

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

José Eduardo da Silva Ferreira Grilo

Desenvolvimento de um Gerador Termoelétrico Flexível de Filme Fino

Dissertação de Mestrado

Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre
em Eletrónica Industrial e Computadores

Trabalho efetuado sob a orientação da

Doutora Eliana Maria Fernandes Vieira

Outubro de 2018

DECLARAÇÃO

Nome: José Eduardo da Silva Ferreira Grilo

Endereço eletrónico: a61988@alunos.uminho.pt

Título da dissertação:

Desenvolvimento de um Gerador Termoelétrico Flexível de Filme Fino

Orientadora:

Doutora Eliana Maria Fernandes Vieira

Ano de conclusão: 2018

Designação do Mestrado: Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Eletrónica Industrial e Computadores

Departamento de Eletrónica Industrial

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Gostaria, em nome pessoal de agradecer e endereçar um profundo agradecimento e reconhecimento de valor a várias pessoas, todas elas muito especiais, que permitiram que esta minha última fase no ensino superior fosse mais fácil.

O primeiro agradecimento é endereçado à Doutora Eliana Vieira, a minha orientadora, por todo o apoio incondicional e fundamental, pela sua pronta ajuda e pela sua grande compreensão, paciência e simpatia que teve durante este ano, e que tornou esta dissertação possível e assinalável tornado este percurso bastante enriquecedor.

Um agradecimento também ao Professor Doutor Luís Gonçalves por toda a sua cooperação e ajuda técnica.

Gostaria de agradecer ao Departamento de Eletrónica, em especial aos seus técnicos, nomeadamente à Dona Ângela, ao Sr. Carlos e ao Sr. Joel pela sua positividade, preciosa ajuda e pronta disponibilidade. Nem sempre o trabalho deles é devidamente valorizado.

Ao longo deste ano agradeço também às minhas amigas de infância que andaram comigo na escola e que sempre estiveram para mim nos bons e nos maus momentos, refiro-me à Ana Maria, à Joana e à Patrícia.

Agradeço também à Gui por todo o carinho, em especial no ano passado mais complicado.

Por último, mas não menos importante, deixo o meu agradecimento aos meus pais, Ana Maria e Francisco, por todo o enorme e essencial apoio, compreensão e bastante paciência que tiveram para comigo e que foi fundamental ao longo do meu percurso académico que agora finda, tornando-me mais completo. Agradeço à minha irmã Margarida e à Cristina, por estarem sempre presentes também.



RESUMO

O dilema entre a crise energética e a gestão ambiental tem conduzido a uma maior investigação na procura e desenvolvimento de “tecnologias verdes” que forneçam energia renovável. A forma como os recursos energéticos globais são consumidos e transformados em outras formas de energia é, principalmente, através do mecanismo térmico. A maior parte da energia térmica que é produzida é rejeitada para a atmosfera como calor residual (~60%). Nesta dissertação desenvolveu-se um gerador termoelétrico (TEG) flexível de filme fino capaz de converter gradientes térmicos em energia elétrica, de forma renovável e limpa. O dispositivo é baseado em junções de filmes finos de telureto de bismuto (Bi_2Te_3 – tipo-p) e de telureto de antimônio (Sb_2Te_3 – tipo-n), depositados em substrato de poliimida (Kapton®) de 25 μm de espessura. Os filmes termoelétricos bem como o dispositivo foram fabricados por evaporação térmica. Valores máximos de fator de potência de $2.3 \times 10^{-3} \text{ W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ e $0.9 \times 10^{-3} \text{ W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ (à temperatura ambiente) foram obtidos para os filmes flexíveis de Bi_2Te_3 e de Sb_2Te_3 , respetivamente, ambos com 400 nm de espessura e com grãos cristalinos entre 40 a 50 nm de tamanho médio, obtidos por difração de raios-X. Uma melhoria de mais de duas vezes no valor do fator de potência é observada quando comparada com a literatura recente para filmes semelhantes. O dispositivo desenvolvido é inovador na medida em que não foram utilizados contatos metálicos nas junções p - n das pernas termoelétricas. O contato metálico foi somente depositado nos terminais do dispositivo. Recorreu-se ao método da máscara de sombra para o fabrico do gerador termoelétrico, em que cada perna tem 1 mm de largura e 5 mm de comprimento. O dispositivo constituído por 15 pares Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 conectados em série consegue gerar uma tensão em circuito aberto de 120 mV e uma potência de saída de 55 nW, respetivamente, para uma diferença de temperatura de 40 K, entre as extremidades frias e quentes do dispositivo. O presente dispositivo apresenta um bom desempenho termoelétrico quando comparado com os da literatura, para os mesmos materiais e processos de fabrico. Além disso, este dispositivo tem a vantagem de suportar elevadas temperaturas no lado quente do dispositivo, devido à ausência de contatos metálicos nas junções p-n. Aqui, o gerador termoelétrico foi desenvolvido como prova de conceito para aplicações termoelétricas planares de elevadas temperaturas (<350 °C). Os resultados obtidos podem ser de grande interesse para a otimização do *design* de futuros geradores termoelétricos para aplicações que envolvem superfícies / fontes muito quentes.

ABSTRACT

The dilemma between the energy crisis and environmental management has led to a greater demand for research and development of "green technologies" that provide renewable energy. The way in which global energy resources are consumed and transformed into other forms of energy is mainly through the thermal mechanism. Most of the thermal energy that's produced is rejected into the atmosphere as heat waste (~60%). In this master dissertation a flexible thin-film thermoelectric generator (TEG) capable of converting thermal gradients into electrical energy was developed in a clean and renewable way. The device is based on the junctions of fine bismuth telluride (Bi_2Te_3 - p-type) and antimony telluride (Sb_2Te_3 - n-type) films deposited on 25 μm thick polyimide (Kapton®) substrate. The thermoelectric films and the TEG were manufactured by thermal evaporation. The maximum power factor values of $2.3 \times 10^{-3} \text{ W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ and $0.9 \times 10^{-3} \text{ W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ (at room temperature) were obtained for the flexible films of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 , respectively, both with 400 nm thickness and with crystalline grains between 40 and 50 nm of average size, obtained by X-ray diffraction. An improvement of more than twice in the power factor value is observed when compared with the recent literature for suchlike films. The device developed is innovative and it wasn't manufactured with metal contacts at the p - n junctions of the thermoelectric legs. The metal contact was only deposited in the device terminals. The shade mask method was used for the manufacture of the thermoelectric generator, with each leg being 1 mm wide and 5 mm long. The device consists of 15 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 pairs connected in series and it can generate an open circuit voltage of 120 mV and an output power of 55 nW, respectively, for a temperature difference of 40 K between the cold and the hot device ends. The present device exhibits a good thermoelectric performance when compared to the literature for the same materials and manufacturing processes. Furthermore, this device has the advantage of withstanding high temperatures on the hot side of the device, due to the absence of metal contacts at the p-n junctions. The thermoelectric generator was developed as a proof of concept for high temperature (<350 °C) planar thermoelectric applications. The results obtained may have much interest in improving the future thermoelectric generators design for applications that involve very hot surfaces / sources.

ÍNDICE

Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xv
Lista de Símbolos.....	xvii
Lista de Abreviaturas.....	xix
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Motivação.....	1
1.3 Objetivos e tarefas.....	4
1.4 Organização da dissertação.....	5
2 Estado da arte.....	7
2.1 Termoelectricidade e o efeito <i>Seebeck</i>	7
2.2 Materiais termoelétricos.....	9
2.2.1 Critério de seleção do material: fator potência (<i>PF</i>) e figura de mérito (<i>zT</i>).....	10
2.2.2 Recentes avanços em materiais para geradores termoelétricos.....	16
2.3 Gerador termoelétrico.....	21
2.3.1 Princípio de funcionamento.....	21
2.3.2 Eficiência do gerador termoelétrico (η).....	23
2.3.3 Geometria de um gerador termoelétrico.....	26
2.3.4 Recentes avanços em geradores termoelétricos.....	29
3 Fabrico e caracterização.....	32
3.1 Filmes termoelétricos de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) e de telureto de antimónio (Sb_2Te_3).....	32
3.1.1 Sistema de co-evaporação térmica.....	33
3.1.2 Deposição dos filmes termoelétricos.....	35
3.1.3 Caracterização das propriedades estruturais e morfológicas.....	37
3.1.3.1 <i>XRD</i>	38
3.1.3.2 <i>EDX/SEM</i>	39
3.1.4 Caracterização das propriedades eletrónicas.....	40
3.1.4.1 Resistividade elétrica.....	40
3.1.4.2 Coeficiente de <i>Seebeck</i>	43

3.2	Gerador termoelétrico flexível (<i>flex</i> -TEG) de filme fino.....	45
3.2.1	Fabrico por co-evaporação térmica e máscara de sombra.....	45
3.2.2	Caracterização do desempenho elétrico do <i>flex</i> -TEG.....	47
3.2.2.1	Setup de caracterização do gerador.....	47
3.2.2.2	Circuito de leitura.....	48
4	Resultados e discussões.....	55
4.1	Filmes termoelétricos flexíveis do Sb_2Te_3	55
4.1.1	Caracterização morfológica e estrutural.....	56
4.1.2	Caracterização elétrica e termoelétrica.....	59
4.2	Filmes termoelétricos flexíveis do Bi_2Te_3	62
4.2.1	Caracterização morfológica e estrutural.....	63
4.2.2	Caracterização elétrica e termoelétrica.....	66
4.3	Fator potência.....	69
4.4	Resultados associados ao circuito implementado.....	70
4.5	Desempenho elétrico do <i>flex</i> -TEG baseado nas junções Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3	78
5	Conclusões e trabalhos futuros.....	83
5.1	Conclusões.....	83
5.2	Trabalhos futuros.....	84
6	Referências.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1-Evolução do consumo mundial de energia em relação às fontes de energia (carvão, petróleo, gás natural, energia nuclear, hidroeletricidade e energias renováveis) nos últimos 20 anos [4].....	2
Figura 1.2-(a) Protótipo de escape automóvel integrado com aproveitamento termoelétrico [6][7] (b) MATRIX <i>PowerWatch</i> ® é o único <i>smartwatch</i> que não necessita de ser carregado [13].....	3
Figura 2.1-Efeito de <i>Seebeck</i> como gerador de energia.....	8
Figura 2.2-Efeito de <i>Peltier</i> para aquecimento (a) ou arrefecimento (b).....	9
Figura 2.3-Características dos materiais e das suas concentrações de carga.....	13
Figura 2.4-Relação entre a figura de mérito, zT , com as suas dependências S , σ , k e o fator de potência $S^2\sigma$. Modelo de dados empíricos do Bi_2Te_3 [21].....	14
Figura 2.5-Esquema do preenchimento de banda para os diferentes tipos de materiais, destacando a sua posição.....	15
Figura 2.6-Estrutura de bandas de energia: (a) Material condutor; (b) Material isolante; (c) Material semiconductor.....	16
Figura 2.7-Valores de zT dos materiais TEs para (a) tipo-n, (b) tipo-p e (c) PbTe com diferentes concentrações de dopantes [21].....	17
Figura 2.8-Estrutura principal de um gerador termoelétrico.....	22
Figura 2.9-Diferentes valores de zT e eficiência de Carnot dependendo da diferença de temperatura e resultante eficiência [48].....	24
Figura 2.10-Design vertical de um TEG [51].....	27
Figura 2.11-Design planar de um TEG [51].....	27
Figura 2.12-Comportamento e estrutura de um TEG planar.....	28
Figura 2.13-Design de um TEG que faz a fusão de ambos os conceitos de design, quer vertical quer planar [51].....	29
Figura 3.1-Câmara de vácuo para a co-evaporação térmica dos filmes de Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3	33
Figura 3.2-Resistência circular para o aquecimento do substrato.....	34
Figura 3.3-(a) Técnica de deposição por co-evaporação térmica (vista em corte), (b) interior da câmara de vácuo (vista do topo).....	35
Figura 3.4-Esquema completo de deposições pela técnica de co-evaporação térmica (vista de topo).....	35

Figura 3.5-Monitores das fontes de alimentação.....	36
Figura 3.6-Monitores dos sensores de espessura.....	36
Figura 3.7-Filmes típicos de telureto de antimônio (Sb_2Te_3) e de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) depositados em substrato de <i>Kapton</i> ® com 25 μm de espessura.....	37
Figura 3.8-Esquema do princípio de funcionamento do feixe de difração de raios X. Adaptado de [73].....	38
Figura 3.9- <i>EDX</i> de um filme de Sb_2Te_3 com 400 nm de espessura.....	39
Figura 3.10-Imagens <i>SEM</i> de um filme de Bi_2Te_3 com diferentes ampliações: (a) 1 μm ; (b) 100 nm.....	40
Figura 3.11- Sistema de medida de resistividade/condutividade elétrica, com quatro pontas: (a) vista do topo, (b) vista transversal.....	41
Figura 3.12-Configuração na horizontal: (a) primeira configuração, (b) segunda configuração.....	42
Figura 3.13-Configuração na vertical: (a) terceira configuração, (b) quarta configuração.....	42
Figura 3.14-Sistema para medição de coeficiente de <i>Seebeck</i>	44
Figura 3.15-Máscaras de sombra sobrepostas para o dispositivo termoelétrico proposto.....	45
Figura 3.16-Padrão da máscara de sombra do filme Sb_2Te_3 sobre o filme já depositado de Bi_2Te_3	46
Figura 3.17- <i>Setup</i> para medição das características elétricas do TEG fabricado.....	47
Figura 3.18-Circuito total de leitura das correntes e tensões do TEG (imagem vetorial).....	49
Figura 3.19-Bloco do circuito que fornece carga ao TEG.....	50
Figura 3.20-Terceiro e último bloco do circuito para amplificar os valores de tensão.....	51
Figura 3.21-Sistema de ativação dos relés.....	52
Figura 4.1-Câmara de vácuo preparada para a co-evaporação dos filmes de Sb_2Te_3	56
Figura 4.2-Imagens <i>SEM</i> (a, b, c) da superfície dos filmes de Sb_2Te_3	57
Figura 4.3-Corte transversal do filme Sb_2Te_3 sobre um substrato de vidro, exibindo a camada de espessura esperada de cerca de 400 nm.....	57
Figura 4.4-Espectros do <i>EDX</i> dos filmes estequiométricos de Sb_2Te_3 com os correspondentes valores At% (Te).....	58
Figura 4.5-Espectros do <i>XRD</i> dos três filmes Sb_2Te_3	58
Figura 4.6-A tensão de <i>Seebeck</i> medida em função do gradiente de temperatura aplicado para os três filmes de Sb_2Te_3	59
Figura 4.7-Propriedades termoelétricas para o filme de Sb_2Te_3 depositado sobre um substrato	

<i>Kapton</i> ® de 25 µm, em função da temperatura aplicada: coeficiente de <i>Seebeck</i> (a) e condutividade elétrica (b). Os valores de fator de potência resultantes estão demonstrados no (c). Os três diferentes ciclos de temperatura foram realizados de forma a provar a estabilidade dos filmes TE.....	61
Figura 4.8-(a) Imagem <i>SEM</i> e (b) o espectro <i>XRD</i> para o filme de Sb_2Te_3 , após os três ciclos térmicos.....	62
Figura 4.9-Câmara de vácuo preparada para a co-evaporação dos filmes de Bi_2Te_3	63
Figura 4.10-Imagens <i>SEM</i> (a, b, c) da superfície dos filmes de Bi_2Te_3	64
Figura 4.11-Corte transversal do filme Bi_2Te_3 sobre um substrato de vidro, exibindo a camada de espessura esperada de cerca de 400 nm.....	64
Figura 4.12-Espectros do <i>EDX</i> dos filmes estequiométricos de Bi_2Te_3 com os correspondentes valores At% (Te).....	65
Figura 4.13-Espectros do <i>XRD</i> dos três filmes Bi_2Te_3	66
Figura 4.14-A tensão de <i>Seebeck</i> medida em função do gradiente de temperatura para os três filmes Bi_2Te_3	67
Figura 4.15-Propriedades termoelétricas para o filme de Bi_2Te_3 depositado sobre um substrato <i>Kapton</i> ® de 25 µm, em função da temperatura aplicada: coeficiente de <i>Seebeck</i> (a) e condutividade elétrica (b). Os valores de fator de potência resultantes estão demonstrados em (c). Os três diferentes ciclos de temperatura foram realizados de forma a provar a estabilidade dos filmes TE.....	68
Figura 4.16-(a) Imagem <i>SEM</i> e (b) o espectro <i>XRD</i> para o filme de Bi_2Te_3 , após os três ciclos térmicos.....	69
Figura 4.17-Circuito impresso em <i>PCB</i>	71
Figura 4.18-(a) Divisor de tensão e (b) o seu circuito aberto equivalente.....	72
Figura 4.19-Gráfico tensão/corrente para ganhos de 37/101, correspondentemente.....	73
Figura 4.20-Gráfico tensão/corrente para ganhos de 37/1001.....	74
Figura 4.21- Gráfico tensão/corrente para ganhos de 37/10001.....	74
Figura 4.22-Gráfico tensão/corrente para ganhos de 361/1001.....	75
Figura 4.23-Novo circuito divisor de tensão, para simular o caso mais extremo.....	75
Figura 4.24- Gráfico tensão/corrente para ganhos de 3601/10001.....	76
Figura 4.25-Primeira leitura de dados do TEG.....	76
Figura 4.26-Segunda leitura de dados do TEG.....	77

Figura 4.27-Uma das leituras de tensão/corrente no TEG.....	77
Figura 4.28-Uma das leituras de tensão/corrente no TEG.....	77
Figura 4.29-Esquema que demonstra o processo de fabrico do TEG, e (b) fotografias do TEG flexível de filme fino desenvolvido, mostrando as pernas termoelétricas; imagem do canto superior direito: imagem ótica das pernas termoelétricas mostrando as dimensões e a sua separação.....	79
Figura 4.30-(a) Fotografia do TEG no sistema de configuração (<i>setup</i>); (b) tensão de circuito em aberto (V_0) do TEG com os 15 pares p-n em função do gradiente térmico, e (c) imagem térmica do TEG na área demarcada pelo quadrado branco.....	80
Figura 4.31-Tensão de saída (a preto) e potência de saída (a verde) para um gradiente térmico de 40 K versus a corrente de saída do TEG flexível desenvolvido. As linhas a tracejado correspondem aos ajustes aos dados experimentais.....	82

ÍNDICE DE TABELAS

2.1	Propriedades elétricas e termoelétricas dos materiais TE fabricados por diferentes técnicas, depositados em diferentes substratos e com diferentes espessuras.....	18
2.2	Aplicações dos TEGs consoante as suas dimensões e potência geradas.....	25
2.3	Bibliografia recolhida sobre os avanços recentes no desenvolvimento de diferentes TEGs.....	29
3.1	Gama de leitura para os ganhos correspondentes das leituras em V_{out1}	53
3.2	Gama de leitura para os ganhos correspondentes das leituras em V_{out2}	53
3.3	Relés que ativam cada ganho e a tensão que estes geram à saída do ampop.....	53
3.4	Relés, ganhos e respetivas tensões de <i>offset</i> que fornece o amplificador LTC1053CN.....	54
4.1	Valores de coeficiente de <i>Seebeck</i> , condutividade térmica, fator de potência e percentagem atómica (Te e Sb, respetivamente) de cada uma das porções de Sb_2Te_3 produzidas.....	59
4.2	Valores de coeficiente de <i>Seebeck</i> , condutividade térmica, fator de potência e percentagem atómica (Te e Sb, respetivamente) de cada uma das porções de Bi_2Te_3 produzidas.....	67
4.3	Saídas do Arduino® que acionam cada pino dos relés.....	71

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade</i>
θ	Ângulo	$^{\circ}$
n	Concentração de cargas	m^{-3}
S	Coefficiente de <i>Seebeck</i>	$\mu V K^{-1}$
S_{total}	Coefficiente de <i>Seebeck total</i>	$\mu V K^{-1}$
S_p	Coefficiente de <i>Seebeck</i> de material p	$\mu V K^{-1}$
S_n	Coefficiente de <i>Seebeck</i> de material n	$\mu V K^{-1}$
σ	Condutividade elétrica	$(\Omega.m)^{-1}$
k	Condutividade térmica	$Wm^{-1} K^{-1}$
k_e	Condutividade térmica dos elétrons	$Wm^{-1} K^{-1}$
k_f	Condutividade térmica dos fonões	$Wm^{-1} K^{-1}$
I	Corrente elétrica	A
I_{cc}	Corrente em curto circuito	A
I_{out}	Corrente de saída	A
$I_{máx}$	Corrente elétrica máxima	A
k_B	Constante de <i>Boltzmann</i>	JK^{-1}
h	Constante de <i>Planck</i>	eVs
n	Densidade de portadores	cm^{-3}
η_c	Eficiência de <i>Carnot</i>	
η	Eficiência de conversão térmica-elétrica	
h	Espessura	nm
E_{gap}	Energia de <i>bandgap</i>	eV
E_c	Energia banda de condução	eV
E_v	Energia banda de valência	eV
zT	Figura de mérito	
f_{corte}	Frequência de corte	Hz
f_{PWM}	Frequência do <i>PWM</i>	kHz
ΔT	Gradiente de temperatura	K (ou $^{\circ}C$)
m^*	Massa efetiva de carga	kg

E_i	Nível de <i>Fermi</i>	eV
N	Número de pares termoelétricos	
L	Fator de <i>Lorenz</i>	
P	Potência	W
P_{out}	Potência de saída	W
$P_{m\acute{a}x}$	Potência máxima	W
R_{load}	Resistência de carga	Ω
R_s	Resistência de folha	Ω
R	Resistência elétrica	Ω
R_{int}	Resistência interna	Ω
R_A	Resistência na direção horizontal	Ω
R_B	Resistência na direção vertical	Ω
R_{cold}	Resistência no lado frio	Ω
R_{hot}	Resistência no lado quente	Ω
S	Sensibilidade	V / K
T	Temperatura	K (ou °C)
T_c	Temperatura no lado frio	K (ou °C)
T_h	Temperatura no lado quente	K (ou °C)
V	Tensão	V
ΔV	Tensão	V
V_0	Tensão em aberto	V
V_{out}	Tensão de saída	V
$V_{m\acute{a}x}$	Tensão máxima	V

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
PDMS	Polydimethylsiloxane
PEDOT: PSS	Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) -poly (styrenesulfonate)
PF	Fator Potência
SEM	Scanning Electron Microscopy
TE	Termoelétrico
TEG	Gerador Termoelétrico
XRD	X-Ray Diffraction
zT	Figura de Mérito

1 Introdução

O principal objetivo deste capítulo é contextualizar o tema desta dissertação no projeto de investigação em que se encontra inserido. Apresenta-se aqui a motivação, o enquadramento da tecnologia usada, os objetivos e as diferentes tarefas deste trabalho. Por último, descreve-se a estrutura e a organização desta dissertação, explicando o conteúdo geral de cada um dos seguintes capítulos redigidos.

1.1 Enquadramento

O crescente consumo mundial de energia tem causado uma intensa agitação social e política, no que diz respeito à redução dos recursos energéticos primários e aos graves impactos ambientais (redução da camada de ozono, aquecimento global, mudanças climáticas, etc.). Inúmeras são as estratégias que têm sido utilizadas para captação de energia, tais como, a solar, a eólica, o magnetismo, a radiofrequência e a termoelectricidade.

Esta dissertação enquadra-se no desenvolvimento de microdispositivos baseados na termoelectricidade, isto é, capaz de fornecer energia elétrica a partir de gradientes térmicos, de forma renovável e sem emissões de dióxido de carbono.

Este trabalho encontra-se inserido no projeto de investigação “*NanoTherm4Harv* – Novos Nanogeradores para Recuperadores de Energia Térmica” que nasce de uma parceria entre a Universidade do Porto, a Universidade do Minho, o Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CENTi) e a empresa LIPOR. A LIPOR será a potencial consumidora final da tecnologia termoeletrica aqui desenvolvida e funcionará como banco de ensaio no campo, sendo esta empresa privilegiada com conhecimento e uso desta tecnologia.

1.2 Motivação

Com o aumento populacional, é da máxima importância a procura por métodos mais eficazes de preservar e distribuir energia [1]. Esta constante necessidade mundial de energia tem vindo a aumentar cada vez mais e as previsões mostram que, no futuro, este aumento irá continuar. Inclusivamente, os recursos naturais estão a diminuir à medida que esta demanda mundial aumenta, o que originará uma

situação insustentável a longo prazo. Por outro lado, a escassez destes recursos irá tornar a energia fóssil ostensivamente cara. Portanto, é da maior importância que haja mudanças estruturais na recolha e no consumo de energia [2]. Ao longo dos anos, esta dependência energética global permitiu a descoberta de muitas novas tecnologias, como as energias renováveis (energia solar, energia eólica, hídrica, geotérmica, etc...). Segundo o estudo estatístico do consumo mundial de energia de 2018 procedido pela *BP* (ver Figura 1.1), as energias fósseis como o carvão, o gás natural e o petróleo ainda permanecem como as fontes de energia primária no planeta, apesar das energias renováveis terem vindo a ganhar uma grande importância e influência no consumo global nos últimos anos, prevendo-se um aumento significativo no seu uso [3].

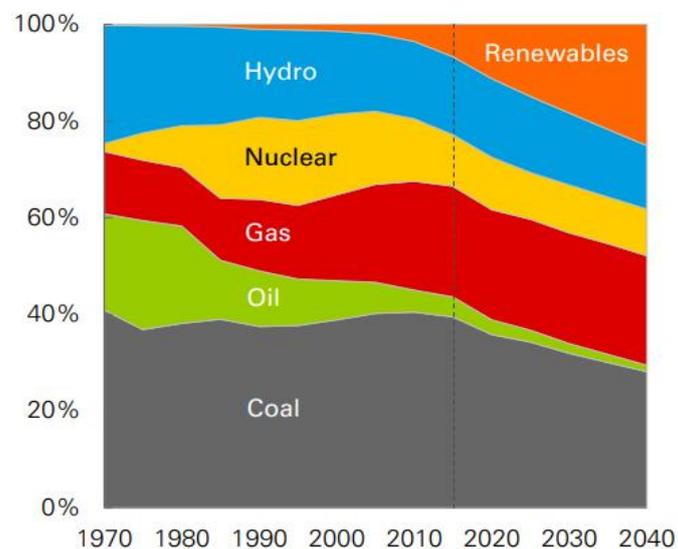


Figura 1.1-Evolução do consumo mundial de energia em relação às fontes de energia (carvão, petróleo, gás natural, energia nuclear, hidroeletricidade e energias renováveis) nos últimos 20 anos [4].

As fontes de energia renovável tradicionais oferecem algumas desvantagens na sua utilização, entre as quais, têm uma produção de energia variável, não são adequadas para implementação em equipamentos eletrónicos portáteis e sem fio, e nem sempre estão disponíveis ao utilizador.

Até ao momento, as fontes de energia mais proeminentes têm como origem os processos de combustão ou aquecimento, com 60% da sua energia desperdiçada sob a forma de calor [5]. Assim sendo, isto abre caminho para o desenvolvimento de tecnologias para a recuperação de calor. É exatamente aqui que a tecnologia termoelétrica surge como uma solução bastante atrativa ao conquistar um grande mercado que é o da energia que é desperdiçada por calor.

Usando a tecnologia termoelétrica, o calor desperdiçado pode ser recuperado e convertido diretamente em energia elétrica útil, contribuindo diretamente para a sustentabilidade do planeta, através da eliminação do calor residual.

Além disso, ao contrário das fontes de energia renovável tradicionais, os geradores termoelétricos são fontes de eletricidade constante, são compactos e precisam de pouca manutenção (não há desgaste de partes mecânicas), podem adotar uma forma rígida ou flexível e podem ser integradas num sistema *on-chip* gerando uma potência de poucos *Watts*, compatível com as necessidades quer na microeletrônica quer em tarefas a nível industrial.

Já existem diversas aplicações da termoelectricidade que estão atualmente a ser estudadas, tais como sistemas radiadores e exaustores nos automóveis [6], [7], escapes de automóveis (ver Figura 1.2 (a)), refrigeradores de assentos para a melhoria do conforto, refrigeradores de componentes eletrónicos, viagens espaciais (onde certos elementos radioativos em decomposição são usados para criar calor que é depois convertido em energia elétrica [7], [8]), aquecimento doméstico e processos industriais [9]. A tecnologia termoelétrica tem ainda um grande potencial de aplicação em dispositivos médicos como é o caso do *pacemaker* [10] ou na alimentação de redes de sensores sem fio WSN (*Wireless Sensor Network*) [11], [12].

Outro exemplo da aplicação dos dispositivos termoelétricos é o corpo humano, dado que este irradia calor continuamente, o que potencia o recurso à termoelectricidade como por exemplo, os relógios (ou *smartwatches*) com um gerador termoelétrico integrado [13] (ver Figura 1.2 (b)), em vez de uma bateria.



Figura 1.2-(a) Protótipo de escape automóvel integrado com aproveitamento termoelétrico [6][7] (b) MATRIX *PowerWatch*® é o único *smartwatch* que não necessita de ser carregado [13].

A motivação deste trabalho prende-se com o desenvolvimento de um microgerador termoelétrico de filme fino e flexível (para poder ser inserido em qualquer tarefa/equipamento), com um *design* apropriado para aplicação industrial (que requer temperaturas acima da temperatura ambiente) e eficiente.

Este trabalho baseia-se nos três principais pilares do programa H2020:

- Excelência científica: fabrico de filmes termoelétricos com elevado *PF*.
- Desafios sociais: (i) fabrico de um dispositivo seguro, limpo e eficiente; (ii) redução do CO₂ responsável pelas ações climáticas, proteção ambiental e eficiência energética; (iii) minimização do risco de toxicidade dos materiais devido ao recurso a filmes finos (de espessuras nano e micro).
- Liderança industrial: (i) fabrico de dispositivos termoelétricos flexíveis utilizando equipamento acessível a nível industrial; (ii) a empresa LIPOR como empresa pública e consumidora da tecnologia de ponta desenvolvida neste projeto; (iii) reforço da estratégia com o objetivo de trazer uma nova visão para a área, contribuindo para o aparecimento de novas companhias e emprego.

1.3 Objetivos e tarefas

A presente dissertação de mestrado tem como principal objetivo o desenvolvimento de um gerador termoelétrico (TEG) flexível de filme fino capaz de converter o calor residual existente, em energia elétrica, em condições de trabalho operacionais entre a temperatura ambiente e os 100 °C.

Por conseguinte, pretende-se o fabrico de materiais termoelétricos de filme fino com elevado fator de potência (*PF*), recorrendo a processos acessíveis a nível industrial. Por ser flexível, o dispositivo a ser desenvolvido será leve e fino, consegue abranger uma maior área de superfície, podendo, assim, ser implementado em qualquer superfície não planar.

Os objetivos deste trabalho encontram-se enumerados, a seguir:

- Estudo da bibliografia/Estado-da-arte relativo ao tema;
- Estudo dos processos de micro fabricação e de caracterização;
- Fabrico e caracterização dos filmes finos termoelétricos;
- Desenvolvimento do circuito eletrónico de leitura e interface gráfica que permita a avaliação do desempenho do gerador desenvolvido;

- Fabrico e caracterização do gerador termoelétrico de filme fino;
- Recolha das informações elétricas do gerador criado e comparação com os dados da bibliografia estudada;
- Redação da dissertação do projeto.

Como objetivo final do projeto onde este trabalho encontra-se inserido, pretende-se que o TEG desenvolvido seja capaz de ter uma produção de $\sim 0,80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ em condições de gradiente de temperatura de 40 K.

1.4 Organização da dissertação

A presente dissertação é constituída por cinco capítulos. O presente capítulo é sucinto e introdutório de forma a perceber-se o enquadramento geral da dissertação. Este capítulo contém também a motivação, os objetivos e tarefas deste trabalho.

No segundo capítulo fez-se o levantamento do estado-da-arte quer dos materiais termoelétricos, quer dos dispositivos termoelétricos, na bibliografia mais recente que foi pesquisada. Os conceitos teóricos da termoelectricidade e do funcionamento de um dispositivo termoelétrico que estão na base deste trabalho estão também aqui presentes.

No terceiro capítulo estabelecem-se as metodologias e os materiais utilizados para o fabrico e caracterização da tecnologia proposta.

O circuito eletrónico de leitura desenvolvido para realizar as medidas a tempo real da tensão e corrente do dispositivo são aqui também apresentados.

No quarto capítulo é apresentado e discutido os principais resultados obtidos no que respeita aos filmes finos termoelétricos, e ao dispositivo fabricado. Primeiro houve a necessidade de estudar as propriedades estruturais, morfológicas, eletrónicas e termoelétricas dos filmes que constituem o dispositivo final, o que segue em boa aproximação, a ordem cronológica da obtenção de informação contida desta tese. Com base nos resultados obtidos, prosseguiu-se para o fabrico e caracterização do dispositivo termoelétrico.

Por fim, no último capítulo são apresentadas as conclusões e alguns aspetos que poderão ser abordados num trabalho futuro.

Na escrita desta dissertação, adotaram-se as seguintes formatações de texto:

- Todas as palavras escritas em língua estrangeira ou nomes de empresas e/ou de produtos, assim como as variáveis e as constantes das equações apresentadas, foram escritas em itálico.
- Os acrónimos são representados em letras maiúsculas e descritos na lista de abreviaturas.

2 Estado da arte

Neste capítulo irão ser, primeiramente, abordados os conceitos teóricos que constituem a base central do tema desta dissertação. Irão ser abordados os critérios de seleção dos materiais termoelétricos (TEs) a fim de se obter um gerador termoelétrico (TEG) eficiente, bem como as suas propriedades e os seus mais recentes avanços e usos na área da termoeletricidade. Poder-se-á perceber melhor a aplicabilidade dos conceitos da termoeletricidade nos dispositivos TE, desde o seu funcionamento, os seus *designs* e os seus modos de aplicação. Por fim, irão ser apresentadas os novos avanços nos geradores termoelétricos de acordo com as pesquisas efetuadas na bibliografia em torno dos diferentes tipos de TEGs.

2.1 Termoeletricidade e o efeito Seebeck

A termoeletricidade consiste na conversão direta de um gradiente de temperatura em energia elétrica, e vice-versa. O efeito termoelétrico foi descoberto há mais de 100 anos atrás e tornou-se aplicável nos anos 50 do século passado, contribuindo, deste modo, para a invenção dos geradores termoelétricos (TEGs) [14]. Este efeito corresponde à difusão dos portadores de carga, eletrões e lacunas (*holes*), devido a variações de temperatura ao longo de um material. A termoeletricidade abarca três efeitos principais: o efeito *Seebeck*, o efeito *Peltier* e o efeito *Thomson*. Todos estes três efeitos que se relacionam entre si.

O efeito *Seebeck* foi introduzido pela primeira vez em 1822 por *Thomas Johann Seebeck* (1770-1831). *Seebeck* observou a existência de um potencial elétrico (ΔV) quando uma junção de dois metais diferentes é sujeita a uma diferença de temperatura (ΔT) através destes dois materiais. O potencial elétrico produzido pela diferença de temperatura é o efeito *Seebeck*. A constante de proporcionalidade foi dado o seu nome de coeficiente de *Seebeck* (S), sendo expressado em *Volts* por *graus Celsius* ($V/^\circ C$), em unidades do sistema internacional:

$$\Delta V = -S\Delta T \quad 2.1$$

O coeficiente de *Seebeck* tem um determinado valor específico para cada material e é definido pela densidade de portadores de carga do material [15]. A eficiência do material é determinada pelo valor deste coeficiente. O valor absoluto do coeficiente de *Seebeck* é chamado de potência térmica.

Num material termoelétrico, os portadores de carga (elétrons livres e lacunas) transportam carga e calor. Se os portadores de carga são positivos (o material é do tipo-p), as cargas positivas deslocam-se do lado quente (que têm maior energia) e acumulam-se no lado frio (com menor energia), dando origem a um potencial elétrico positivo. Do mesmo modo, as cargas elétricas negativas (material do tipo-n) irão produzir um potencial negativo no lado frio. A diferença de potencial gerada origina um fluxo de corrente caso o dispositivo esteja ligado a um circuito elétrico. A Figura 2-1 ilustra o movimento dos elétrons e das lacunas nos materiais do tipo-n e do tipo-p, respetivamente, devido ao efeito *Seebeck*.

Dependendo do tipo de portador de carga o coeficiente de *Seebeck* pode ser negativo ou positivo. O coeficiente de *Seebeck* é negativo para o material semiconductor do tipo-n, e positivo para o material semiconductor do tipo-p. Esta mudança de sinais do coeficiente de *Seebeck* garante um fluxo de corrente elétrica através dos dois materiais TEs.

O efeito *Seebeck* está na base dos sensores de temperatura e dos geradores termoelétricos (Figura 2.1).

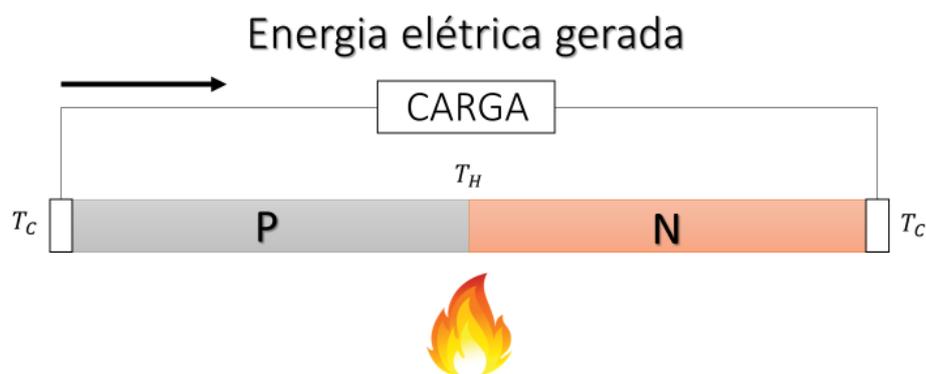


Figura 2.1-Efeito de *Seebeck* como gerador de energia.

Já o efeito *Peltier* [8] chamado assim em virtude de *Jean Peltier* (1785-1845), corresponde ao inverso do efeito de *Seebeck*. A passagem de uma corrente elétrica através da junção de dois materiais diferentes, conduz à libertação/absorção de energia térmica nessa junção, aquecendo ou arrefecendo respetivamente a junção, dependendo do sentido da corrente que o percorre. Estes dois fenómenos encontram-se ilustrados na seguinte Figura 2.2. A energia térmica libertada/absorvida é proporcional à corrente elétrica induzida ao longo dos dois materiais.

Este efeito é aplicado em sistemas de refrigeração.

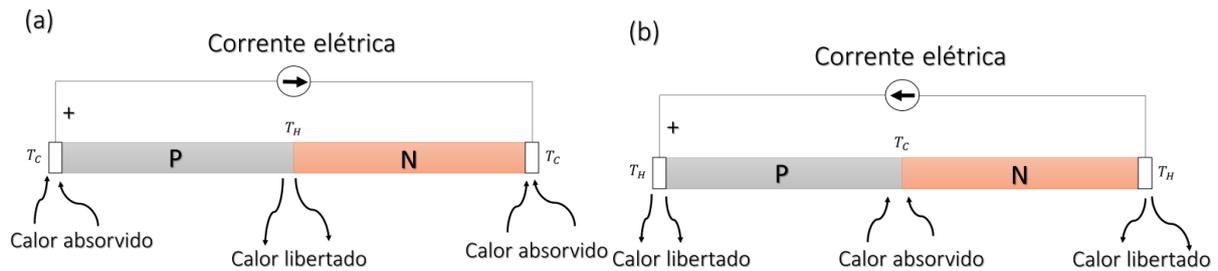


Figura 2.2-Efeito de *Peltier* para aquecimento (a) ou arrefecimento (b).

Por sua vez, o efeito *Thomson* [8] foi previsto e estudado por *William Thomson* (1824-1907) conhecido por *Lord Kelvin*, a partir de 1851. *Thomson* defendeu que existe uma quantidade extra de calor que é libertada/absorvida por um material condutor, quando submetido a um gradiente térmico e atravessado por uma corrente. Como o calor absorvido/libertado pelo efeito *Thomson* é bastante inferior ao efeito de *Peltier*, este efeito é frequentemente desprezado. Por conseguinte, em muitos livros, o efeito termoelétrico é chamado de efeito *Seebeck - Peltier*.

Apesar destes três efeitos terem sido descobertos há quase dois séculos atrás, o seu grande interesse foi apenas desencadeado a partir de 1950, quando os materiais termoelétricos foram estudados e desenvolvidos para armazenamento de energia [7], [16].

2.2 Materiais termoelétricos

O material utilizado no fabrico de um dispositivo termoelétrico desempenha um papel crucial no funcionamento deste dispositivo. Existem muitas propriedades que avaliam o desempenho destes materiais a fim de torná-los adequados ao fabrico do dispositivo, no caso desta dissertação, do gerador termoelétrico.

Nesta seção, serão discutidos vários materiais utilizados para geração de energia, bem como os critérios de seleção desses materiais.

2.2.1 Critério de seleção do material: fator potência (*PF*) e figura de mérito (*zT*)

Para obter-se o melhor desempenho de um TEG, existem algumas propriedades do material que caracterizam um bom gerador termoelétrico. São vários os trabalhos de investigadores desta área que relacionam o efeito destas propriedades no desempenho dos dispositivos, quer por medidas experimentais quer por modelos matemáticos [17], [18], [19]. Ambos os métodos são capazes de fornecer ferramentas/informações úteis para o desenho, fabrico e construção de um TEG.

A eficiência de um material TE é dada pela figura de mérito, *z*, sendo esta definida pela seguinte expressão matemática:

$$z = \frac{S^2 \sigma}{k} \quad 2.2$$

, em que *S* é o coeficiente de *Seebeck* do material em questão (V/ °C), *T* é a temperatura em estudo (°C), σ é a condutividade elétrica ($\Omega \text{ m}^{-1}$) e *k* é a condutividade térmica (W/(m.°C)), respetivamente [20]. Como a figura de mérito não é constante com a temperatura, é também designada de *zT*, tornando a expressão anterior 2.2 em:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad 2.3$$

No sentido de se obter um material TE eficiente, o valor do *zT* deve ser elevado. Como é evidenciado pela Equação 2.3, um *zT* elevado requer uma elevada condutividade elétrica, um elevado coeficiente de *Seebeck* e uma condutividade térmica reduzida.

Outro parâmetro de grande importância é o fator potência ("*Power Factor*" - *PF*) que se foca apenas no desempenho do material em termos eletrónicos.

$$PF = S^2 \sigma \quad 2.4$$

Como se pode perceber pela equação 2.4 um elevado valor de zT , surge de um elevado valor de PF e de uma baixa condutividade térmica do material. Contudo, estas propriedades de transporte dependem das propriedades intrínsecas do material, sendo que essa é a razão para que o aumento dos valores do zT continue a ser um desafio até aos dias de hoje [21], [22]. A dificuldade de maximizar o zT e o PF deve-se ao facto de os parâmetros enunciados acima serem interdependentes. Isto é, aumentando o coeficiente de *Seebeck* diminui-se a condutividade elétrica; por outro lado, aumentando a condutividade elétrica aumenta-se a condutividade térmica. Deste modo, continua a ser um grande desafio desenvolver materiais TEs, com a otimização destas propriedades em conflito, de forma a aumentar o zT e o PF .

A condutividade térmica de um material termoelétrico é determinada pela contribuição dos eletrões e lacunas que transportam o calor (k_e) e os fonões que viajam pela rede cristalina (ou *lattice*) (k_{ph}):

$$k = k_e + k_{ph} \quad 2.5$$

A participação dos fonões é muitas vezes maior do que a participação dos eletrões [21] e portanto, foi feito um grande esforço para minimizar o contributo dos fonões do ponto de vista da engenharia dos materiais. A contribuição dos eletrões é dominante em metais que são a base científica dos TEGs, no entanto, é limitada pela lei *Wiedemann-Franz* [21]:

$$\frac{k_e}{\sigma} = LT \quad 2.6$$

Onde L é definido como fator de *Lorentz*. A equação 2.6 afirma que a divisão entre as condutividades elétrica e térmicas são proporcionais à temperatura absoluta, de forma que, a alteração de um valor de uma, irá alterar a outra.

O valor do fator de *Lorentz* é estimado pela seguinte expressão matemática:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} W\Omega K^{-2} \quad 2.7$$

, em que k_B representa a constante de *Boltzmann*. O conjunto da equação 2.3 com a equação 2.6, e tendo em conta que nos metais ($k_{ph} \ll k_e$), obtêm-se uma nova expressão para zT :

$$zT \approx \frac{S^2 T}{LT} = \frac{S^2}{L} \quad 2.8$$

o que origina um valor independente de temperatura, limitando o uso de metais dado que o seu coeficiente de *Seebeck* é tipicamente pequeno.

Para os metais *bulk* e os semicondutores degenerados (ex: semicondutores altamente dopados), a dependência do coeficiente de *Seebeck* na concentração de cargas é deduzida de um modelo simples de transporte de eletrões, de acordo com *Snyder et al.* [21]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad 2.9$$

onde n é a concentração de cargas, m^* é a massa efetiva da carga, k_B é a constante de *Boltzmann* e h é a constante de *Planck*.

Dos diferentes tipos de materiais termoelétricos, condutores, semicondutores, supercondutores e isoladores, são os condutores, e sobretudo, os semicondutores que são os mais usados na termoeletricidade. Na Figura 2.3 pode-se perceber melhor as razões da escolha dos semicondutores como os melhores materiais para a termoeletricidade, dado que os materiais semicondutores conseguem equilibrar bons valores quer de coeficiente de *Seebeck* (S) quer de condutividade térmica (σ). Por sua vez, os materiais isoladores conseguem fornecer altos valores de coeficiente de *Seebeck*, mas baixos valores de condutividade térmica. Com os metais condutores observa-se exatamente o oposto. Este equilíbrio entre estas duas características permite compreender a utilização dos semicondutores como sendo os materiais TEs prediletos.

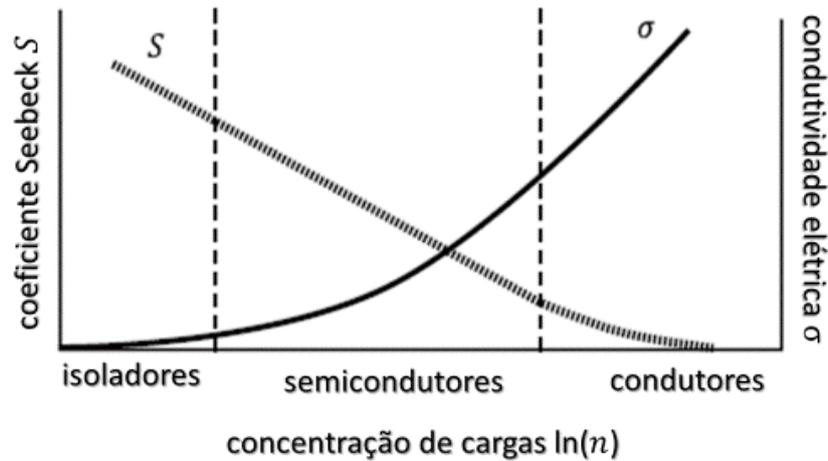


Figura 2.3- Características dos materiais e das suas concentrações de carga.

Os isoladores têm uma concentração de carga baixa e, tal como os semicondutores, têm um elevado coeficiente de *Seebeck* embora, estes materiais também possuam baixa condutividade elétrica dado que a condutividade elétrica (σ) e a concentração de cargas (n) são diretamente proporcionais, segundo a relação:

$$\sigma = ne\mu \quad 2.10$$

, sendo μ a mobilidade de carga.

Como exemplo, a Figura 2.4 mostra a relação entre a figura de mérito (zT) da liga semicondutora de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) e a sua dependência das variáveis: coeficiente de *Seebeck* (S), condutividade elétrica (σ), condutividade térmica (k) e fator de potência ($S^2\sigma$), baseado em dados empíricos, sendo este semicondutor um dos materiais TEs mais estudados.

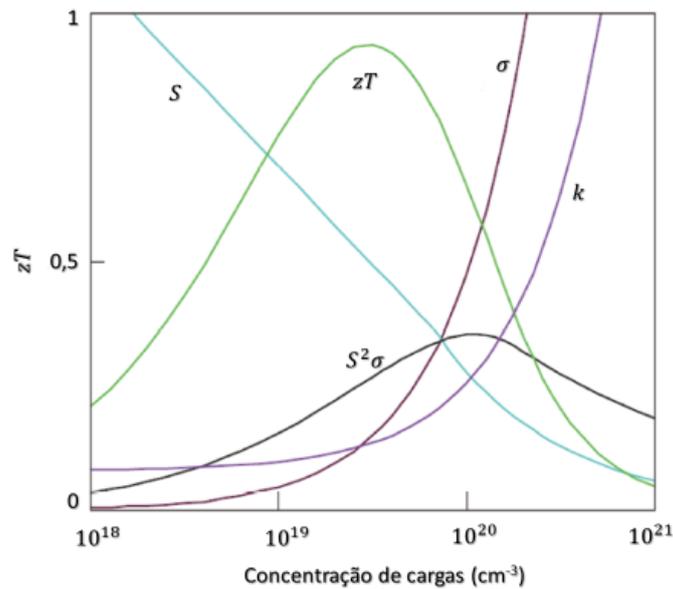


Figura 2.4-Relação entre a figura de mérito, zT , com as suas dependências S , σ k e o fator de potência $S^2\sigma$ Modelo de dados empíricos do Bi_2Te_3 [21].

Como se pode verificar na figura, o zT atinge o valor máximo tipicamente quando a concentração de cargas (n) se situa entre 10^{19} e 10^{20} cm^{-3} . Durante muito tempo, o melhor zT foi igual a 1 para o telureto de bismuto (Bi_2Te_3) [23].

Atualmente, os materiais termoelétricos são classificados como [24]:

- Ineficientes quando o zT é menor que 1;
- Capazes de recuperar perdas de calor quando $zT = 2$;
- Capazes de integrar como refrigeradores quando $zT = 4/5$.

Como já foi dito anteriormente, um dispositivo termoelétrico pode englobar três tipos de materiais: condutores, semicondutores, e isoladores, apesar de serem os semicondutores, os materiais TEs mais usados. Deste modo, torna-se importante conhecer a estrutura de bandas para cada um deles.

A teoria da estrutura de bandas indica que os níveis energéticos dos átomos e moléculas podem ser divididos em níveis quase contínuos designados por bandas de energia. Essas bandas de energia são ocupadas pelos elétrons que se encontram distribuídos de acordo com o princípio de exclusão de *Pauli*, começando pelo nível de menor energia. A energia de *Fermi* é definida como o nível de energia mais alto que pode permanecer preenchido a 0 K. Os elétrons com maior energia do que a energia de *Fermi* (E_F)

estão disponíveis para condução. Os que possuem menor energia ficam ligados à estrutura cristalina (Figura 2.5).

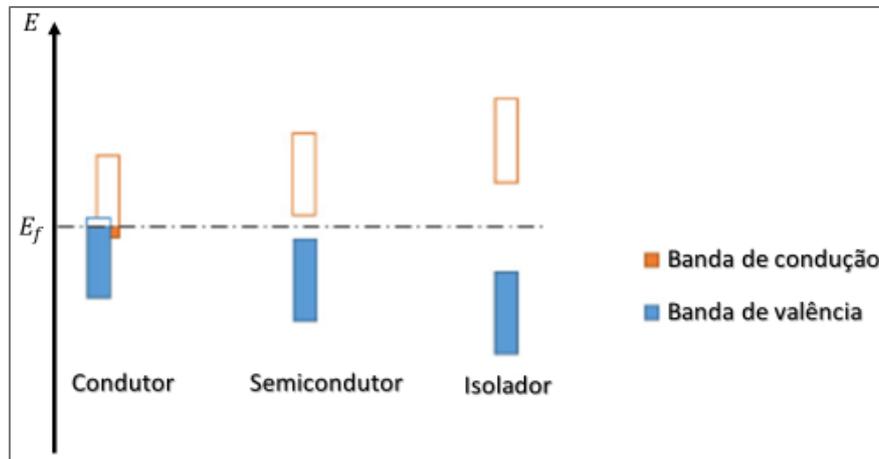


Figura 2.5-Esquema do preenchimento de banda para os diferentes tipos de materiais, destacando a sua posição.

Todos os materiais possuem duas bandas de energia: a banda de valência e a banda de condução. Existe uma energia associada a cada uma destas duas bandas, a energia E_v para a banda de valência e a energia E_c para a banda de condução. A banda de energia mais profunda e completamente ocupada por elétrons é chamada de banda de valência. A banda de condução é a banda de maior energia que está parcialmente ocupada por elétrons, ou então desocupada. Também existem bandas proibidas (ou *gap*), onde não pode haver elétrons e cuja largura determina o tipo do material: isolador, semicondutor ou condutor.

Para os condutores, o nível de *Fermi* está dentro de uma banda, sendo que as bandas de valência e de condução podem ser sobrepostas, resultando em elétrons capazes de conduzir antes de preencher totalmente a banda de valência. Para os materiais condutores, não existe uma separação clara entre as bandas de valência e condução (Figura 2.6 (a)).

Nos isolantes, poucos elétrons da banda de valência têm energia suficiente para se moverem para a banda de condução, pois a banda proibida é muito larga ($E_{gap} \gg 2eV$) (Figura 2.6 (b)). Um material isolante tem uma energia de *gap* muito elevada, o que torna muito difícil a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução [25].

Já os semicondutores têm uma estrutura de bandas similar aos isoladores, mas o *gap* é menor, permitindo a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução, quando uma excitação externa é concedida ao sistema (Figura 2.6 (c)). Nos semicondutores basta um aumento de

temperatura para ser possível que os eletrões adquiram energia suficiente para “saltarem” da banda de valência para a de condução. Este processo dá origem a um par eletrão-lacuna, formado por um eletrão livre na banda de condução e uma lacuna na banda de valência. A energia de *gap* (E_{gap}) é a energia que está entre a banda de valência e a banda de condução, sendo determinada pela seguinte expressão:

$$E_{gap} = E_c - E_v, [eV] \quad 2.11$$

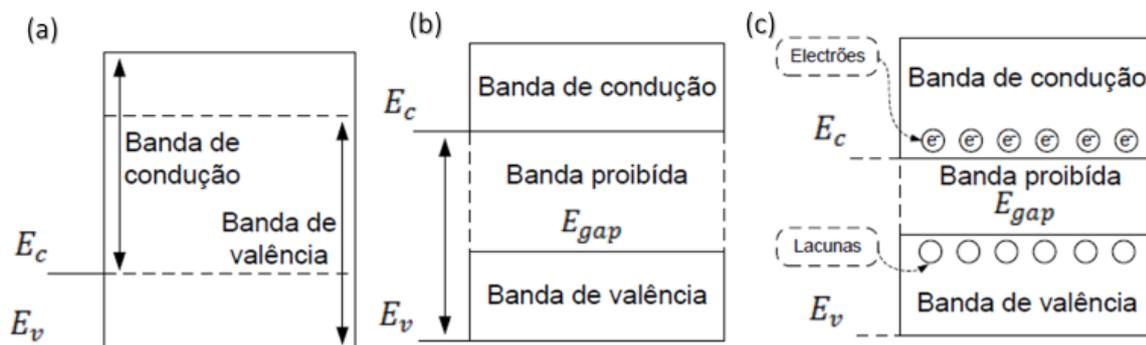


Figura 2.6-Estrutura de bandas de energia: (a) Material condutor; (b) Material isolante; (c) Material semiconductor.

2.2.2 Recentes avanços em materiais para geradores termoelétricos

Os materiais TEs mais amplamente estudados e usados para aplicações à temperatura ambiente são as ligas de Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 , o telureto de bismuto e o telureto de antimónio, respetivamente [21], [26], [27]. Percebeu-se mais tarde que as ligas de telureto de bismuto e telureto de antimónio permitem uma excelente combinação das propriedades elétricas e térmicas. Os valores de pico zT destes materiais TEs variam de 0,8 a 1,1 com semicondutores de tipo-p a atingirem os valores mais altos (ver Figura 2.7 (a) e (b)) [21].

Para temperaturas que variam de 500 a 900 K, os materiais *bulk* com base em teluretos do grupo IV são os mais adequados, chegando a atingir um $zT \approx 2,2$ como foi descoberto recentemente, o que demonstra ser algo prometededor para a indústria automóvel [27]. Os materiais com base em teluretos do grupo IV abrangem as ligas como PbTe , GeTe e SnTe , onde o valor de pico para um semiconductor otimizado de tipo-n está próximo de 0,8. A Figura 2.9 (c) mostra os valores de zT para o PbTe dopado, com diferentes quantidades de dopantes. Uma liga particular de tipo-p destes materiais, mostrou um pico zT de 1,2 e já foi utilizado com sucesso num gerador termoelétrico [8], [21].

Para temperaturas acima de 900 K, os materiais TE's mais comuns são as ligas de SiGe, tanto do tipo-p como do tipo-n, embora os valores de zT nessas temperaturas mais elevadas sejam muito inferiores aos casos anteriores [8], [21]. Portanto, uma liga de diferentes materiais TE's pode resultar em eficiências mais aprimoradas. Esta melhoria tem como gênese a alteração da concentração dos transportadores de carga e a diminuição da condutividade térmica devido a defeitos/mudanças nos modos de vibração da rede cristalina.

Uma descrição extensa das principais propriedades dos materiais termoelétricos pode ser encontrada em [28].

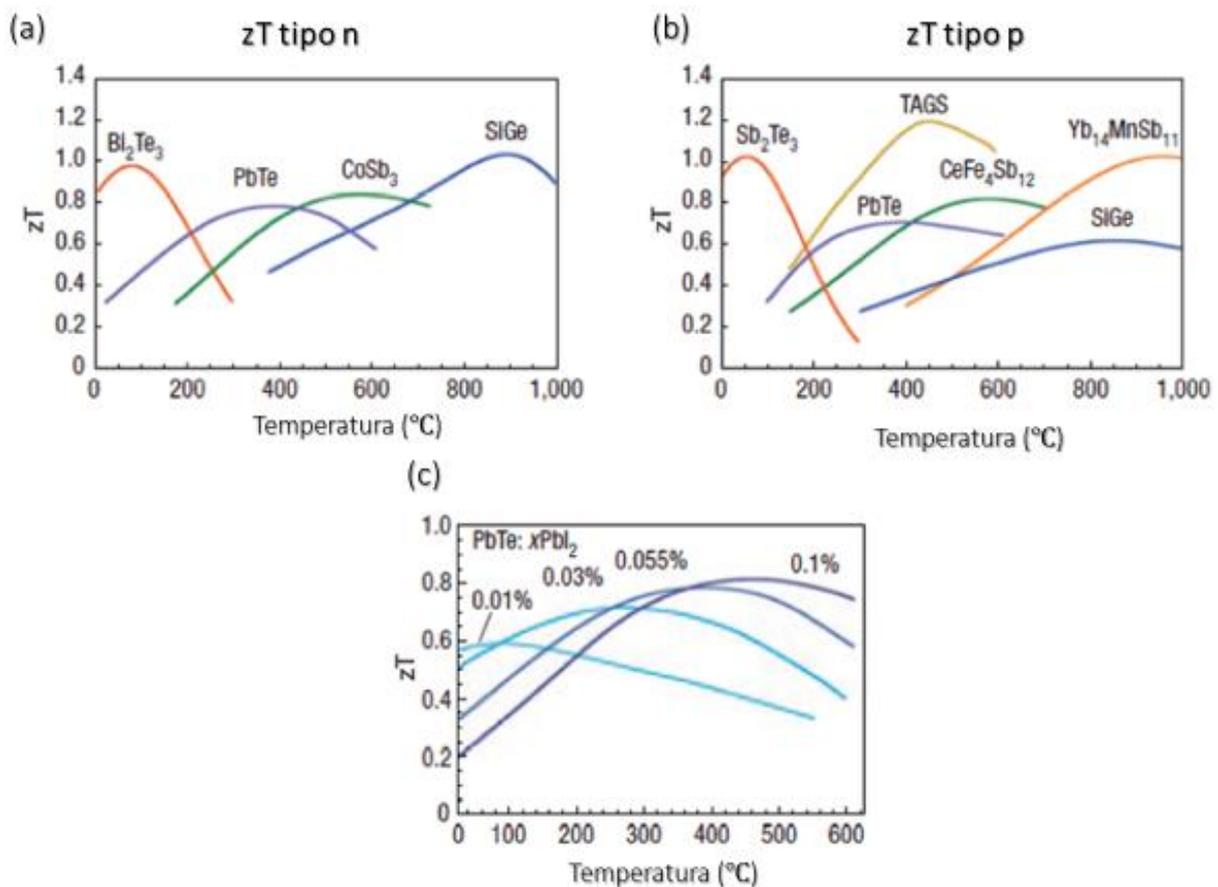


Figura 2.7-Valores de zT dos materiais TE's para (a) tipo-n, (b) tipo-p e (c) PbTe com diferentes concentrações de dopantes [21].

Apesar de todos os materiais TE's terem um efeito termoelétrico diferente de zero, na maioria deles, o efeito termoelétrico é muito pequeno e irrisório para ser útil e, como mencionado acima, um bom material TE deve ter um alto coeficiente de *Seebeck*, uma alta condutividade elétrica e uma baixa condutividade térmica para produzir a tensão necessária, com ruído e perdas térmicas muito reduzidas. Além disso, o material TE ideal deve permanecer estável sob alta temperatura e gradientes térmicos [29].

A produção a baixo custo, também comporta um fator importante na escolha do material TE, uma vez que facilita a produção de TEGs em larga escala, bem como a sua comercialização. O custo para a produção da liga de telureto de bismuto é muito maior do que para outros materiais TEs (por exemplo, o custo para a produção de $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ é \$4.04/kg enquanto que para o $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$ é de \$125/kg) [30]. Apesar de comportarem custos mais elevados, as ligas de telureto de bismuto têm melhor desempenho elétrico e termoelétrico do que os outros materiais TE.

Os investigadores desta área têm prestado mais atenção, nos últimos anos, em desenvolver materiais TE a partir de materiais menos raros e de baixo custo, e por outro lado, em modificar as propriedades do material pela mistura de outro semicondutor ou de nano-materiais, de forma a aumentar o valor de zT . No entanto, para aplicações de baixa temperatura, continua a ser um desafio atingir elevados valores de zT usando materiais termoelétricos sem recurso aos teluretos.

A Tabela 2.1 abaixo, reúne as propriedades elétricas e térmicas para os materiais TEs Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 investigados nos últimos anos e recolhidos da bibliografia.

Tabela 2.1-Propriedades elétricas e termoelétricas dos materiais TE fabricados por diferentes técnicas, depositados em diferentes substratos e com diferentes espessuras.

Ref., Ano	Substrato	Materiais TEs (μm)	Método de fabrico	Coeficiente de <i>Seebeck</i> ($\mu V K^{-1}$)	Condutividade elétrica ($\Omega.m$) ⁻¹	Fator Potência (<i>PF</i>) ($\times 10^{-3} W m^{-1} K^{-2}$) (Temp.,K)
N. H. Trung et al.[31] 2017	Polidimetil-siloxano	Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3 (200)	Eletrodeposição	170 -150	4×10^4 6.7×10^4	1.2 1.5 (298 K)
J. P. Carmo et al.[32] 2010	Poliimida	Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3 , (1)	Co-evaporação térmica	188 (Sb_2Te_3) -248 (Bi_2Te_3)	$8 \times 10^4 - Sb_2Te_3$ $8 \times 10^4 - Bi_2Te_3$	2.8 4.9 (298 K)

Ref., Ano	Substrato	Materiais TEs (μm)	Método de fabrico	Coefficiente de <i>Seebeck</i> ($\mu\text{V K}^{-1}$)	Condutividade elétrica ($\Omega.\text{m}$) ⁻¹	Fator Potência (<i>PF</i>) ($\times 10^{-3} \text{W}^{-1} \text{K}^2$) (Temp.,K)
P. Fourmont <i>et al.</i> [33] 2018	Vidro	Sb ₂ Te ₃ e Bi ₂ Te ₃ 0.2 a 0.6	Deposição por laser pulsado	413 (Sb ₂ Te ₃) -33.8 (Bi ₂ Te ₃)	1×10^2 - Sb ₂ Te ₃ 7.0×10^3 - Bi ₂ Te ₃	0.02 a 3.2 (Sb ₂ Te ₃) 0.01 a 8.4 (Bi ₂ Te ₃) (298 K to 423 K)
S. Shen <i>et al.</i> [4], 2017	Poliimida	Sb ₂ Te ₃ -	<i>Sputtering</i>	135	2.8×10^4	0.5 a 0.7 (313 K to 393 K)
B. Fang <i>et al.</i> [5], 2013	Silício (100)	Sb ₂ Te ₃ 0.25	<i>Sputtering</i>	124	1.2×10^5	1.8 (298 K)
F. Yang <i>et al.</i> [6], 2017	Vidro	Sb ₂ Te ₃ e Bi ₂ Te ₃ 0.4	Evaporação térmica	120 (Sb ₂ Te ₃) -140 (Bi ₂ Te ₃)	10^5 - Sb ₂ Te ₃ 7.5×10^4 - Bi ₂ Te ₃	1.4 (Sb ₂ Te ₃) 1.5 (Bi ₂ Te ₃) (298 K)
J.-H. Kim <i>et al.</i> [7] 2013	Vidro	Sb ₂ Te ₃ e Bi ₂ Te ₃ 1.5	Co-evaporação térmica	140 (Sb ₂ Te ₃) -160 (Bi ₂ Te ₃)	1.3×10^5 - Sb ₂ Te ₃ 6.7×10^4 - Bi ₂ Te ₃	2.5 (Sb ₂ Te ₃) 1.7 (Bi ₂ Te ₃) (298 K)
B. Huang <i>et al.</i> [8] 2008	SiO ₂ /Silício	Sb ₂ Te ₃ e Bi ₂ Te ₃ , 1	Co-evaporação térmica	160 (Sb ₂ Te ₃) -208 (Bi ₂ Te ₃)	7.8×10^5 - Sb ₂ Te ₃ 5.3×10^4 - Bi ₂ Te ₃	2.0 to 2.1 (Sb ₂ Te ₃) 2.3 a 2.7 (Bi ₂ Te ₃) (5 K to 300 K)
P.Nuthongkum <i>et al.</i> [9], 2017	Poliimida	Bi ₂ Te ₃ (49<(At% Te)<57) (1.3)	<i>Sputtering</i>	-119 a -35	7×10^4 a 16×10^4	1.0 to 1.2 (Bi ₂ Te ₃) 0.2 a 0.4 (BiTe) (323 K a 573 K)

Ref., Ano	Substrato	Materiais TEs (μm)	Método de fabrico	Coefficiente de <i>Seebeck</i> ($\mu\text{V K}^{-1}$)	Condutividade elétrica ($\Omega\cdot\text{m}$) ⁻¹	Fator Potência (<i>PF</i>) ($\times 10^{-3} \text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$) (Temp.,K)
K. Singkasetit <i>et al.</i> [10], 2017	Poliimida	Bi ₂ Te ₃ (50<(At% Te)<55) (1.5 a 1.7)	<i>Sputtering</i>	-71 a -34	2×10^4 a 33×10^4	0.05 to 0.1 (Bi ₂ Te ₃) 0.4 to 1.1 (BiTe) (323 K a 573 K)
S.-J. Joo <i>et al.</i> [11], 2015	Poliimida	Bi ₂ Te ₃ (1 a 2)	<i>RF sputtering</i>	-193	2.6×10^4	1.0 (303 K)
Z Cao <i>et al.</i> [12], 2015	Fibra de vidro e poliimida	Sb ₂ Te ₃ e Bi _{1.8} Te _{3.2} 70	<i>Screen-printing</i>	120 e 109 (Sb ₂ Te ₃) -135 e -138 (Bi _{1.8} Te _{3.2})	1.0×10^4 e 2.8 $\times 10^4$ - Sb ₂ Te ₃ 1.0×10^4 - Bi ₂ Te ₃	0.1 e 0.3 (Sb ₂ Te ₃) 0.2 (Bi _{1.8} Te _{3.2}) (298 K)
C. Lee <i>et al.</i> [13], 2017	Grafeno e SiO ₂ /Silício	Sb ₂ Te ₃ e Bi ₂ Te ₃ , 0.2	Deposição química de vapor assistida por plasma (<i>PCVD</i>)	160 e 145 (Sb ₂ Te ₃) -175 e -180 (Bi ₂ Te ₃)	1.8×10^5 e 7 $\times 10^4$ - Sb ₂ Te ₃ 1.2×10^5 e 3 $\times 10^4$ - Bi ₂ Te ₃	3.6 e 0.9 (Sb ₂ Te ₃) 3.5 e 1.0 (Bi ₂ Te ₃) (298 K)
L. W. da Silva <i>et al.</i> [14] 2005	Vidro	Sb ₂ Te ₃ e Bi ₂ Te ₃ , 1	Co-evaporação térmica	149 (Sb ₂ Te ₃) -228 (Bi ₂ Te ₃)	8×10^4 - Sb ₂ Te ₃ 3.5×10^4 - Bi ₂ Te ₃	1.8 (Sb ₂ Te ₃) 1.8 (Bi ₂ Te ₃) (298 K)

Os dados demonstrados na Tabela 2.1, demonstram que na literatura existem vários tipos de materiais e assim como vários métodos de fabrico de filmes TE. De entre os métodos de fabrico relacionados com a co-evaporação térmica, pode-se perceber que este método é o que permite valores de coeficiente de *Seebeck* mais consistentes e também mais elevados, destacando o trabalho de *L. W. da Silva et al.* [14] que consegue depositar os mesmos materiais de Sb₂Te₃ e Bi₂Te₃ com 149 e - 228 $\mu\text{V K}^{-1}$ respetivamente, num substrato de vidro, para uma temperatura de 298 K. Deste trabalho os valores de condutividade elétrica também registam ser dos mais elevados de entre a literatura com 8×10^4 e 3.5×10^4 ($\Omega\cdot\text{m}$)⁻¹ para o Sb₂Te₃ e Bi₂Te₃ respetivamente. Os valores mais elevados de condutividade elétrica para as ligas de Bi₂Te₃ são registados no estudo *J. P. Carmo et al.* [32], depositado num substrato de poliimida. Também

neste trabalho se registou dos valores mais elevados de PF conseguindo $2.8 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^2$ e $4.9 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^2$ para o Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3 respetivamente, também para uma temperatura de 298 K.

2.3 Gerador termoelétrico

2.3.1 Princípio de funcionamento

Um gerador termoelétrico é um dispositivo de estado sólido que consegue produzir energia elétrica a partir de diferenças de temperatura aplicadas ao longo do próprio TEG. O princípio fundamental de funcionamento dos TEGs é baseado no conceito do efeito de *Seebeck* dos materiais termoelétricos, já explorado na secção 2.1 deste mesmo capítulo.

Um TEG consiste numa gama (*array*) de materiais TE semicondutores do tipo-p e do tipo-n, onde o material do tipo-p tem excesso de lacunas e o material do tipo-n tem excesso de eletrões para transportar a corrente elétrica (ver Figura 2.8). Quando o calor flui a partir da superfície quente do dispositivo para a superfície fria através do material TE, as cargas livres (eletrões e lacunas) dos semicondutores ficam também em movimento. É este movimento das cargas que permite a conversão de energia térmica em energia elétrica.

Um par de materiais do tipo-p e do tipo-n constituem um par termoelétrico (termopar ou perna TE). Tipicamente os pares/pernas TE encontram-se ligados eletricamente em série e, termicamente em paralelo [45] de maneira a aumentar a potência elétrica de saída do gerador, como está representado na Figura 2.8:

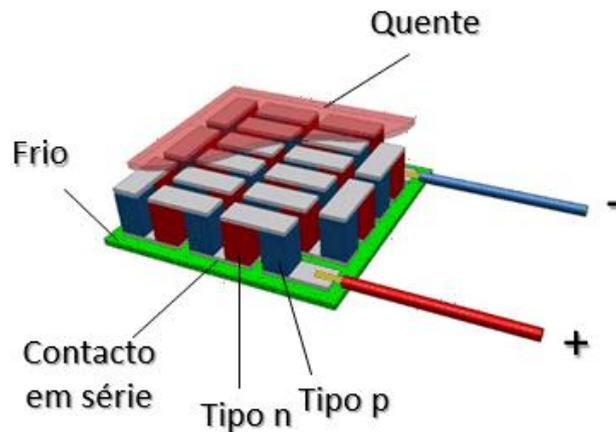


Figura 2.8-Estrutura principal de um gerador termoelétrico.

Num dispositivo constituído por um *array* de pares/pernas termoelétricas, a figura de mérito de um único material (zT) é insignificante. Neste caso, o mais apropriado é considerar-se a figura de mérito dos pares termoelétricos (entre o material tipo-n e tipo-p). Se se ignorar as contribuições parasitas que reduzem o desempenho do dispositivo, tais como a resistência de contacto e os efeitos da radiação, o zT é dado por [27]:

$$zT = \frac{(S_p - S_n)^2 T}{\sqrt{\rho_n k_n} + \sqrt{\rho_p k_p}} \quad 2.12$$

onde o S , k e ρ são o coeficiente de *Seebeck*, a condutividade térmica e a resistividade elétrica de cada tipo de material (n ou p), respetivamente.

Os metais e as suas ligas, que têm um zT muito baixo ($zT \ll 1$), podem apenas ser aplicados em termopares para medição da temperatura e da energia radiante.

Os tamanhos *standard* dos TEGs variam de $4 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ para $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$. Para os TEGs flexíveis, a espessura varia entre 10 a $500 \text{ }\mu\text{m}$ [30].

Os TEGs *standard* tipicamente usam o telúrio (Te), o bismuto (Bi) e o antimónio (Sb) pelo facto das suas ligas (Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3) gerarem uma elevada eficiência à temperatura ambiente. Além disso, estes materiais podem ser facilmente depositados em filmes finos a fim de tornar o TEG flexível, o que comporta precisamente a grande finalidade de todo este projeto desenvolvido.

2.3.2 Eficiência do gerador termoelétrico (η)

Durante muito tempo, os termoelétricos foram pouco eficientes e dispendiosos para uso comercial [21]. No entanto, a viragem do século permitiu novos avanços na engenharia dos materiais e o advento da nanotecnologia. O apoio de novas previsões teóricas permitiu que a eficiência dos termoelétricos pudesse ser aumentada, levando à renovação das técnicas experimentais [46].

Apesar da sua ainda baixa eficácia para aplicações eletrónicas “*high-power*”, os dispositivos termoelétricos são mais adequados quando a eficiência da aplicação é menos importante que as pequenas dimensões e o peso do dispositivo.

A eficiência da conversão térmica-elétrica (η) de qualquer dispositivo é dada como uma percentagem de eficiência de *Carnot* (η_c), traduzida pela equação 2.13 abaixo:

$$\eta = \eta_c \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_C}{T_H}} \quad 2.13$$

A eficiência da conversão térmica-elétrica é avaliada através da figura de mérito (zT) [21], que representa a capacidade para um determinado material produzir energia elétrica através de um gradiente térmico. A partir da equação 2.13 pode-se observar que uma elevada eficiência é conseguida com um elevado zT ao longo de um largo gradiente térmico. T_C e T_H correspondem à temperatura da zona fria e da zona quente, respetivamente.

Durante um longo período de tempo, o melhor zT foi 1 para o telureto de bismuto (Bi_2Te_3), o que se traduz numa eficiência de cerca de 5-7% para a maioria das aplicações. No entanto, este valor cai rapidamente para temperaturas superiores a 230 °C na zona quente [23].

Os dispositivos termoelétricos comercialmente usados para aplicações *low-power* têm cerca de 10% da eficiência de *Carnot*, com $zT \sim 1$. Isto pode ser comparado, por exemplo, aos sistemas de refrigeração, que operam a cerca de 30% da eficiência de *Carnot* e aos grandes dispositivos de ar-condicionado para edifícios que têm cerca de 90% da eficiência de *Carnot* [47]. Para que os geradores termoelétricos

consigam ter uma eficiência de 30% por exemplo, necessitariam de um zT perto de 4, valor este que até agora não foi alcançado [8], [47].

Como se pode verificar na Figura 2.9, os baixos valores de zT não conduzem a dispositivos com valores muito elevados de eficiência. $zT = 1$ corresponde ao valor médio esperado nos próximos anos. O grande objetivo de laboratório, a nível mundial, é desenvolver-se materiais com um zT de 2 de forma a obter-se uma eficiência de mais de 10%. Esta baixa eficiência é um obstáculo ao desenvolvimento de geradores termoelétricos, sendo que os investigadores e fabricantes industriais têm tentado resolver três grandes problemas: melhorar o zT , aumentar a gama de operação dos materiais de forma a serem implementados em ambientes com maior diferença de temperatura e, finalmente, procurar por materiais TEs de baixo custo de forma a contra-atacar o efeito negativo da baixa eficiência.

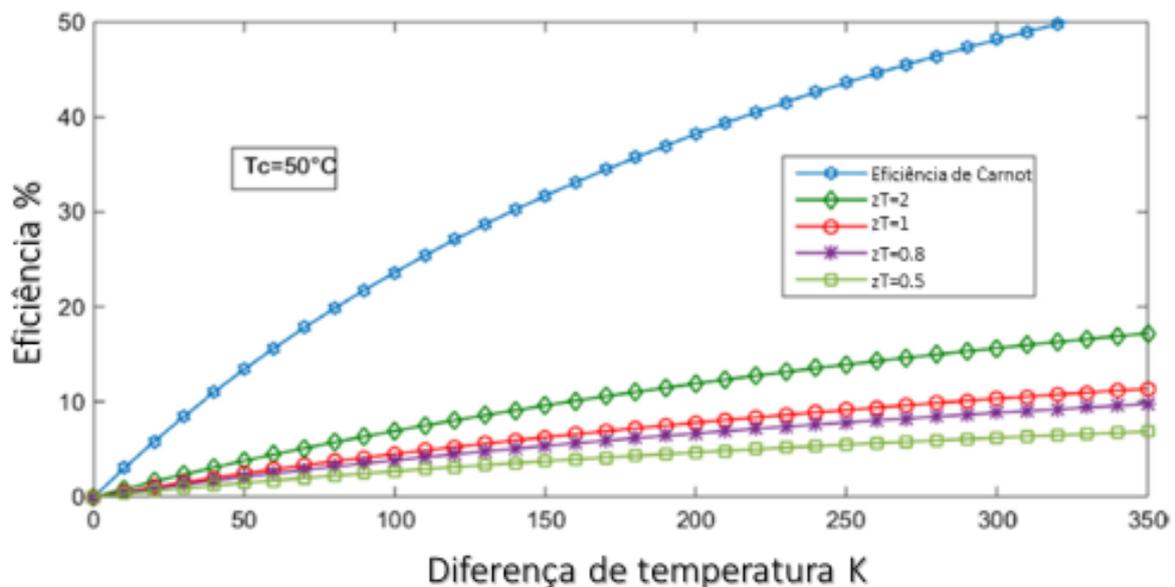


Figura 2.9-Diferentes valores de zT e eficiência de Carnot dependendo da diferença de temperatura e resultante eficiência [48].

O fabrico dos geradores termoelétricos deve ter em conta a aplicação a que se destina, pois, as necessidades de potência não são as mesmas. A Tabela 2.2 especifica, concretamente, a aplicação comercial para cada tipo de TEG [49].

Tabela 2.2: Aplicações dos TEGs consoante as suas dimensões e potência geradas.

TIPO DE TEG	POTÊNCIA GERADA	APLICAÇÕES
Grande dimensão	$> W$	Materiais <i>bulk</i> com propósitos industriais [50]
Pequena dimensão	$\approx mW$	GPS, dispositivos de rastreamento, biosensores
Micro	$< mW$ até μW	Sistemas micro eletromecânicos (<i>MEMS</i>)
Filme Fino	$\approx \mu W$	Combina substratos flexíveis com o fornecimento de energia à microescala

No campo da eletrônica móvel e dos dispositivos portáteis, as baterias são as fontes de energia/potência mais comuns. No entanto, as baterias químicas têm a tendência em falhar ao fim de algum tempo e, por isso, necessitam de serem substituídas regularmente, o que implica um investimento extra em novas baterias e em mão de obra. Por outro lado, o dilema existente entre crise energética e gestão ambiental leva a que os investigadores procurem tecnologias alternativas de geração de energia renovável. É neste contexto que os geradores termoelétricos constituem uma tecnologia bastante atrativa de substituição de sistemas à base de baterias, pois podem gerar potências de poucos *Watts* (dependendo do tipo da fonte, do tamanho e da eficiência do gerador) para alimentação de equipamento eletrónico portátil.

Os geradores termoelétricos reúnem, assim, várias vantagens, entre as quais:

- são capazes de converter pequenos gradientes térmicos em energia elétrica;
- são fontes de eletricidade constante (ao contrário das fontes de energia renovável tradicionais);
- são compactos e precisam de pouca manutenção (não há desgaste de partes mecânicas);
- são amigos do ambiente (não há emissão de substâncias nocivas para o ambiente durante o seu funcionamento);
- são dispositivos de baixo ruído e com elevada estabilidade de operação;
- podem adotar uma forma rígida ou flexível, consoante o destino da sua aplicação;
- podem ser integrados num sistema *on-chip* (ao contrário, mais uma vez, das fontes de energia renovável tradicionais);
- conseguem gerar uma potência de poucos *Watts* (dependendo da fonte, do tamanho e da eficiência do gerador);

- e podem operar numa gama de temperaturas entre a temperatura ambiente e os 600 °C, com elevada estabilidade de operação.

Apesar destas vantagens exibidas, os geradores termoelétricos têm baixos valores de eficiência (de cerca de 5%), o que limita as suas aplicações em áreas muito particulares, como, por exemplo, na navegação dos satélite no espaço, nos remotos oleodutos de petróleo, no uso geral de tecnologias aquáticas ou para dispositivos de deteção polar, nos *pacemakers* cardíacos, etc...[14].

2.3.3 Geometria de um gerador termoelétrico

Os geradores termoelétricos podem apresentar duas geometrias/configurações principais: a vertical e a planar. Estas duas geometrias distintas estão relacionadas com a orientação do fluxo de calor, isto é, se o gradiente térmico existe na direção perpendicular (TEG vertical) ou paralela (TEG planar) ao plano do dispositivo TE.

Os TEGs do tipo vertical (designados também de não planar, transversal ou colunar), são similares aos TEG convencionais que usam materiais TEs *bulk*; os TEGs do tipo-planar (ou lateral), são tipicamente dispositivos de filme fino.

O uso de TEGs verticais apresenta duas vantagens principais: é fácil de se obter um gradiente de temperatura (ΔT), e conseguem produzir uma grande densidade de potência por unidade ΔT em estruturas de pequena dimensão. Os TEGs verticais têm, assim, de ter uma altura razoável (normalmente não inferior a 1mm) dado que o gradiente de temperatura é perpendicular ao substrato (ver Figura 2.10). Por outro lado, os TEGs verticais apresentam duas desvantagens que devem ser tomadas em conta; a sua difícil flexibilidade (que está condicionada à sua estrutura de molde) e o facto do seu processo de fabrico ser mais complexo para se obter boas junções entre as estruturas colunares. A Figura 2.10 demonstra como é a estrutura e o *design* de um TEG vertical.

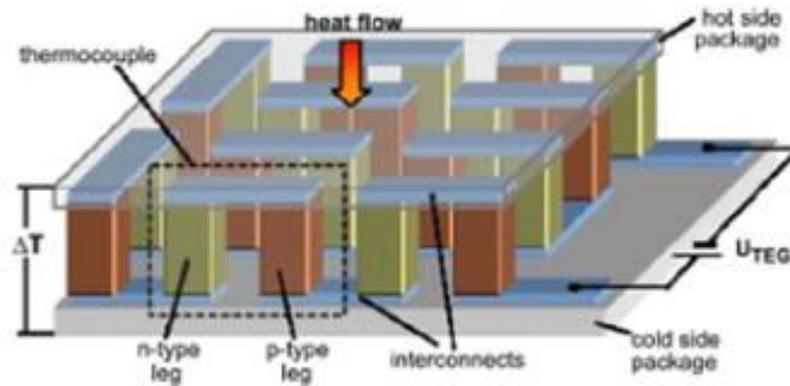


Figura 2.10-Design vertical de um TEG [51].

Por sua vez, os TEGs planares têm duas grandes vantagens. A primeira vantagem diz respeito ao facto de ser possível fabricar facilmente padrões complexos neste tipo de estrutura. Esta qualidade trabalha a favor da produção em massa para diferentes áreas de manufatura [52] [53]. A outra vantagem dos TEGs planares é de poderem adotar facilmente tanto uma estrutura rígida como uma estrutura flexível, dependendo somente do substrato usado [54]. No entanto, este tipo de *design* do TEG não permite detetar tão facilmente os gradientes de temperatura, assim como gerar uma elevada densidade de potência por unidade ΔT , devido à baixa espessura típica do material TE. Além disso, as aplicações para TEGs de filme fino são mais reduzidas, pois a localização espacial do gradiente de temperatura (que é paralelo ao substrato), torna mais difícil a sua aplicação à fonte de calor.

Na seguinte Figura 2.11 consegue-se perceber melhor o *design*, a estrutura e as especificações de um TEG planar.

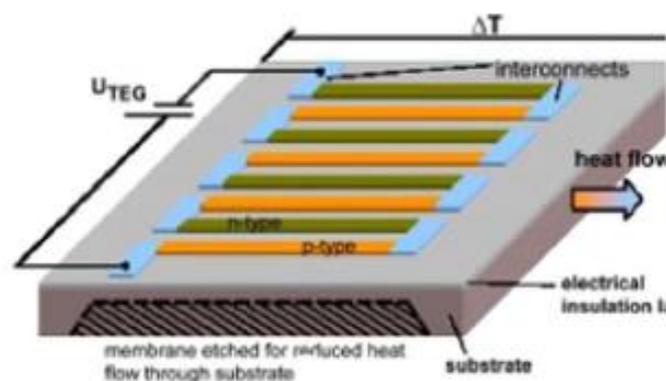


Figura 2.11-Design planar de um TEG [51]

A configuração planar é a mais adequada para um dispositivo termoelétrico de filme fino, pois o fluxo de calor é paralelo ao filme fino e consegue-se obter um maior ΔT e, por conseguinte, um maior valor de tensão/potência elétrica gerada (ver Figura 2.12). Usando a configuração planar e recorrendo-se às técnicas de filme fino, as dimensões dos geradores termoelétricos podem ser significativamente reduzidas, fazendo uso dos compostos de telureto com um desempenho idêntica aos dos materiais *bulk* [55].

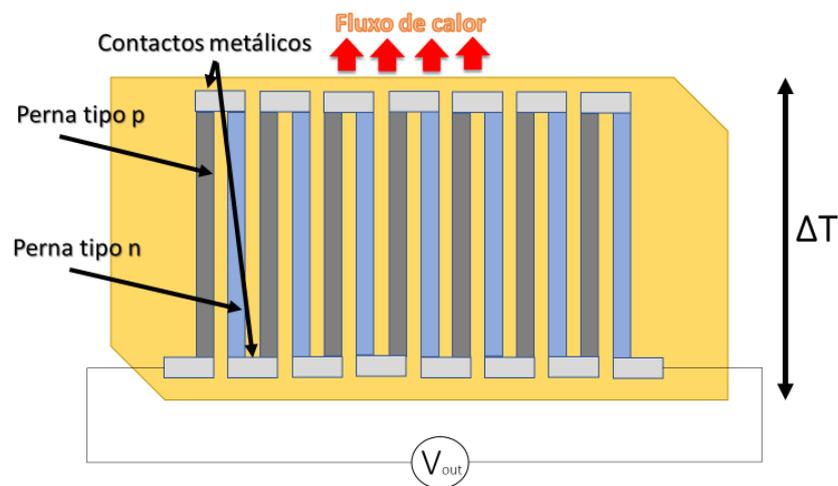


Figura 2.12-Comportamento e estrutura de um TEG planar

A configuração vertical para um TEG de filme fino não é assim a mais adequada para o projeto, pois a zona fria e a zona quente estão tão próximas que o gradiente térmico torna-se praticamente nulo, bem como a tensão elétrica gerada, não surtindo qualquer efeito.

Embora na literatura as estruturas verticais e laterais sejam as mais referenciadas, existe também outro tipo de estrutura que combina ambas as funcionalidades de cada uma: a estrutura lateral/vertical. Neste design, o fluxo de calor atravessa verticalmente os pares TE que estão estruturados lateralmente. Isto é, os termopares são fabricados lateralmente, mas depois são agrupados de maneira a que o fluxo de calor atravesse o dispositivo verticalmente. A Figura 2.13 explica como é que este modelo combinativo se processa.

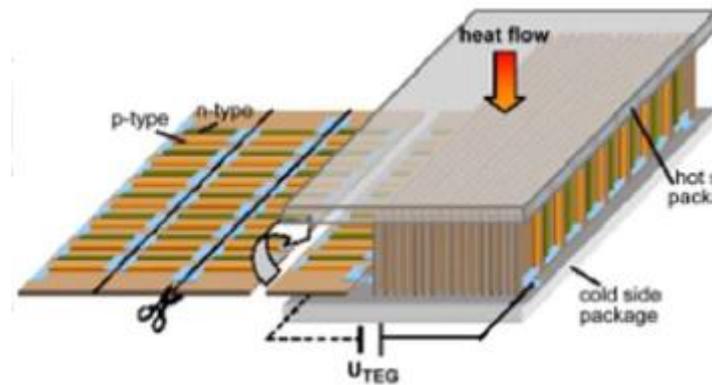


Figura 2.13-Design de um TEG que faz a fusão de ambos os conceitos de design, quer vertical quer planar [51].

2.3.4 Recentes avanços em geradores termoelétricos

A

Tabela 2.3 resume os valores nominais típicos alcançados por diferentes geradores termoelétricos desde o ano de 2014. Estas informações foram sumariadas pela pesquisa da bibliografia disponível, sobretudo na *web*, nos artigos científicos específicos da área dos dispositivos TE.

Através das diferentes características (dos materiais TE, dos métodos de deposição, da potência elétrica e tensão geradas, os diferentes substratos, os coeficientes de *Seebeck* e os números de pares TE), foi possível elaborar-se uma tabela demonstrativa dos novos trabalhos na área dos TEGs, muito embora cada um dos TEGs tenha as suas próprias particularidades internas para aplicações diversificadas.

Tabela 2.3-Bibliografia recolhida sobre os avanços recentes no desenvolvimento de diferentes TEGs.

Ref., Ano	Substrato	Materiais TEs	Nº. Pares	Método de fabrico	Gradiente de Temperatura (°C)	Tensão	Potência
N. H. Trung <i>et al.</i> [31] 2017	Silício	Bi ₂ Te ₃ - Cu	24	Eletrodeposição	2	8 mV	130 μWcm ²
		Bi ₂ Te ₃ – Sb ₂ Te ₃	24	Eletrodeposição	4.3	34 mV	10 μWcm ²
T. Nishino <i>et al.</i> [56] 2017	Poliimida	Bi ₂ Te ₃ – Bi _{0.3} Sb _{1.7} Te ₃	54/cm ²	<i>Sputtering</i>	-	11 mV/K/cm ²	0.1μW/K/c m ²
Z. Cao <i>et al.</i> [57]	Poliimida	Bi _{1.8} Te _{3.2} – Sb ₂ Te ₃	8	<i>Screen-Printing</i>	20	36.4 mV	40.3 nW

Ref., Ano	Substrato	Materiais TEs	N° de Pares	Método de fabrico	Gradiente de Temperatura (°C)	Tensão	Potência
2014							
M. Kim <i>et al.</i> [58]	Tecido polimérico	Bi _{0.9} Sb _{1.5} Te ₃ - Bi ₂ Se _{0.3} Te _{2.7}	12	<i>Dispenser Printing</i>	15	14.2 mV	224 nW
2014							
J. We <i>et al.</i> [59]	Poliimida	Sb ₂ Te ₃ /PEDOT: PSS – Bi ₂ Te ₃ /PEDOT: PSS	7	<i>Screen-Printing</i>	50	85.2 mV	1.2 mW/cm ²
2014							
S. J. Kim <i>et al.</i> [60]	Tecido polimérico	Bi ₂ Te ₃ – Sb ₂ Te ₃	8	<i>Screen-Printing</i>	50	90 mV	3.8 mW/cm ²
2014							
F. Yang <i>et al.</i> [36]	Vidro	Bi ₂ Te ₃ – Sb ₂ Te ₃	20	Evaporação Térmica	90	500 mV	1.105 µW
2017							
P. Fourmont <i>et al.</i> [61]	Vidro	Bi ₂ Te ₃ – Sb ₂ Te ₃	4	Deposição laser pulsado	30	50 mV	120 µW/cm ²
2018							
J. Choi <i>et al.</i> [62]	Rolo polimérico/ PDMS	Nanotubos de Carbono	60	Deposição por via química	40	1.2 V/g	697 µW/g
2017							
C. S. Kim <i>et al.</i> [63]	Poliimida	Bi _{0.9} Sb _{1.7} Te ₃ /Bi ₂ Se _{0.3} Te _{2.7}	72	<i>Printing</i>	0.9	20 mV	2.5 µW/cm ²
2018							
Z-H Zheng <i>et al.</i> [64]	Poliimida	Bi ₂ Te ₃ – Bi _{0.9} Sb _{1.5} Te ₃	10	<i>Sputtering</i>	275	11 mV	11.5 mW
2018							
Y. Du <i>et al.</i> [65]	Tecido polimérico	PEDOT: PSS – fios Constantan	5	<i>Solution-coating</i>	74.3	18.7 mV	212.6 nW
2017							
P. Fan <i>et al.</i> [66]	Poliimida	Zn:Sb- ZnO:Al	10	<i>DC co- Sputtering</i>	200	460 mV	246.3 µW
2015							
K. Takayama <i>et al.</i> [67]	Vidro	Sb ₂ Te ₃ – Bi ₂ Te ₃	11	<i>RF- Sputtering</i>	28	32 mV	0.15 µW
2017							

De entre os TEGs apresentados na Tabela 2.3, todos os que usam os mesmos materiais TE deste trabalho são depositados por métodos distintos da co-evaporação térmica (*Screen-printing*, evaporação térmica, *RF-sputtering* e eletrodeposição) e com substratos diferentes do *Kapton*®.

Uma grande parte dos TEGs recolhidos na bibliografia possuem metais entre as junções dos materiais tipo-p e tipo-n, algo que difere completamente do dispositivo desenvolvido neste trabalho, o que o diferencia em relação aos demais e o torna um alvo de inovação.

3 Fabrico e caracterização

3.1 Filmes termoelétricos de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) e de telureto de antimónio (Sb_2Te_3)

No capítulo anterior foi referido que o desempenho de um dispositivo termoelétrico depende da figura de mérito (zT). Um elevado zT requer um elevado coeficiente de *Seebeck*, uma reduzida resistividade elétrica e reduzida condutividade térmica por parte dos materiais termoelétricos (tipo-n e tipo-p) que constituem o dispositivo.

O gerador termoelétrico aqui apresentado foi desenvolvido no âmbito do projeto “*NanoTherm4Harv* – Novos Nanogeradores para Recuperadores de Energia Térmica”. Pretende-se que o dispositivo seja funcional na gama de temperaturas entre os 20 °C e os 100 °C no máximo, a fim de ser incorporado nas instalações da LIPOR (entidade de gestão, valorização e tratamento de resíduos urbanos da zona do Porto). Tendo em conta a literatura, os compostos baseados em Bi – Sb – Te continuam a apresentar o valor de zT mais elevado (considerando a gama de temperatura de funcionamento pretendida).

Existem várias técnicas experimentais que podem ser utilizadas no fabrico de ligas termoelétricas de filme fino. As técnicas de deposição física de vapor (“*Physical Vapor Deposition*” – *PVD*) e as técnicas de deposição química de vapor (“*Chemical Vapor Deposition*” – *CVD*). De entre as técnicas *PVD* pode-se destacar a evaporação térmica resistiva, a evaporação *flash*, a evaporação por feixe de eletrões (*e-beam*) e a pulverização catódica (*sputtering*) como as mais comuns no fabrico dos filmes termoelétricos. Entre as técnicas de deposição por via química destaca-se a eletrodeposição e a técnica *MOCVD* (“*Metal Organic Chemical Vapour Deposition*”).

Aqui, é importante referir que as técnicas de deposição que têm por base a evaporação direta dos compostos *bulk* (Bi_2Te_3 ou Sb_2Te_3 , neste caso) não permitem a deposição destes materiais na composição pretendida. Os compostos decompõem-se ao serem aquecidos, e devido às diferenças de pressão de vapor dos seus elementos constituintes (bismuto, telúrio e antimónio) a evaporação de cada um destes constituintes não é constante ao longo do tempo. O telúrio, ao ter menor pressão de vapor evapora mais facilmente e mais rapidamente que os outros elementos (bismuto ou antimónio). Por conseguinte, a composição do filme resultante não é constante em toda a espessura do filme [68].

Deste modo, neste trabalho, os filmes termoelétricos foram fabricados através da evaporação simultânea dos elementos individuais, isto é, de bismuto (Bi) e telúrio (Te), para o fabrico da liga Bi_2Te_3 , e dos elementos antimónio (Sb) e telúrio (Te), para o fabrico da liga Sb_2Te_3 , respetivamente.

3.1.1 Sistema de co-evaporação térmica

Nesta dissertação os filmes termoelétricos foram depositados por co-evaporação térmica. A co-evaporação térmica foi o procedimento escolhido, pois para além de ser considerada uma técnica de baixo custo, é relativamente simples e produz ligas de telureto de bismuto e de antimónio eficientes do ponto de vista termoelétrico [69], [36]. Além disso, a evaporação térmica não necessita de períodos longos de preparação do material a depositar, e não exige a aquisição de procedimentos e/ou equipamentos complexos.

Uma das vantagens da co-evaporação térmica, é que com este método consegue-se depositar mais do que um elemento, em simultâneo, na mesma câmara de vácuo, com vista à formação de uma liga.

O fabrico dos materiais foi realizado na câmara de evaporação térmica existente no laboratório *Micro Fabrication and Systems Integration Lab (MFSILab)* do grupo *CMEMS* da Universidade do Minho (ver Figura 3.1) cujas especificações do equipamento podem ser encontradas em [70]. A câmara de evaporação térmica utilizada tem uma particularidade que a diferencia das câmaras de evaporação comuns, pois esta permite que o fabrico dos filmes termoelétricos aqueça o substrato.



Figura 3.1-Câmara de vácuo para a co-evaporação térmica dos filmes de Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3 .

O aquecimento do substrato é obtido através de uma resistência circular com diâmetro externo de 240 mm (ver Figura 3.2). Esta resistência foi introduzida no interior de duas peças circulares planas que constituem o porta-substratos da câmara de evaporação.



Figura 3.2-Resistência circular para o aquecimento do substrato.

A Figura 3.3 (a), apresenta um esquema simples do interior da câmara de evaporação que resultou no fabrico dos filmes termoelétricos e dos contactos metálicos (aquando do fabrico do gerador termoelétrico).

Para se proceder à co-evaporação dos dois elementos individuais, no interior da câmara existe um escudo metálico de separação (*shutter*) que é colocado entre e acima dos dois materiais de maneira a controlar a área da deposição desejada sobre o substrato, e também, para que cada material depositado no substrato só seja medido no seu respetivo sensor de espessura (ver Figura 3.3 (a)). O *shutter* é constituído por duas placas metálicas individuais, uma para cada material a depositar. Este evita que o sensor do lado esquerdo (Bi/Sb) receba material evaporado do barco do lado direito (Te) ou vice-versa. Por outro lado, o *shutter* impede que o material deposite no substrato enquanto não forem atingidos os parâmetros pretendidos de evaporação (ver Figura 3.3 (b)).

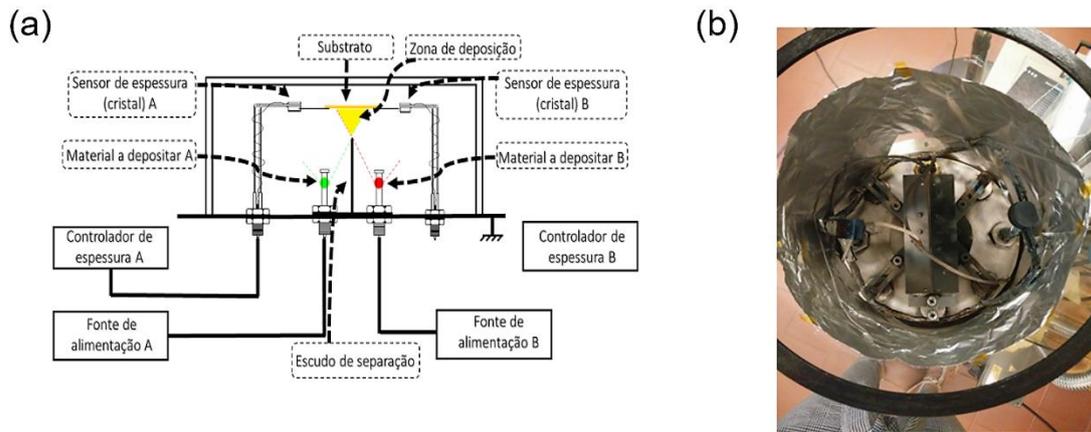


Figura 3.3-(a) Técnica de deposição por co-evaporação térmica (vista em corte), (b) interior da câmara de vácuo (vista do topo).

Assim que os parâmetros da deposição são atingidos o *shutter* é acionado, e a deposição incide no substrato e nos respetivos medidores de espessura (ver Figura 3.4). O acionamento do *shutter* é executado pelo operador no exterior da câmara.

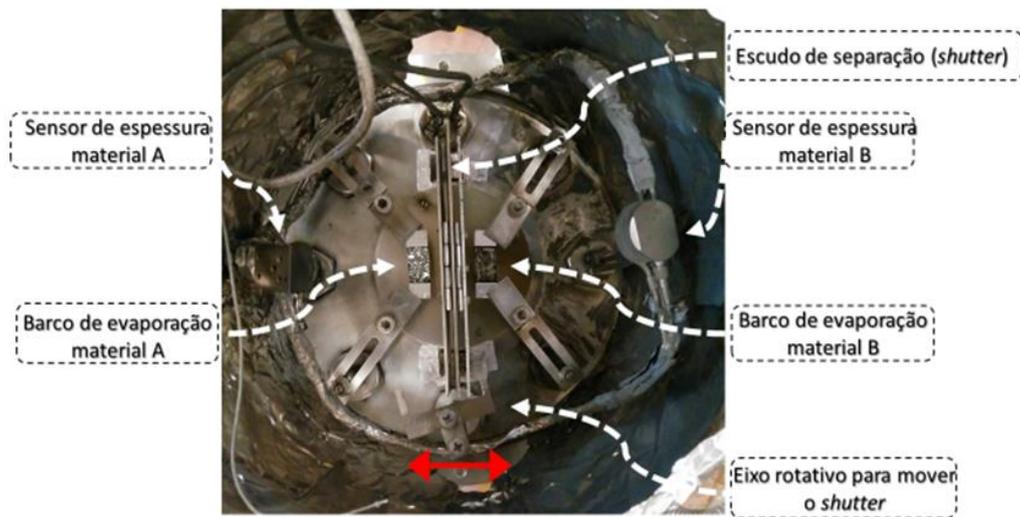


Figura 3.4-Esquema completo de deposições pela técnica de co-evaporação térmica (vista de topo).

3.1.2 Deposição dos filmes termoelétricos

Os materiais evaporados para a deposição dos filmes de Bi_2Te_3 e de Sb_2Te_3 foram: *pellets* de bismuto ou antimónio (*Kurt J. Lesker*, 99,999% de pureza) e *pieces* de telúrio (*Sigma-Aldrich*, 99,999% de pureza). Os cadinhos (ou barcos de evaporação) utilizados são de tântalo (Ta). As taxas de deposição de Bi/Sb e Te foram monitorizadas por dois osciladores de cristal de quartzo com monitores de espessura.

As taxas de deposição de Bi/Sb e Te foram 2 e 6 Å/s, respetivamente. A taxa de deposição foi obtida pelo ajustar da corrente elétrica fornecida aos cadinhos de evaporação para cada elemento. Para cada material que compõem o filme a depositar é necessária uma fonte de alimentação. As fontes de alimentação utilizadas fornecem no máximo à saída 400 A de corrente elétrica a 6 V de tensão alternada (ver Figura 3.5).



Figura 3.5-Monitores das fontes de alimentação.

Cada sensor de espessura está conectado a um monitor *Sycon STM-100*. O sensor de espessura recebe o material a ser depositado na sua superfície pela variação da frequência de ressonância do cristal de quartzo. A presença de material depositado na sua superfície diminui a frequência. Nos monitores *Sycon STM - 100* observa-se a taxa de deposição bem como a espessura para cada elemento do filme que se pretende fabricar. A taxa de deposição é obtida pela variação da espessura, por unidade de tempo (Å/s) (ver Figura 3.6).



Figura 3.6-Monitores dos sensores de espessura.

Os filmes foram depositados num substrato de *Kapton®* (poliimida), devido à sua robustez, flexibilidade e à sua baixa condutividade térmica ($0,12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) (Figura 3.7). Destaca-se, ainda, a boa adesão destas

ligas a este mesmo substrato (o seu valor do coeficiente de expansão térmica ($12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) aproxima-se do valor do coeficiente de expansão térmica dos semicondutores utilizados [71], a sua fácil integração em qualquer tipo de dispositivo eletrónico flexível, e a sua elevada resistência a temperaturas elevadas (até $400 \text{ }^\circ\text{C}$).

O substrato de *Kapton*® usado tem uma espessura de $25 \text{ } \mu\text{m}$. Antes de cada deposição, procedeu-se a um processo de limpeza usando isopropanol (IPA) e depois fez-se uma secagem com um fluxo de azoto (N_2).

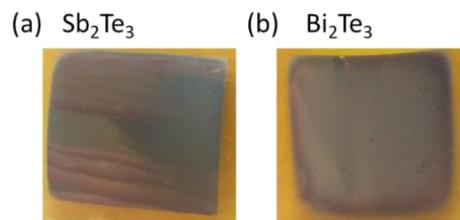


Figura 3.7-Filmes típicos de telureto de antimónio (Sb_2Te_3) e de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) depositados em substrato de *Kapton*® com $25 \text{ } \mu\text{m}$ de espessura.

A deposição dos filmes foi realizada em alto vácuo ($\sim 10^{-6} \text{ mbar}$). Os filmes de Sb_2Te_3 e de Bi_2Te_3 foram depositados à temperatura de $230 \text{ }^\circ\text{C}$ e de $270 \text{ }^\circ\text{C}$, respetivamente. Durante cada deposição a temperatura do substrato foi controlada por um termopar colocado numa posição específica na superfície do substrato/máscara, sendo que essa posição foi a mesma para todas as deposições. Os filmes de Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 têm uma espessura de $\sim 400 \text{ nm}$. A espessura dos filmes foi medida num perfilómetro *DektakXT*™ (*Veeco DEKTAK 150*).

Os parâmetros de deposição dos filmes foram escolhidos tendo em conta os estudos anteriores desenvolvidos no laboratório de *Micro Fabrication and Systems Integration (MFSILab)* do grupo *CMEMS*, da Universidade do Minho. Apesar dos filmes de Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 já terem sido desenvolvidos pelo grupo, estes tiveram sempre uma espessura que rondava $1 \text{ } \mu\text{m}$. No sentido de diminuir a toxicidade destes materiais, estes foram aqui fabricados com menor espessura.

3.1.3 Caracterização das propriedades estruturais e morfológicas

A caracterização estrutural e morfológica dos filmes foi efetuada utilizando as técnicas de difração de raios-X ("*X-ray Diffraction*" - *XRD*) e de microscopia eletrónica de varrimento (SEM/EDX) ("*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*"). As propriedades elétricas e

termoelétricas foram obtidas pelo método de *Van der Pauw* e pela análise do coeficiente de *Seebeck*, respetivamente.

3.1.3.1 XRD

A difração de raios-X (“*X-Ray Diffraction*” - *XRD*) permite obter um padrão de difração que é característico de cada material. Em cristais e moléculas, as distâncias entre os átomos são na ordem do *Ångström* (Å). Para se ser capaz de detetar tais estruturas periódicas, é preciso que a radiação tenha um comprimento de onda da mesma ordem. Os fótons com a mesma ordem de comprimento de onda têm energias que correspondem à radiação dos raios-X. Neste sentido, podem ser usados para realizar análises estruturais [72]. Os fótons com os raios-X incidentes na superfície da amostra são espalhados elasticamente pelos eletrões.

Esta técnica de análise estrutural baseia-se na lei de *Bragg*. Existe uma difração nos diversos planos da estrutura cristalina, quando sobre esta incide um feixe de raios-X. Devido à sobreposição da refração nos vários planos, surge uma interferência construtiva ou destrutiva a determinados ângulos de incidência dos raios-X, o que proporciona maior ou menor difração (ver Figura 3.8).

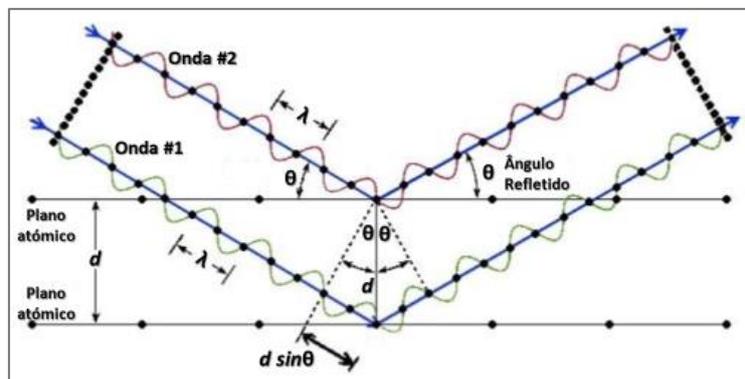


Figura 3.8-Esquema do princípio de funcionamento do feixe de difração de raios X. Adaptado de [73].

A interferência é construtiva (surgem picos de maior intensidade) quando $2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$, em que d é a distância entre os planos, θ o ângulo de incidência (medido ente as direções do feixe incidente e da projeção ortogonal deste sobre a superfície do material) e $n\lambda$ um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe incidente. Os valores de θ para a qual a intensidade refletida é mais elevado são chamados de picos de *Bragg* [74].

Para se obter o difratograma de determinado material cristalino, incide-se o feixe e regista-se a intensidade de difração nas diversas direções θ .

3.1.3.2 EDX/SEM

A relação da composição (At. %) dos elementos Bi/Sb e Te bem como a morfologia dos filmes foram investigados através da técnica de *EDX* (*Energy-Dispersive X-ray-spectroscopy*: JEOL JSM-6010LV) e *SEM* (*Scanning Electron Microscopy*: Auriga Compact-Zeiss).

A técnica *EDX* (ou *EDS*) baseia-se no uso de um feixe de eletrões que é acelerado por um potencial de 10 a 20 keV e incide sobre uma amostra (que deverá ser condutora elétrica), o que origina uma excitação e remoção de eletrões de uma órbita interior do material, criando assim uma lacuna. Quando outro eletrão de uma órbita exterior ocupa a lacuna entretanto criada, existe emissão de raios-X. A emissão de raios-X ocorre em comprimentos de onda específicos para cada elemento, o que permite efetuar o estudo químico da composição da amostra em estudo. A energia desses raios-X é bem quantificada e é característica de cada átomo, o que permite a identificação dos elementos presentes, bem como a sua quantificação, na amostra (ver Figura 3.9) [75].

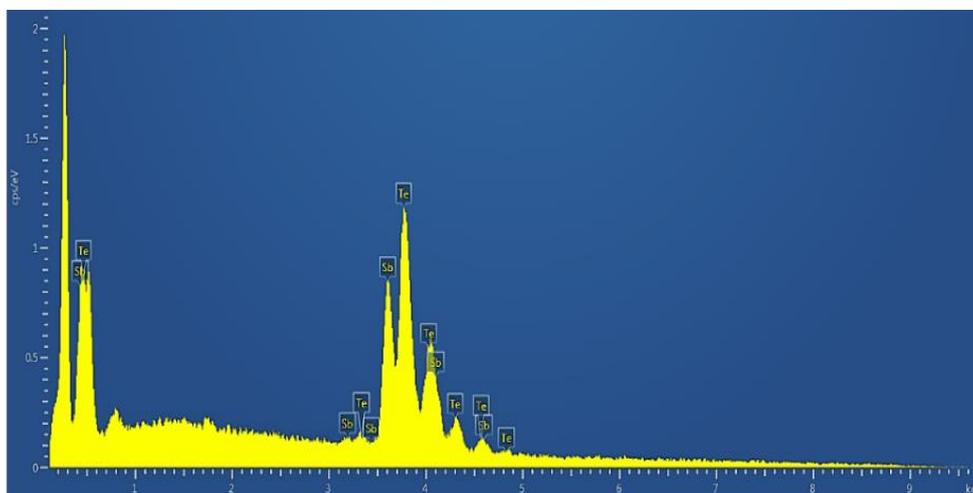


Figura 3.9-EDX de um filme de Sb_2Te_3 com 400 nm de espessura.

Esta técnica apresenta um erro típico na ordem dos 2% nas medidas de estequiometria (nas melhores condições), degradando rapidamente com a rugosidade. Além disso, a técnica *EDX* não é uma técnica muito fiável quando se pretende obter a composição de elementos com número atómico reduzido (como por exemplo, o oxigénio). Como o volume de interação abrange uma profundidade na ordem dos

2 μm , o estudo é feito em todo o material. Os eletrões gerados podem também ser captados por uma matriz de deteção, sendo possível obter uma imagem da superfície. O microscopia *SEM* baseia-se nesta técnica e existe habitualmente em conjunto com o equipamento de análise de composição por *EDX*. O microscópio *SEM* realiza imagens topográficas das superfícies de amostras com uma elevada ampliação e resolução (ver Figura 3.10).

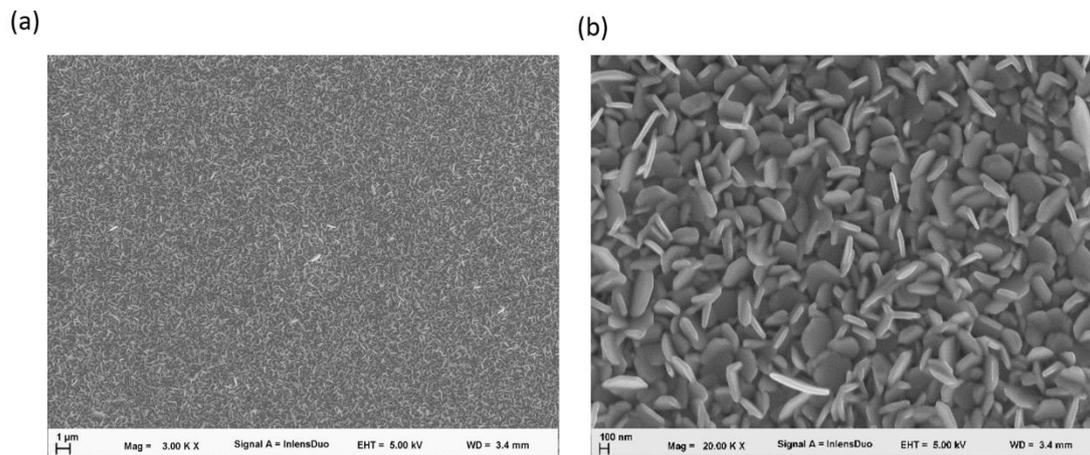


Figura 3.10-Imagens SEM de um filme de Bi:Te, com diferentes ampliações: (a) 1 μm ; (b) 100 nm.

Esta técnica de imagem pode ser utilizada para a caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos, metais, cerâmicos, compósitos, entre outros, independentemente da estrutura do material (*bulk*, pós ou filme fino). A técnica *SEM* fornece informações sobre a amostra, incluindo imagens a três dimensões das superfícies e da morfologia externa, podendo mesmo fornecer informação sobre a estrutura cristalina das amostras em estudo. Esta tecnologia ao ser combinada com a tecnologia *EDX*, assegura uma caracterização micro estrutural e da composição química da superfície de uma amostra.

3.1.4 Caracterização das propriedades eletrónicas

3.1.4.1 Resistividades elétrica

A resistividade elétrica é uma propriedade que tem uma grande importância na avaliação das propriedades e na eficiência de um material termoelétrico, pois a figura de mérito depende diretamente do valor da condutividade elétrica do material. Existem vários métodos que podem ser utilizados para a medida da resistividade/condutividade elétrica [49]. Nesta dissertação recorreu-se ao

método *Van der Pauw* (ou também designado por método das quatro pontas) [76]. Com este método é ainda possível obter a densidade de portadores, a sua mobilidade, e a concentração através do efeito de *Hall*[77]. A condutividade elétrica no plano (σ) da amostra foi medida na gama de temperaturas entre os 5 °C e os 100 °C, utilizando uma montagem que inclui uma câmara de esferovite (para estabilizar a temperatura gerada), um sensor de temperatura, uma placa de aquecimento. Para se atingir temperaturas inferiores à temperatura ambiente utilizou-se gelo como refrigeração.

O equipamento utilizado para medida da resistividade/condutividade elétrica está representado na Figura 3.11. A montagem é composta por quatro pontas do tipo agulha que estão a igual distância umas das outras (no caso deste trabalho, 10 mm).

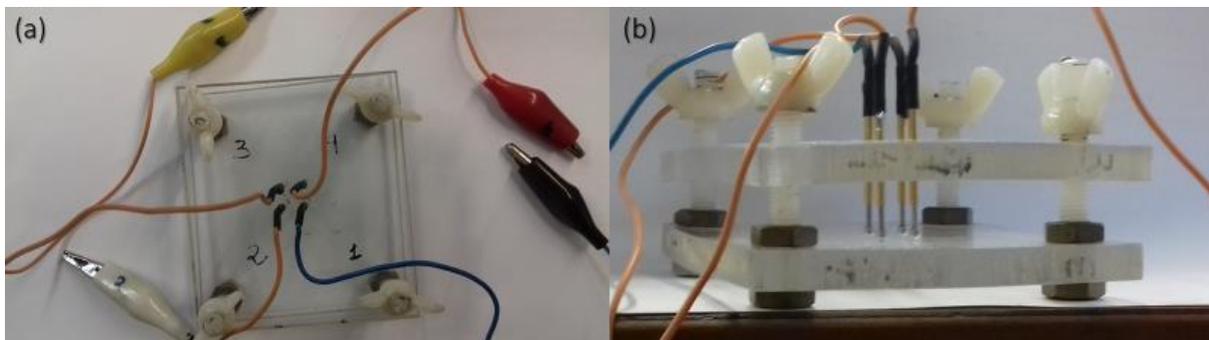


Figura 3.11- Sistema de medida de resistividade/condutividade elétrica, com quatro pontas: (a) vista do topo, (b) vista transversal.

O método consiste na aplicação de uma corrente elétrica conhecida em duas pontas, sendo a queda de tensão medida nas outras duas pontas de prova. O método é repetido nas quatro configurações apresentadas na Figura 3.12 e Figura 3.13. Segundo o método *Van der Pauw* é obtida a resistência de folha R_S (*sheet resistance*) para um filme independentemente da sua forma, através da obtenção da resistência na direção horizontal (R_A) e na direção vertical (R_B) da amostra em análise. O valor da resistência R_A é obtido pela equação 3.1:

$$R_A = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{12}}{I_{43}} + \frac{V_{43}}{I_{12}} \right), [\Omega] \quad 3.1$$

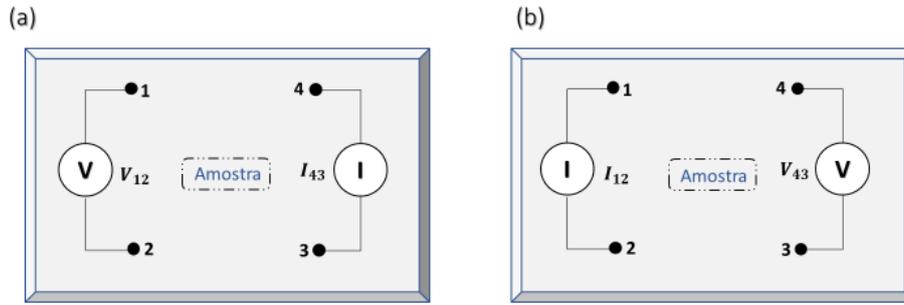


Figura 3.12-Configuração na horizontal: (a) primeira configuração, (b) segunda configuração.

O valor da resistência R_B é obtida pela equação 3.2:

$$R_B = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{14}}{I_{23}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right), [\Omega] \quad 3.2$$

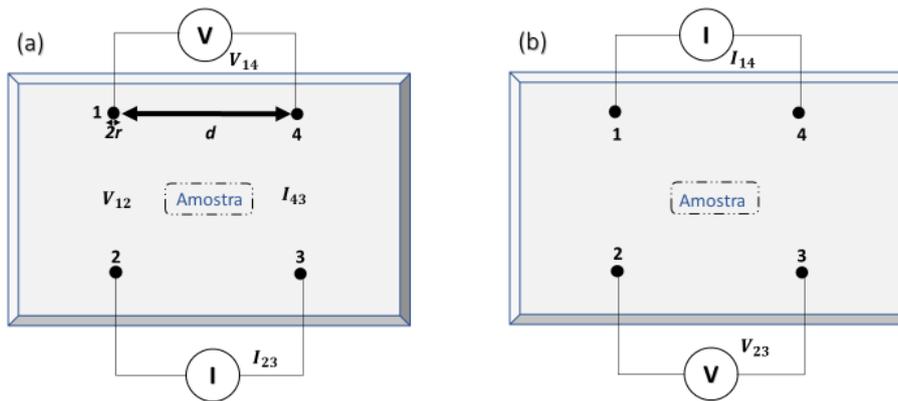


Figura 3.13-Configuração na vertical: (a) terceira configuração, (b) quarta configuração.

Segundo *Van der Pauw* a resistência de folha R_S (*sheet resistance*) está relacionada com a resistência horizontal R_A e a resistência vertical R_B da seguinte forma:

$$e^{\left(-\pi \frac{R_A}{R_S}\right)} + e^{\left(-\pi \frac{R_B}{R_S}\right)} = 1 \quad 3.3$$

Conhecendo-se a espessura do filme (h) é possível obter a resistividade elétrica por:

$$\rho = R_S \times h, [\Omega m] \quad 3.4$$

A condutividade elétrica (σ) é obtida fazendo o inverso da resistividade elétrica ($(\Omega \text{ m})^{-1}$). Os valores de condutividade elétrica foram obtidos a partir de três medidas em diferentes pontos do filme, sendo o resultado final da condutividade da amostra a média dos valores medidos nos três pontos. Os erros foram obtidos por desvio padrão em relação à média.

Deve-se ter em consideração alguns aspetos ao realizar as medidas elétricas nos materiais termoelétricos. A tensão aplicada irá criar uma diferença de temperatura ao longo da amostra (aquecimento *Peltier*, consultar a subsecção 2.1), e essa diferença de temperatura criará então uma tensão que é adicionada à tensão já aplicada. A resistividade medida terá um erro associado a esta tensão adicional [78].

Estes efeitos podem ser minimizados medindo através de um sinal AC, onde a tensão aplicada muda de positivo para negativo, mudando também a direção do gradiente de temperatura. Esta medição também pode ser feita com sinal DC se for realizada rapidamente para evitar o aquecimento da amostra [8], [78].

3.1.4.2 Coeficiente de Seebeck

O coeficiente de *Seebeck* é de grande importância para definir as propriedades e eficiência de um material termoelétrico, sendo a figura de mérito dependente diretamente do seu valor.

Como mencionado anteriormente, o coeficiente de *Seebeck* pode ser simplesmente obtido a partir da relação linear entre o potencial medido e o gradiente de temperatura numa amostra. Estabelecendo um gradiente de temperatura adequado e estável ao longo da amostra e adquirindo a correspondente queda de potencial, é possível obter o coeficiente de *Seebeck* da amostra.

A medida do coeficiente de *Seebeck* foi realizada com uma configuração *home-made* desenvolvida no laboratório como se pode verificar na Figura 3.14. Os valores de coeficiente de *Seebeck* foram medidos na gama de temperaturas entre as temperaturas de 5 °C e os 100 °C, para cada amostra.

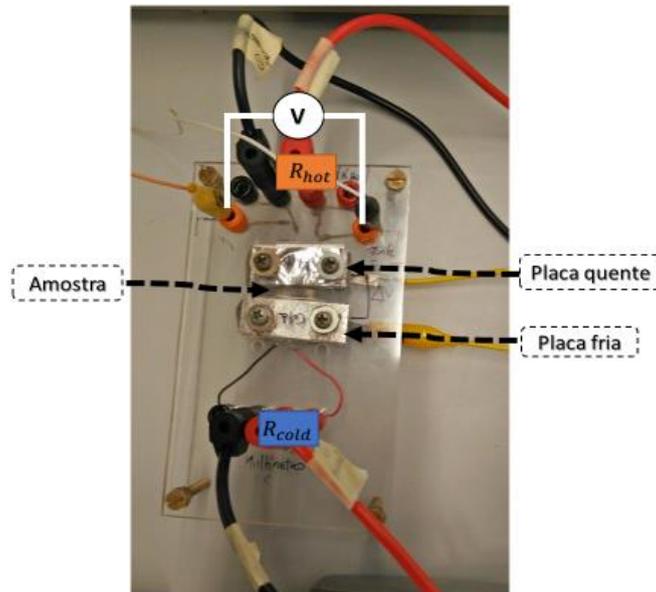


Figura 3.14-Sistema para medição de coeficiente de *Seebeck*.

Esta configuração consiste em conectar um lado do filme a um bloco de metal aquecido a uma temperatura fixa (o bloco é aquecido através da aplicação de uma tensão constante e conhecida, entre 1 e 3 V, usando a fonte CC programável YOKOGAWA 7651) e o outro lado a um dissipador de calor à temperatura ambiente, a fim de gerar um gradiente de temperatura ΔT (de alguns *graus*) ao longo do filme. A tensão correspondente (ΔV) é medida usando o multímetro digital Agilent 34410A 6^{1/2}. Os valores de coeficiente de *Seebeck* (S) e erros correspondentes foram obtidos usando a função PROJ.LIN do programa *Microsoft Office Excel*. Essa função usa o método dos mínimos quadrados para calcular as estatísticas para uma regressão linear (que melhor se adapta aos dados experimentais) e retorna numa matriz de parâmetros que descrevem essa linha, incluindo o valor de *Seebeck* (que corresponde ao declive da reta definida por $\Delta V = S \Delta T$) e o correspondente erro associado.

Quando não é possível obter a condutividade térmica de um material, podemos recorrer ao fator de potência (PF) que determina o desempenho do ponto de vista elétrico de um filme termoelétrico.

3.2 Gerador termoelétrico flexível (flex-TEG) de filme fino

3.2.1 Fabrico por co-evaporação térmica e máscara de sombra

O gerador termoelétrico (TEG) foi obtido através da deposição dos materiais termoelétricos e dos contactos metálicos, por máscaras de sombra. As máscaras são de material inoxidável e têm estruturas padronizadas para cada um dos materiais que constituem o dispositivo. A gravação por máscara de sombra permite obter um dispositivo de forma simples e de baixo custo. No entanto, apresenta uma resolução reduzida, pelo que não se torna possível reduzir o dispositivo a dimensões micrométricas. O dispositivo consiste num conjunto de junções p-n (vulgarmente designadas de pernas termoelétricas) ligadas eletricamente em série, e termicamente em paralelo.

Nesta dissertação, o gerador termoelétrico fabricado é de filme fino, flexível e ultra-leve, constituído pelo par de termoelétricos Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 (com 400 nm de espessura cada) em substrato de *Kapton*[®] (com 25 μm de espessura). Este dispositivo diferencia-se da maioria dos geradores termoelétricos desenvolvidos até ao momento, pelo facto dos dois materiais termoelétricos estarem diretamente ligados um ao outro, no lado quente do dispositivo, e os contactos metálicos serem feitos exclusivamente nos terminais do dispositivo, no lado frio. Os contactos metálicos permitem medir a diferença de potencial (tensão elétrica) e potência do gerador termoelétrico. As máscaras foram projetadas para ter uma sobreposição otimizada das pernas p-n. A Figura 3.15 apresenta de forma esquemática a proposta do dispositivo termoelétrico. Todas as máscaras padronizadas têm marcas de referência para alinhamento das pernas termoelétricas e dos contactos metálicos. As máscaras foram padronizadas a laser para garantir o tamanho das estruturas termoelétricas.

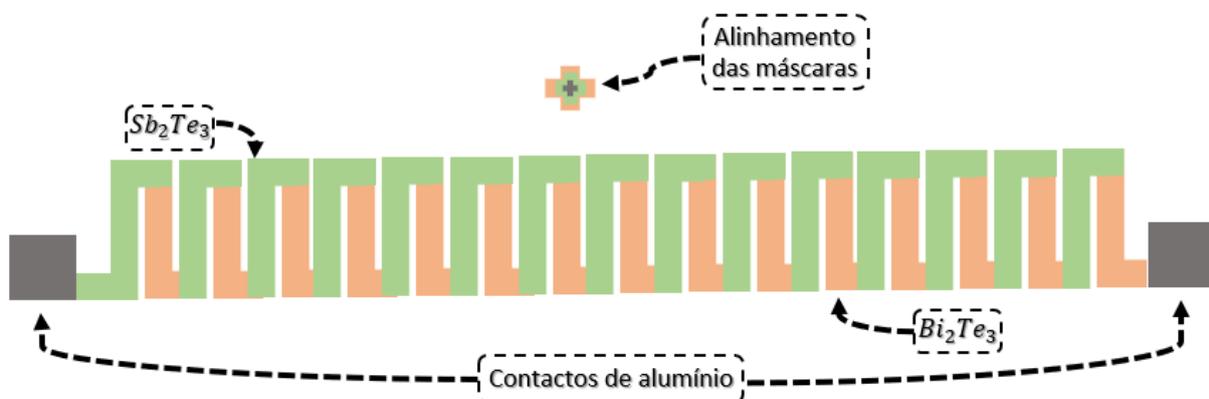


Figura 3.15-Máscaras de sombra sobrepostas para o dispositivo termoelétrico proposto.

Para o fabrico do dispositivo, inicialmente avaliou-se a estrutura, morfologia e as propriedades elétricas e termoelétricas dos materiais termoelétricos de Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 fabricados por co-evaporação térmica em substrato de *Kapton*® com 25 μm de espessura.

Entre a sua elevada flexibilidade e leveza, o gerador termoelétrico proposto nesta dissertação oferece a possibilidade de integração em sistemas de elevada temperatura (nomeadamente em processos industriais, que é o objetivo do projeto *NanoTherm4Harv*), uma vez que o problema de degradação do metal no lado quente do dispositivo é evitado.

O fabrico do gerador termoelétrico por máscara de sombra envolveu três etapas. Numa primeira etapa, realizou-se a deposição por co-evaporação das pernas de Bi_2Te_3 (que correspondem ao material tipo-n) sobre o substrato de *Kapton*® com 25 μm de espessura. Estas pernas de Bi_2Te_3 têm 400 nm de espessura, 5 mm de comprimento e 1 mm de largura, sendo que foram depositadas a uma temperatura de 270 °C. Após a deposição das pernas de Bi_2Te_3 , removeu-se a máscara de sombra definida para o Bi_2Te_3 , e aplicou-se uma segunda máscara para a co-evaporação das pernas de Sb_2Te_3 (que correspondem ao material do tipo-p), igualmente com as mesmas dimensões das pernas de Bi_2Te_3 , mas a uma temperatura de 230 °C. A Figura 3.16 apresenta a máscara usada para a deposição do Sb_2Te_3 , após se ter procedido à deposição do Bi_2Te_3 . As máscaras foram padronizadas no sentido de se poder fabricar vários dispositivos em simultâneo.

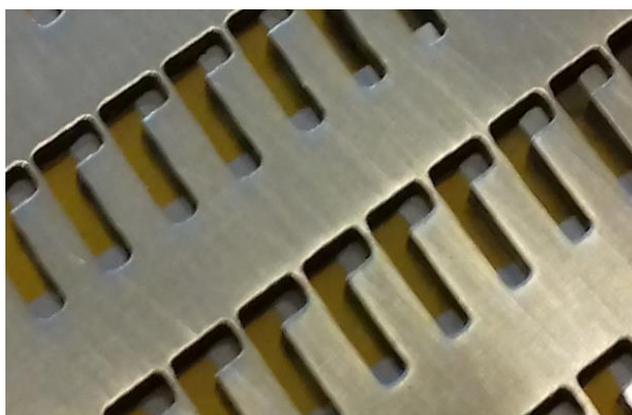


Figura 3.16-Padrão da máscara de sombra do filme Sb_2Te_3 sobre o filme já depositado de Bi_2Te_3 .

Após estas duas deposições, foram finalmente, depositados os contatos metálicos de alumínio (Al) com 300 nm de espessura à temperatura ambiente (25°C) por evaporação, via máscara de sombra, nos terminais do TEG (8 mm (comprimento) x 5 mm (largura)).

3.2.2 Caracterização do desempenho elétrico do *flex-TEG*

3.2.2.1 Setup de caracterização do gerador

Para os testes de desempenho do TEG, foi desenvolvido um sistema *homemade* tendo em conta as dimensões do dispositivo a fabricar (ver Figura 3.17). O TEG foi colocado entre seis *peltiers* comerciais, modelo TEC1-12706, três que irão ser o lado quente e outros três que irão ser o lado frio do dispositivo. A diferença de temperatura no TEG (ΔT_{TEG}) é gerada, assim, através do ajustar da potência de saída da fonte CC de alimentação (KEYSIGHT E36313A) aos seis *peltiers*. Foram conectados dois dissipadores de calor de alumínio a cada grupo de três *peltiers* (nos lados quente e frio) para manter um fluxo de calor constante através do dispositivo. Foi aplicada ainda uma cola térmica entre os módulos de *peltiers* e os dissipadores de calor de forma a garantir um bom contato térmico.

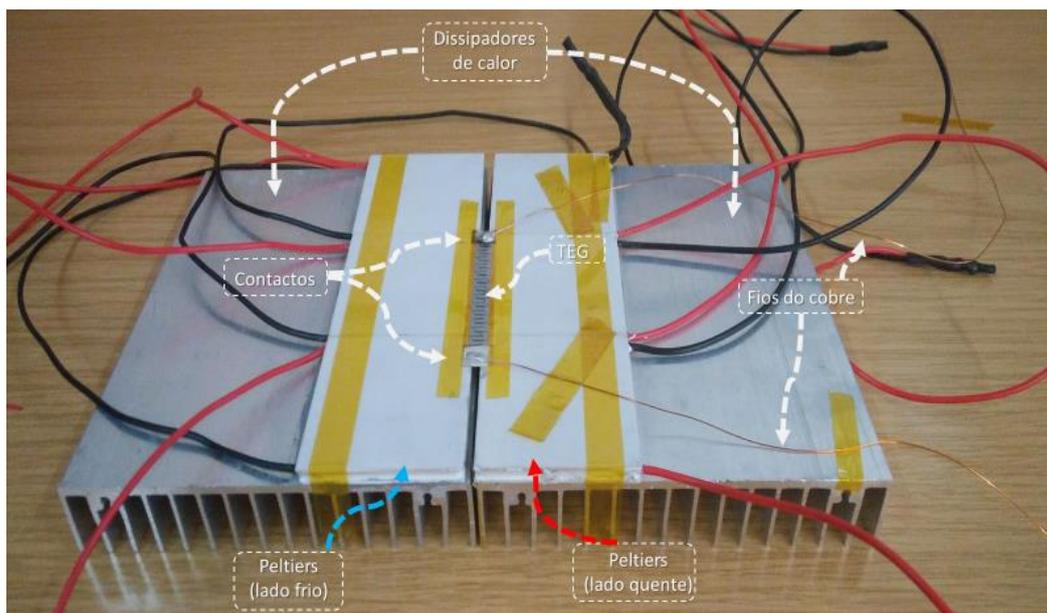


Figura 3.17-Setup para medição das características elétricas do TEG fabricado.

Um par de sensores de temperatura LM35 foram acoplados ao lado quente e ao lado frio do TEG, respetivamente, de forma a fazer-se medir as temperaturas correspondentes (T_{hot} e T_{cold}) e, daí, obter ΔT_{TEG} ($\Delta T_{\text{TEG}} = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$).

Para se proceder à caracterização do desempenho elétrico do TEG, foi medida a tensão de circuito aberto (V_0) na saída do TEG em função da diferença de temperatura, ΔT_{TEG} . O V_0 é dado por:

$$V_0 = N \cdot S_{total} \cdot \Delta T_{TEG} \quad 3.5$$

Em que o N é o número de termopares e S_{total} é a soma do coeficiente de *Seebeck* dos materiais tipo - p e tipo - n ($S_{total} = S_p - S_n$, onde $S_p > 0$ e $S_n < 0$).

De forma a fazer-se a medida da potência de saída do TEG foram medidos os valores da tensão de saída (V_{out}) e da respectiva corrente (I_{out}) após o ajuste do gradiente de temperatura desejado. Este par de medições da tensão e da corrente (V_{out} e I_{out}) é adquirido enquanto uma resistência com uma carga conhecida (R_{load}) é ligada em série com o dispositivo. Cada V_{out} e I_{out} é o resultado de vários valores de R_{load} , sendo possível avaliar a potência de saída P_{out} do dispositivo. O P_{out} pode ser dado por [79]:

$$P_{out} = I_{out} \cdot V_{out} = V_0^2 \cdot \frac{R_{load}}{(R_{load} + R_{int})^2} \quad 3.6$$

onde R_{int} corresponde à resistência elétrica do TEG. O valor máximo de potência de saída, $P_{máx}$, é obtido na situação em que a resistência elétrica da carga é igual à resistência interna do TEG:

$$P_{máx} = V_0^2 / 4R_{int} \quad 3.7$$

3.2.2.2 Circuito de leitura

De forma a proceder-se à leitura dos valores de tensão e corrente elétrica, desenvolveu-se um circuito elétrico que, de forma automática, consiga ajustar-se às várias gamas de valores geradas pelo TEG, através da placa do Arduino® Mega 2560. A Figura 3.18 abaixo, apresenta o circuito desenvolvido:

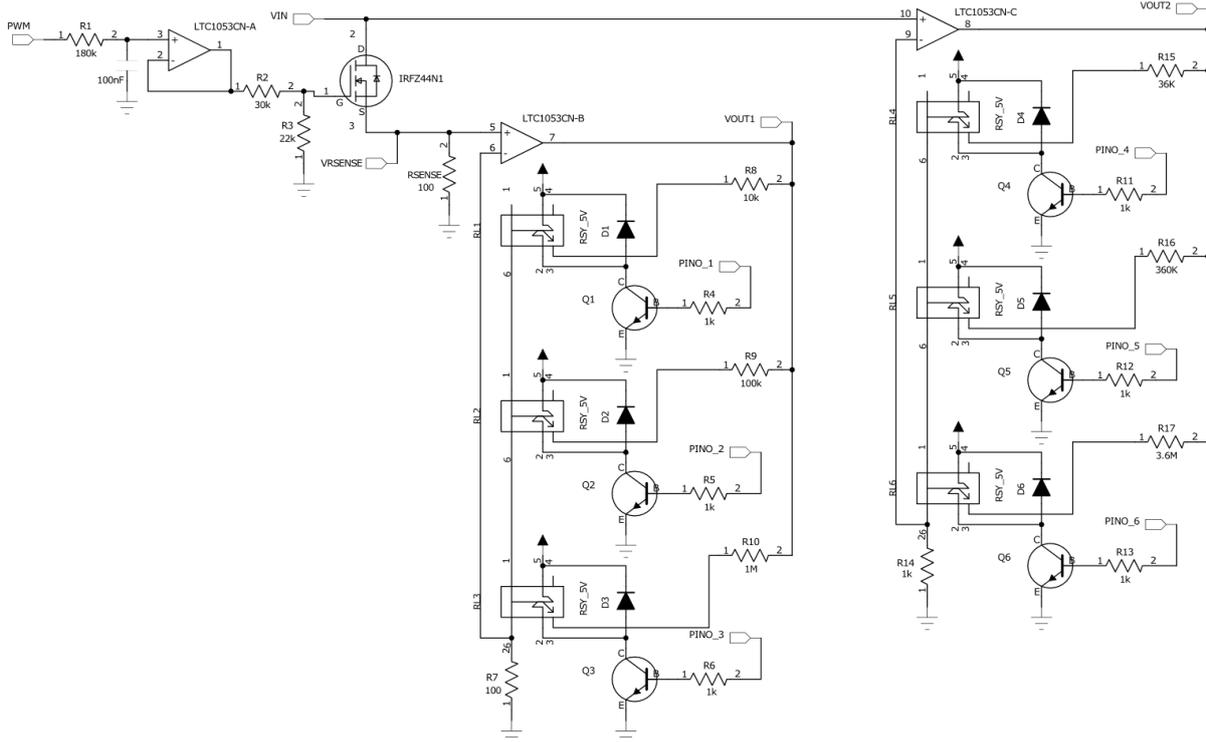


Figura 3.18-Circuito total de leitura das correntes e tensões do TEG (imagem vetorial).

O potencial elétrico positivo dos terminais do TEG é ligado à entrada V_{in} sendo o negativo ligado à massa

O circuito é constituído por três blocos distintos:

1. um bloco para fornecer carga ao TEG;
2. um bloco para a converter a corrente em tensão;
3. dois circuitos de amplificação iguais, mas ganhos diferentes.

Estes três blocos em conjunto permitem não só variar a carga aplicada ao TEG, mas também condicionar os valores de corrente e tensão do TEG à gama de entrada do *ADC*.

O primeiro bloco converte um sinal *PWM* gerado pelo *Arduino*® com *duty-cycle* variável num valor de tensão variável consoante o *duty-cycle* (ver Figura 3.19). Isto é feito usando um filtro passa-baixo de primeira ordem.

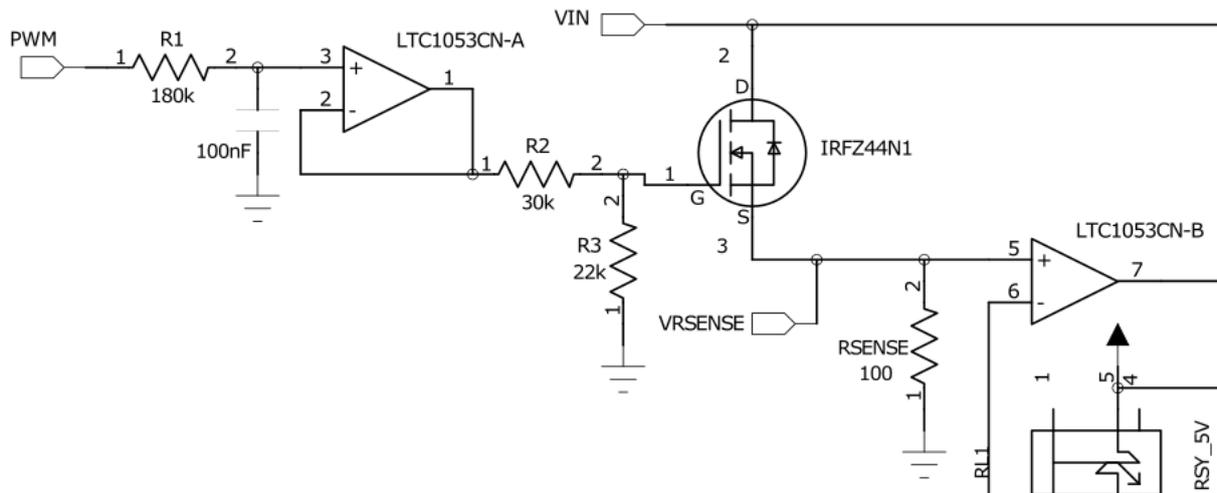


Figura 3.19-Bloco do circuito que fornece carga ao TEG.

A frequência do *PWM* foi selecionada como 30 kHz e a frequência de corte foi de aproximadamente 10 Hz, de forma a ter um corte de magnitude elevada, obtendo-se na saída o valor médio da tensão pulsada na entrada.

Os valores do filtro passa-baixo foram deduzidos atendendo aos cálculos abaixo:

$$f_{corte} = \frac{1}{2\pi RC} \quad 3.8$$

$$RC = 1.6m$$

Dados os valores de resistências e condensadores disponíveis foram selecionados uma resistência de 180 kΩ e um condensador de 0.1 pF, obtendo uma frequência de corte de 8.84 Hz.

À saída do filtro passa-baixo colocou-se um seguidor de tensão que é constituído por um amplificador de ganho unitário. Este seguidor de tensão tem a função de aplicar esta tensão ao MOSFET sem exigir corrente ao circuito do filtro. O MOSFET canal n funciona de modo a ser possível regular/limitar a corrente no TEG que também passa na resistência R_{sense} . As resistências R_2 e R_3 ajustam a tensão de saída do ampop (0 a 5V) à gama de tensão de *threshold* do MOSFET, aumentando a sensibilidade. A tensão aplicada na gate do MOSFET varia entre 0 e 2.1V, adequada para a maioria dos MOSFET canal n.

O segundo bloco consiste somente numa resistência (R_{sense}), que tem um valor fixo de 100Ω de forma a poder transformar a corrente gerada pelo TEG numa tensão ($V_{R_{sense}} = R_{sense} * I_{TEG}$).

No terceiro e último bloco o objetivo é amplificar os valores de tensão (correspondentes à tensão e corrente do TEG) para um valor de 0 a 5V a ser lido pelo Arduino® dado esta ser a gama suportada pelo mesmo.

Através de relés, consegue-se comutar diferentes ganhos que permitirão a leitura dos valores de diferentes gamas de correntes e tensões (ver Figura 3.20). Os relés RL1, RL2 e RL3 permitem ganhos de 101, 1001 e 10001, respetivamente, para a leitura dos valores da tensão $V_{R_{sense}}$ (posteriormente usado para calcular a corrente do TEG no segundo bloco), obtendo-se as escalas de leitura de corrente de 0-495 μ A, 0-49.95 μ A e 0-4.99 μ A respetivamente. Os relés RL4, RL5 e RL6 permitem ganhos de 37, 361 e 3601 para a leitura dos valores de tensão do TEG (V_{in}), configurando as escalas de 0-135mV, 0-13.8 mV, 0-1.38mV, respetivamente.

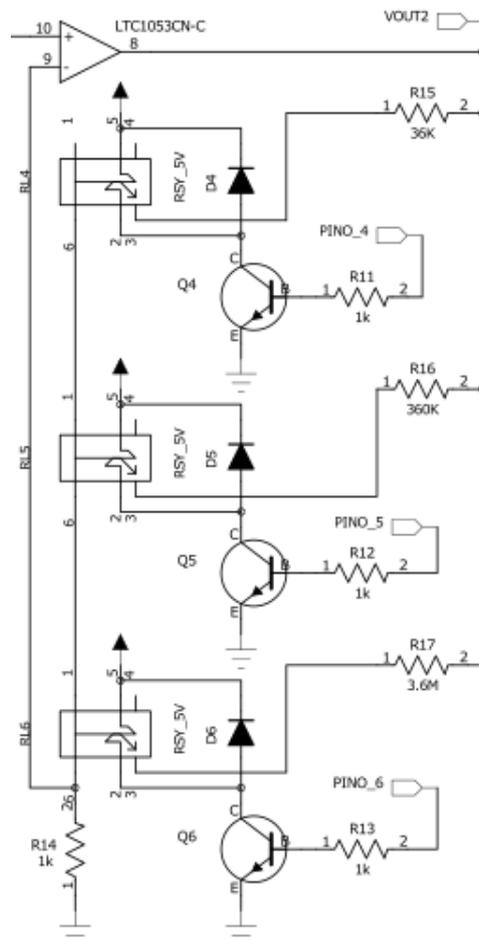


Figura 3.20-Terceiro e último bloco do circuito para amplificar os valores de tensão.

Estes valores dos ganhos (A) são calculados através da configuração de um amplificador não inversor:

$$A = \frac{R_f}{R_1} + 1, \quad 3.9$$

sendo que R_1 é 100Ω para o V_{out_1} e $1 k\Omega$ para o V_{out_2} . O R_f é alterável consoante a gama de leituras que se quer medir de corrente e tensão. Esse alcance é comutado através dos relés que quando ativados ligam as resistências R_i correspondentes do V_{out_1} e do V_{out_2} . Apenas pode estar ativo um relé dos três disponíveis para o V_{out_1} e o V_{out_2} que comutam as resistências R_i .

Na configuração dos relés em paralelo, cada relé é alimentado com +5V. Esta fonte de alimentação está em paralelo com um diodo, para efeitos de proteção do transistor. Isto é, faz-se uso de um diodo em paralelo com o relé de forma a que quando o circuito seja desligado a corrente não sofra um corte abrupto, fazendo com que parte da corrente que estava a passar pelo relé seja realimentada através do diodo. O objetivo é que a corrente no relé decresça suavemente até chegar a zero.

Os relés são ativados individualmente pelos pinos do Arduino® (Pino 1 ativa o Relé 1, Pino 2 ativa o Relé 2...) por *software* manualmente. Dado que o Arduino® apenas fornece sinais, colocou-se um transistor NPN de maneira a conseguir-se fornecer potência aos relés para a sua ativação (ver Figura 3.21).

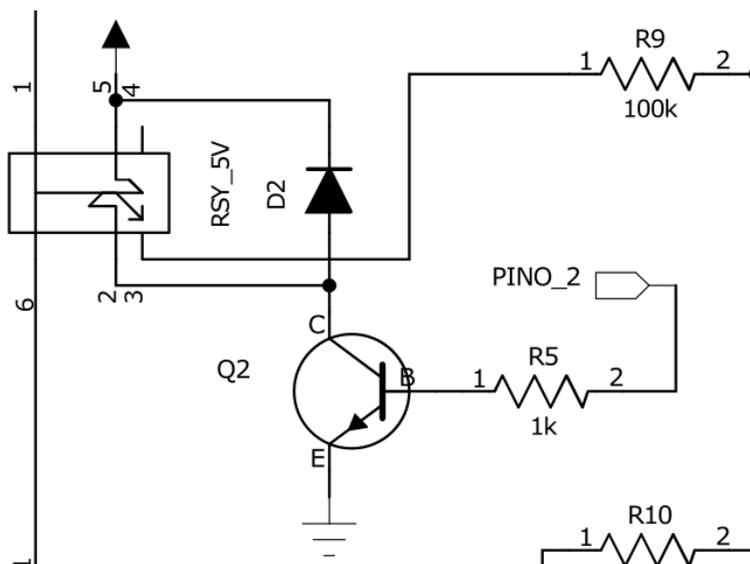


Figura 3.21-Sistema de ativação dos relés.

Na Tabela 3.1 e Tabela 3.2, consegue-se perceber quais as gamas de leitura que se pode ter para cada um dos diferentes ganhos nas saídas de tensão.

Tabela 3.1-Gama de leitura para os ganhos correspondentes das leituras em V_{out1} .

V_{out1}	
GANHO	GAMA DE LEITURA (V)
101	0 – 500 μ
1001	0 – 50 μ
10001	0 – 5 μ

Tabela 3.2-Gama de leitura para os ganhos correspondentes das leituras em V_{out2} .

V_{out2}	
GANHO	GAMA DE LEITURA (V)
37	0 – 135m
361	0 – 13.9m
3601	0 – 1.39m

No circuito usou-se inicialmente como amplificador operacional o LM324N, mas este ampop revelou ter uma tensão de saída de *offset* elevada para o circuito (3 mV), influenciando as leituras interpretadas pelo Arduino®. Um ganho de 1600 (5/3mV) é suficiente para que o *offset* provoque uma leitura de fim de escala.

À medida que o ganho aumenta, a tensão de saída do *offset* do ampop também aumenta, como se pode verificar na Tabela 3.3, abaixo:

Tabela 3.3-Relés que ativam cada ganho e a tensão que estes geram à saída do ampop.

RELÉ ATIVO	GANHO	TENSÃO À SAÍDA DO AMPOP
Relé 1	101	91.7mV
Relé 2	1001	0.755V
Relé 3	10001	6.2V

RELÉ ATIVO	GANHO	TENSÃO À SAÍDA DO AMPOP
Relé 4	37	-22mV
Relé 5	361	0.260V
Relé 6	3601	3.6V

O amplificador LTC1053CN foi então o escolhido, porque consegue fornecer uma reduzida tensão de saída de *offset* de 5 μ V, como se pode verificar na Tabela 3.4 abaixo. Além disso, este amplificador tem tensões de alimentação compatíveis com as que foram projetadas no circuito elétrico.

Tabela 3.4-Relés, ganhos e respetivas tensões de *offset* que fornece o amplificador LTC1053CN.

RELÉ ATIVO	GANHO	TENSÃO À SAÍDA DO AMPOP
Relé 1	101	-4mV
Relé 2	1001	-0.113V
Relé 3	10001	-1.531V
Relé 4	37	-48mV
Relé 5	361	-0.597V
Relé 6	3601	-4.99V

4 Resultados e discussões

Normalmente, o zT das ligas de telureto está relacionado com a sua composição e a sua estrutura cristalina. Neste trabalho desenvolveu-se um TEG flexível composto por 15 pares termoelétricos de Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 , com uma dimensão total de 45 mm (comprimento) x 5 mm (largura). Para isso, estudou-se a estrutura, a morfologia e as propriedades elétricas e termoelétricas de cada liga com uma área igual à do TEG, antes de se proceder à fabricação do TEG. Depois de estudados estas características em cada um dos materiais procedeu-se ao fabrico do TEG, e às posteriores medidas da sua performance elétrica e termoelétrica.

4.1 Filmes termoelétricos flexíveis de Sb_2Te_3

Foram depositadas no aquecedor resistivo da câmara de vácuo, um conjunto de três substratos de *Kaptor*® com 25 μm de espessura alinhados, indicados por P1, P2 e P3 (ver Figura 4.1-Câmara de vácuo preparada para a co-evaporação dos filmes de Sb_2Te_3), com 15 mm (comprimento) x 15 mm (largura) e, foram todos simultaneamente submetidos à co-evaporação de Sb e Te (para o fabrico do filme Sb_2Te_3 a 230 °C). Os três filmes de Sb_2Te_3 foram caracterizados individualmente, de forma a investigar se as suas propriedades elétricas e termoelétricas são as mesmas na área em que o TEG será posteriormente fabricado. O uso deste método está relacionado com o facto de os *setups* do *Van der Pauw* e do coeficiente de *Seebeck* estarem configurados para medidas em amostras de 15 mm x 15 mm (máx) e não para amostras com dimensões tão reduzidas como as pernas termoelétricas do dispositivo a fabricar (5mm x 1mm).

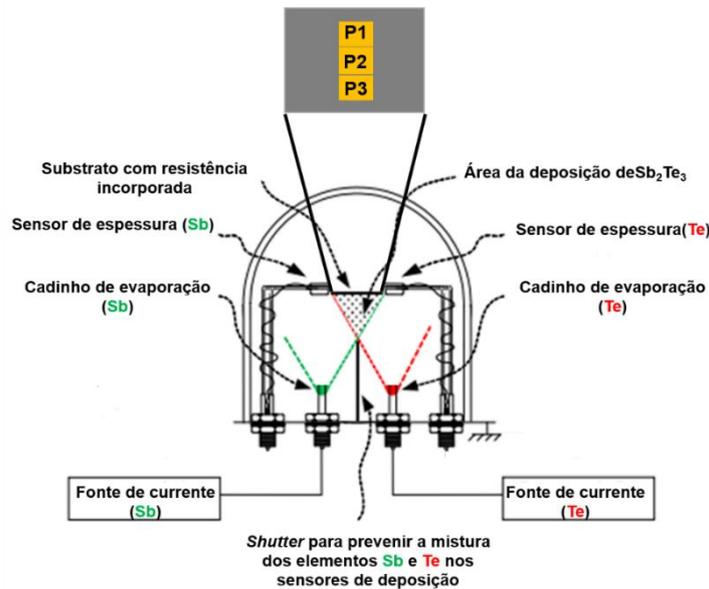


Figura 4.1-Câmara de vácuo preparada para a co-evaporação dos filmes de Sb_2Te_3 .

4.1.1 Caracterização morfológica e estrutural

As medidas *SEM*, *EDX* e *XRD* foram utilizadas para se perceber melhor a morfologia e a razão atômica (At%) de Te / Sb nos filmes Sb_2Te_3 , respetivamente, bem como a estrutura cristalina da liga. A Figura 4.2 revela as imagens *SEM* dos três filmes Sb_2Te_3 depositados nos substratos de *Kapton*®. Conforme ilustrado na Figura 4.2 (a-c), ambos os filmes de Sb_2Te_3 revelaram uma morfologia densa e granulosa, com grandes flocos. O tamanho médio dos grãos varia entre 100 a 200 nm, como se pode ver nas imagens *SEM* de maior ampliação (imagens do canto superior direito da Figura 4.2 (a - c)). Por outro lado, a secção transversal de um dos filmes de Sb_2Te_3 , depositados num substrato de vidro (Figura 4.3), revela uma espessura próxima dos 400 nm (erro <2%), como era esperado. O substrato de vidro foi utilizado para facilitar a visualização transversal da espessura do filme.

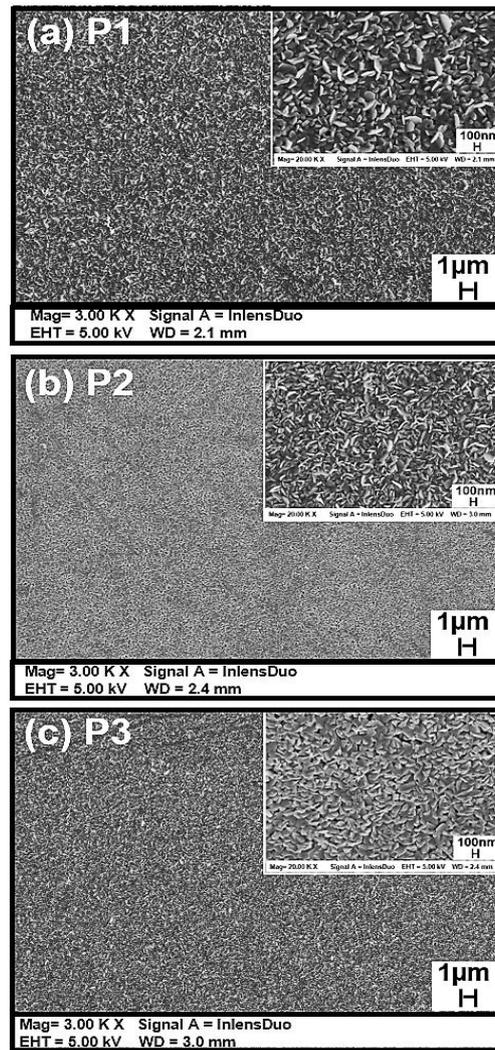


Figura 4.2-Imagens SEM (a, b, c) da superfície dos filmes de Sb₂Te₃.

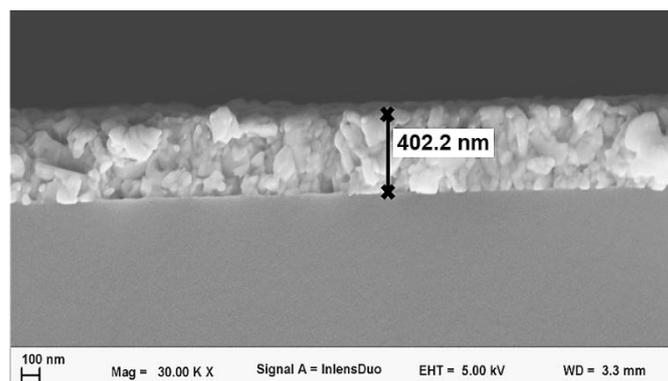


Figura 4.3-Corte transversal do filme Sb₂Te₃ sobre um substrato de vidro, exibindo a camada de espessura esperada de cerca de 400 nm.

Conforme a Figura 4.4, o espectro do *EDX* confirma a presença dos elementos Sb e Te, evidenciando percentagens atômicas quase-estequiométricas (At%) do Te nos filmes, ou seja, filmes P1, P2 e P3 com ~60,7%, ~60,3% e ~60,6%, respetivamente.

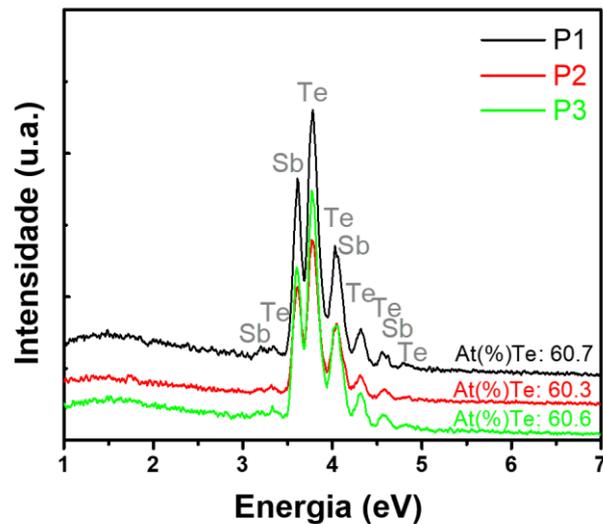


Figura 4.4-Espectros do EDX dos filmes estequiométricos de Sb_2Te_3 com os correspondentes valores At% (Te).

Os principais picos do XRD que foram observados estão indexados aos padrões de XRD das estruturas hexagonais do composto Sb_2Te_3 , JCPDS 15-0874 (Figura 4.5). Como pode ser visto, nos espectros XRD dos filmes Sb_2Te_3 (Figura 4.5), os picos (0 1 5) e (1 0 10) são os picos dominantes, que indicam um crescimento preferencial dos cristais Sb_2Te_3 ao longo destas direções. O pico em torno de $27,6^\circ$ (*) (do elemento Te) confirma que ambos os filmes são ricos em Te. Os cristais Sb_2Te_3 com $\sim 33,5$, $\sim 43,0$ e $\sim 42,8$ nm de tamanho são calculados, usando os planos de orientação (0 1 5) e (1 0 10) dos espectros XRD . Como o tamanho dos cristais das amostras é menor que 50 nm, os grãos revelados pelas imagens SEM devem ser constituídos por dois ou mais cristais.

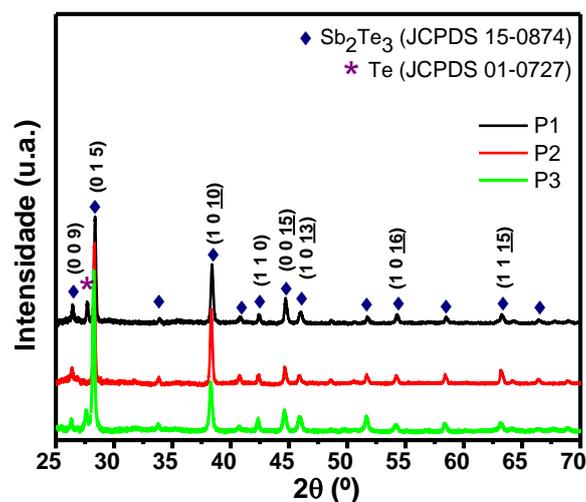


Figura 4.5-Espectros do XRD dos três filmes Sb_2Te_3 .

4.1.2 Caracterização elétrica e termoeétrica

A Figura 4.6 mostra a tensão de *Seebeck* medida nos três filmes de Sb_2Te_3 à temperatura ambiente de 25 °C. Como já mencionado no capítulo 2, o coeficiente de *Seebeck* (S) é determinado pelo declive do gráfico da tensão *Seebeck* em função da diferença de temperatura aplicada no filme. Os filmes de Sb_2Te_3 exibem valores positivos de S (tipo-p) com um valor máximo de +184 $\mu\text{V K}^{-1}$, que é maior do que o valor relatado por *S. Shen et al.* [34] para os substratos de poliimida (+135 $\mu\text{V K}^{-1}$).

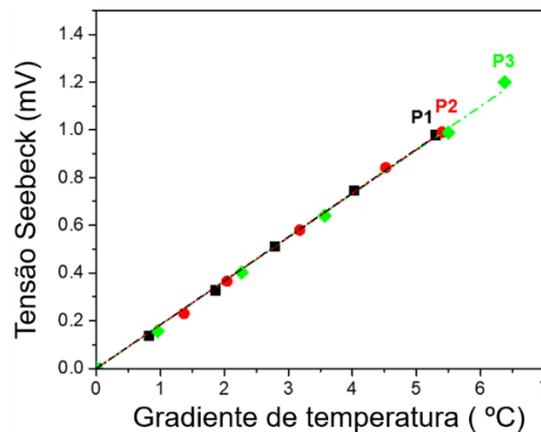


Figura 4.6-A tensão de *Seebeck* medida em função do gradiente de temperatura aplicado para os três filmes de Sb_2Te_3 .

Usando a configuração de *Van der Pauw*, mede-se a condutividade elétrica (σ), à temperatura ambiente de 25 °C, dos três filmes do tipo-p. Os valores correspondentes são apresentados na Tabela 4.1. Os três filmes de Sb_2Te_3 apresentam valores similares de S e σ

Tabela 4.1-Valores de coeficiente de *Seebeck*, condutividade térmica, fator de potência e percentagem atômica (Te e Sb, respetivamente) de cada uma das porções de Sb_2Te_3 produzidas.

Filmes de Sb_2Te_3					
Filmes	S ($\mu\text{V } ^\circ\text{K}^{-1}$)	σ ($(\Omega\text{m})^{-1}$)	PF ($\text{W m}^{-1} \text{K}^2$)	At% Te	At% Sb
P1	+184	2.2×10^4	0.7×10^{-3}	60.7	39.3
P2	+184	2.7×10^4	0.9×10^{-3}	60.3	39.7
P3	+183	2.6×10^4	0.9×10^{-3}	60.6	39.4

Tendo em conta que as propriedades termoeétricas são similares para os três filmes de Sb_2Te_3 , selecionou-se apenas um (o filme P2) para se realizar três diferentes ciclos de aquecimento de S , σ e PF para se investigar a estabilidade do filme tipo-p. Os resultados são apresentados na Figura 4.7 (a-c). O

filme selecionado foi sujeito a uma gama limitada de temperaturas desde os 278 K (5 °C) aos 373 K (100 °C), devido às limitações dos equipamentos de medições do coeficiente de *Seebeck* e da condutividade térmica, que sendo constituídos por acrílico não resiste a temperaturas além dos 100 °C sem causar deformações no equipamento.

Como pode ser visto na Figura 4.7 (a, b), *S* e σ têm um comportamento semelhante nos diferentes ciclos de aquecimento, o que prova a estabilidade do filme Sb_2Te_3 . O *S* aumenta com a temperatura em toda a gama de temperaturas, atingindo um valor máximo de + 264 $\mu\text{V K}^{-1}$ para a temperatura de 373 K (Figura 4.7 (a)). O efeito da temperatura na condutividade elétrica do filme Sb_2Te_3 é demonstrado na Figura 4.7 (b). O filme Sb_2Te_3 mostra um comportamento oscilatório da σ com a temperatura. O filme apresenta um comportamento de semicondutor entre os 298 K e os 330 K pois existe um aumento dos valores de σ com o aumento da temperatura. Considerando o trabalho de *P. Nuthongkum et al* [39] observou-se que a diminuição dos valores de σ observados para o filme Sb_2Te_3 com temperaturas elevadas, poderia estar relacionada com a absorção de átomos de oxigênio provenientes da atmosfera, o que torna o filme mais resistivo. A relação entre *PF* e temperatura é registada na Figura 4.7 (c).

Obteve-se um valor máximo de *PF* de $2,2 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (a 373 K (ou 100 °C)) para o filme Sb_2Te_3 . Após a realização dos ciclos de temperatura não foram observadas alterações significativas na morfologia da superfície do filme Sb_2Te_3 (Figura 4.8 (a)). Além disso, o espectro *XRD* não revela quaisquer fases adicionais ou mudanças na estrutura cristalina dos filmes. Os tamanhos médios de grão de 38,3 nm são observados para o filme Sb_2Te_3 (Figura 4.8 (b)).

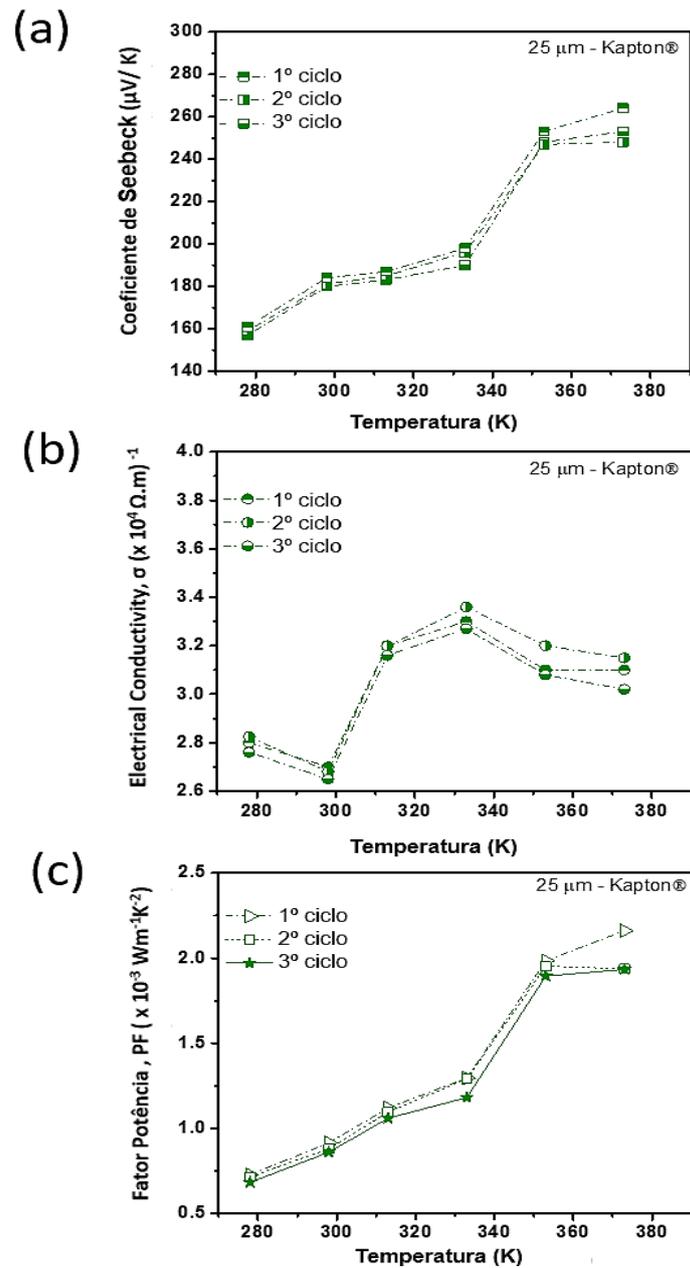


Figura 4.7-Propriedades termoelétricas para o filme de Sb_2Te_3 depositado sobre um substrato *Kapton*® de 25 μm , em função da temperatura aplicada: coeficiente de *Seebeck* (a) e condutividade elétrica (b). Os valores de fator de potência resultantes estão demonstrados no (c). Os três diferentes ciclos de temperatura foram realizados de forma a provar a estabilidade dos filmes TE.

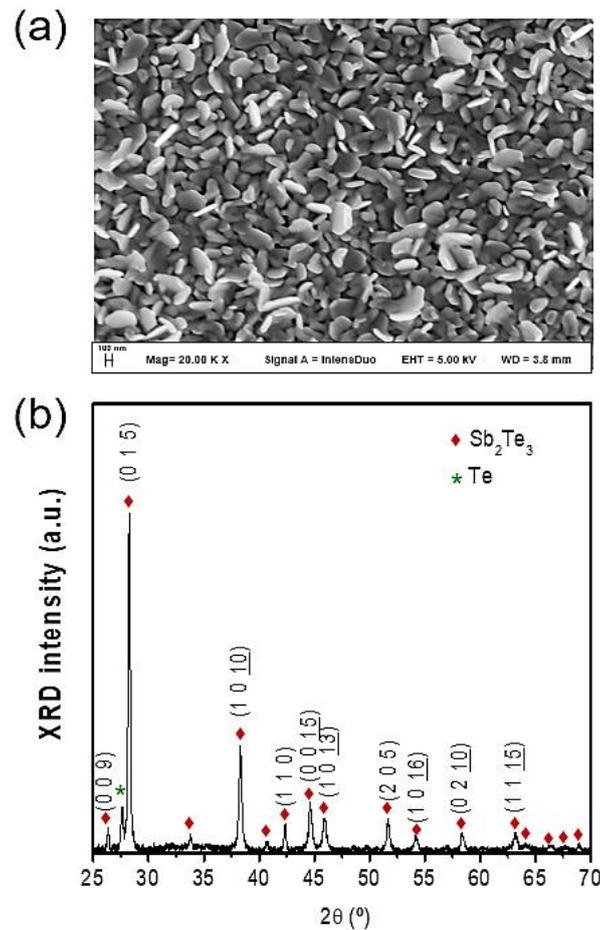


Figura 4.8-(a) Imagem SEM e (b) o espectro XRD para o filme de Sb_2Te_3 , após os três ciclos térmicos.

4.2 Filmes termoelétricos flexíveis de Bi_2Te_3

Foram, também, depositados no aquecedor resistivo da câmara de vácuo, um conjunto de três filmes de Bi_2Te_3 em substrato de *Kapton*® com 25 μm de espessura, indicado por P4, P5 e P6, com 15 mm (comprimento) x 15 mm (largura). A co-evaporação simultânea de Bi e Te para o fabrico da liga Bi_2Te_3 foi realizada a 270 °C. (ver Figura 4.9). Os três filmes de Bi_2Te_3 também foram caracterizados individualmente, como foi feito para os filmes de Sb_2Te_3 na secção anterior (4.1).

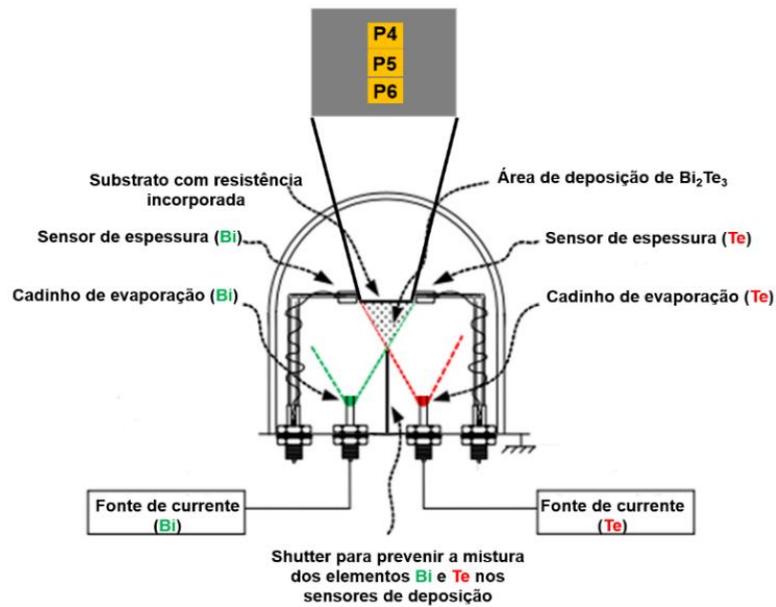


Figura 4.9-Câmara de vácuo preparada para a co-evaporação dos filmes de Bi_2Te_3 .

4.2.1 Caracterização morfológica e estrutural

As técnicas *SEM* / *EDX* foram também utilizadas para os estudos da morfologia e da composição dos filmes de Bi_2Te_3 . Como está ilustrado na Figura 4.10 (a - c), os filmes mostram uma estrutura compacta com uma morfologia de grãos uniformes, e com grandes flocos. O tamanho dos cristais de Bi_2Te_3 está entre os 100 e os 200 nm (imagens do canto superior direito da Figura 4.10 (a - c)). Além disso, a Figura 4.11 confirma uma espessura de ~ 400 nm do Bi_2Te_3 que foi depositado, com os mesmos parâmetros de deposição dos filmes P4, P5 e P6, mas num substrato de vidro.

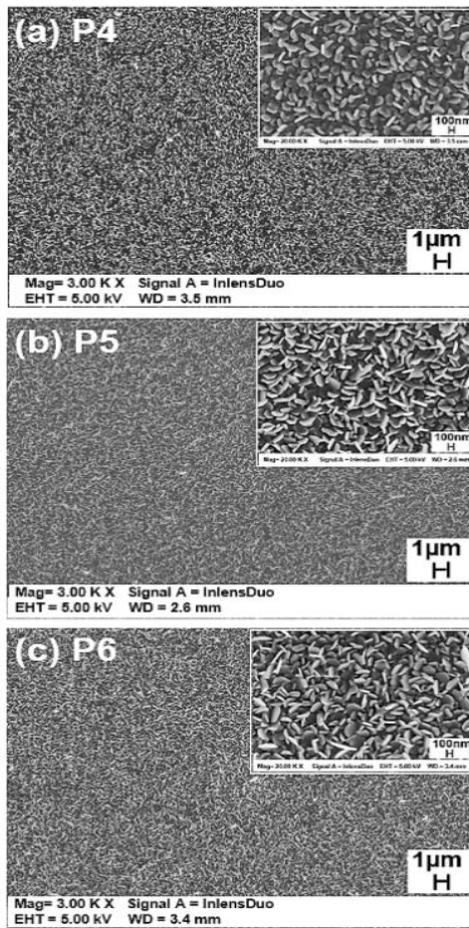


Figura 4.10-Imagens SEM (a, b, c) da superfície dos filmes de Bi_2Te_3 .

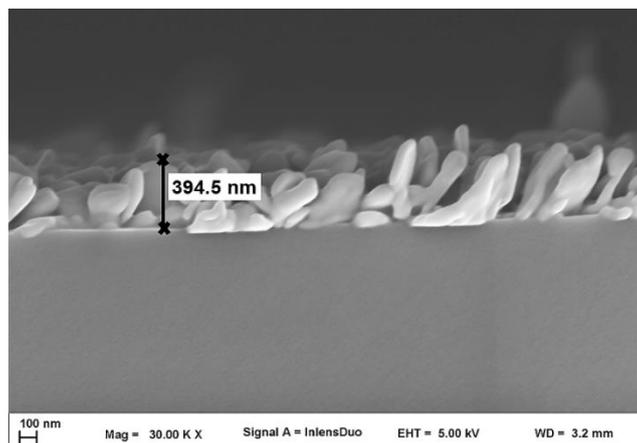


Figura 4.11-Corte transversal do filme Bi_2Te_3 sobre um substrato de vidro, exibindo a camada de espessura esperada de cerca de 400 nm.

Os espectros *EDX* (Figura 4.12) confirmam a presença dos elementos Bi e Te, ao evidenciar percentagens atômicas quase-estequiométricas (At%) do Te nos filmes, ou seja, os filmes P1, P2 e P3 com ~59,6%, ~59,8% e ~60,1% de Te, respectivamente.

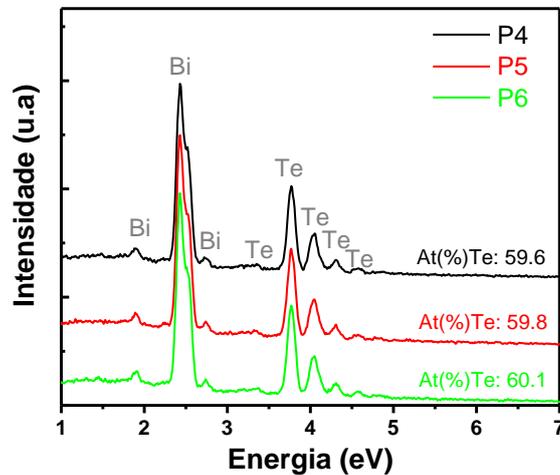


Figura 4.12-Espectros do EDX dos filmes estequiométricos de Bi_2Te_3 com os correspondentes valores At% (Te).

Os principais picos dos espectros *XRD* são característicos da estrutura hexagonal do composto Bi_2Te_3 (JCPDS 15-0863) (Figura 4.13). Os espectros *XRD* dos filmes de Bi_2Te_3 evidenciam um crescimento preferencial dos cristais de Bi_2Te_3 ao longo do plano (0 0 15). É também observado um pico muito pequeno proveniente do elemento Bi, devido ao conteúdo significativo de Bi na liga. Usando a equação de *Scherrer* [80], o tamanho de grão estimado dos cristais é calculado em ~33,2, ~39,2 e ~46,8 nm, respectivamente para os filmes P4, P5 e P6. Como o tamanho do cristal das amostras é menor que 50 nm, os grãos revelados pelas imagens *SEM* devem ser constituídos por dois ou mais cristais.

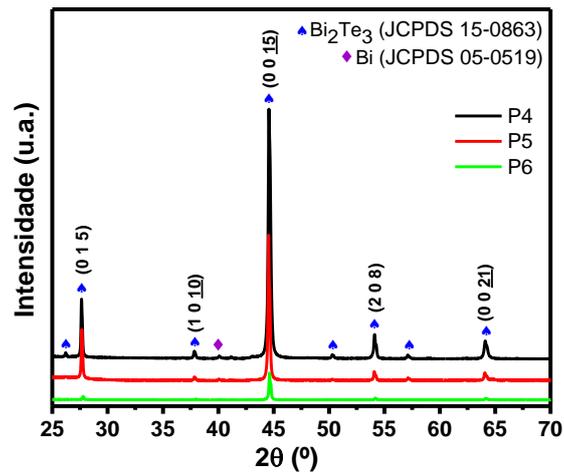


Figura 4.13-Espectros do XRD dos três filmes Bi₂Te₃.

4.2.2 Caracterização elétrica e termoelétrica

A Figura 4.14 mostra a tensão de *Seebeck* medida nos três filmes de Bi₂Te₃ a uma temperatura ambiente de 25 °C. Os valores do *S* medidos para os filmes de Bi₂Te₃ são negativos devido à sua natureza do tipo- n, e estão entre os -210 e os -224 μV K⁻¹. Estes valores estão conforme os descritos para o *bulk* Bi₂Te₃ [81]. Tendo em conta o fabrico de filmes finos em substratos flexíveis, estes valores são muito superiores aos valores de *S* revelados por *P. Nuthongkum et al.* [39] (- 35 a -119 μV K⁻¹), *K. Singkaselit et al.* [40] (-34 e -71 μV K⁻¹) e *Z. Cao et al.* [42] (-135 e -138 μV K⁻¹). Os filmes de Bi₂Te₃ apresentam maiores valores de σ (entre 4 e 5 × 10⁴ (Ωm)⁻¹) do que os obtidos para filmes Sb₂Te₃ (2 a 3 × 10⁴ (Ωm)⁻¹) (ver Tabela 4.2). Os valores de *S* e σ são semelhantes para os três filmes de Bi₂Te₃, proporcionando o fabrico do TEG numa área total de ~45 x 5 mm².

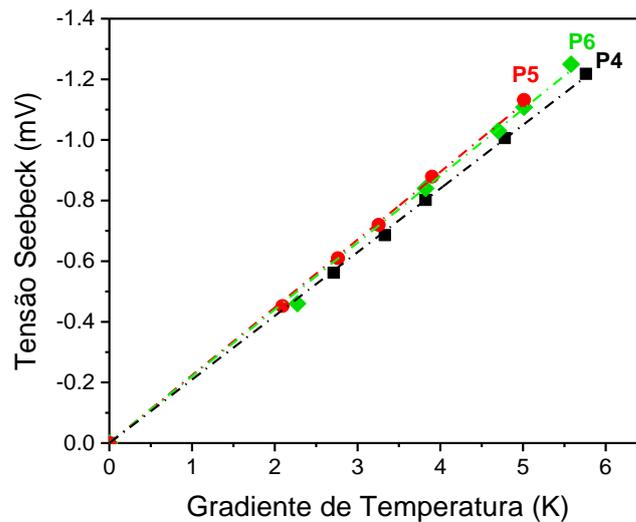


Figura 4.14-A tensão de *Seebeck* medida em função do gradiente de temperatura para os três filmes Bi_2Te_3 .

Tabela 4.2-Valores de coeficiente de *Seebeck*, condutividade térmica, fator de potência e percentagem atômica (Te e Sb, respetivamente) de cada uma das porções de Bi_2Te_3 produzidas.

Bi_2Te_3					
	<i>S</i>	σ	<i>PF</i>	<i>At%</i>	<i>At%</i>
Filme	($\mu\text{V K}^{-1}$)	($(\Omega\text{m})^{-1}$)	($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$)	<i>Te</i>	<i>Bi</i>
P4	-210	4.4×10^4	1.9×10^{-3}	59.6	40.4
P5	-224	4.1×10^4	2.1×10^{-3}	59.8	40.2
P6	-220	4.8×10^4	2.3×10^{-3}	60.1	39.9

Devido às propriedades termoelétricas serem semelhantes entre os três filmes de Bi_2Te_3 , selecionou-se apenas um deles (P5) para ser submetido a três ciclos diferentes de aquecimento de *S*, σ e *PF* para se investigar a estabilidade dos filmes de Bi_2Te_3 . Os resultados encontram-se na Figura 4.15, na gama de temperaturas entre 278 K (5 °C) e 373 K (100 °C). O *S* e σ têm um comportamento idêntico sob diferentes ciclos de aquecimento, o que comprova a estabilidade do filme de Bi_2Te_3 . No caso dos filmes de Bi_2Te_3 , com a mesma temperatura de 373 K, é obtido um valor *S* máximo de $-318 \mu\text{V K}^{-1}$ (Figura 4.15 (a)). O efeito da temperatura na condutividade elétrica dos filmes de Bi_2Te_3 é apresentado na Figura 4.15 (b). É observado um comportamento semiconductor para o filme Bi_2Te_3 depositado no substrato de *Kapton*® de 25 μm (até 353 K). A relação entre *PF* e a temperatura está registada na Figura 4.15 (c) para os filmes de Bi_2Te_3 , respetivamente. Foi obtido um valor de *PF* máximo de $4,9 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ (a 373 K (ou 100 °C)), respetivamente.

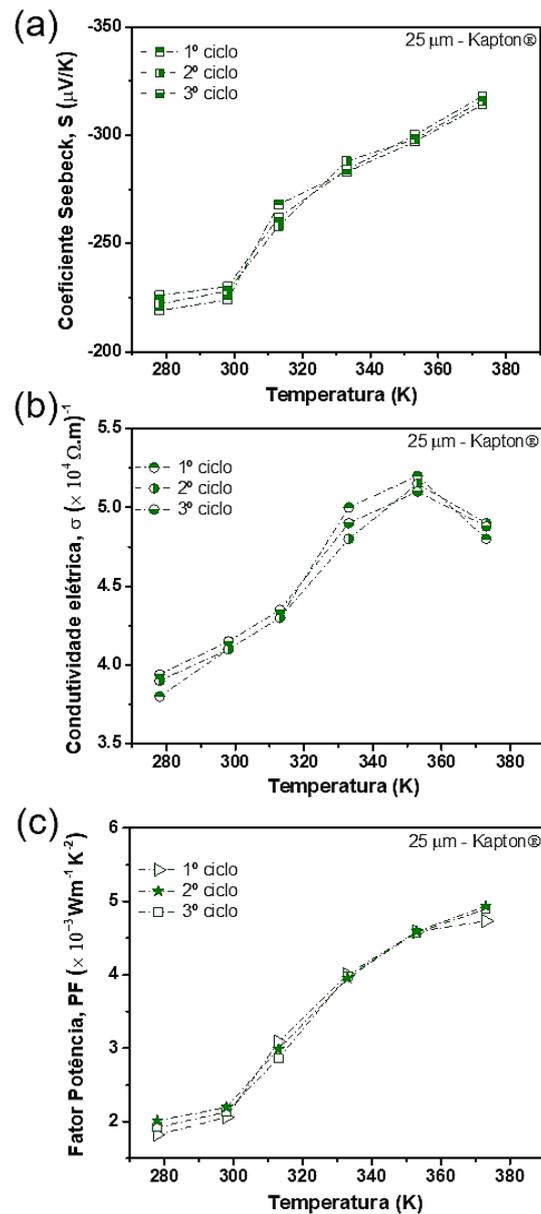


Figura 4.15-Propriedades termoelétricas para o filme de Bi₂Te₃ depositado sobre um substrato *Kapton*® de 25 μm, em função da temperatura aplicada: coeficiente de *Seebeck* (a) e condutividade elétrica (b). Os valores de fator de potência resultantes estão demonstrados em (c). Os três diferentes ciclos de temperatura foram realizados de forma a provar a estabilidade dos filmes TE.

Após a realização dos ciclos de temperatura não foram observadas alterações significativas na morfologia da superfície do filme de Bi₂Te₃ (Figura 4.16 (a)). O tamanho estimado por difração de raio-X para os cristais de Bi₂Te₃ é de 43,8 nm (Figura 4.16 (b)).

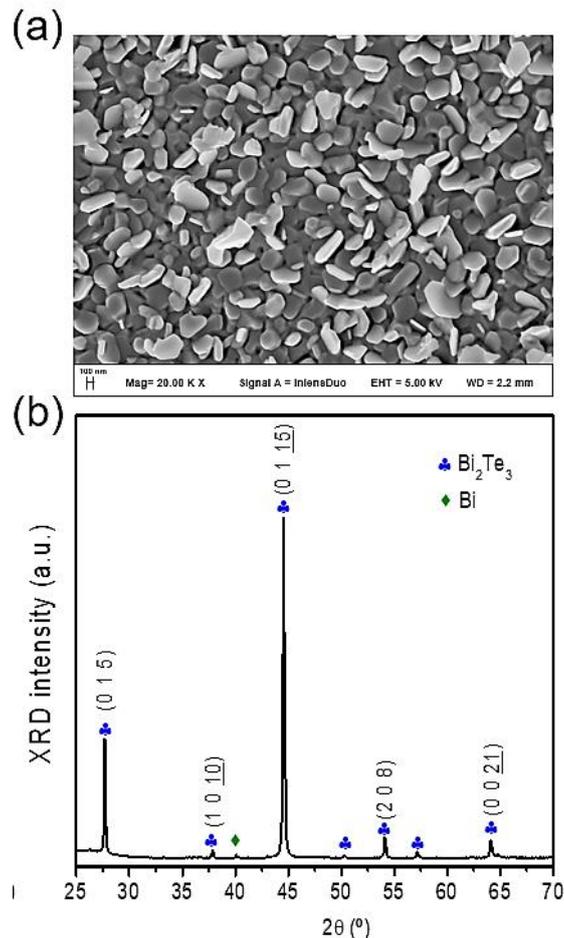


Figura 4.16-(a) Imagem SEM e (b) o espectro XRD para o filme de Bi_2Te_3 , após os três ciclos térmicos.

4.3 Fator potência

A comparação mais próxima entre o potencial termoelétrico com a literatura, é feita tendo em conta o fator potência (PF). Os valores do PF deste trabalho, são mais elevados que o estado da arte para os filmes de Sb_2Te_3 e de Bi_2Te_3 , uma vez que os valores máximos encontrados na literatura para os substratos de poliimida, à temperatura ambiente, são da ordem de $0,5 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ e $1,2 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$, respetivamente [4], [9]. Os elevados valores de PF deste trabalho, podem ser justificados pelo trabalho desenvolvido por *T. N. M. Ngo et al.* [82]. Este grupo de investigadores fizeram um trabalho interessante que correlaciona os tamanhos de cristais de CuCrO_2 no desempenho TE deste mesmo material. Eles descobriram que os cristais com as menores dimensões de CuCrO_2 (~20 nm de tamanho) revelaram ter uma alta resistividade, logo, influenciando bastante o seu desempenho TE, ou seja, influenciando o valor do PF . Para os substratos flexíveis, *S. Shen et al.* [34] reportaram ter filmes de Sb_2Te_3 com σ de $\sim 3 \times 10^4 (\Omega\text{m})^{-1}$ (tendo cristais de 35 nm de tamanho), enquanto, neste trabalho, foi possível atingir-se

valores de σ com $\sim 5 \times 10^4 (\Omega\text{m})^{-1}$ (para os cristais com 41 nm de tamanho). Além disso, *S. Shen et al.* [34] descreveram também que a mobilidade de carga nos filmes, aumenta com o aumento do tamanho do cristal. Por outro lado, comparando os trabalhos de *P. Nuthongkum et al.* [39] e *K. Singkasetit et al.* [40], que apresentaram as propriedades TE das ligas de telureto de bismuto em substratos flexíveis de poliimida, eles descobriram que os seus filmes não eram estequiométricos ($49\% < \text{At\% (Te)} < 57\%$). As boas propriedades TE dependem dos filmes serem estequiométricos ou não ($\text{At\% (Te: Bi)} = 60:40$) [83]. Além de $\text{At\% (Te)} \sim 60\%$, as ligas de Bi_2Te_3 desta tese apresentam uma estrutura bem orientada (com um crescimento preferencial no plano $(0\ 0\ \underline{15})$ que é revelado pela técnica *XRD* e com maiores tamanhos dos cristais do que aqueles obtidos por *P. Nuthongkum et al.* [39] (~ 20 nm) e *K. Singkasetit et al.* [40] (40 nm), respetivamente. Espera-se que uma estrutura densa e orientada nos filmes finos seja benéfica para os portadores de carga e para a dispersão de fonões. Os valores de *PF* deste trabalho são semelhantes ou até superiores aos que foram obtidos para filmes mais espessos (1 a 200 μm de espessura). No entanto, foram demonstrados valores de *PF* na gama de $1,8 - 3,6 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^2$ e $3,5 - 8,4 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^2$ para Sb_2Te_3 [33], [43], [44] e as estruturas Bi_2Te_3 [33], [42], [43], [84], respetivamente, com menor (< 250 nm) e maior (> 1 μm) espessura, mas foram depositadas em diferentes substratos de vidro, SiO_2 / Si e grafeno.

Após a realização de um estudo completo e abrangente de caracterização, é plausível concluir que os filmes de Sb_2Te_3 e de Bi_2Te_3 , fabricados em substratos com 25 μm de *Kapton*®, apresentam boas propriedades termoelétricas. A fabricação dos materiais TE em substratos flexíveis proporciona flexibilidade e leveza ao TEG, permitindo a sua inclusão em tecnologia *wearable*, proporcionando uma maior utilidade destes mesmos dispositivos.

4.4 Resultados associados ao circuito implementado

O circuito foi impresso e cada componente soldado numa placa de circuito impresso (*PCB*) de forma a proceder-se à leitura efetiva das correntes e tensões. Na Figura 4.17, pode-se perceber quais as entradas e saídas do circuito.

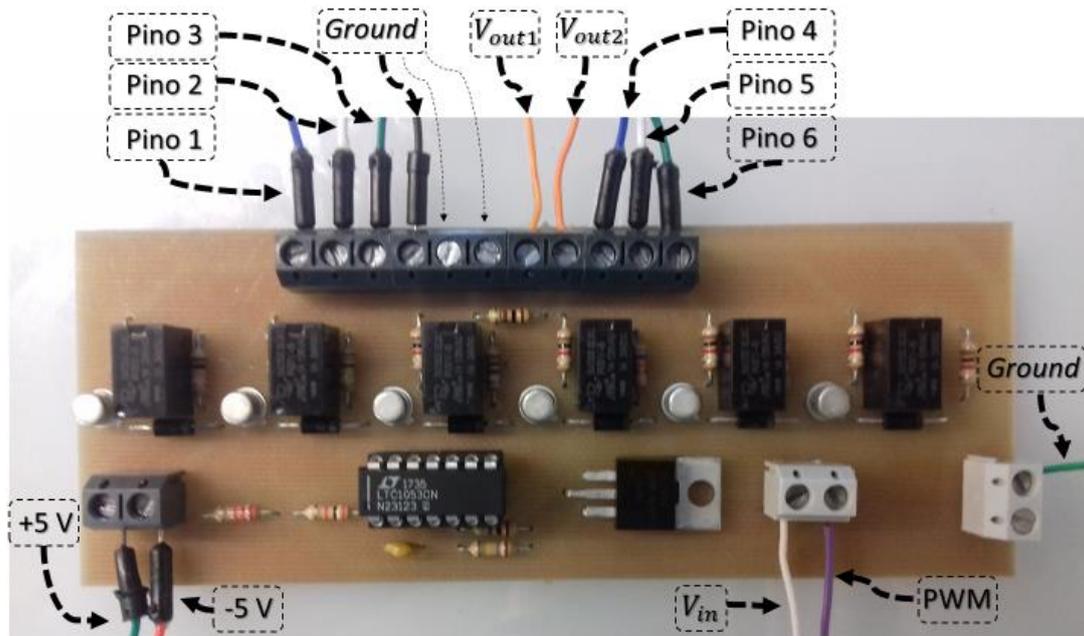


Figura 4.17-Circuito impresso em PCB.

Os pinos 1 a 6 são entradas do circuito vindas do Arduino® Mega 2560 e ativam os relés correspondentes (Pino 1 ativa o relé 1, Pino 2 ativa o relé 2...), para a escolha dos ganhos (Ver Tabela 4.3).

Tabela 4.3-Saídas do Arduino® que acionam cada pino dos relés.

SAÍDA DO ARDUINO	PINO DE ATIVAÇÃO DO RELÉ
22	Pino 1
24	Pino 2
26	Pino 3
48	Pino 4
50	Pino 5
52	Pino 6

As saídas V_{out1} e V_{out2} correspondem às entradas do Arduino® A_0 e A_1 , respetivamente. O V_{out1} serve para a leitura das correntes do TEG e o V_{out2} para a leitura das tensões do TEG.

O potencial positivo do TEG é ligado à entrada V_{in} . A entrada pulsada do PWM é ligada ao pino 11 do Arduino®.

A massa (*Ground*) tem três entradas: para a placa de cobre sobre a base do *PCB* para todos os terminais da massa do circuito; para a entrada da massa do Arduino®; por último, foi necessário colocar-se mais uma ligação à massa dado que se verificou que a massa do TEG tem de estar mais próxima possível da massa do amplificador, sendo esta a referência para a amplificação.

A entrada do *Ground* quer do circuito quer dos sensores de temperatura LM35 é fornecida pelo *IDL- 800 Digital Lab*, assim como as entradas +5V e -5V. Os +5V servem para alimentar o V+ do ampop, cada um dos seis relés e os sensores de temperatura. Os -5V correspondem à entrada V- do ampop.

O objetivo das leituras é traçar-se o gráfico tensão / corrente (V / I) geradas pelo TEG de forma a perceber-se quais os seus valores máximos de tensão e corrente (V_{\max} e I_{\max} , respetivamente), e conseqüentemente traçar-se o gráfico da potência ($P = V * I$), identificando a potência máxima (P_{\max}) que o dispositivo consegue fornecer.

Antes de se proceder a essas leituras diretamente do TEG desenvolvido, simulou-se uns valores teóricos de tensão e corrente que um TEG consegue fornecer, através de um divisor de tensão. O objetivo era perceber se os relés comutavam eficazmente para cada ganho selecionado, e se as medições de corrente e tensão poderiam ser traçadas em gráfico de forma fiável sem quaisquer erros de leitura. A Figura 4.18 ilustra o divisor de tensão desenvolvido para simulação e o seu circuito aberto equivalente:

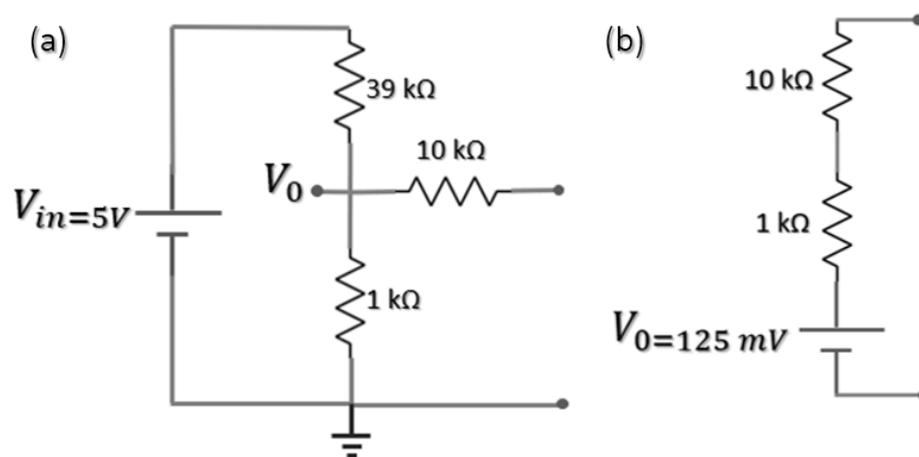


Figura 4.18-(a) Divisor de tensão e (b) o seu circuito aberto equivalente.

Os valores foram medidos segundo a equação de um divisor de tensão:

$$V_0 = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \times V_{in}, \quad 4.1$$

substituindo os valores:

$$V_0 = \frac{1k}{1k + 39k} \times 5 = 125 \text{ mV}$$

A tensão em aberto (V_0) para a leitura foi de 125 mV e a corrente em curto-circuito (I_{cc}) foi medida através do circuito equivalente do divisor de tensão e foi de 11,4 mA ($125\text{m}/(1k+10k)$).

Na primeira medição efetuada, optou-se pelos ganhos de 37 e 101 para a tensão e corrente correspondentemente. (ver Figura 4.19). A linha sombreada (linha da tendência) confirma a que a tensão vai diminuindo à medida que aumenta a corrente. A tensão máxima $V_{m\acute{a}x}$ (125 mV) é atingida quando a corrente é mínima, assim como a corrente toma valores máximos $I_{m\acute{a}x}$ (entre os 11 e os 13 mA) quando a tensão é a menor.

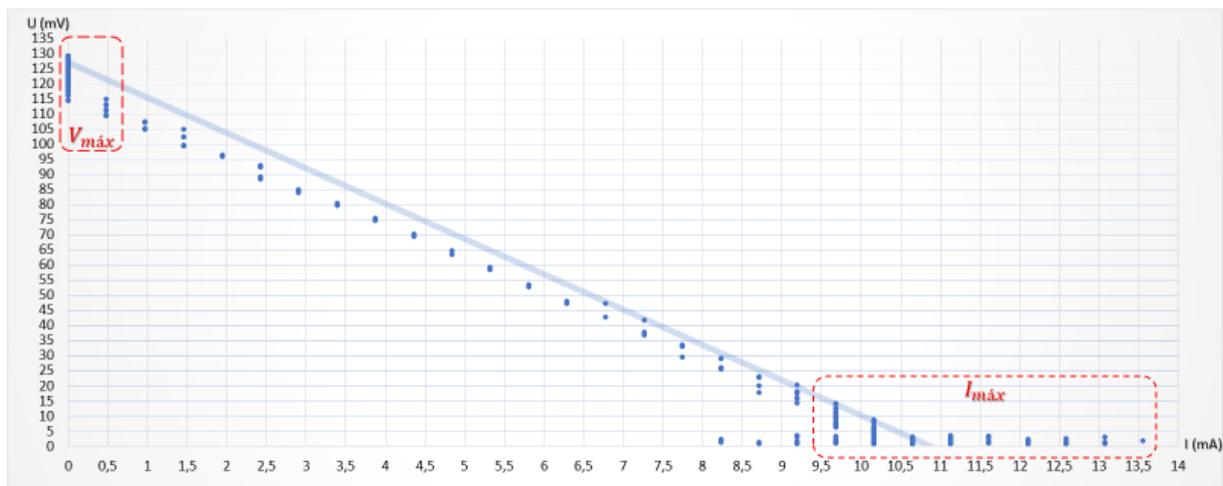


Figura 4.19-Gráfico tensão/corrente para ganhos de 37/101, correspondentemente.

Na Figura 4.20, pode-se perceber o gráfico das medições em que se manteve o ganho de 37 mas aumentou-se o ganho da corrente para 1001. Desta forma, pode-se perceber que as leituras da corrente máxima captam mais pontos, dado o aumento da resolução.

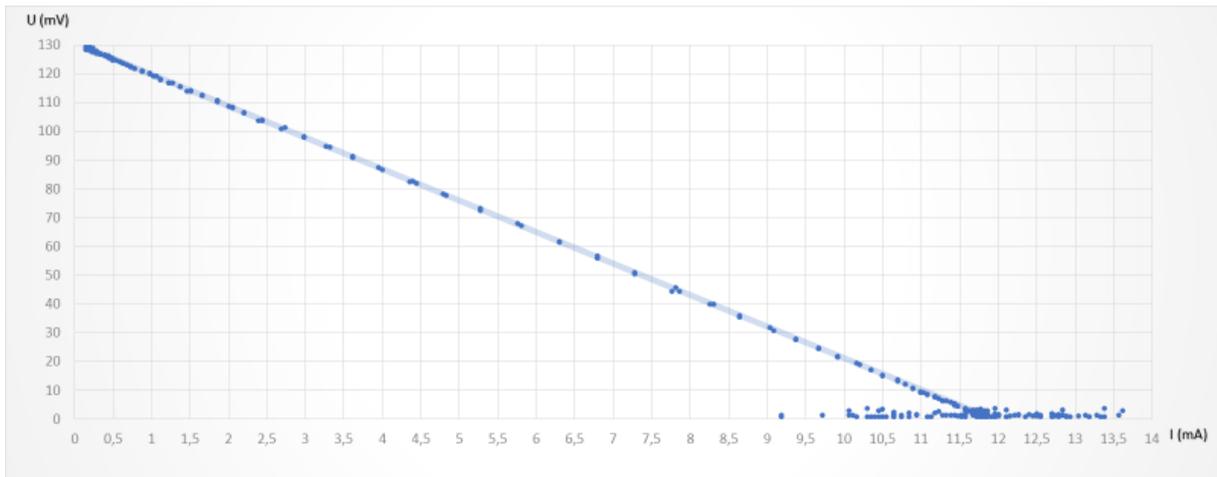


Figura 4.20-Gráfico tensão/corrente para ganhos de 37/1001.

O gráfico da Figura 4.21 foi obtido com o ganho da tensão 37 e aumentou-se o ganho da corrente para 10001. Pode perceber-se que apesar ser possível traçar-se a linha da tendência, as leituras passam a escala máxima de corrente nos 5 mA.

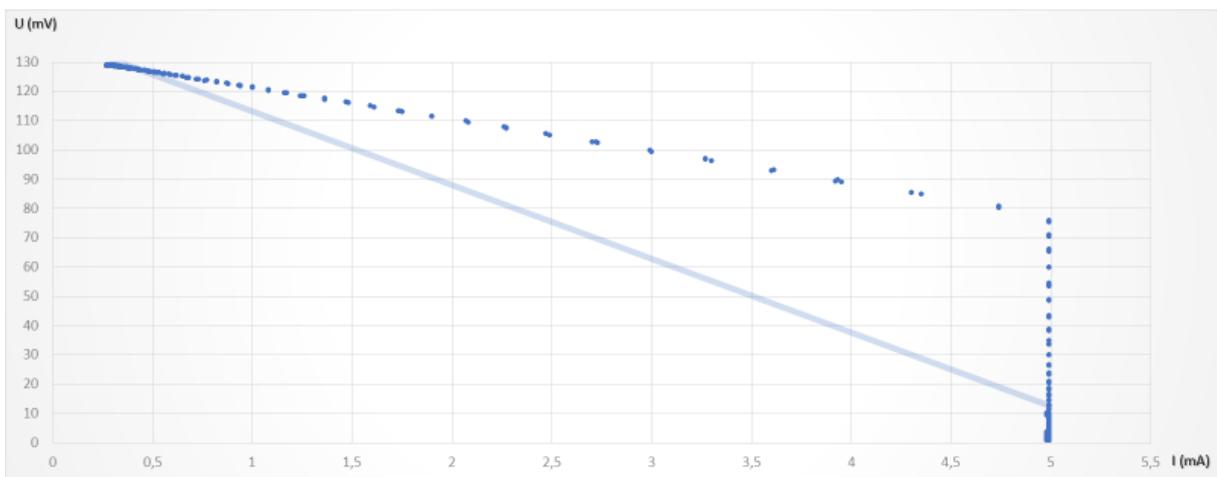


Figura 4.21- Gráfico tensão/corrente para ganhos de 37/10001.

Na Figura 4.22 abaixo, optou-se por aumentar o ganho da tensão para 361 e diminuir 100 vezes o ganho da corrente (1001). Embora haja muita dissipação nos dados corrente, é possível identificar-se a tendência do gráfico.

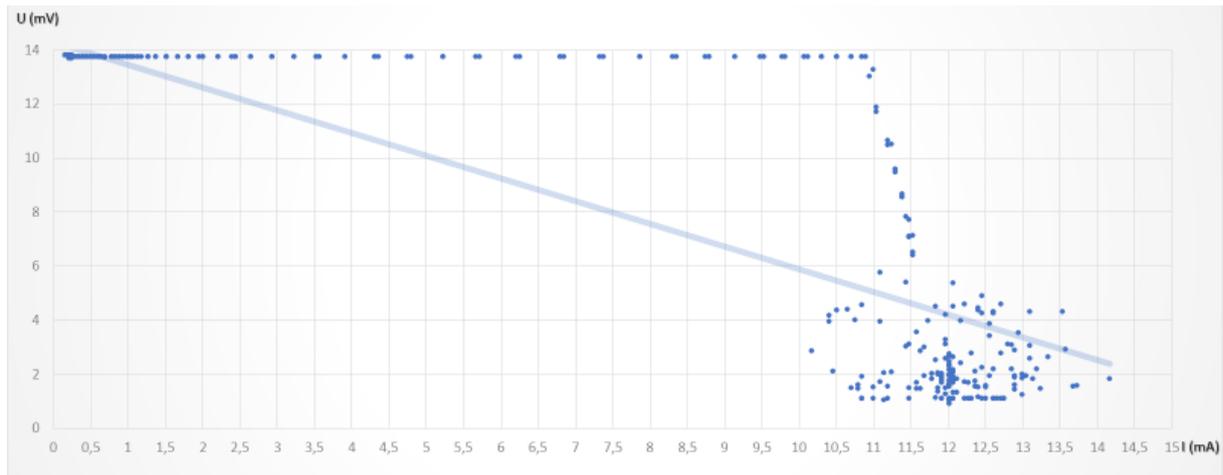


Figura 4.22-Gráfico tensão/corrente para ganhos de 361/1001.

Testou-se novamente um divisor de tensão com outros valores de resistências de forma a fornecer menor tensão e corrente e se avaliar as leituras dos maiores ganhos (escala máxima) de leitura, simulando o caso mais extremo na obtenção dos dados de um TEG. A Figura 4.23 demonstra o circuito do divisor de tensão:

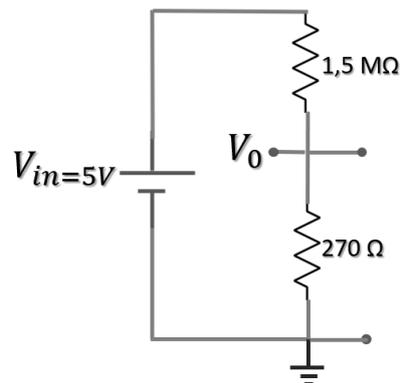


Figura 4.23-Novo circuito divisor de tensão, para simular o caso mais extremo.

Através da equação da divisão de tensão (equação 4.1), calculou-se a tensão em circuito aberto (V_0):

$$V_0 = \frac{270}{1,5M + 270} \times 5 = 900 \mu V,$$

sendo que a corrente em curto-circuito (I_{cc}) medida foi de $3,3 \mu A$.

Para estes valores de V_0 e I_{cc} , os ganhos escolhidos foram os mais elevados, 3601 e 10001 correspondentemente. A Figura 4.24 abaixo demonstra os dados recolhidos:

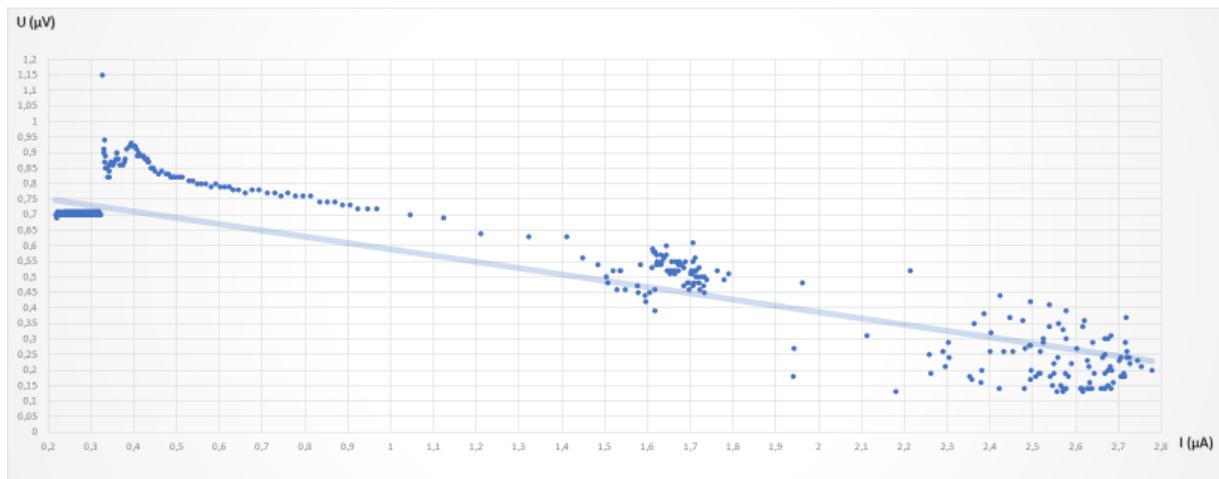


Figura 4.24- Gráfico tensão/corrente para ganhos de 3601/10001.

Verifica-se que a tensão vai diminuindo à medida que aumenta a corrente, muito embora se possa identificar que a partir dos 1,3 μA os pontos ficam mais dispares e com ruído. Consegue-se perceber que a tensão máxima se situa entre os 850 μV e os 900 μV , e a corrente entre 2,5 e os 2,8 μA .

Tendo em conta todos os dados que foram lidos de forma confiável e com a comutação de ganhos a funcionar, procedeu-se à leitura da tensão e corrente num TEG (experimental) com menos pares TE do que o desenvolvido neste trabalho.

A Figura 4.25 e Figura 4.26 mostram duas das leituras procedidas. Como se pode perceber, embora exista a tendência de a tensão decrescer com o aumento da corrente, verifica-se muito ruído nos dados obtidos, impossibilitando uma aquisição dos dados fidedigna. Cada um dos pontos do gráfico obtidos estão muito dispares uns dos outros.

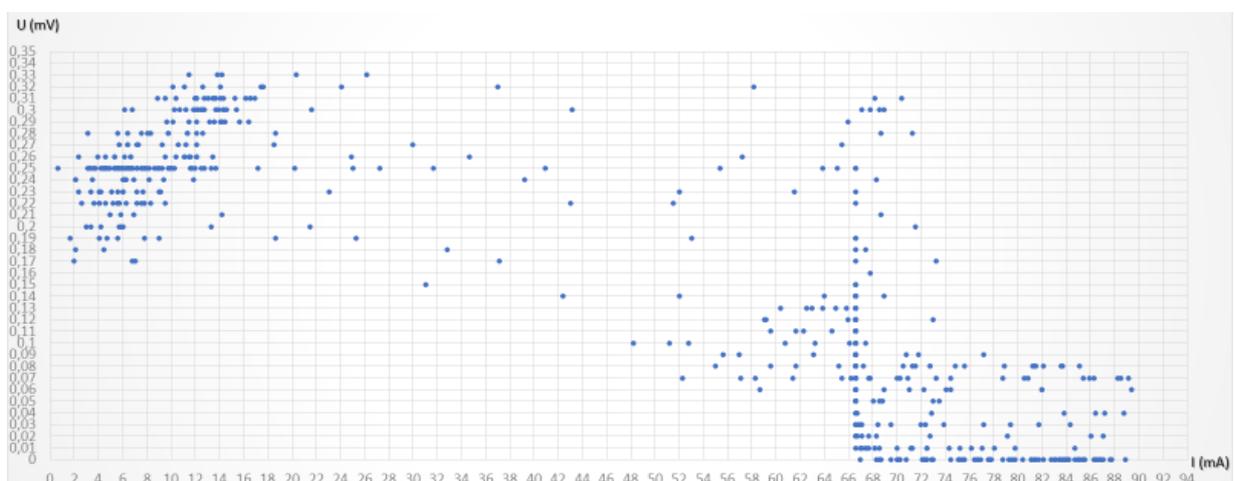


Figura 4.25-Primeira leitura de dados do TEG.

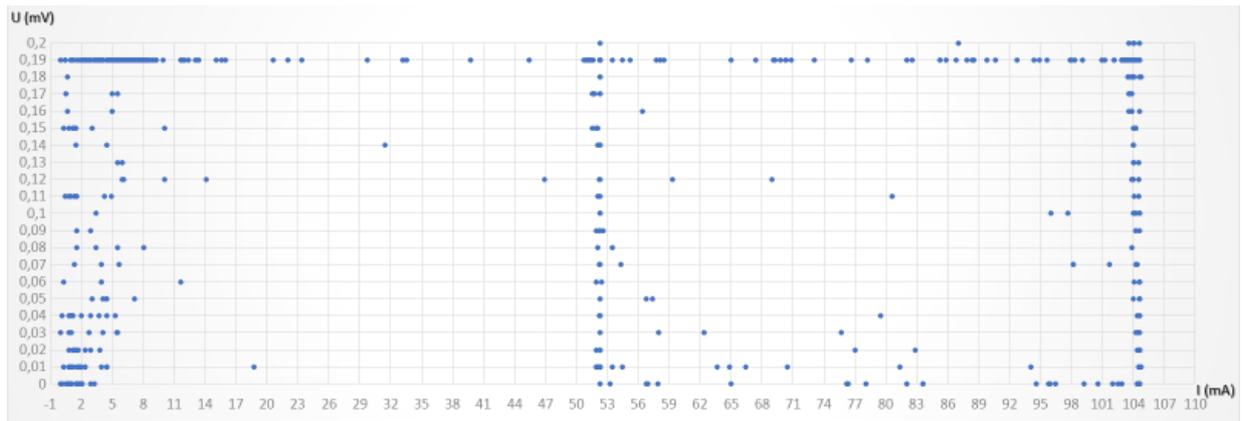


Figura 4.26-Segunda leitura de dados do TEG.

Foram feitas várias medições, proporcionando outras leituras (ver Figura 4.27 e Figura 4.28). Registrou-se a mesma problemática relacionada com o ruído e a dissipação de cada um dos dados obtidos.

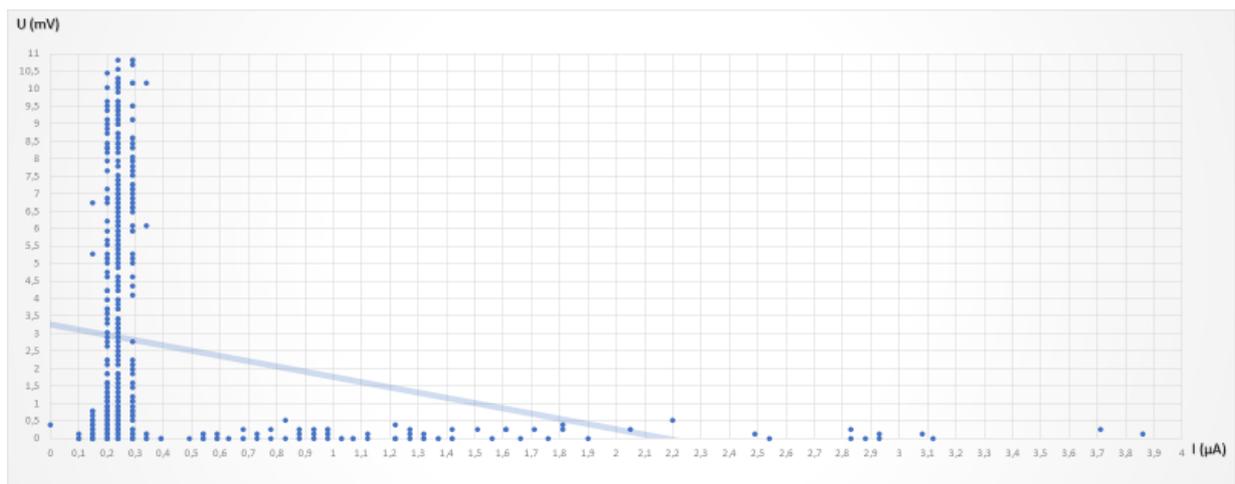


Figura 4.27-Uma das leituras de tensão/corrente no TEG.

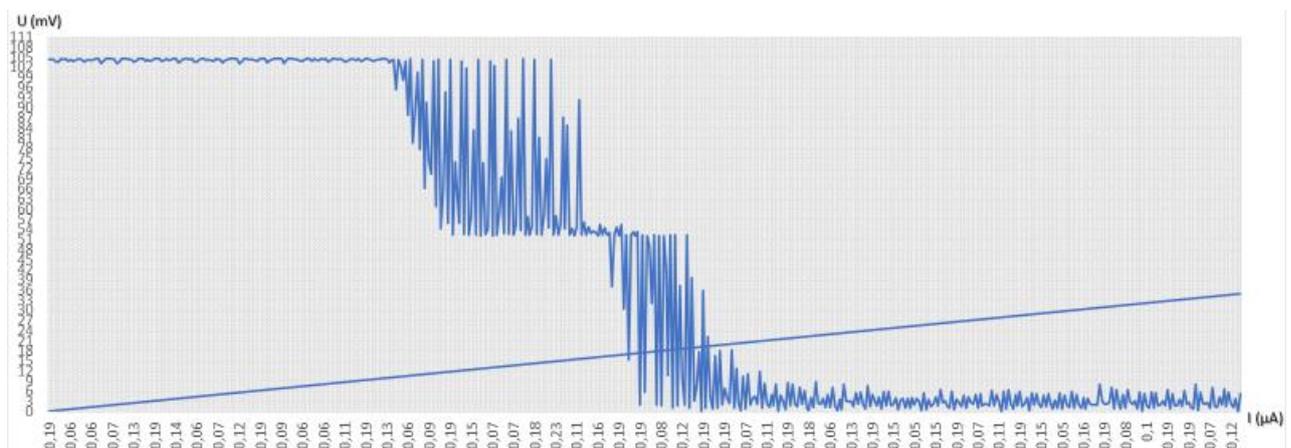


Figura 4.28-Uma das leituras de tensão/corrente no TEG.

Este inconveniente de ruído nas leituras deve-se ao facto de o TEG ter uma resistência interna demasiado elevada, não proporcionando uma boa interpretação dos dados para as correntes pequenas. Também importa referir que o *setup* construído não permite um isolamento total do lado frio e do lado quente dos *peltiers* originando perdas de calor substanciais que podem afetar as para as leituras das tensões e correntes no TEG.

4.5 Desempenho elétrico do flex-TEG baseado nas junções Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3

Os valores de S e de σ que foram obtidos para os três filmes de Sb_2Te_3 e de Bi_2Te_3 , proporcionaram o fabrico do TEG com uma área total de $\sim 45 \times 5 \text{ mm}^2$. As diferenças existentes entre os valores de S e σ nos filmes tipo-n e tipo-p podem estar relacionadas com as variações de temperatura no aquecedor resistivo (onde o substrato é fixado para o aquecimento durante a deposição) ou, então, com o facto do substrato não estar totalmente plano sob o aquecedor (devido à sua grande flexibilidade) e, logo, ter sido estabelecida uma diferença de temperatura adicional, o que afeta as propriedades TE dos materiais [85]. Os valores de PF variaram de $1,9$ a $2,3 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^2$ (para os filmes de Bi_2Te_3) e $0,7$ a $0,9 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^2$ (para os filmes de Sb_2Te_3), respetivamente, à temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um TEG consegue converter um fluxo de calor (ou gradiente de temperatura), diretamente numa tensão elétrica de forma a alimentar equipamentos eletrónicos. Normalmente, um grande número de pernas TE é conectado eletricamente em série e termicamente em paralelo para se conseguir aumentar a tensão de saída (e potência) do TEG. Para os TEGs flexíveis existentes na literatura, a espessura varia de 10 a $500 \text{ }\mu\text{m}$ [86].

Neste estudo, o TEG foi fabricado sobre o substrato de *Kapton*[®] (com uma espessura de $25 \text{ }\mu\text{m}$). Primeiramente, o substrato de $25 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura foi colocado no aquecedor resistivo da câmara de deposição, utilizando-se uma máscara suporte de aço inoxidável (primeiro passo da Figura 4.17 (a)). Após o substrato ter sido fixado, o fabrico do TEG inicia-se com a deposição das 15 pernas de $n\text{-}Bi_2Te_3$ (5mm (comprimento) \times 1mm (largura) \times $4 \times 10^{-7} \text{ mm}$ (espessura)) a $270 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que esta temperatura é superior à aquela usada na evaporação do Sb_2Te_3 (a $230 \text{ }^\circ\text{C}$), segundo o *design* da máscara de sombra mostrado na segunda etapa da Figura 4.29 (a). Após a deposição das pernas de Bi_2Te_3 , a máscara foi removida e uma segunda máscara de sombra padronizada foi fixada para a co-evaporação das 15 pernas de Sb_2Te_3 (terceiro passo da Figura 4.29 (a)). Por fim, foram depositados por evaporação térmica os contactos metálicos de alumínio nas extremidades do TEG com 300 nm de

espessura (quarta etapa da Figura 4.29 (a)) para se proceder à caracterização elétrica do TEG. Cada máscara tem quatro cavidades (também chamadas de cruzes) para se fazer o devido alinhamento entre máscaras. As seis esferas foram feitas para fixação de cada máscara. Foi desenvolvido um TEG fino, leve e flexível, como é visível na Figura 4.29 (b). A imagem ótica apresentada no canto superior direito da Figura 4.29 (b) evidencia pernas n e p bem definidas, separadas por um intervalo de cerca de 0,5 mm.

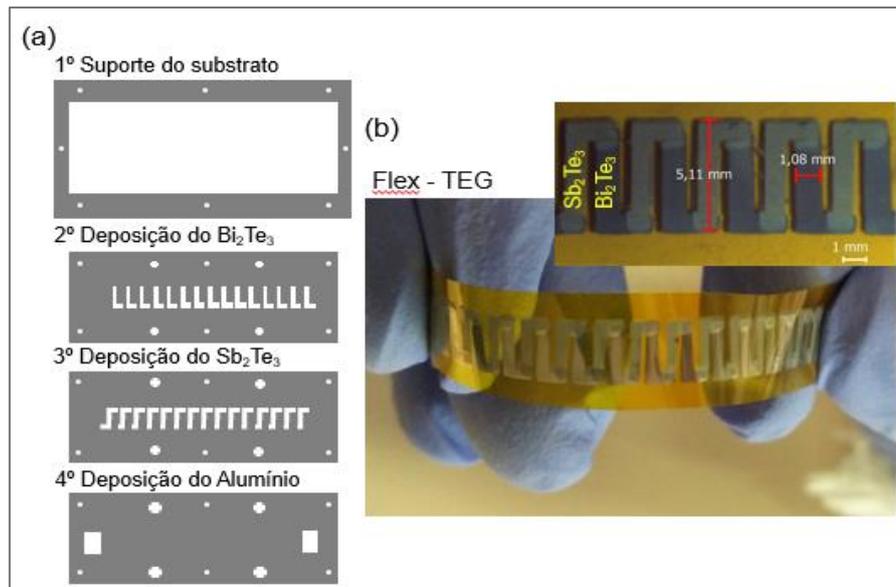


Figura 4.29-Esquema que demonstra o processo de fabrico do TEG, e (b) fotografias do TEG flexível de filme fino desenvolvido, mostrando as pernas termoeletricas; imagem do canto superior direito: imagem ótica das pernas termoeletricas mostrando as dimensões e a sua separação.

O TEG foi composto por 15 pares de junções p-n, feitos com materiais Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3 com 45 mm de comprimento, respetivamente. A sua caracterização elétrica foi realizada usando uma configuração/*home-made setup* que permite controlar os gradientes de temperatura através de seis módulos *peltier* comerciais (Figura 4.30 (a)). Para aplicações comerciais é necessária uma tensão mínima de saída de vários *milivolts*. Como se mostra na Figura 4.30 (b), o dispositivo flexível deste trabalho tem 15 pares TE e consegue atingir uma tensão de saída de 200 mV com uma diferença de temperatura de 70 K (ou 70 °C).

Foi usada uma câmara de radiação infravermelha ("*Infrared Radiation*" - IR) Optris PI 450 que foi colocada a 4 cm do TEG para se conseguir adquirir imagens térmicas do TEG. A Figura 4.30 (c) mostra o gradiente de temperatura na superfície das extremidades do lado frio para as extremidades do lado quente do dispositivo na área marcada pelo quadrado branco durante o teste de desempenho do TEG.

As temperaturas da superfície também foram medidas com fios termopares (ver Figura 4.30 (a)). Um erro $<1\%$ foi observado entre as temperaturas adquiridas pelos termopares e pela câmara térmica.

A sensibilidade do TEG obtida pelo declive do gráfico da Figura 4.30 (b) foi de $2,87 \text{ mV} / \text{K}$, dados esses que foram inferiores à média dos coeficientes de *Seebeck* esperados pelos filmes de Bi_2Te_3 e de Sb_2Te_3 ($6,03 \text{ mV} / \text{K}$), para o mesmo número N de pernas TE.

Como se pode ver na Figura 4.30 (c), as temperaturas do lado quente e frio dos módulos termoelétricos (modelo TEC1-12706) não são iguais às temperaturas obtidas no lado quente e frio do TEG (ver Figura 4.30 (c)). Considerando a temperatura medida efetivamente nos lados quente e frio do TEG ($\Delta T \approx 20 \text{ K}$) em vez de $\Delta T \approx 38 \text{ K}$, foi obtida uma sensibilidade de $5,6 \text{ mV} / \text{K}$, o que é próxima dos coeficientes de *Seebeck* medidos das pernas p-n do dispositivo.

Além disso, o S de cada par p-n é de $191 \mu\text{V} / \text{K}$, o que é superior aos $108 \mu\text{V} / \text{K}$ do gerador TE flexível com 100 pares de pernas $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ fabricado por *co-sputtering* (com 500 nm de espessura) [87]. Além disso, o modelo flexível do TEG fabricado por *J. H. We et al.* [59] tinha uma tensão de saída com $12,1 \text{ mV}$ nos 5 K de gradiente térmico, o que significa que é mais baixa do que a que foi obtida pelo dispositivo deste trabalho ($18,2 \text{ mV}$), para os mesmos materiais e para o mesmo número de pares TE.

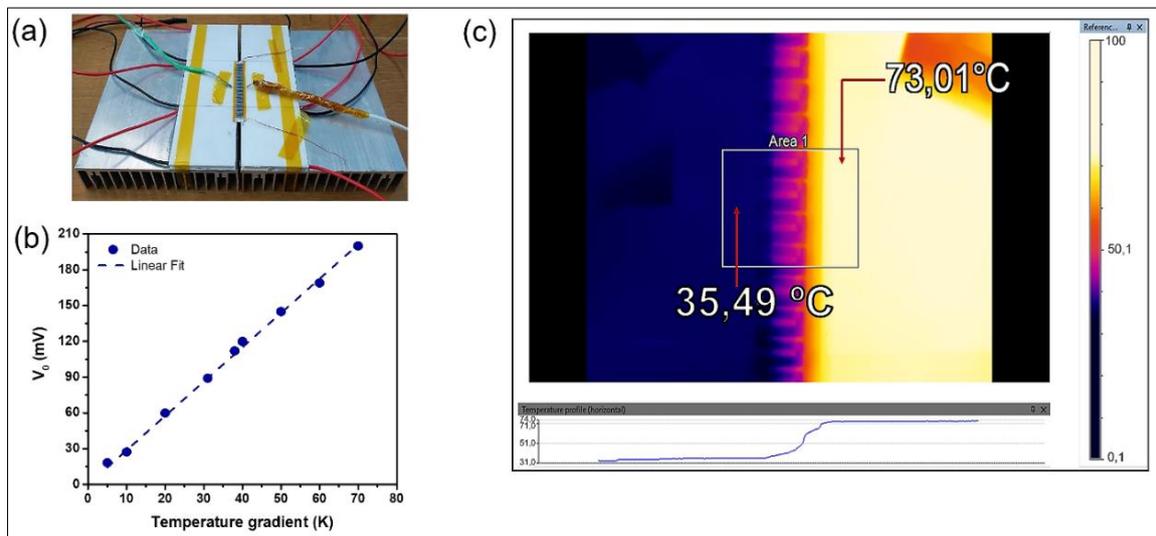


Figura 4.30-(a) Fotografia do TEG no sistema de configuração (*setup*); (b) tensão de circuito em aberto (V_o) do TEG com os 15 pares p-n em função do gradiente térmico, e (c) imagem térmica do TEG na área demarcada pelo quadrado branco.

Para se avaliar o desempenho de geração de energia elétrica do TEG fabricado, mediu-se a relação V_{out}/I_{out} (tensão de saída / corrente de saída) característica do TEG flexível. A Figura 4.31 mostra a tensão de saída V_{out} (mV) e a potência de saída P_{out} (nW) versus a corrente de saída I_{out} (μ A) para uma diferença de temperatura de 40 K (ou 40 °C). Pelos ajustes dos dados experimentais à equação 3.6, a potência máxima de saída (P_{max}), a corrente (I_{out}) e tensão (V_{out}) que maximizam a potência de saída têm os seguintes valores: 55 nW, 1,05 μ A e 52,9 mV, respectivamente. Através das equações 3.6 e 3.7 é possível calcular-se uma potência máxima de 0,16 μ W para uma variação de temperatura de 70 °C. A resistência interna (R_{int}) do dispositivo flexível foi cerca de 62 k Ω o que é significativo quando comparado com a resistência total dos 15 pares de $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$, calculados a partir das propriedades elétricas de cada material ($\sim 1.2 \times 10^4 \Omega$).

A excessiva resistência pode ser atribuída à resistência de contacto associada às junções p-n. Para aplicações termoelétricas, a resistência de contacto deve ser pequena, tipicamente entre 10^{-10} a $10^5 \Omega$ cm. A resistência de contacto para cada junção p-n do dispositivo é cerca de $1.7 \times 10^5 \Omega$ cm², tornando esta junção p-n aceitável para a maioria das aplicações termoelétricas.

A R_{int} pode ser diminuída alterando o *design* dos elementos TE, ou seja, a relação largura / comprimento das pernas TE para aumentar a área ativa entre os materiais e, portanto, a redução da resistência de contacto. Por outro lado, a adição de um composto constituído por elementos Sb-Bi-Te na interface da junção p-n pode melhorar a condução de cargas através da junção, como refere *D. T. Dessissa et al.* [88].

Apesar da potência do TEG ser ainda reduzida para grande parte das aplicações do dia-a-dia, esta é superior quando comparada com a potência de 32 nW gerada pelo dispositivo planar constituído por 100 pares termoelétricos de $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$, para um $\Delta T = 40$ K [87].

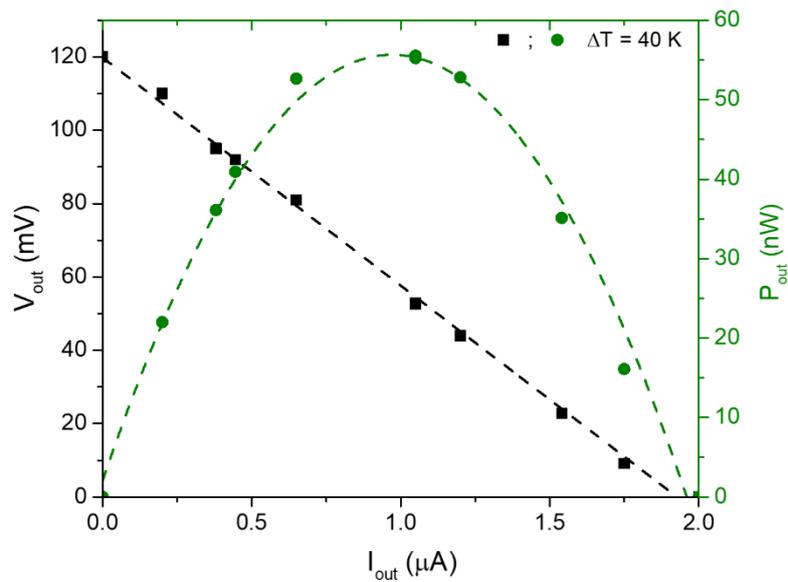


Figura 4.31-Tensão de saída (a preto) e potência de saída (a verde) para um gradiente térmico de 40 K versus a corrente de saída do TEG flexível desenvolvido. As linhas a tracejado correspondem aos ajustes aos dados experimentais.

A relevância deste trabalho é:

- A eliminação de etapas de recozimento depois da deposição (de forma a alcançar-se propriedades elevadas do material TE);
- Um fabrico rápido e de baixo custo do dispositivo TE, nomeadamente sem se fazer uso de métodos fotolitográficos complexos e dispendiosos;
- A remoção dos contactos de metal no lado quente do TEG que possam degradar aquando do contacto direto com superfícies quentes;
- A remoção do problema do contacto metal-semicondutor, pois existe uma grande diferença entre os níveis de Fermi entre o metal e o semicondutor, o que origina um contacto de elevada resistência. Tipicamente, estes contactos são posteriormente recozidos após a deposição [89], o que conduz a mais etapas e desta forma, um aumento dos custos de fabrico.

5 Conclusões e trabalhos futuros

5.1 Conclusões

A realização deste trabalho permitiu desenvolver um gerador termoelétrico (TEG) flexível de filme fino capaz de converter gradientes térmicos em energia elétrica. Através da técnica da co-evaporação térmica depositou-se 15 pernas termoelétricas ligadas em série compostas por filmes finos de telureto de bismuto (Bi_2Te_3 – tipo-*p*) e de telureto de antimônio (Sb_2Te_3 – tipo-*n*) com 400 nm de espessura cada, depositados sobre um substrato flexível de *Kapton*® com 25 μm de espessura. O substrato de *Kapton*® foi escolhido por ser flexível, robusto e ter uma baixa condutividade térmica ($0.12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Além disso, consegue suportar elevadas temperaturas ($>300 \text{ }^\circ\text{C}$) e tem um valor de coeficiente de expansão térmica de $12 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ semelhante ao valor do coeficiente dos filmes semicondutores, conduzindo assim a um menor stress dos filmes e por isso uma maior adesão dos filmes ao substrato. As pernas termoelétricas foram depositadas por máscaras de sombra com padrões diferentes para cada material termoelétrico e para os contatos de alumínio. Os contatos de alumínio têm 300 nm de espessura, 8 mm de comprimento e 5 mm largura. O TEG fabricado tem uma dimensão total de 45 mm (comprimento) x 5 mm (largura), sendo que cada uma das pernas de Bi_2Te_3 e de Sb_2Te_3 têm 5 mm de comprimento e 1 mm de largura. As pernas de Bi_2Te_3 foram depositadas no aquecedor resistivo da câmara de vácuo a uma temperatura de $270 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes do fabrico do TEG, investigaram-se as propriedades estruturais e termoelétricas do filme de Bi_2Te_3 numa área igual à área do TEG para garantir um estudo viável. Deste modo, fabricaram-se três filmes de Bi_2Te_3 com 15 mm (comprimento) x 15 mm (largura) em substrato de *Kapton*® com 25 μm de espessura. Do ponto de vista morfológico, verificou-se nos três filmes através de imagens SEM que os filmes de Bi_2Te_3 eram compostos por grãos/flocos com um tamanho entre os 100 – 200 nm. Uma vez que por XRD obtiveram-se tamanhos inferiores a 50 nm, os grãos observados por SEM constituem aglomerados de cristais. Do ponto de vista termoelétrico o coeficiente de Seebeck (*S*) dos filmes de Bi_2Te_3 estão entre $-210 \mu\text{V K}^{-1}$ e $-224 \mu\text{V K}^{-1}$, sendo que o *S* máximo é de $-318 \mu\text{V K}^{-1}$ com a temperatura de 373 K (ou $100 \text{ }^\circ\text{C}$) e à mesma temperatura foi obtido um *PF* máximo de $4,9 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Em relação às pernas de Sb_2Te_3 , estas foram depositadas posteriormente às pernas de Bi_2Te_3 , a uma temperatura de $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes da deposição destas pernas no TEG, testou-se igualmente três filmes de Sb_2Te_3 com 15 mm (comprimento) x 15 mm (largura) em substrato de *Kapton*® com 25 μm de espessura. Morfológicamente os filmes depositados demonstraram ter grandes flocos, densos e

granulosos com tamanhos entre 100 e 200 nm. De igual forma, os tamanhos médios dos cristais de Sb_2Te_3 obtidos por XRD foram inferiores a 50 nm. Como o tamanho dos cristais das amostras foi menor que 50 nm, os grãos revelados pelas imagens *SEM* devem ser constituídos por dois ou mais cristais. Os parâmetros termoelétricos demonstraram que o coeficiente de *Seebeck* obtido nos três filmes de Sb_2Te_3 à temperatura ambiente de 25 °C foi de +184 $\mu\text{V K}^{-1}$. Em toda a gama de temperaturas *S* aumenta com a temperatura, atingindo um valor máximo de + 264 $\mu\text{V K}^{-1}$ para a temperatura de 373 K (100 °C) e à mesma temperatura obteve-se um valor máximo de *PF* de $2,2 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (a 373 K (ou 100 °C)) para o filme Sb_2Te_3 .

Estas características estruturais, morfológicas, elétricas e termoelétricas dos materiais termoelétricos de Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 , permitiu obter um gerador termoelétrico capaz de gerar uma tensão de 120 mV e uma potência de 55 nW, para um gradiente térmico de 40 K.

O presente dispositivo apesar de gerar uma baixa potência elétrica, apresenta um bom desempenho termoelétrico quando comparado com os da literatura, para os mesmos materiais, processos de fabrico e igual número de pernas termoelétricas. Além disso, ao contrário da maioria dos dispositivos encontrados na literatura que utilizam contatos metálicos nas junções p-n, o dispositivo aqui fabricado tem a vantagem de suportar elevadas temperaturas no lado quente do dispositivo, devido à ausência de contatos metálicos nas junções *p-n*.

A otimização da geometria/ *design* do dispositivo e dos materiais termoelétricos é necessária a fim de melhorar a tensão e a potência elétrica gerada pelo dispositivo.

5.2 Trabalhos futuros

Como trabalho futuro seria desenvolver-se um TEG mais otimizado, melhorando o seu *design*/desenho. Neste sentido, seria de grande interesse comparar o TEG aqui desenvolvido com um TEG com diferente número de pernas TE, diferentes espessuras dos materiais TE, diferentes parâmetros de deposição dos materiais TE ou recorrer a outros materiais mais amigos do ambiente e de mais baixo custo (por exemplo, óxidos metálicos), de forma a perceber-se se a sua eficiência elétrica e termoelétrica melhorava significativamente.

Por outro lado, seria interessante também perceber se o modelo de TEG com contatos metálicos nas junções entre as pernas TE ao longo do dispositivo teria um impacto significativo em termos da tensão e da potência gerada pelo dispositivo.

No sentido de aperfeiçoar as junções p-n do ponto de vista de uma melhoria da resistência de contacto, poder-se-ia depositar entre as junções, um composto que tenha na sua constituição um dos elementos da liga (por exemplo, o bismuto) a fim da junção não ser muito abrupta e averiguar, desta forma, se o desempenho do TEG melhorava.

Neste trabalho o substrato flexível escolhido foi o *Kapton*[®] com 25 µm de espessura. Como trabalho futuro, poder-se-ia desenvolver um TEG sobre um substrato diferente (rígido ou flexível).

Outra tarefa a desenvolver seria testar resistências de contato, a fim de averiguar qual o metal que fornece uma menor resistência nas junções termoelétricas do TEG (ex: níquel, titânio, ouro, ou ligas de metais, etc.)

No circuito elétrico para interpretação das características elétricas do dispositivo fabricado, em vez de se fazer uso de relés, poderia ser interessante o uso de resistências variáveis em série com resistências fixas (para a comutação de cada um dos ganhos). Estas resistências variáveis alterariam os ganhos por *Arduino*[®] através do protocolo I2C, por exemplo.

Deveria também calcular-se os ganhos efetivos e não teóricos, pois para esses cálculos não se teve em atenção a tolerância de 5% das resistências elétricas utilizadas no circuito.

No que concerne ao circuito, por último, poderia haver maior proveito na implementação de um amplificador de instrumentação em vez de um amplificador operacional (LTC1053CN). A principal vantagem prende-se com a maior precisão que estes amplificadores fornecem, além de permitirem uma melhor calibração do *offset*.

Já em relação ao *setup* do circuito poder-se-ia desenvolver o mesmo circuito numa placa PCB de dupla face de cobre, de forma a que a massa de todo o TEG seja a mesma do amplificador, sendo esta mesma a massa de referência total do circuito. Outra otimização seria desenvolver um *setup* com mais capacidade de dissipar o calor, fazendo com que a temperatura ambiente tenha um impacto reduzido nas leituras da tensão e da potência.

Uma funcionalidade que facilitaria o uso do circuito, seria a implementação de uma interface com o utilizador mais simples e intuitiva, e que permita também a visualização do comportamento de TEG mais automaticamente, guardando os dados instantaneamente.

6 Referências

- [1] D. Connolly *et al.*, «Aalborg University HEAT ROADMAP EUROPE 2050 STUDY FOR THE EU27 for ACKNOWLEDGEMENT», 2050.
- [2] E. M. Galán *et al.*, «European Renewable Energies Federation (EREF)».
- [3] BP, «Methodological changes». Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>. [Acedido: 25-Nov-2017].
- [4] BP, «BP Statistical Review of World Energy 2017».
- [5] «Observatory Nano Briefing No 32 Nano Next Generation Electric Car Batteries | Lithium Ion Battery | Battery (Electricity)». Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/90167551/Observatory-Nano-Briefing-No-32-Nano-Next-Generation-Electric-Car-Batteries>. [Acedido: 25-Nov-2017].
- [6] «Cars with thermoelectric and other harvesting | Electric Vehicles Research». Disponível em: <https://www.electricvehiclesresearch.com/articles/1703/cars-with-thermoelectric-and-other-harvesting>. [Acedido: 25-Nov-2017].
- [7] B. C. Sales, D. Mandrus, e R. K. Williams, «Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials», *Science*, vol. 272, n. 5266, pp. 1325–8, Mai. 1996.
- [8] D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC Press, 1995.
- [9] H.-S. Kim e S.-J. Hong, «Microstructure and Thermoelectric Properties of N-type 95%Bi₂Te₃-5%Bi₂Se₃ Compound Prepared by High Energy Milling and Hot Extrusion», *Curr. Nanosci.*, vol. 10, n. 1, pp. 118–122, Fev. 2014.
- [10] S. S. Winterton e N. G. Tarr, «An improved version of the Cox and Strack technique for contact resistivity measurement», *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 6, n. 11, pp. 1061–1065, Nov. 1991.
- [11] L. M. Goncalves, «Microsistema termoelectrico baseado em teluretos de bismuto e antimônio Some of the authors of this publication are also working on these related projects: 2DeepScope: Towards deep sea soundscaping View project Exhaust2Energy-Automotive Exhaust Heat Recovery with Thermal Control View project», 2016.
- [12] «4. Detection of Far-Infrared Radiation», *Methods Exp. Phys.*, vol. 10, pp. 157–228, Jan. 1973.
- [13] «Matrix PowerWatch review: The smartwatch you never need to charge | Alphr». Disponível em: <http://www.alphr.com/smartwatches/1008556/matrix-powerwatch-review-the-smartwatch-you->

- never-need-to-charge. [Acedido: 4-Set-2017].
- [14] S. B. Riffat e X. Ma, «Thermoelectrics: a review of present and potential applications».
- [15] K. Uchida *et al.*, «Observation of the spin Seebeck effect», *Nature*, vol. 455, n. 7214, pp. 778–781, Out. 2008.
- [16] B. C. Sales, «THERMOELECTRIC MATERIALS: Smaller Is Cooler», *Science (80-)*, vol. 295, n. 5558, pp. 1248–1249, Fev. 2002.
- [17] Y. Shi, Y. Wang, D. Mei, B. Feng, e Z. Chen, «Design and Fabrication of Wearable Thermoelectric Generator Device for Heat Harvesting», *IEEE Robot. Autom. Lett.*, vol. 3, n. 1, pp. 373–378, Jan. 2018.
- [18] Z. Ouyang e D. Li, «Modelling of segmented high-performance thermoelectric generators with effects of thermal radiation, electrical and thermal contact resistances», *Sci. Rep.*, vol. 6, n. 1, p. 24123, Jul. 2016.
- [19] K. Gaurav e S. K. Pandey, «Efficiency calculation of a thermoelectric generator for investigating the applicability of various thermoelectric materials», *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 9, n. 1, p. 014701, Jan. 2017.
- [20] K. Kato, H. Hagino, e K. Miyazaki, «Fabrication of Bismuth Telluride Thermoelectric Films Containing Conductive Polymers Using a Printing Method», *J. Electron. Mater.*, vol. 42, n. 7, pp. 1313–1318, Jul. 2013.
- [21] G. J. SNYDER e E. S. TOBERER, «Complex thermoelectric materials», em *Materials for Sustainable Energy*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010, pp. 101–110.
- [22] A. I. Hochbaum *et al.*, «Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires», *Nature*, vol. 451, n. 7175, pp. 163–167, Jan. 2008.
- [23] J. Fairbanks, «THERMOELECTRIC APPLICATIONS IN VEHICLES STATUS 2008».
- [24] L. E. Bell, «Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems», *Science (80-)*, vol. 321, n. 5895, pp. 1457–1461, Set. 2008.
- [25] «Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 3 - Google Livros». Disponível em:
<https://books.google.pt/books?id=lrRZUH6l1rwC&pg=PA527&lpg=PA527&dq=J.+H.+Correia+and+J.+P.+Carmo,+“Introdução+às+Microtecnologias+no+Silício”,+1ª+Edição,+Lidel,+2010.&source=bl&ots=akVMPFByKV&sig=ws071nG>. [Acedido: 05-Jan-2018].
- [26] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, e M. Zhou, «High-performance nanostructured thermoelectric

- materials», *NPG Asia Mater.*, vol. 2, n. 4, pp. 152–158, Out. 2010.
- [27] T. M. Tritt e M. A. Subramanian, «Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View», *MRS Bull.*, vol. 31, n. 03, pp. 188–198, Mar. 2006.
- [28] C. Wood, «Materials for thermoelectric energy conversion», *Reports Prog. Phys.*, vol. 51, n. 4, pp. 459–539, Abr. 1988.
- [29] «THERMOELECTRICITY FOR ENERGY HARVESTING Need for thermoelectric energy harvesting», 2011.
- [30] A. R. M. Siddique, S. Mahmud, e B. Van Heyst, «A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, pp. 730–744, Jun. 2017.
- [31] N. H. Trung, N. Van Toan, e T. Ono, «Fabrication of π -type flexible thermoelectric generators using an electrochemical deposition method for thermal energy harvesting applications at room temperature», *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 27, n. 12, p. 125006, Dez. 2017.
- [32] J. P. Carmo, L. M. Gonçalves, e J. H. Correia, «Thermoelectric Microconverter for Energy Harvesting Systems», *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, n. 3, p. 861, 2010.
- [33] P. Fourmont, L. F. Gerlein, F.-X. Fortier, S. G. Cloutier, e R. Nechache, «Highly Efficient Thermoelectric Microgenerators Using Nearly Room Temperature Pulsed Laser Deposition», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n. 12, pp. 10194–10201, Mar. 2018.
- [34] S. Shen, W. Zhu, Y. Deng, H. Zhao, Y. Peng, e C. Wang, «Enhancing thermoelectric properties of Sb_2Te_3 flexible thin film through microstructure control and crystal preferential orientation engineering», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 414, pp. 197–204, Ago. 2017.
- [35] B. Fang, Z. Zeng, X. Yan, e Z. Hu, «Effects of annealing on thermoelectric properties of Sb_2Te_3 thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n. 4, pp. 1105–1111, Abr. 2013.
- [36] F. Yang, S. Zheng, H. Wang, W. Chu, e Y. Dong, «A thin film thermoelectric device fabricated by a self-aligned shadow mask method», *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 27, n. 5, p. 055005, Mai. 2017.
- [37] J.-H. Kim, J.-Y. Choi, J.-M. Bae, M.-Y. Kim, e T.-S. Oh, «Thermoelectric Characteristics of n-Type Bi_2Te_3 and p-Type Sb_2Te_3 Thin Films Prepared by Co-Evaporation and Annealing for Thermopile Sensor Applications», *Mater. Trans.*, vol. 54, n. 4, pp. 618–625, 2013.
- [38] B. Huang *et al.*, «Low-temperature characterization and micropatterning of coevaporated Bi_2Te_3

- and Sb_2Te_3 films», *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n. 11, p. 113710, Dez. 2008.
- [39] P. Nuthongkum, R. Sakdanuphab, M. Horprathum, e A. Sakulkalavek, «[Bi]:[Te] Control, Structural and Thermoelectric Properties of Flexible Bi_xTe_y Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures», *J. Electron. Mater.*, vol. 46, n. 11, pp. 6444–6450, Nov. 2017.
- [40] K. Singkasetit, A. Sakulkalavek, e R. Sakdanuphab, «Effects of annealing temperature on the structural, mechanical and electrical properties of flexible bismuth telluride thin films prepared by high-pressure RF magnetron sputtering», *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, n. 3, p. 035002, Jul. 2017.
- [41] S.-J. Joo *et al.*, «Deposition of n-Type Bi_2Te_3 Thin Films on Polyimide by Using RF Magnetron Co-Sputtering Method», *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, n. 10, pp. 8299–8304, Out. 2015.
- [42] Z. Cao, M. J. Tudor, R. N. Torah, e S. P. Beeby, «Screen Printable Flexible BiTe-SbTe -Based Composite Thermoelectric Materials on Textiles for Wearable Applications», *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 63, n. 10, pp. 4024–4030, Out. 2016.
- [43] C. W. Lee *et al.*, «Improvement of thermoelectric properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 films grown on graphene substrate», *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 11, n. 6, p. 1700029, Jun. 2017.
- [44] L. W. da Silva, M. Kaviany, e C. Uher, «Thermoelectric performance of films in the bismuth-tellurium and antimony-tellurium systems», *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n. 11, p. 114903, Jun. 2005.
- [45] L. ScienceDirect (Online service), C. De Pascali, P. Siciliano, L. Francioso, C. De Pascali, e P. Siciliano, *Energy: technologies, resources, reserves, demands, impact, conservation, management, policy.*, vol. 86, n. C. Pergamon Press, 1976.
- [46] M. S. Dresselhaus *et al.*, «New Directions for Nanoscale Thermoelectric Materials Research», *MRS Proc.*, vol. 886, pp. 0886-F01-01, Jan. 2005.
- [47] F. J. DiSalvo, «Thermoelectric Cooling and Power Generation», *Science (80-)*, vol. 285, n. 5428, pp. 703–706, Jul. 1999.
- [48] «Tecteg Power Generator - Tecteg Power Generator.com». Disponível em: <http://tecteg.com/>. [Acedido: 26-Jan-2018].
- [49] D. M. Rowe, *Thermoelectrics and its energy harvesting. Modules, systems, and applications in thermoelectrics*. CRC Press, 2012.
- [50] J. C. Bass, N. Elsner, S. Ghamaty, V. Jovanovic, e D. Krommenhoek, «High Efficiency Quantum Well Thermoelectrics for Waste Heat Power Generation Milliwatts to Kilowatts of Power», 2005.

- [51] H. Glosch, M. Ashauer, U. Pfeiffer, e W. Lang, «A thermoelectric converter for energy supply», *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 74, n. 1–3, pp. 246–250, Abr. 1999.
- [52] Z. Wang, V. Leonov, P. Fiorini, e C. Van Hoof, «Realization of a wearable miniaturized thermoelectric generator for human body applications», *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 156, n. 1, pp. 95–102, Nov. 2009.
- [53] J. Xie, C. Lee, e H. Feng, «Design, Fabrication, and Characterization of CMOS MEMS-Based Thermoelectric Power Generators», *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 19, n. 2, pp. 317–324, Abr. 2010.
- [54] Ipc-2223b-, «Sectional Design Standard for Flexible Printed Boards», 2008.
- [55] L. M. Goncalves, C. Couto, J. H. Correia, P. Alpuim, G. Min, e D. M. Rowe, «Flexible Thin-film Planar Peltier Microcooler», em *2006 25th International Conference on Thermoelectrics*, 2006, pp. 327–331.
- [56] T. Nishino e T. Suzuki, «Flexible thermoelectric generator with efficient vertical to lateral heat path films», *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 27, n. 3, p. 035011, Mar. 2017.
- [57] Z. Cao, E. Koukharenko, R. N. Torah, J. Tudor, e S. P. Beeby, «Flexible screen printed thick film thermoelectric generator with reduced material resistivity», *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 557, p. 012016, Nov. 2014.
- [58] M.-K. Kim, M.-S. Kim, S. Lee, C. Kim, e Y.-J. Kim, «Wearable thermoelectric generator for harvesting human body heat energy», *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, n. 10, p. 105002, Out. 2014.
- [59] J. H. We, S. J. Kim, e B. J. Cho, «Hybrid composite of screen-printed inorganic thermoelectric film and organic conducting polymer for flexible thermoelectric power generator», *Energy*, vol. 73, pp. 506–512, Ago. 2014.
- [60] S. J. Kim, J. H. We, e B. J. Cho, «A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric», *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n. 6, p. 1959, Mai. 2014.
- [61] P. Fourmont, L. F. Gerlein, F.-X. Fortier, S. G. Cloutier, e R. Nechache, «Highly Efficient Thermoelectric Microgenerators Using Nearly Room Temperature Pulsed Laser Deposition», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n. 12, pp. 10194–10201, Mar. 2018.
- [62] J. Choi *et al.*, «Flexible and Robust Thermoelectric Generators Based on All-Carbon Nanotube Yarn without Metal Electrodes», *ACS Nano*, vol. 11, n. 8, pp. 7608–7614, Ago. 2017.
- [63] C. S. Kim *et al.*, «Structural design of a flexible thermoelectric power generator for wearable applications», *Appl. Energy*, vol. 214, pp. 131–138, Mar. 2018.

- [64] Z.-H. Zheng, J.-T. Luo, T.-B. Chen, X.-H. Zhang, G.-X. Liang, e P. Fan, «Using high thermal stability flexible thin film thermoelectric generator at moderate temperature», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, n. 16, p. 163901, Abr. 2018.
- [65] Y. Du *et al.*, «Multifold enhancement of the output power of flexible thermoelectric generators made from cotton fabrics coated with conducting polymer», *RSC Adv.*, vol. 7, n. 69, pp. 43737–43742, 2017.
- [66] P. Fan *et al.*, «Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n. 7, p. 073901, Fev. 2015.
- [67] K. Takayama e M. Takashiri, «Multi-layered-stack thermoelectric generators using p-type Sb₂Te₃ and n-type Bi₂Te₃ thin films by radio-frequency magnetron sputtering», *Vacuum*, vol. 144, pp. 164–171, Out. 2017.
- [68] L. W. Da Silva e M. Kaviany, «IMECE2002-32437 MINIATURIZED THERMOELECTRIC COOLER».
- [69] L. M. Goncalves, P. Alpuim, G. Min, D. M. Rowe, C. Couto, e J. H. Correia, «Optimization of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ thin films deposited by co-evaporation on polyimide for thermoelectric applications», *Vacuum*, vol. 82, n. 12, pp. 1499–1502, Ago. 2008.
- [70] M. F. R. da Silva, «Filmes Finos para Aplicações Termoelétricas», Universidade do Minho, 2010.
- [71] P. D. Touloukian, Y. S.; Kirby, R. K.; Taylor, R. E. and Desai, *Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys (Thermophysical Properties of Matter)*, 1st. Ed. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 1975.
- [72] H. Bubert e H. Jenett, Eds., *Surface and Thin Film Analysis*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [73] «Bragg law | crystals | Britannica.com». Disponível em: <https://www.britannica.com/science/Bragg-law>. [Acedido: 19-Dez-2017].
- [74] M. Birkholz, «Thin film analysis by X-ray scattering», em *J. Appl. Cryst.*, 2006, vol. 39, pp. 925–926.
- [75] J. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [76] T. A. Nofal, G. M. Ismail, e S. Abdel-Khalek, «Application of Homotopy Perturbation Method and Parameter Expanding Method to Fractional Van der Pol Damped Nonlinear Oscillator», *J. Mod. Phys.*, vol. 04, n. 11, pp. 1490–1494, 2013.
- [77] A. Elshabini e F. D. Barlow, *Thin film technology handbook*. McGraw-Hill, 1998.

- [78] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook : macro to nano*. CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [79] «M. H. Cobble, “Calculations of Generator Performance”, Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, (1995)».
- [80] J. I. Langford e A. J. C. Wilson, «Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size», *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, n. 2, pp. 102–113, Abr. 1978.
- [81] M. S. Park, J.-H. Song, J. E. Medvedeva, M. Kim, I. G. Kim, e A. J. Freeman, «Electronic structure and volume effect on thermoelectric transport in-type Bi and Sb tellurides», *Phys. Rev. B*, vol. 81, n. 15, p. 155211, Abr. 2010.
- [82] T. N. M. Ngo, T. T. M. Palstra, e G. R. Blake, «Crystallite size dependence of thermoelectric performance of CuCrO₂», *RSC Adv.*, vol. 6, n. 94, pp. 91171–91178, 2016.
- [83] Z. Cai *et al.*, «Thermoelectric properties and micro-structure characteristics of annealed N-type bismuth telluride thin film», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 225–228, Set. 2013.
- [84] A. Giani, A. Boulouz, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, E. Charles, e A. Boyer, «Growth of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ thin films by MOCVD», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 64, n. 1, pp. 19–24, Set. 1999.
- [85] K. Kusagaya, H. Hagino, S. Tanaka, K. Miyazaki, e M. Takashiri, «Structural and Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Bismuth Telluride Thin Films Under Compressive and Tensile Strain», *J. Electron. Mater.*, vol. 44, n. 6, pp. 1632–1636, Jun. 2015.
- [86] K. Suemori, S. Hoshino, e T. Kamata, «Flexible and lightweight thermoelectric generators composed of carbon nanotube–polystyrene composites printed on film substrate», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n. 15, p. 153902, Out. 2013.
- [87] L. Francioso *et al.*, «Flexible thermoelectric generator for wearable biometric sensors», em *2010 IEEE Sensors*, 2010, pp. 747–750.
- [88] T. D. Desissa, M. Schrade, e T. Norby, «Electrical Properties of a p–n Heterojunction of Li-Doped NiO and Al-Doped ZnO for Thermoelectrics», *J. Electron. Mater.*, vol. 47, n. 9, pp. 5296–5301, Set. 2018.
- [89] H. Yong *et al.*, «Study on the contact resistance of various metals (Au, Ti, and Sb) on Bi–Te and Sb–Te thermoelectric films», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, n. 6S3, p. 06JE03, Jun. 2016.