



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA
Universidade Federal do ABC

Desenvolvimento de Dispositivos Termoelétricos Baseados em Materiais Orgânicos

UFABC

Projeto de pesquisa submetido para avaliação no Edital: Nº 4/2022 - PROPES (11.01.07)

Santo André - SP, junho de 2022

Sumário

1	Resumo	2
2	Introdução	3
3	Objetivos	4
4	Metodologia	5
4.1	Desenvolvimento Teórico	5
4.2	Dispositivo Termoelétrico	7
4.3	Materiais Orgânicos	7
4.4	Desenvolvimento Experimental	8
4.4.1	Método de Deposição de Materiais Orgânicos	8
4.4.2	Deposição dos Contatos Metálicos	8
4.4.3	Filmes Finos - Medida na Vertical	9
4.5	Simulações	10
5	Viabilidade	11
6	Cronograma de atividades	12
	Bibliografia	13

Seção 1: Resumo

O projeto de iniciação científica consiste na fabricação e caracterização de dispositivos termoeletricos baseados em polímeros condutores, no caso, o poli(3,4-etileno-dioxitiofeno) poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS), o qual será dopado com diferentes materiais, visando a alteração da condutividade elétrica e concomitantemente aumento do coeficiente Seebeck e da Figura de Mérito que são de suma importância para a possibilidade de aplicação tecnológica destes dispositivos. Com relação à caracterização elétrica, faremos medidas quatro pontas e com relação as propriedades termoeletricas construiremos dispositivos em estrutura vertical.

Palavras chave: Dispositivo termoeletrico. Termoeletricidade. Coeficiente Seebeck.

Seção 2: Introdução

A termoeletricidade foi descoberta no século XVIII por Luigi Galvani, quando em estudos de fisiologia animal observou o movimento involuntário da perna se sapos mortos quando da aplicação de potencial elétrico, na mesma época Alessandro Volta fez estudo similar, mas quando usou uma junção entre dois metais diferentes, observou que quando submetidos a diferentes temperaturas em suas extremidades geravam potencial elétrico, efetivamente dando os primeiros passos para a pesquisa baseada neste fenômeno[Bresadola, 2013]. Aproximadamente vinte anos depois, o físico alemão Johann Seebeck, observou a deflexão de uma agulha quando dependia da diferença de temperatura de uma junção entre dois metais, sendo que o efeito onde uma diferença de temperatura gera potencial elétrico é chamado efeito Seebeck.

No século XXI há uma corrente de desenvolvimento de dispositivos e equipamentos que sejam altamente eficientes em termos energéticos, e que possam reaproveitar energia, assim a termoeletricidade voltou a ficar em evidência, mas ainda há um grande desafio relacionado ao aumento de eficiência para que exista a possibilidade de ser aplicado tecnologicamente, assim há uma intensa busca de materiais visando este objetivo.

Uma alternativa interessante é a utilização de materiais orgânicos, principalmente polímeros conjugados, os quais têm sido aplicados com sucesso em um grande número de dispositivos optoeletrônicos, tais como OLEDs[Burroughes et al., 1990], transistores [Burroughes et al., 1988] e células solares [Singh and Kushwara, 2013], apenas para citar alguns exemplos. Quando voltado ao desenvolvimento de dispositivos termoeletricos ainda há um grande desafio, no aumento de eficiência que são descritos por dois parâmetros importantes que devem ser maximizados ZT chamado figura de mérito e η , a eficiência de conversão [Beretta et al., 2019], que serão explicados com mais detalhes posteriormente.

Como polímeros conjugados temos várias alternativas, mas para este trabalho, será estudado o poli(3,4-etileno-dioxitiofeno) poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) [Groenendaal et al., 2000], o qual será misturado com diferentes materiais dopantes, visando melhorar o desempenho dos dispositivos termoeletricos

Seção 3: Objetivos

O projeto de Iniciação Científica baseado em dispositivos termoelétricos tem as seguintes premissas:

- Revisão bibliográfica com relação ao desenvolvimento de dispositivos termoelétricos, voltado principalmente os que utilizam materiais orgânicos com camada ativa.
- Estudo das propriedades elétricas do PEDOT:PSS, como é o caso da condutividade elétrica, utilizando diferentes dopantes.
- Escolher as misturas de materiais com melhor condutividade visando à fabricação de dispositivos termoelétricos.
- Fabricação de dispositivos e caracterização elétrica de dispositivos termoelétricos.
- Determinação de parâmetros físicos como eficiência de conversão e figura de mérito visando aplicações tecnológicas.
- Simulação dos resultados obtidos utilizando o OCTAVE.

Seção 4: Metodologia

4.1 Desenvolvimento Teórico

Quando falamos de termoelectricidade temos a descrição do efeito Seebeck, lembrando que foi descrito por meio do fenômeno dado pela junção entre dois metais distintos submetidos a diferentes temperaturas, produzindo a deflexão de uma agulha magnetizada, a corrente de deflexão está associada a força eletromotriz, gerada pela diferença de temperatura. Com relação aos dispositivos baseados em materiais semicondutores dopados, com junção semicondutora p-n, onde temos uma fonte quente e uma fonte fria, que gera um fluxo de elétrons, sendo possível, observar a modificação do potencial elétrico, aumentando a temperatura da fonte quente, face a temperatura da fonte fria, como mostrado na Figura 4.1 [Bhansali, 2016].

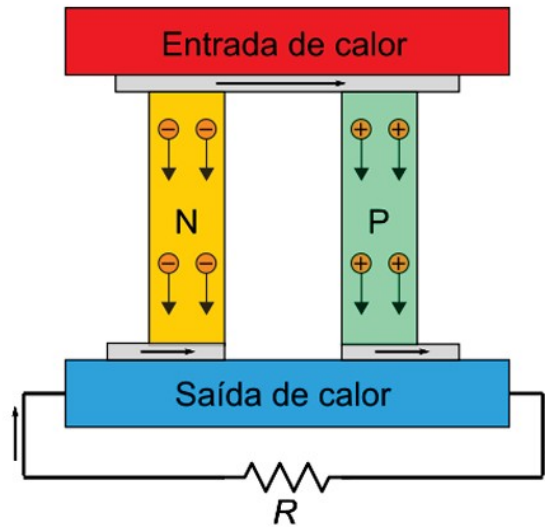


Figure 4.1: Diagrama do efeito Seebeck e um material tipo n e do tipo p, respectivamente .
Figura adaptada [Lee et al., 2012].

Por meio figura 4.1 é possível descrever os parâmetros físicos importantes para caracterizarmos um dispositivo termoeletrico, podemos determinar o chamado coeficiente Seebeck S , que é definido por

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{V_h - V_c}{T_h - T_c} \quad (4.1)$$

Onde V_h é o potencial na extremidade quente, V_c é o potencial na extremidade fria, T_h é a temperatura na extremidade quente e T_c é a temperatura na extremidade fria.

O coeficiente de Seebeck de um material é dado pelo potencial termoelétrico gerado ΔV em razão da diferença de temperatura ΔT entre suas extremidades. Quando o sinal do potencial termoelétrico ΔV é positivo ($S < 0$), há um maior acúmulo de cargas positivas na extremidade quente do material. Entretanto, se ΔV apresenta sinal negativo ($S > 0$), o maior acúmulo de cargas positivas se dá na extremidade fria. Outro parâmetro importante para caracterizar um dispositivo é a figura de mérito, a qual foi introduzida pelo físico ucraniano Abram Fedorovich Ioffe [Ioffe, 1957]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (4.2)$$

Onde σ é a condutividade elétrica, κ é a condutividade térmica do material e T é a temperatura absoluta média.

Quando falamos da eficiência de um dispositivo o parâmetro de comparação é a máquina térmica com ciclo de maior eficiência, no caso a que apresenta dois processos adiabáticos e dois processos isotérmicos, chamado ciclo ou máquina de Carnot.

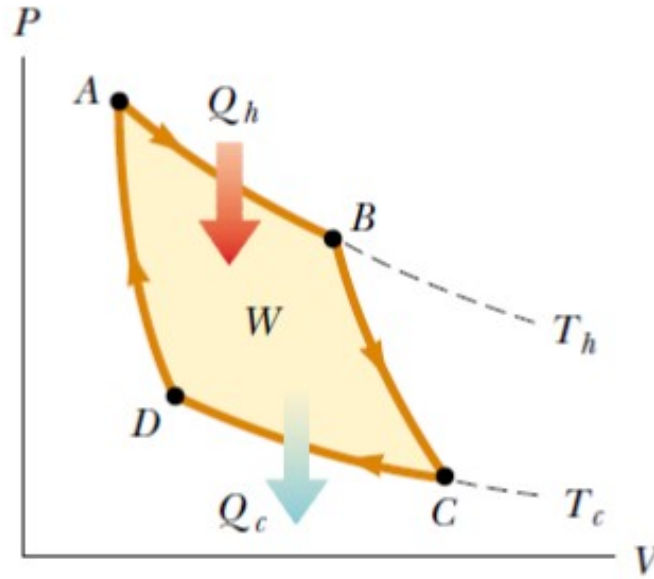


Figure 4.2: Figura Ilustrativa do ciclo de Carnot [Halliday et al., 2010]

O rendimento do ciclo de Carnot basicamente depende das temperaturas das fontes quente e fria, sendo refletido explicitamente no fator que depende da razão entre estas duas temperaturas, o que deixa claro a impossibilidade da construção de uma máquina 100 % eficiente [Halliday et al., 2010]

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{\Delta T}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (4.3)$$

Assim quando obtemos a figura de mérito e utilizamos a eficiência do ciclo de Carnot é possível obter a eficiência do dispositivo, por meio da equação:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - \frac{T_c}{T_h}} \quad (4.4)$$

Onde \bar{T} é a temperatura média na qual o dispositivo opera.

4.2 Dispositivo Termoelétrico

Os dispositivos termoelétricos apresentam, duas possibilidades de construção para gerar uma diferença de temperatura entre duas extremidades, assim, temos duas possibilidades, uma em geometria plana (4.3 a) e outra em estrutura vertical (4.3 b). Estas duas estruturas de dispositivos funcionam de forma diferente, no caso da estrutura (4.3 a) é possível obter uma maior diferença de temperatura nas extremidades, no caso dos dispositivos em estrutura vertical há favorecimento do transporte de cargas, devido a menor distância entre os dois eletrodos [Penteado, 2019].

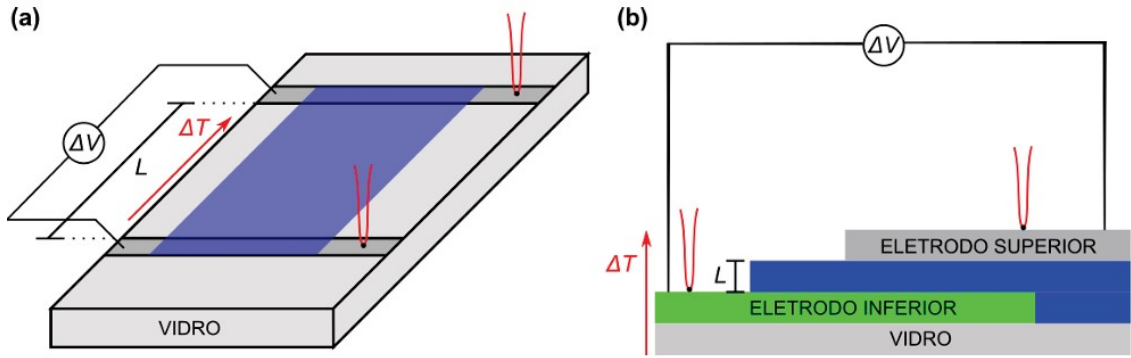


Figure 4.3: Estrutura horizontal (a) e vertical (b) de um dispositivo termoelétrico em que a diferença de potencial (ΔV) é gerada a partir do gradiente de temperatura (ΔT) aplicado entre os eletrodos. O filme orgânico fino é representado na cor azul. Figura adaptada [Kojima et al., 2018].

4.3 Materiais Orgânicos

O projeto a ser desenvolvido utilizará como camada ativa materiais orgânicos, no caso o polímero condutor poli(3,4-etileno-dioxitiofeno) poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS), este polímero é vastamente aplicado em OLEDs e dispositivos fotovoltaicos visando melhorar a injeção de portadores de carga positivos (buracos) para melhorar a eficiência, no caso dos OLEDs de elétrons gerando luz e dos dispositivos fotovoltaicos da luz gerando corrente elétrica.

No emprego em dispositivos termoelétricos uma forma de alterar a eficiência é adicionar ao PEDOT:PSS impurezas dopantes que modificam a suas condutividades elétrica e térmica e parâmetros como o coeficiente Seebeck, figura de mérito e consequentemente a eficiência dos dispositivos.

Serão utilizados com este propósito o ácido canforsulfônico (CSA) e a polianilina (PANI) na forma esmeraldina, a qual é condutora, como possíveis dopantes, sendo suas estruturas químicas, mostradas na figura 4.4 . Para confecção dos dispositivos utilizaremos diferentes proporções dos dopantes no PEDOT:PSS.

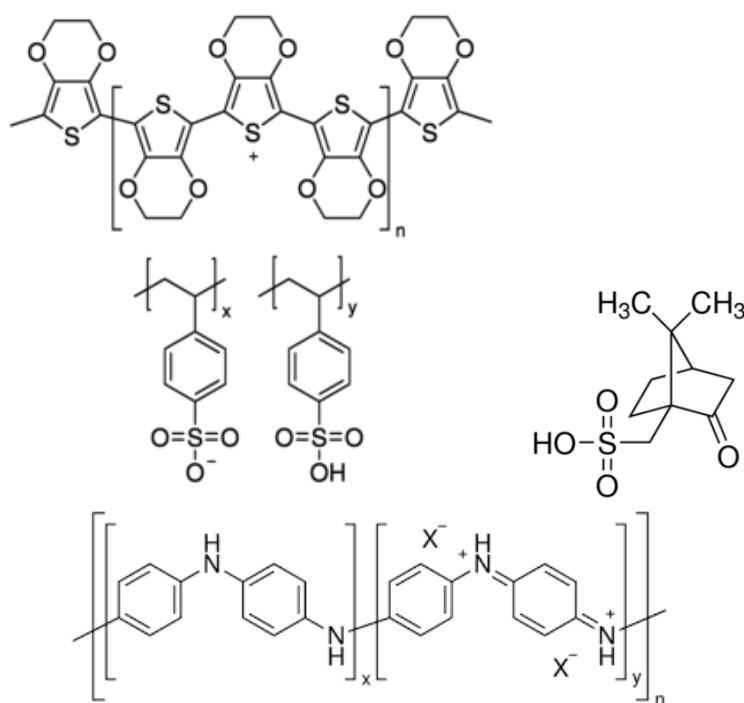


Figure 4.4: Estrutura química dos (a) PEDOT:PSS; (b) CSA (c) PANI

4.4 Desenvolvimento Experimental

Nesta seção serão mostrados os métodos experimentais que serão utilizados tanto para a construção dos dispositivos, quando das medidas elétricas que devem ser realizadas para caracterização elétrica e térmica, lembrando que há possibilidade de realização destas medidas, utilizando a infraestrutura do laboratório onde o docente se encontra, bem como da Central Multiusuários do Campus de Santo André

4.4.1 Método de Deposição de Materiais Orgânicos

Como os materiais utilizados são polímeros conjugados eles são depositados em solução pelo processo de centrifugação utilizando um *spin-coater*, sendo um método apropriado para a deposição de filmes finos.

4.4.2 Deposição dos Contatos Metálicos

Como teremos diferentes geometrias para construção dos nossos dispositivos visando obter os seus parâmetros característicos, como descrito no desenvolvimento teórico, em todos os casos, os contatos serão depositados pelo processo de sublimação, utilizando a evaporadora localizada na Central Multiusuários do Campus de Santo André.

Método de Quatro Pontas - Condutividade Elétrica Para obtermos a condutividade elétrica dos filmes finos será utilizado o método de quatro pontas, no qual sobre o filme orgânico são depositados quatro contatos metálicos paralelos e equidistantes, onde é aplicada corrente nos dois contatos externos e mede-se a diferença de potencial nos contatos internos, como exemplificado na Figura 4.5. Este método é adequado para obter a resistividades de filmes finos, pois elimina a resistência de contato [Blood and Orton, 1992].

A eficiência dos dispositivos está diretamente relacionada a condutividade elétrica, assim este é o primeiro método experimental que nos ajudará a saber quais são os filmes que terão um maior potencial para aplicação em dispositivos termoelétricos. É necessário citar que o laboratório onde será realizado o projeto tem estrutura para a realização destas medidas.

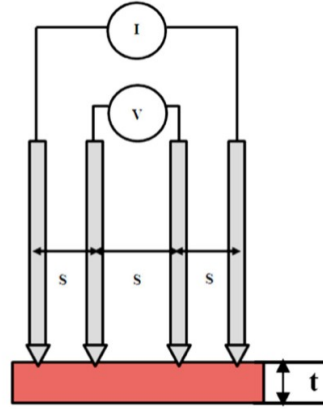


Figure 4.5: Representação esquemática da medida quatro pontas. Figura adaptada [Alam et al., 2019].

4.4.3 Filmes Finos - Medida na Vertical

Para realizarmos as medidas de coeficiente Seebeck, utilizaremos a geometria vertical, que como citado anteriormente facilita o transporte de portadores de carga, neste tipo de medida o ΔT é pequeno, mas há possibilidade de termos um ΔV , com maior variação.

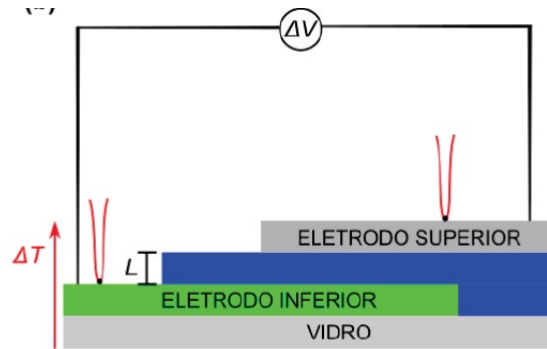


Figure 4.6: Representação de um dispositivo construído em geometria vertical. Figura adaptada [Kojima et al., 2018]

Para caracterizar o dispositivo, aumentaremos temperatura aquecendo a região do substrato de vidro, assim o contato inferior será a fonte quente e mediremos a diferença de potencial entre os contatos utilizando um multímetro e concomitantemente mediremos a diferença de temperatura entre os contatos utilizando um termopar, com estas medidas obteremos S .

4.5 Simulações

Para a caracterização de materiais e comparação de suas respectivas eficiências, é necessário a utilização de algum software em que se possa realizar os cálculos com os dados obtidos nas medições experimentais . Sendo assim, para o desenvolvimento deste projeto, será utilizado o *GNU Octave*, que é um software de código aberto análogo ao *MATLAB* capaz de realizar cálculos matriciais em uma linguagem de programação baseada em $C++$.

Seção 5: Viabilidade

O desenvolvimento do projeto é viável devido a estrutura experimental do laboratório onde será realizado, visando obter as medidas experimentais descritas anteriormente, bem como da disponibilidade do orientador em realizar reuniões semanais de acompanhamento do trabalho. Além disso, a experiência na área de eletrônica e programação ajudará, também, no desenvolvimento de novas ferramentas.

Seção 6: Cronograma de atividades

1. Revisão bibliográfica
2. Estudo da condutividade elétrica do PEDOT:PSS, utilizando diferentes dopantes em diferentes proporções.
3. Fabricação de dispositivos e caracterização elétrica de dispositivos termoelétricos.
4. Determinação de parâmetros físicos como coeficiente Seebeck e Figura de Mérito.
5. Simulação dos resultados obtidos utilizando o OCTAVE.
6. Relatórios.

	Set. 2022	Out. 2022	Nov. 2022	Dez. 2022	Jan. 2023	Fev. 2023	Mar. 2023	Abr. 2023	Mai. 2023	Jun. 2023	Jul. 2023	Ago. 2023	Set. 2023
1.													
2.													
3.													
4.													
5.													
6.													

Tabela 6.1: Cronograma de Atividades

Bibliografia

- [Alam et al., 2019] Alam, S., Jindai, N., and Naithani, N. (2019). Effect of addition of cu on the properties of eutectic sn-bi solder alloy. *Materials Science*, 37(2):212–224.
- [Beretta et al., 2019] Beretta, D., Neophytou, N., Hodges, J. M., Kana, M. G., Narducci, D., Gonzalez, M. M., Beekman, M., Balke, B., Cerretti, G., Tremel, W., Zevalkink, A., Hofmann, A. I., Müller, C., B., D., Quiles, M. C., and Carioni, M. (2019). Thermoelectrics:from history, a window to the future. *Materials Science Engineering R*, 138:210–255.
- [Bhansali, 2016] Bhansali, S. (2016). Thermoelectric properties of oxides and related materials.
- [Blood and Orton, 1992] Blood, P. and Orton, J. W. (1992). The electrical characterization of semiconductors: Majority carriers and electron states. page 27.
- [Bresadola, 2013] Bresadola, M. Galvani, L. P. M. V. A. (2013). *Shocking frogs Galvani, Volta, and the electric origins of neuroscience*. Oxford University Press.
- [Burroughes et al., 1990] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., H., F. R., Burns, P. L., and B., H. A. (1990). Light emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539–541.
- [Burroughes et al., 1988] Burroughes, J. H., Jones, C. A., and H., F. R. (1988). New semiconductor device physics in polymer light-emitting diodes and transistors. *Nature*, 335:137–141.
- [Groenendaal et al., 2000] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pierlartik, H., and Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives:past, present and future. *Advanced Materials*, 12(7):481–494.
- [Halliday et al., 2010] Halliday, R., Resnick, R., and J., W. (2010). Fundamentals of physics. page 677.
- [Ioffe, 1957] Ioffe, A. F. (1957). *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch Limited, London.
- [Kojima et al., 2018] Kojima, H., Abe, R. and Fujiwara, F., M., N., Takahashi, K., Kuzuhara, D., Yamada, Y., S. H., Yamamoto, T., Yakushiji, H. Ikeda, M., and Nakamura, M. (2018). Universality of the giant seebeck effect in organic small molecules. *Materials Chemistry: Frontiers*, page 1276–1283.

- [Lee et al., 2012] Lee, S., Bock, J. A., Trolor-McKinstry, S., and Randall, C. A. (2012). Ferroelectric-thermoelectricity and mott transition of ferroelectric oxides with high electronic conductivity. *Journal of European Ceramical Society*, 32(16):3971–3988.
- [Penteado, 2019] Penteado, M. H. (2019). Dispositivos termoeletricos orgânicos baseados em filmes finos de polianilina sulfonada.
- [Singh and Kushwara, 2013] Singh, R. P. and Kushwara, O. S. (2013). Polymer solar cells: an overview. *Macromolecular Symposia*, 327:128–149.