenza di parti in movimento e quindi manutenzione praticamente nulla e silenziosità. Risulta inoltre interessante indagare la possibilità di realizzare dispositivi termoelettrici con materiali non convenzionali e metodi di lavorazione più economici e sostenibili rispetto alla tecnologia attualmente in uso. Si ritiene, infatti, che generatori termoelettrici costruiti mediante l'applicazione di materiali innovativi (semiconduttori organici e substrati flessibili) possa offrire nuovi spazi sia per l'ottimizzazione dei materiali in forma di film sottile, sia consentire applicazioni in nuove nicchie di mercato che trarranno beneficio dall'applicazione delle tecniche di stampa su larga area grazie alle quali si prevede di poter incrementare le correnti generate e le superfici dalle quali il recupero di energia da gradienti termici risulterà possibile.

Nell'ambito dell'Accordo di Programma fra Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA, in attuazione del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 della Ricerca di Sistema Elettrico nazionale, Progetto 1.3 - Materiali di Frontiera per usi Energetici, le attività richieste richiedono sia lo studio dei materiali termoelettrici, sia la realizzazione di prototipi di dispositivi e moduli generatori termoelettrici che la loro caratterizzazione.

Le attività descritte nel WP2 prevedono la progettazione, la realizzazione e il test di moduli termoelettrici (TE) allo stato solido e la loro validazione su scala laboratorio. In particolare, la linea di attività LA2.2 è dedicata all'allestimento di un set-up per la misura dei dispositivi in scala laboratorio e alla caratterizzazione di giunzioni metallo-semiconduttore, alla base del funzionamento di questi dispositivi.

Al fine di svolgere le attività di caratterizzazione richieste, ENEA è riuscita a realizzare in proprio un prototipo di camera di test con controllori bipolari, per la caratterizzazione dei materiali e dispositivi termoelettrici, impiegando materiale già acquisito precedentemente e risorse interne.

Scopo delle misure sarà quindi valutare le prestazioni dei materiali e dei dispositivi studiati con particolare riferimento all'efficienza di conversione termoelettrica. In generale, in presenza di generatori termoelettrici è importante misurare la corrente erogata ad un carico e la differenza di potenziale ai capi del dispositivo mentre per quanto riguarda strati di materiali semiconduttori è molto diffuso l'utilizzo della figura di merito adimensionale  $ZT = S^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$ . In cui S è il coefficiente di Seebeck del materiale,  $\sigma$  la sua conducibilità elettrica, T la temperatura media e  $\kappa$  la sua conducibilità termica.

È dunque fondamentale valutare il coefficiente di Seebeck in funzione della temperatura come parametro del materiale e indice della sua applicabilità in generatori termoelettrici.

Nonostante il set-up di misura sviluppato da ENEA sia stato concepito a partire da protocolli consolidati e noti da letteratura, trattandosi di un sistema prototipale, rimane la necessità di validare le misure effettuate confrontandone i risultati con standard noti. Questo obiettivo può essere raggiunto confrontando i dati risultanti dalla misura di un materiale noto con quanto riportato dalla letteratura tecnico-scientifica oppure confrontando gli stessi dati con quanto misurato attraverso un sistema di caratterizzazione che rispetti e implementi i metodi di test tuttora riconosciuti dalla comunità scientifica.

Non potendo ancora avvalerci di questa seconda opzione, utilizzeremo un materiale di test per verificare la funzionalità del set-up.

Il sistema di cui in questo report si descriveranno il funzionamento, l'architettura, le prestazioni, e del quale si mostreranno i primi risultati nella misura delle proprietà dei materiali termoelettrici, sarà la base che accompagnerà le attività di studio in questo progetto.

## 2 Realizzazione di film di PEDOT stampati e loro caratterizzazione

Per la realizzazione dei film di PEDOT:PSS è stata utilizzata una pasta commerciale (Agfa Orgacon EL-P-5015), le cui caratteristiche elettriche e reologiche principali sono riportate nella tabella I.

**Tabella I: Caratteristiche chimiche e fisiche della pasta di PEDOT:PSS AGFA**

Produttore	Codice	% solida	Viscosità Pa.S	Temperatura Curing °C	Tempo Curing min	Sheet Res (Ω/□)
AGFA	EL-P5015	2,5-5,5	50	130 - 120	2 - 3	190

I film sono stati realizzati mediante tecnologia di stampa screen-printing su substrati di PEN prodotti dalla Dupont con sigla Teonex Q51 con spessore di 125 μm.

Prima di essere utilizzati, i substrati sono stati lavati mediante sonicazione dapprima in acqua deionizzata, poi in isopropanolo e successivamente asciugati in forno a 130 °C. Successivamente, tali substrati sono stati trattati superficialmente con sistema ad effetto corona (150 W, 1.5 kV) per 10 secondi con lo scopo di migliorarne la bagnabilità e favorire l'adesione della pasta serigrafica il cui solvente è l'acqua.

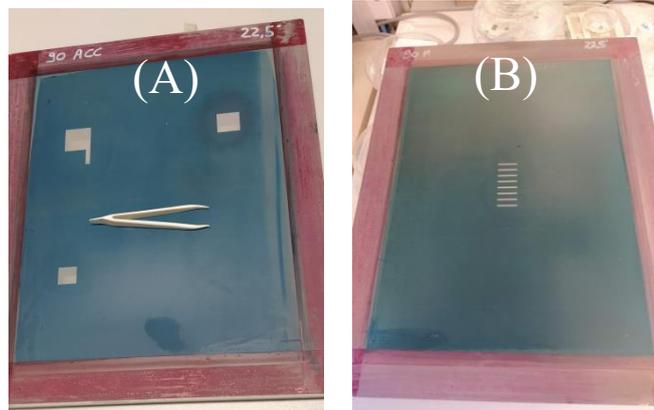
La stampa dei film è stata effettuata utilizzando uno dei due telai serigrafici, le cui caratteristiche sono mostrate in tabella II, acquistati secondo le indicazioni riportate nella scheda tecnica della pasta serigrafica. L'altro telaio sarà utilizzato in uno studio successivo per la realizzazione dei dispositivi termoelettrici.

**Tabella II: Caratteristiche dei telai serigrafici acquistati**

Mesh	Diametro filo μm	Apertura μm
90	30	80

Difatti, come mostrato in figura 1A,B, i due telai permettono di ottenere geometrie di stampa diverse e precisamente:

- per la stampa di singoli film di forma quadrata di varie dimensioni (2x2, 2.5x2.5, 3x3 cm<sup>2</sup>) ,per lo studio e l'ottimizzazione delle caratteristiche del materiale depositato (spessore, rugosità, coefficiente di Seebeck).
- per la stampa contemporanea di 8 film in serie di dimensione 20x2 mm<sup>2</sup> , per lo studio dei dispositivi termoelettrici a struttura piana.



**Fig. 1: Telai serigrafici utilizzati: A) per la stampa di singoli film, B) per la stampa contemporanea di 8 film in serie**

Per le attività relative al presente report è stato utilizzato il telaio A).

In generale, i parametri che influenzano la qualità di un film realizzato mediante il processo di stampa serigrafica sono legati:

- 1- al tipo di inchiostro
  - a- viscosità dell'inchiostro
  - b- natura e proprietà del solvente impiegato (organico o acqua)
  - c- percentuale e dimensione delle particelle della componente secca nell'inchiostro
  - d- trattamenti post-stampa
- 2- al tipo di telaio
  - a- materiale con cui è realizzata la tela (acciaio, poliestere, ecc)
  - b- il numero di fili per unità di area (mesh) e il loro diametro
  - c- dimensioni dell'apertura tra due fili della tela
  - d- tensione della tela
- 3- alla racla di stampa
  - a- durezza del materiale
  - b- forma e angolo dell'estremità a contatto con il telaio
- 4- al sistema di stampa
  - a- velocità della racla
  - b- pressione della racla
  - c- distanza tra racla e substrato prima del processo di stampa

Alcuni parametri non sono indipendenti, per esempio i parametri legati al tipo di telaio dipendono dal tipo di inchiostro: la mesh del telaio, il diametro dei fili e l'apertura della tela sono calcolate in base ai valori di viscosità, alle dimensioni delle particelle e al contenuto secco della pasta serigrafica. Altri parametri come quelli legati al sistema di stampa possono invece essere variati e influenzare anche sensibilmente le caratteristiche del film stampato.

Nel nostro caso, in cui i film stampati sono realizzati per applicazioni termoelettriche è importante studiare ed ottimizzare quei parametri di stampa che influenzano maggiormente l'uniformità di spessore, la finitura e la rugosità del film stampato. Infatti le proprietà termoelettriche di un materiale dipendono

notevolmente dalla sua conducibilità elettrica che, a sua volta, è legata alla rugosità e all'uniformità di spessore.

Come descritto in precedenza la pasta serigrafica di PEDOT:PSS utilizzata per la stampa è una pasta commerciale per la quale la ditta fornitrice indica il tipo di telaio da utilizzare e le modalità di trattamento post stampa.

Considerato che il sistema di stampa in nostro possesso non permette di modificare i parametri relativi alla racla, una volta fissati i parametri relativi al telaio e alla pasta, il nostro studio sui film stampati ha riguardato l'ottimizzazione di parametri quali la velocità della racla, la pressione della racla e la distanza tra telaio e substrato (snap-off) per ottenere valori dello spessore e della rugosità del film adeguati per un utilizzo in dispositivi termoelettrici.

La tabella III seguente mostra l'intervallo di variazione dei suddetti parametri adottati durante i test.

**Tabella III: Intervallo di variazione dei parametri di stampa serigrafica**

Velocità racla [mm/sec]	Snap-off [mm]	Pressione Racla [kg]
50 - 200	0.6 – 3.5	3-5

Occorre precisare che i due parametri snap-off e pressione della racla non sono del tutto indipendenti in quanto all'aumentare della distanza di snap-off potrebbe rendersi necessario aumentare la pressione della racla in modo da permettere alla tela di poter entrare in contatto con il substrato e consentire quindi la deposizione del materiale. I due parametri, insieme, influenzano la velocità di rilascio della tela, cioè la velocità con cui la tela si stacca dal substrato per effetto del suo pretensionamento e della sua elasticità.

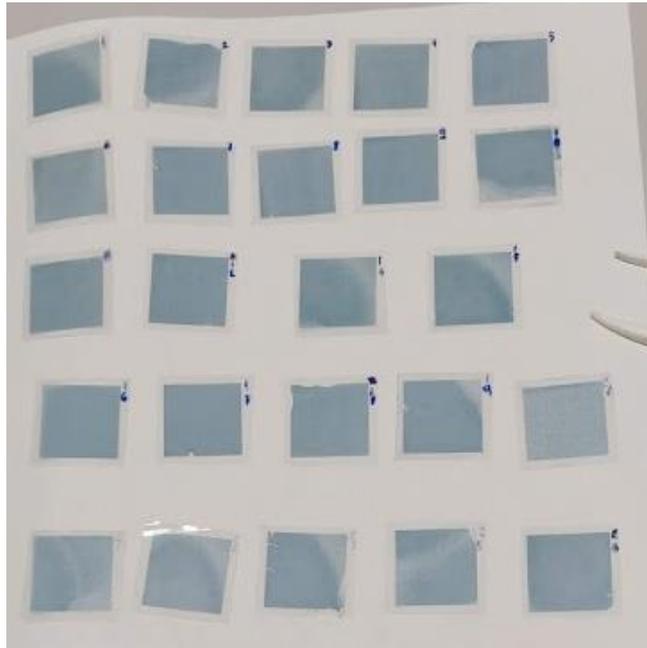
Inoltre non è stato possibile aumentare la pressione della racla oltre il valore massimo indicato in tabella III per evitare che la tela perdesse elasticità o addirittura si rompesse, per cui si è ritenuto opportuno non superare il livello indicato e ritenuto di sicurezza in base alla nostra esperienza.

Durante le prove di stampa i campioni sono stati analizzati mediante un visore con ingrandimento 15x che ha permesso, tra una stampa e la successiva, la valutazione qualitativa del grado di uniformità di spessore del film stampato in funzione del singolo parametro di stampa ed operare gli opportuni aggiustamenti.

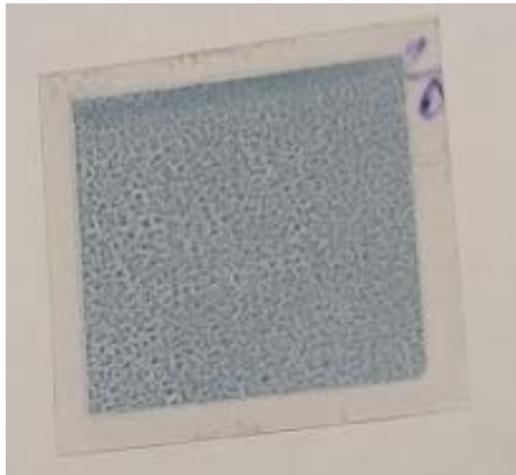
Al termine della stampa i film sono stati trattati termicamente in stufa a 130 °C per 15 minuti in modo da permettere al solvente (acqua) di evaporare.

Le figure 2,3,4 e 5 mostrano i campioni ottenuti in due prove di stampa al variare della distanza di snap-off nell'intervallo 0.6 – 3.5 mm (fig. 2 e 3) e della velocità della racla nell'intervallo 50 – 200 mm/sec (fig. 4 e 5).

I campioni sono rispettivamente ordinati secondo distanze di snap-off e velocità crescenti.



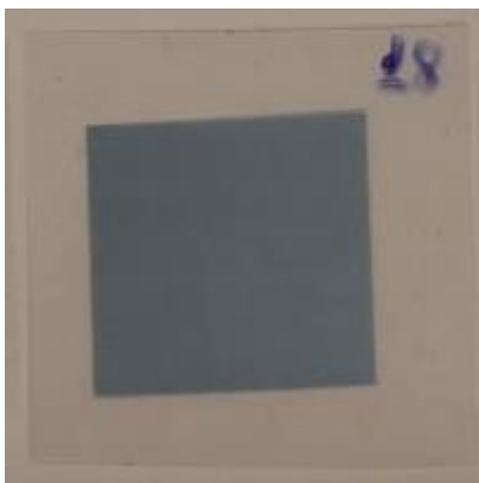
**Fig. 2: Campioni ottenuti variando la distanza snap-off nell'intervallo 0.6-3.5 mm**



**Fig. 3: Un campione della figura precedente in cui si nota una notevole non uniformità di spessore**



**Fig. 4: Campioni di stampa ottenuti variando la velocità della racla da 50 a 200 mm/sec**



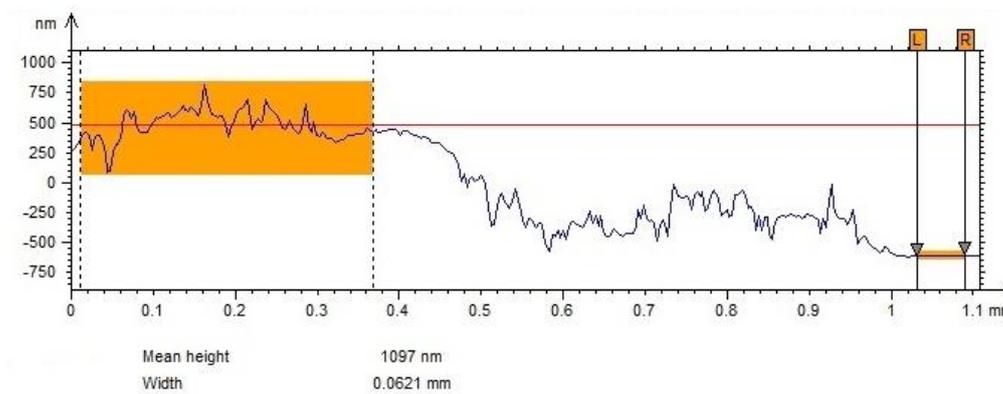
**Fig. 5: Campione della figura precedente che ha mostrato uniformità di spessore e rugosità contenuta entro il 10% dello spessore**

Si può osservare come per alcuni campioni è già visibile senza alcuna strumentazione una finitura non omogenea dovuta ad una pressione della racla insufficiente a determinare il contatto tra tela e substrato.

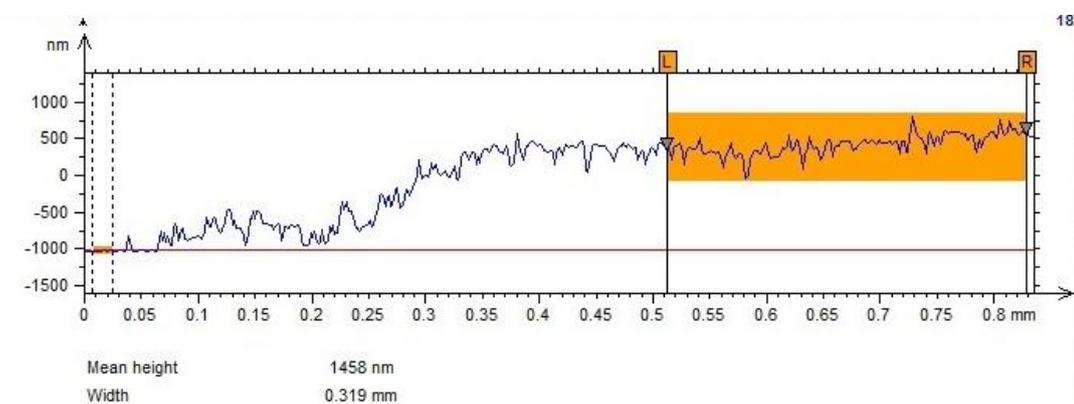
Per questo motivo il valore della pressione della racla è stato aggiustato man mano che veniva aumentata la distanza di snap-off.

I campioni sono stati caratterizzati mediante analisi al profilometro ottico per la misura dello spessore e della rugosità superficiale, analisi al SEM per valutarne la morfologia e analisi con sistema a quattro punte per la misura della conducibilità elettrica.

Le figure dalla 6 alla 13 seguenti riportano i dati delle misure effettuate al profilometro ottico per la caratterizzazione dello spessore e della rugosità relativi ai campioni della tabella 4.



**Fig. 6: profilo di spessore del campione 1**



**Fig. 7: profilo di spessore del campione 2**

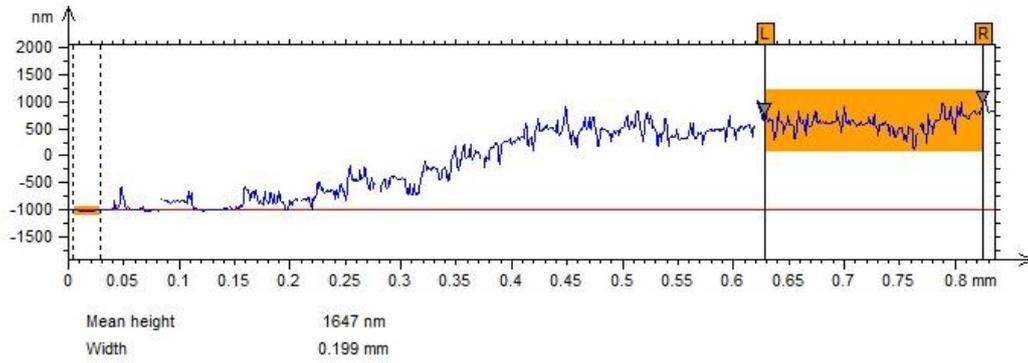


Fig. 8: profilo di spessore del campione 3

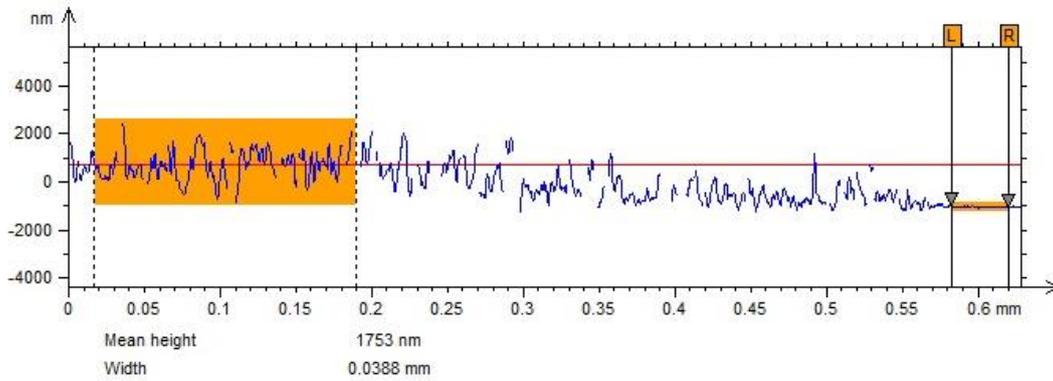
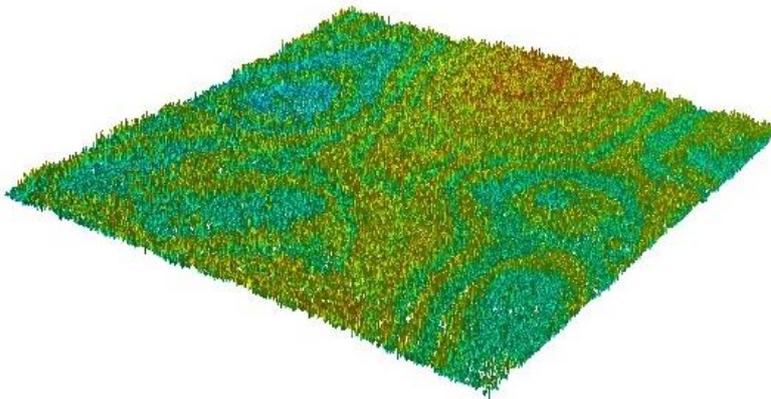


Fig. 9: profilo di spessore del campione 4



ISO 25178		
Height Parameters		
Sq	573	nm
Ssk	0.755	
Sku	3.24	
Sp	3403	nm
Sv	2346	nm
Sz	5749	nm
Sa	458	nm
Functional Parameters		
Smr	0.0112	%
Smc	-90803	nm
Sxp	739	nm

Fig. 10: rugosità campione 1

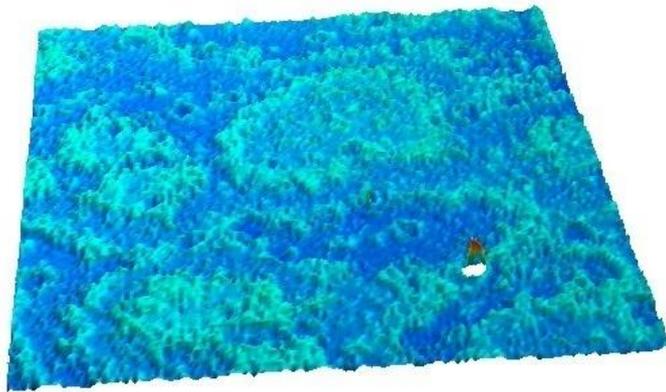


Fig. 11: rugosità campione 2

ISO 25178		
Height Parameters		
Sq	383	nm
Ssk	0.657	
Sku	6.57	
Sp	5321	nm
Sv	1775	nm
Sz	7096	nm
Sa	314	nm
Functional Parameters		
Smr	0.0134	%
Smc	-431	nm
Sxp	548	nm

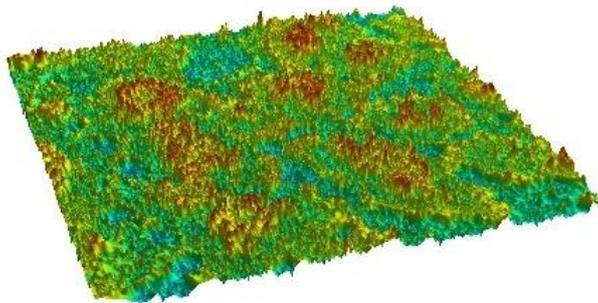


Fig. 12: rugosità campione 3

ISO 25178		
Height Parameters		
Sq	230	nm
Ssk	0.571	
Sku	3.64	
Sp	1183	nm
Sv	897	nm
Sz	2080	nm
Sa	181	nm
Functional Parameters		
Smr	20.0	%
Smc	-540998	nm
Sxp	362	nm

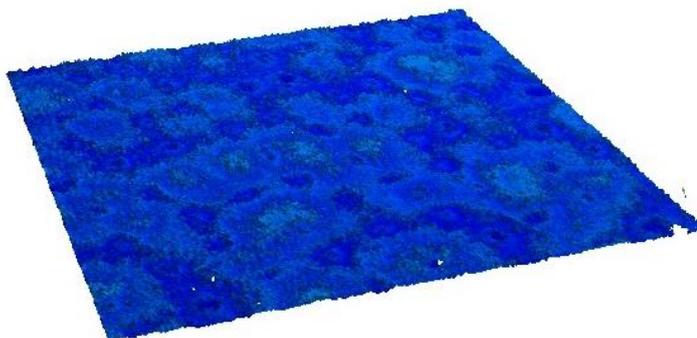


Fig. 13: rugosità campione 4

ISO 25178		
Height Parameters		
Sq	284	nm
Ssk	0.672	
Sku	12.9	
Sp	6937	nm
Sv	1238	nm
Sz	8175	nm
Sa	226	nm
Functional Parameters		
Smr	0.00239	%
Smc	-2208	nm
Sxp	504	nm

Dall'analisi strumentale delle numerose stampe effettuate risulta che entrambi i parametri sotto osservazione, snap-off e velocità di avanzamento della racla, influenzano sia lo spessore che la rugosità superficiale. Si è potuto però stabilire che aumentando il valore di entrambi i parametri è aumentato lo spessore ed è diminuita la rugosità del film di PEDOT stampato. Tale andamento non si è però verificato per l'intero intervallo di variazione dei due parametri, come mostrato tabella IV in cui sono riportati le combinazioni snap-off e velocità per cui sono stati ottenuti i migliori valori di rugosità.

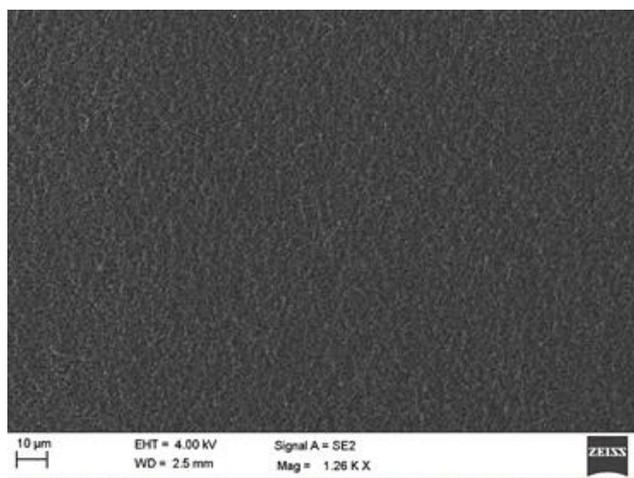
Il valore più basso di rugosità, ottenuto per snap-off di 1.5 mm e velocità di racla di 150mm/sec, è stato di 230 nm, 14% circa rispetto allo spessore del film.

**Tabella IV : Valori di rugosità  $S_q$ , di spessore e di sheet resistance dei film realizzati per screen-printing**

Campione	Rugosità [nm]	Spessore [nm]	Sheet Resistance [ $\Omega/\square$ ]	Conducibilità [S/cm]	Snap-off [mm]	Velocità racla [mm/sec]
<b>1</b>	573	1097	105	70	0.3	50
<b>2</b>	383	1458	98	70	0.6	100
<b>3</b>	230	1647	94	64	1.5	150
<b>4</b>	284	1753	85	63	2.5	200

Dalla tabella IV si evince che al diminuire della rugosità dei film, la sua conducibilità elettrica diminuisce.

Il buon livello di uniformità dei campioni è stato anche verificato ed osservato al microscopio elettronico a scansione (SEM) la cui analisi è riportata in figura 14.



**Fig. 14: Immagine SEM del campione n.3 di PEDOT:PSS stampato**

### 3 Realizzazione sistema da vuoto per la misura del coefficiente di Seebeck

#### 3.1 Introduzione

Per l’analisi delle proprietà termoelettriche dei campioni, in particolare la misura del coefficiente di Seebeck, è stato realizzato presso i laboratori di Portici un sistema dedicato che permette di effettuare la misura in vuoto e nel range di temperatura 15 – 65 °C. In una fase successiva si prevede di upgradare il sistema sia per effettuare anche la misura della conducibilità elettrica sia per rendere possibile l’analisi dei materiali in un range di temperature più esteso. Occorre precisare che la realizzazione del sistema è stata effettuata completamente “in casa” e sono state impiegate sia risorse materiali già presenti nel laboratorio, ma precedentemente assemblate per apparecchiature dedicate ad altre applicazioni, sia apparecchiature di nuova acquisizione.

Il sistema realizzato sarà utilizzato, oltre che per la misura del coefficiente di Seebeck dei materiali stampati, anche per la misura delle prestazioni dei dispositivi che saranno successivamente realizzati con gli stessi materiali. Anche se la descrizione dettagliata del sistema è effettuata in questo report, è importante precisare che le attività svolte per la sua realizzazione fanno riferimento ad entrambe le linee di attività relative ai materiali (LA1.2) e dispositivi (LA2.2) termoelettrici.

### 3.2 Scelta della metodologia di misura

Per la misura del coefficiente di Seebeck sono normalmente utilizzate due tecniche: la tecnica integrale e la tecnica differenziale. <sup>[3][4][5]</sup>

La tecnica integrale prevede di mantenere un estremo del campione ad una temperatura  $T_1$  fissa e costante mentre la temperatura dell'estremo opposto viene fatta variare nell'intervallo di interesse  $T_1 + \Delta T$ .

Tale metodo oltre a riprodurre più fedelmente le reali condizioni operative di funzionamento di un dispositivo termoelettrico, minimizza l'effetto delle eventuali tensioni di offset in quanto i valori delle tensioni sono elevati grazie alla elevata differenza di temperatura  $\Delta T$  imposta al campione. Tale metodo, però, trova applicazione solo per materiali in forma di filo molto lungo altrimenti, a causa della conducibilità termica del materiale, sarà complicato mantenere elevati  $\Delta T$  ad alte temperature.

Nella tecnica differenziale agli estremi del materiale viene imposta una differenza di temperatura  $\Delta T = T_1 - T_2$  variabile e tale che  $T_m = (T_1 + T_2)/2$  sia costante. Per ogni fissato intervallo di temperatura  $\Delta T$  viene misurata la differenza di potenziale generata  $\Delta V$ . Il coefficiente di Seebeck è dato, quindi, dal rapporto  $S = \Delta V/\Delta T$  se sono verificate le condizioni  $\Delta T/T_m \ll 1$  e  $\Delta S/S \ll 1$ .

Per quanto riguarda la tecnica differenziale, in funzione del comportamento nel tempo del gradiente di temperatura si possono avere tre modalità di misura: equilibrio (DC), quasi equilibrio (qDC), transitorio (AC).

Nel caso di misura DC vengono riportati su un grafico i punti relativi alle coppie  $(\Delta T, \Delta V)$  misurate. Il coefficiente di Seebeck potrà quindi essere calcolato come la pendenza dell'approssimazione lineare della disposizione dei punti sul grafico. Il metodo DC ha quindi anche il vantaggio di non dipendere da eventuali offset nella misura della tensione di Seebeck.

Lo svantaggio della tecnica DC è che il raggiungimento delle condizioni stazionarie avviene in un tempo molto lungo per cui, per ottenere una caratterizzazione per più valori di temperatura media e più valori di  $\Delta T$ , la misura richiede molto tempo e materiali con comportamento stabile nel tempo.

Nel caso di misura qDC, la differenza di temperatura ai capi del campione viene variata nel tempo e contemporaneamente vengono misurate in modo continuo differenze di temperatura e di tensioni prodotte.

Tale metodo richiede strumentazione aggiuntiva e più sofisticata rispetto al metodo DC in quanto più soggetta ad errori di misura dovuti alle perturbazioni temporali delle temperature e alla non contemporaneità di rilevamento delle temperature della tensione. E' quindi essenziale nel caso qDC effettuare la misura delle temperature e delle tensioni contemporaneamente e in modo continuo rendendosi necessario l'utilizzo di almeno tre nanovoltmetri.

Nel caso di misura AC, al campione viene applicata una differenza di temperatura secondo il seguente andamento sinusoidale:

$$\Delta T \sin(\omega t) \text{ con } 10 < \Delta T < 500 \text{ mK e } 0.1 < \omega/2\pi < 60 \text{ Hz}$$

mentre i valori di temperatura e tensione sono estratti con l'ausilio di un amplificatore lock-in. Anche in questa modalità la misura richiede maggiore strumentazione rispetto al metodo DC.

Nel nostro caso, anche considerando la strumentazione attualmente disponibile presso i nostri laboratori e tenendo conto del costo e dei tempi di approvvigionamento di strumentazione aggiuntiva, è stata scelta come tecnica di misura quella DC che ci ha consentito di approntare l'intero sistema nei tempi previsti per le attività del progetto, con l'intenzione in futuro si apportare le opportune modifiche necessarie a renderlo più versatile e preciso anche mediante acquisto di nuova strumentazione.

### 3.3 Criticità della misura

Nel presente paragrafo sono evidenziate le criticità legate alla determinazione del coefficiente di Seebeck di un materiale e le modalità con le quali si è cercato di minimizzarle nel nostro sistema. <sup>[1]</sup>

La misura del coefficiente di Seebeck di un materiale "A" richiede che detto materiale sia sottoposto ad una differenza di temperatura tra due sue zone tipicamente poste all'estremità del provino, ovvero che il campione sia interessato da un gradiente termico i cui valori limite siano noti e controllati. Affinché la stima del coefficiente di Seebeck sia attendibile, il sistema di misura deve poter controllare in modo preciso e stabile le temperature  $T_1$  (freddo) e  $T_2$  (caldo) presenti alle zone designate per la misura e, di conseguenza, fissare in maniera accurata la loro differenza  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Come conseguenza della differenza di temperatura tra la zona calda e la zona fredda, il provino sarà interessato da trasporto di carica per diffusione che vedrà i portatori migrare dalle zone a temperatura maggiore (a temperatura  $T_1$ ) verso le zone a temperatura minore (a temperatura  $T_2$ ) stabilendo una differenza di potenziale elettrico tra le due zone. Si rende pertanto necessario effettuare in modo accurato sia il controllo e la misura delle temperature  $T_1$  e  $T_2$  (e della loro differenza) sia della differenza di potenziale generata ai due estremi  $\Delta V = V_1 - V_2 = V(T_1) - V(T_2)$ . Sarà inoltre necessario che le temperature e le tensioni generate per effetto termoelettrico (effetto Seebeck) siano misurate nello stesso punto del materiale e nello stesso istante temporale. È inoltre fondamentale curarsi di minimizzare gli scambi convettivi all'interno dell'ambiente di misura e quindi le fluttuazioni termiche.

Nella progettazione del setup di misura si è fatto riferimento allo schema di principio mostrato in figura 15.

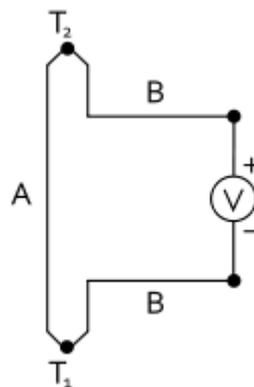


Fig. 15: Schema di principio per la misura del coefficiente di Seebeck

Nello schema di figura 15 si vede il materiale "A" rappresentato come un filo conduttore che in corrispondenza delle sue estremità è stato collegato ad un voltmetro "V" attraverso due conduttori elettrici

realizzati in materiale "B". Le due giunzioni tra materiali (A-B) si trovano a due temperature differenti che il set-up di misura deve poter imporre, controllare e misurare per effetto delle quali, il voltmetro rileverà una differenza di potenziale. Le temperature  $T_1$  e  $T_2$  possono essere acquisite a loro volta attraverso due trasduttori termoelettrici (due termocoppie).

In pratica, per effettuare la misura è possibile impiegare due termocoppie per la misura delle temperature  $T_1$  e  $T_2$  le cui estremità (giunzioni) conduttive potranno essere impiegate anche per misurare la differenza di potenziale tra le due zone del campione di cui si misura la temperatura. Dovranno quindi essere misurate tre tensioni elettriche: le differenze di potenziale ai capi delle termocoppie e la tensione generata per effetto Seebeck che può essere prelevata ai capi dei due conduttori analoghi delle due termocoppie. Così come sarà mostrato in seguito nel caso di termocoppie di tipo T, ci riferiremo nella fattispecie ai due conduttori di rame. Il sistema di misura così proposto prevede che due termocoppie svolgano contemporaneamente il ruolo di sensori di temperatura e di puntali, ovvero di sonde per la misura elettrica. Pertanto, in queste condizioni è necessario che i contatti all'interfaccia tra le termocoppie e il materiale siano ohmici e isotermi.

Poiché tipicamente la tensione di Seebeck da misurare è nell'ordine del  $\mu\text{V}$ , è stato utilizzato uno strumento dotato risoluzione adeguata e offset minimo.

Come è noto, la temperatura calcolata a partire dalla tensione generata dalle due termocoppie è riferita alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$ . Per cui, per ricavare l'effettiva temperatura ai due estremi del materiale, è necessario conoscere l'esatta temperatura del giunto freddo delle termocoppie cioè quella a cui si trovano le giunzioni effettuate tra gli estremi delle termocoppie e i cavi di rame per il collegamento con lo strumento di misura. Inoltre, la temperatura del giunto freddo deve essere mantenuta costante o, almeno, la sua variazione deve essere molto lenta.

Per questo motivo, il giunto freddo è stato racchiuso in una scatola termostata la cui temperatura è misurata mediante un sensore di temperatura (Pt100) connesso ad un lettore opportuno: in questo modo si potranno compensare le termocoppie stesse e determinare i valori corretti di  $T_1$  e  $T_2$ .

Il coefficiente di Seebeck misurato secondo questa procedura non è assoluto ma relativo, cioè è funzione del materiale di cui sono costituiti i cavi di collegamento con il voltmetro. Se, infatti, per la stima di  $S_A$  si adotta il metodo differenziale e si ipotizza che la differenza ( $T_2 - T_1$ ) sia piccola rispetto alla temperatura media  $(T_2 + T_1)/2$ .

Il coefficiente di Seebeck si può esprimere come segue:

$$S_A = - \Delta V / \Delta T + S_B \quad (1)$$

Quindi, per poter conoscere il valore assoluto  $S_A$  del coefficiente di Seebeck del materiale oggetto della misura sarà necessario conoscere il valore assoluto del coefficiente di Seebeck  $S_B$  del materiale di cui sono composti i cavi di collegamento. Per alcuni materiali, ad esempio per rame e platino, è stato possibile realizzare la misura del coefficiente di Seebeck assoluto e dai dati ricavati sperimentalmente ricavare una formula empirica interpolata.

Nel nostro caso, le termocoppie sono di tipo "T", pertanto i cavi di collegamento sono di rame. Per ricavare il coefficiente di Seebeck del materiale sotto osservazione si è fatto uso la seguente formula empirica: <sup>[2][3]</sup>

$$S_B = S_{Cu}(T) = 0.41 * T * [\exp(-T/93) + 0.123 - 0,442/(1 + (T/172.4)^3)] + 0.804 \quad (2)$$

valida nell'intervallo di temperatura  $70 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$  con un errore di  $\pm 0.1 \mu\text{V/K}$

Analoga forma empirica è anche disponibile per conduttori in platino nel caso si utilizzassero per la misura delle temperature delle termocoppie di tipo S e, di conseguenza, cavi di collegamento in platino.

### 3.4 Descrizione del sistema

Il sistema è stato progettato per testare dispositivi planari o film di materiale nell'intervallo di temperatura di 300-360 K. Particolare attenzione è stata posta al collegamento tra i fili della termocoppia e il voltmetro e alla costruzione della giunzione di riferimento. In particolare, la tensione e la temperatura vengono misurate negli stessi punti e negli stessi istanti di tempo. Le interfacce di contatto con il campione sono state progettate e costruite per essere ohmiche e isoterme e la misurazione della tensione Seebeck è stata eseguita con offset minimi.

L'apparecchio è costituito da una camera a vuoto collegata a un sistema di pompaggio costituito da una pompa turbo e una pompa rotativa. Quando il vuoto raggiunge una pressione di set-point (riferimento) conveniente, la camera può essere isolata chiudendo una valvola gate e il pompaggio può essere interrotto per ridurre il rumore elettrico durante la misurazione mentre il livello di vuoto è monitorato da un misuratore di pressione full-range.

I due estremi del campione vengono riscaldati o raffreddati alla temperatura di misura per mezzo di due celle di Peltier TEC1-12706 con potenza massima 50W pilotate da due controllori Adaptive® JUNIOR ADJ-48-450-UR PID programmabili collegati al computer. Il supporto delle due celle Peltier (sulle quali viene posto il campione da misurare) è raffreddato da un flusso continuo di acqua la cui temperatura è monitorata mediante una termocoppia di tipo K al fine di stabilizzare le prestazioni del sistema di misura.

Le temperature agli estremi del campione sono rilevate mediante due termocoppie di tipo T rame-costantana e la loro variazione nel tempo fino al raggiungimento della condizione stazionaria è monitorata tramite software che ne genera il grafico in tempo reale al fine di consentire all'operatore di rilevare il raggiungimento delle condizioni stazionarie in cui è possibile effettuare la misura.

Anche la temperatura ambiente della camera viene monitorata tramite una termocoppia aggiuntiva di tipo K.

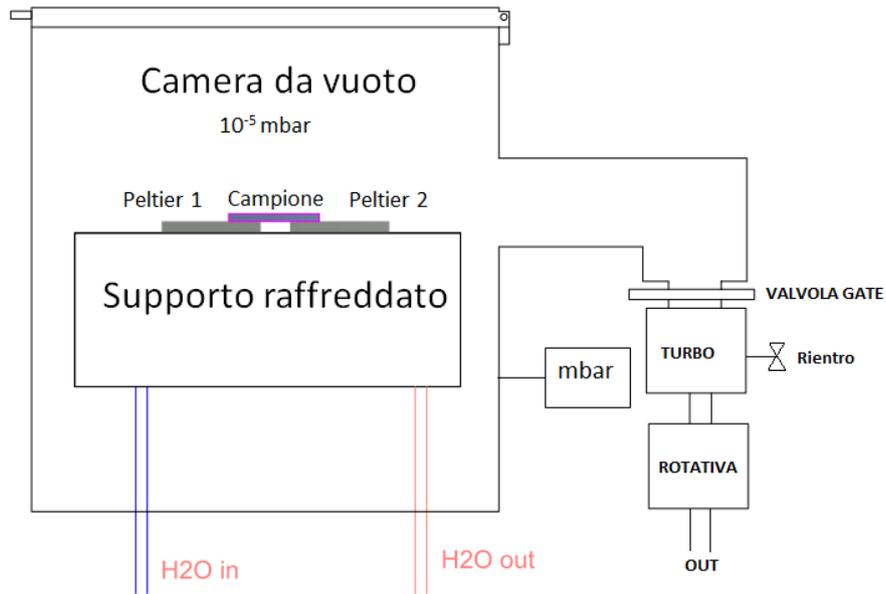
I valori delle tensioni di uscita delle due termocoppie e la tensione generata tra la zona calda e fredda sono misurati da un multimetro da banco Keithley 2100 a 6,5 cifre con interfaccia USB e le temperature delle zone calde e fredde sono calcolate tenendo conto della temperatura di giunto freddo (riferimento).

Infatti, le due termocoppie di tipo T sono collegate tramite apposite prolunghe di tipo T ai cavi di rame per il collegamento con il multimetro, tale collegamento è stato realizzato all'interno di una scatola resa il più possibile termicamente isolata in modo da stabilizzare la temperatura di riferimento per la misura della zona calda e fredda del campione. La temperatura all'interno della scatola è monitorata mediante un sensore resistivo Pt100 collegato ad un lettore di temperatura e viene rilevata prima di iniziare la misura in modo da calcolare con precisione la temperatura agli estremi del campione.

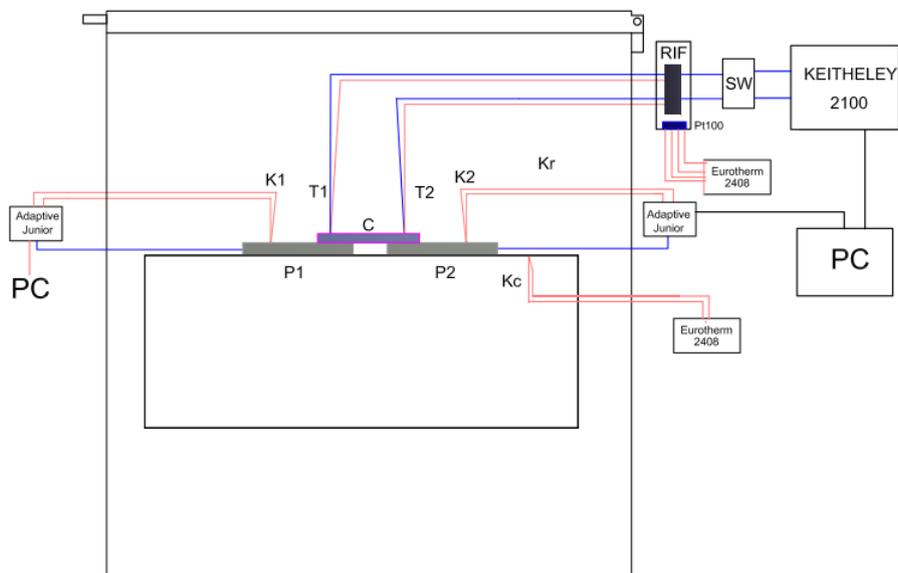
Disponendo di un solo multimetro è stato introdotto un commutatore a tre posizioni con cui è possibile effettuare in sequenza prima le due misure della tensione generata dalle termocoppie agli estremi del campione e poi la tensione generata tra i contatti in rame delle termocoppie stesse T. Per ognuna di queste misure vengono rilevati 200 campioni in un intervallo di 30 secondi e calcolati i valori medi, minimo e massimo in modo da avere una stima dell'errore di tutta la catena di misura.

L'intera misura è comandata da un software appositamente scritto in linguaggio Python con relativi pacchetti pyvisa e pyplot che effettua tutti calcoli necessari alla determinazione della temperatura effettiva delle due estremità del campione e della relativa tensione generata ai suoi capi.

Le figg. 16 e 17 mostrano gli schemi e le figure 18, 19 e 20 le foto del sistema da vuoto realizzato.



**Fig. 16: Schema del sottosistema da vuoto**



**Fig. 17: Schema del sottosistema di controllo**

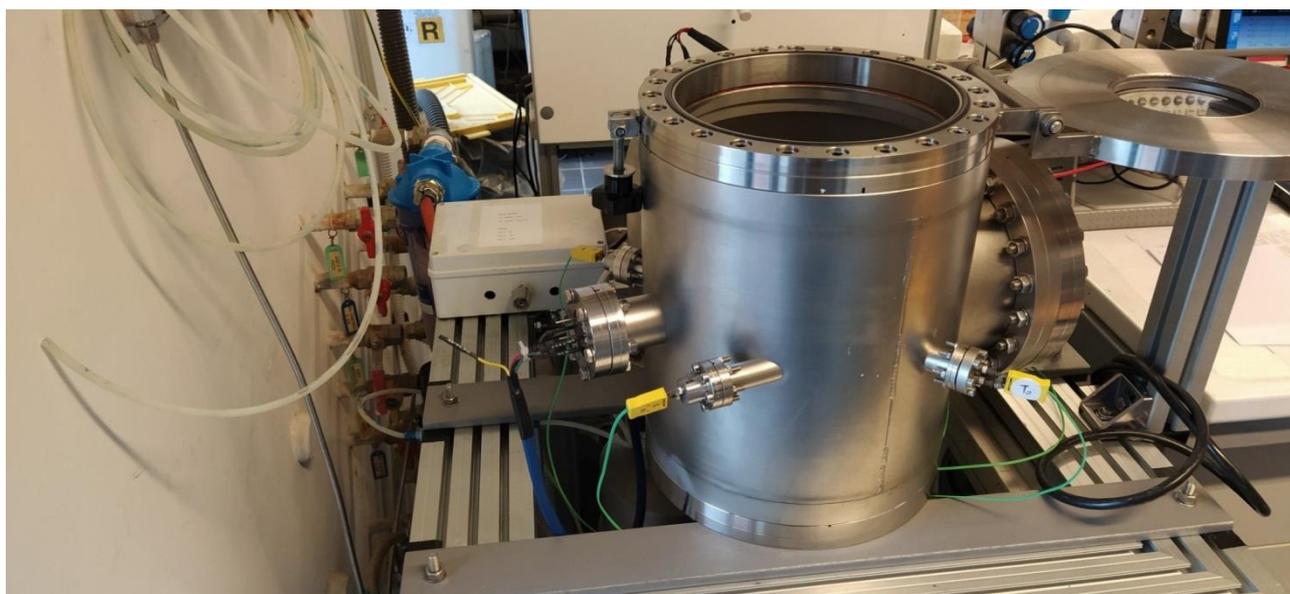


Fig. 18: Camera da vuoto

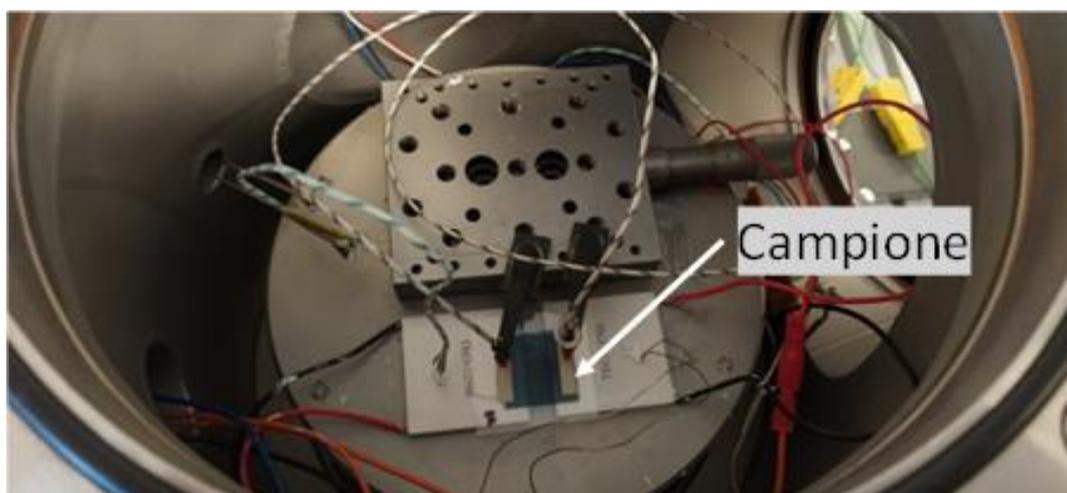


Fig. 19 : Interno della camera da vuoto con la disposizione del campione pronto per la misura.



**Fig. 20: Intero sistema da vuoto e di controllo**

### *3.5 Misura del coefficiente di Seebeck del Nichel (campione di riferimento)*

Per verificare la correttezza dei dati forniti dal sistema realizzato per la misura del coefficiente di Seebeck di un materiale abbiamo confrontato i dati misurati su di un materiale campione con quelli riconosciuti come standard riferiti in letteratura.

Per tale scopo è stata effettuata la misura su un campione di nichel puro di cui sono noti in letteratura i dati usati come riferimento sono mostrati nella figura 21. <sup>[6]</sup>

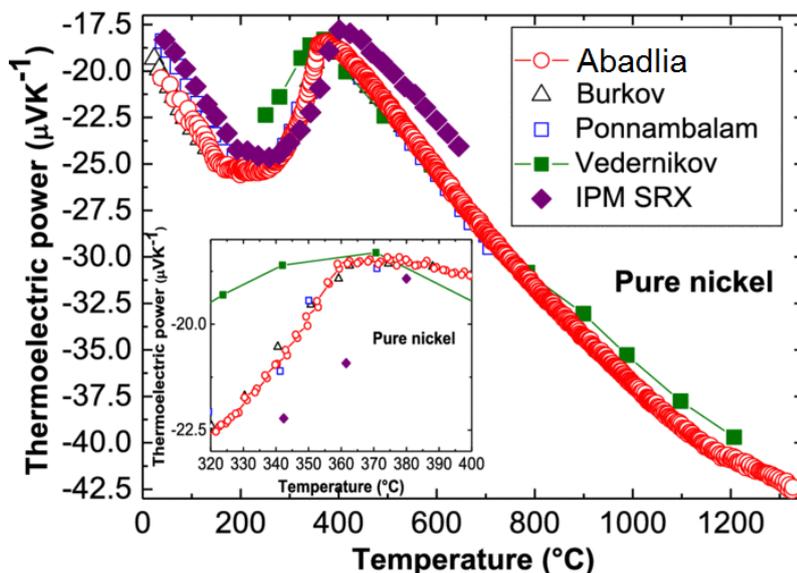


Fig. 21: Dati di letteratura del coefficiente di Seebeck del Nichel

La misura del coefficiente di Seebeck del campione di Nichel è stata effettuata con il metodo DC già descritto nei paragrafi precedenti operando la seguente procedura:

- a) Impostazione delle temperature delle celle di Peltier a contatto con i due estremi del campione e quindi della temperatura media
- b) Monitoraggio dell'andamento temporale delle due temperature sul campione (tensioni generate dalle due termocoppie di tipo T) e della tensione generata ai suoi capi fino al raggiungimento del regime stazionario
- c) Rilevamento dei parametri ambientali (temperatura del giunto freddo, temperatura della supporto raffreddato delle Peltier, livello del vuoto in camera)
- d) Acquisizione, tramite software dedicato, delle tensioni ai capi delle due termocoppie e ai capi dei fili in rame delle stesse termocoppie (tensione  $\Delta V$  generata per effetto della differenza di temperatura agli estremi del campione), ognuna di esse calcolata su una media di 200 misure in 30 secondi
- e) Calcolo della temperatura media ( $T_m$ ) e della differenza di temperatura agli estremi del campione ( $\Delta T$ )
- f) Per ogni temperatura media la procedura dal punto a) al punto e) viene ripetuta per  $\Delta T$  crescenti nell'intervallo da 2 – 10 °C (almeno 4 punti).

Al termine delle misure nell'intervallo di temperature medie prefissato, tutti i dati vengono elaborati, ad ogni temperatura media, nel seguente modo:

- g) realizzazione di grafici ( $\Delta T$ ,  $\Delta V$ ) ove  $\Delta V$  è la tensione generata dalla differenza di temperatura  $\Delta T$
- h) Approssimazione lineare dei punti del grafico relativi ad una stessa temperatura media
- i) Determinazione della pendenza della retta risultante dall'approssimazione, pari al coefficiente di Seebeck del campione relativo al rame alla temperatura media  $T_m$

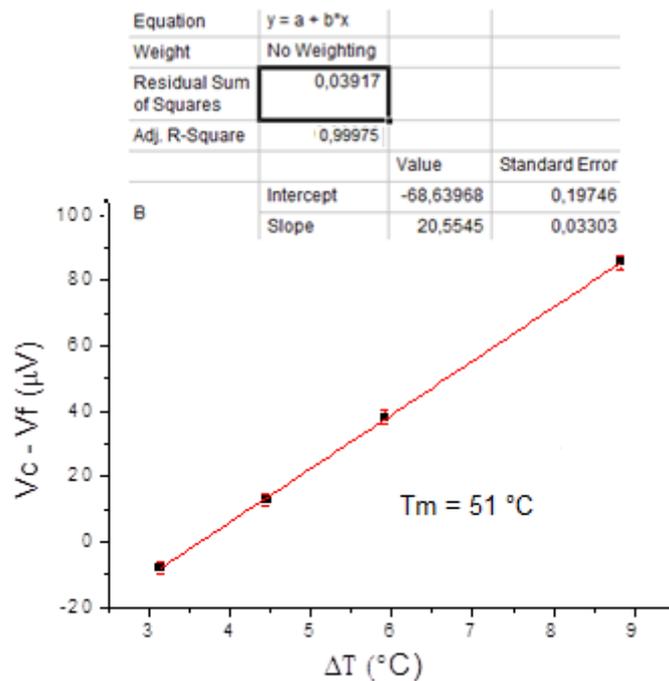
- j) Calcolo del coefficiente di Seebeck del rame mediante la formula empirica (2) indicata nei paragrafi precedenti.
- k) Calcolo del valore del coefficiente di Seebeck alla temperatura media  $T_m$  mediante la relazione (1):

$$S_{Ni}(T_m) = -\Delta V/\Delta T + S_{Cu}(T_m)$$

Le figure seguenti riportano graficamente alcuni dati di misura.

La figura 22 mostra l'andamento della tensione rilevata tra lato caldo e lato freddo del provino in funzione dell'aumento della differenza di temperatura. L'andamento è con buona approssimazione di tipo lineare, per cui dal coefficiente angolare della retta è stato possibile ricavare il valore del coefficiente di Seebeck per la particolare temperatura media.

Tale andamento è stato verificato per tutte le temperature medie oggetto di misura.



**Fig. 22: Dati di misura relativi alla temperatura media  $T_m = 51 \text{ }^\circ\text{C}$**

Si osservi come la tensione  $V_c - V_f$  tra lato caldo e lato freddo sia positiva, come deve essere per un materiale in cui i portatori di carica sono elettroni. [7]

La figura 23 mostra l'andamento della tensione rilevata tra lato caldo e lato freddo del provino in funzione dell'aumento della differenza di temperatura e lo stesso andamento invertendo, però, i lati caldo e freddo del provino. Ovviamente in tale condizioni a parità di  $\Delta T$  il valore della tensione rilevata cambia segno. Anche in questo caso viene mantenuto un buon andamento lineare, indice di un buon contatto termico ed elettrico tra le termocoppie T e il provino. Tale verifica è stata effettuata per gran parte delle temperature medie oggetto del test.

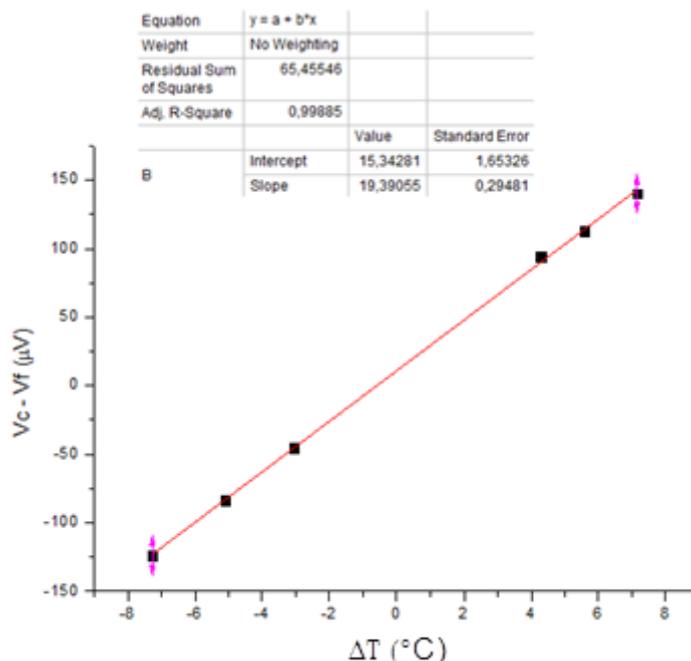


Fig. 23: Dati di misura relativi alla temperatura media  $T_m = 44\text{ }^\circ\text{C}$  con inversione del lato caldo e freddo.

La figura 24 seguente mostra l'andamento complessivo del coefficiente di Seebeck al variare della temperatura media nell'intervallo 20 – 65 °C e il confronto con lo stesso andamento come riportato in letteratura.

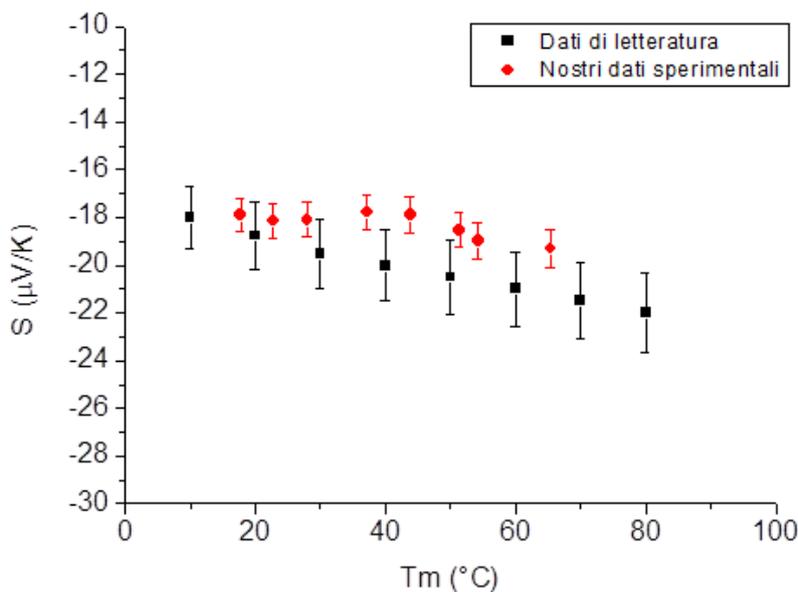


Fig. 24: Confronto tra coefficiente di Seebeck del Nichel misurato con il nostro sistema e i dati di letteratura

La barra di errore dei dati di letteratura riportati in figura 24 rappresenta, per ogni temperatura, il minimo e il massimo misurato dai diversi autori. Per la misura del coefficiente di Seebeck con il nostro sistema è stato stimato un errore di circa il 4%. Dal grafico si può osservare che i dati misurati, considerata la barra di errore, rientrano nei valori di letteratura. Per questo motivo si può affermare che la misura del coefficiente

di seebeck del provino di Nichel, e quindi anche le misure effettuate su campioni di materiali diversi, è corretta.

## 4 Coefficiente di Seebeck dei campioni di PEDOT stampato

Come già descritto nei paragrafi precedenti, è necessario che i contatti elettrici tra i terminali delle due termocoppie e il PEDOT:PSS siano ohmici e isotermi. Per soddisfare questa condizione agli estremi del film di PEDOT:PSS è stato depositato, mediante evaporazione termica, un sottile strato di argento di spessore pari a 100 nm in modo da effettuare il contatto tra le termocoppie e il PEDOT attraverso i due sottili strati di metallo.

Si è proceduto, quindi, alla misura del coefficiente di Seebeck dei campioni di PEDOT:PSS utilizzando la procedura adottata per il provino di Nichel.

Le figure seguenti mostrano alcuni dati di misura.

La figura 25 mostra l'andamento della tensione rilevata tra lato caldo e lato freddo del film di PEDOT in funzione dell'aumento della differenza di temperatura. L'andamento è con buona approssimazione di tipo lineare, per cui dalla pendenza della retta è stato possibile ricavare il valore del coefficiente di Seebeck per la particolare temperatura media.

Tale andamento è stato verificato per tutte le temperature medie oggetto di misura.

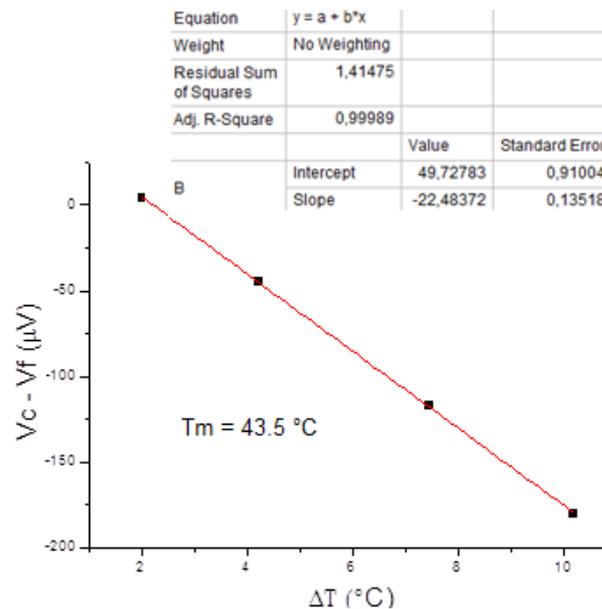


Fig. 25: Dati di misura relativi alla temperatura media  $T_m = 22.5 \text{ }^\circ\text{C}$

Si osservi come la tensione  $V_c - V_f$  tra lato caldo e lato freddo sia negativa come deve essere per un materiale di tipo p in cui i portatori di carica sono lacune. <sup>[7]</sup>

La figura 26 mostra l'andamento della tensione rilevata tra lato caldo e lato freddo del provino in funzione dell'aumento della differenza di temperatura e lo stesso andamento invertendo, però, i lati caldo e freddo del provino. Ovviamente in tali condizioni a parità di  $\Delta T$  il valore della tensione rilevata cambia segno.

L'andamento lineare è indice di un buon contatto termico ed elettrico tra le termocoppie T e il PEDOT. Tale verifica è stata effettuata per gran parte delle temperature medie oggetto del test.

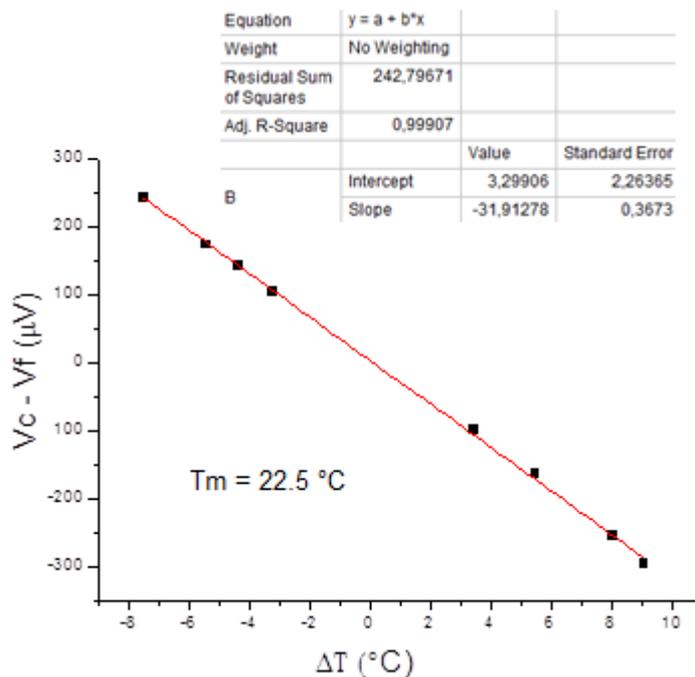


Fig. 26: Dati di misura relativi alla temperatura media  $T_m = 22.5 \text{ }^\circ\text{C}$

La figura 27 seguente mostra l'andamento complessivo del coefficiente di Seebeck al variare della temperatura media nell'intervallo 20 – 50 °C.

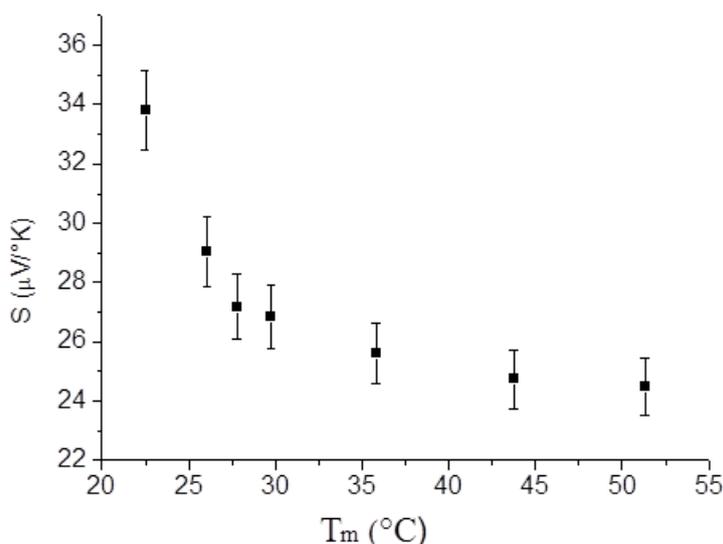


Fig. 27: Coefficiente di Seebeck del film di PEDOT in funzione della temperatura

Nell'intervallo di temperatura considerato il coefficiente diminuisce all'aumentare della temperatura e sembra raggiungere un valore costante di circa 25 mV/K. Purtroppo, ad oggi il sistema di misura non ci permette di analizzare il comportamento del coefficiente di Seebeck al di sopra di 65° C.

## 5 Conclusioni

Nel corso del successivo anno di attività si prevede di incrementare la funzionalità del sistema di misura rendendolo adatto anche per la misura della conducibilità elettrica e cercando di allargare il range di temperatura di funzionamento oltre i 50°C.

Per quanto riguarda lo studio dei materiali organici si continuerà con lo studio del PEDOT:PSS serigrafato per migliorare le caratteristiche superficiali del film e quindi la sua risposta dal punto di vista termoelettrico.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. "An Experimental Apparatus for Simultaneously Measuring Seebeck Coefficient and Electrical Resistivity from 100 K to 600 K" Aiqiang Guan et al *The Review of scientific instruments* 84(4):043903 April 2013, DOI: 10.1063/1.4798647
2. "Seebeck Coefficient Metrology: Do Contemporary Protocols Measure Up?" Joshua Martin, Winnie Wong-Ng & Martin L. Green, *Journal of Electronic Materials*, volume 44, pages 1998–2006 (2015)
3. "High temperature Seebeck coefficient metrology" J. Martin<sup>1</sup>, T. Tritt, and C. Uher, *Journal of Applied Physics* 108, 121101 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3503505>
4. "Accurate measurement of Seebeck coefficient " Jian Liu et al. *Review of Scientific Instruments* 87, 064701 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4952744>
5. "Methods and Apparatus for Measuring Thermopower and Electrical Conductivity of Thermoelectric Materials at High Temperatures" Alexander T. Burkov, Andrey I. Fedotov and Sergey V. Novikov. DOI: 10.5772/66290
6. "New experimental methodology, setup and LabView program for accurate absolute thermoelectric power and electrical resistivity measurements between 25 and 1600 K: Application to pure copper, platinum, tungsten, and nickel at very high temperatures", L. Abadlia, F. Gasser, K. Khalouk, M. Mayoufi, and J. G. Gasser, *Rev. Sci. Instr.* 2014, Sep; 85(9), 095121. doi: 10.1063/1.4896046.
7. "Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature" Z. Zhou and C. Uher, *Rev. Sci. Instr.* 2005, 76, 02390/1-3