



Tiago Carlinhos Vigia

Licenciado Engenharia das Energias Renováveis

**DESENVOLVIMENTO DE MÓDULOS TERMOELÉTRICOS DE FILMES
FINOS E CONSTRUÇÃO DE UM DISPOSITIVO**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energias Renováveis – Conversão Elétrica e Utilização Sustentável

Orientador: Prof. Dra. Isabel Maria Mercês Ferreira, Professora associada, Faculdade de
Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Prof. Dr. Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Anabela Gonçalves Pronto

Arguente: Prof. Doutor João Pedro Botelho Veiga

Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira



Tiago Carlinhos Vigia

Licenciado Engenharia das Energias Renováveis

**DESENVOLVIMENTO DE MÓDULOS TERMOELÉTRICOS DE FILMES
FINOS E CONSTRUÇÃO DE UM DISPOSITIVO**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energias Renováveis – Conversão Elétrica e Utilização Sustentável

Orientador: Prof. Dra. Isabel Maria Mercês Ferreira, Professora associada, Faculdade de
Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Prof. Dr. Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Anabela Gonçalves Pronto

Arguente: Prof. Doutor João Pedro Botelho Veiga

Vogal: Prof. Doutora Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira



SETEMBRO 2014

DESENVOLVIMENTO DE MÓDULOS TERMOELÉTRICOS DE FILMES FINOS E CONSTRUÇÃO DE UM DISPOSITIVO

© Tiago Carlinhos Vigia

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer á minha orientadora Prof. Doutora Isabel Ferreira por me ter orientado no início desta etapa agora terminada, também pela paciência e interesse demonstrados ao longo deste período. Obrigado desde já.

Sendo muito importante para a conclusão deste documento gostaria de agradecer á Doutora Joana Loureiro pela paciência demonstrada na minha contextualização do tema. Sinto que qualquer agradecimento é muito pouco por todo o empenho demonstrado e tempo disponibilizado que para a realização deste documento. Obrigado por todo o conhecimento que me passaste.

Quero agradecer imenso á Marisa Ferreira por me ter aturado este tempo todo e pela ótima receção nesta equipa que tanto gosto. Agradecido por toda a paciência infinita que foi necessário ter, e pela dinâmica que foi demonstrada pelas adversidades vencidas que iria tendo ao longo deste percurso. És grande!

Também gostaria de agradecer á Xana Rodrigues pela ótima receção e por todo o interesse e disponibilidade demonstrados nas várias etapas deste documento. Obrigado por seres a pessoa que és, o nosso laboratório sem ti não é o mesmo.

Agradeço imenso ao Filipe Silvestre e Joana Figueira por toda a companhia e enorme amizade que partilhamos no laboratório.

Gostaria muito de agradecer à Rita Antunes pela ajuda preciosíssima, demonstrada desde do início deste percurso. Claro que um simples agradecimento é muito pouco para demonstrar o meu reconhecimento. Nada disto sem ti seria possível!

Finalmente, e não menos importante agradecer aos meus país por serem os melhores do mundo e por me possibilitarem as condições ideais para a finalização desta etapa tão importante para mim. Obrigado por me apoiarem e ajudarem em tudo o que eu precisei.

RESUMO

Numa sociedade que caminha no sentido de uma autossustentabilidade energética os dispositivos termoelétricos enquadram-se na medida em que possibilitam o aproveitamento de energia (calor) que de outra forma seria desperdiçado. O objetivo da presente dissertação é a realização de um dispositivo termoelétrico (janela) com o intuito de gerar energia elétrica através de um gradiente térmico. Este gradiente é gerado entre o vidro que está situado no caixilho (parte fria) e o vidro do centro da janela (parte quente). Optou-se por desenvolver um dispositivo termoelétrico recorrendo a um único material, um filme fino termoelétrico de óxido de Zinco dopado com Alumínio (AZO), por ser transparente e bom condutor. Inicialmente, estudou-se o mapeamento térmico da janela através de ensaios de luz artificial e luz natural, com o intuito de medir as temperaturas em cada componente da janela. Estas medições foram obtidas em várias condições experimentais e em duas épocas do ano distintas. Posteriormente, recorrendo ao mapa térmico obtido, compararam-se três dimensionamentos (geometrias) diferentes com o objetivo de escolher o mais adequado para aplicação. Os dimensionamentos diferem no número de elementos ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo. Para obter o módulo termoelétrico, o AZO foi depositado de acordo com a geometria escolhida, recorrendo à técnica de Pulverização Catódica, sobre um vidro com as dimensões da janela (9x9 cm). De seguida, caracterizaram-se os módulos obtidos recorrendo a várias técnicas, tais como: medição do potencial termoelétrico, medição elétrica (curva IV) e perfilometria. Após obter todos os componentes do dispositivo procedeu-se à sua construção. De seguida, caracterizou-se o dispositivo traçando a curva IV e IP. As medições foram realizadas exteriormente com luz solar. São tecidas conclusões nas várias secções da dissertação e indicam-se sugestões sobre uma possível construção futura do dispositivo.

Palavras-chave: Termoeletricidade; Autossustentabilidade; Janela; Filmes finos; AZO.

ABSTRACT

In a society moving towards energetic self-sustainability it is clear that the relevance of thermoelectric devices insofar as they allow the use of energy (heat) that otherwise would be wasted. The goal of this dissertation is to build a thermoelectric device (window) in order to generate electricity through a thermal gradient. This gradient is generated between the glass which is situated in the frame (cold section) and the glass of the window center (hot section). It was decided to develop a thermoelectric device using a single material, a thermoelectric thin film of zinc oxide doped with aluminum (AZO) for its transparency and conductivity qualities. Initially, we studied the thermal window mapping by testing natural and artificial light, in order to measure the temperatures obtained for each component of the window. These measurements were obtained under various experimental conditions and in two different months. Subsequently, using the heat map obtained, we compared three layout in order to choose the most suitable one. The designs differ in the number of elements electrically connected in series and thermally connected in parallel. In order to obtain the thermoelectric module, AZO was deposited according to the chosen layout using the cathodic spraying technique. Glass was used as a substrate with the window layout (9x9 cm). Then, we characterized the obtained modules using various techniques, such as measuring the thermoelectric potential, electrical measurement (IV curve) and profilometry. After obtaining all the components of the device, we proceeded to its construction. Subsequently, the device was characterized by tracing the IV and IP curves. The measurements were made outdoors with solar light. Conclusions as well as suggestions on future construction of the device are presented in the different sections of this dissertation.

Key-words: Thermoelectricity; Self-sustainability; Window; Thin films, AZO.

LISTA DE ACRÓNIMOS

FLIR A310 – Câmara de Infra-Vermelho da FLIR System

CEMOP/UNINOVA – Centro de Excelência de Microeletrónica e Optoelectrónica de processos

CENIMAT - Centro de Investigação em Materiais

DCM - Departamento Ciência dos Materiais

DRX – Difração de Raios-X

UNINOVA – Instituto de Desenvolvimento de Novas Tecnologias

TCOs – óxidos transparentes condutores

SEM – Scanning Electron Microscopy, Microscopia Electrónica de Varrimento

LISTA DE SÍMBOLOS

θ - Ângulo de incidência em relação ao plano considerado (nas medições de DRX)

L – Altura do elemento

Sb – Antimônio

Bi – Bismuto

Q – Calor transportado

α - Coeficientes termoelétricos específicos

π – Coeficiente de Peltier

S – Coeficiente de Seebeck

S_p – Coeficiente do material do tipo-p

S_n - Coeficiente do material do tipo-n

λ - Comprimento de onda da radiação incidente

L - Comprimento do elemento termoelétrico

σ - Condutividade elétrica

λ - Condutividade térmica

K - constante de Boltzmann

I - Corrente elétrica

d – distância entre planos atômicos

η - Eficiência

ΔE - Energia de ativação

d - Espessura do elemento termoelétrico

FP – Fator de potência

σ_0 – Fator pré-exponencial

ZT – Figura de mérito

TEG - Gerador Termoelétrico

K – Kevin

W - Largura do elemento termoelétrico

$N_{série}$ - Número de módulos

ITO - Óxido de Índio dopado com estanho

Azo - Óxido de Zinco dopado com Alumínio

V₂O₅ - Pentóxido de vanádio

V₂O₅ (Cr) - Pentóxido de vanádio dopado com Crómio

PEN - poli(etileno naftalato)

P - Potência de saída

$P_{m\acute{a}x}$ - Potência máxima

R_C - Resistência de contacto

R - Resistência elétrica

S - seção do condutor

Bi₂Te₃ - Telureto de bismuto

Sb₂Te₃ – Telureto de antimónio

T – Temperatura

T_C – Temperatura do lado frio do módulo

T_H – Temperatura do lado quente do módulo

V_{DC} – Tensão de circuito aberto

TE - Termoelétrico

ΔT – Variação de Temperatura

ΔV – Variação de Tensão

ÍNDICE DE MATÉRIAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo da dissertação	1
1.2. Termoeletricidade	2
1.2.1. Efeito de Seebeck	2
1.2.2. Efeito de Peltier	4
1.1.3. Figura de mérito (ZT)	4
1.3. Estado da arte	6
1.4. Diferenças entre geometria vertical e planar	8
1.5. Módulos TE	9
1.5.1. Geradores de energia termoelétricos	12
CAPÍTULO 2 - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: PROCESSO DE FABRICO E TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO	15
2.1. Técnicas de caracterização e deposição de filmes finos	15
2.1.1. Técnicas de deposição	15
2.1.2. Métodos de caracterização	17
2.2. Escolha do material utilizado para a construção do dispositivo (AZO)	20
2.2.1 Transmitância do AZO laboratorial	21
2.2.2 Coeficiente de Seebeck e Condutividade do AZO	21
2.3. Escolha da geometria planar para a construção do dispositivo	22
2.4 Caraterização do protótipo	22
CAPÍTULO 3 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	25
3.1. Mapeamento térmico da Janela	25
3.1.1. Experiencia com luz artificial	25
3.1.2. Experiencia com luz natural	27
3.2. Dimensionamento do dispositivo termoelétrico	28
3.2.1. Opção I	29
3.2.2. Opção II	30
3.2.3 Opção III	30

3.4. Caracterização do módulo	33
3.4.1. Caracterização termoelétrica	33
Curva IV	35
CAPITULO 4 – PROTÓTIPO	39
4.1 Caracterização do protótipo	40
4.2 Energia obtida num dia	42
4.3 Extrapolação para uma janela com maiores dimensões	42
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	45
5.1 Conclusões	45
5.1.1 Mapeamento térmico da janela	45
5.1.2. Dimensionamento	45
5.1.4 Resultados obtidos pelo protótipo	46
5.2 Perspetivas futuras	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - As cargas negativas da junção quente e as cargas positivas da junção fria geram uma diferença de potencial [11].	3
Figura 2 - Gráfico curva da figura de mérito bem como dois parâmetros que a constituem, em função do número de portadores [18].	5
Figura 3 - Retas de condutividade térmica para diferentes materiais [11].	5
Figura 4 - Módulo de Peltier comercial.	8
Figura 5 – a) Vertente Vertical [12], b) - Módulo planar [12].	9
Figura 6 - Esquema de ligação de módulos em série.	10
Figura 7 - Esquema da ligação de módulos em paralelo.	11
Figura 8 - a) Geometria planar com materiais do tipo n e tipo p, b) Geometria planar com apenas materiais tipo n.	12
Figura 9 - Dispositivo possui três pares (n/p) que estão ligados em série para formar um módulo [9].	13
Figura 10 - Sistema de evaporação térmica por feixe de elétrons	16
Figura 11-- Sistema de pulverização do CEMOP/UNINOVA, utilizado neste trabalho.	17
Figura 12 - Esquema do sistema para medição do potencial termoelétrico de modo a calcular o Seebeck. 1) Nano-voltímetro, 2) contactos, 3) substrato vidro, 4) AZO filme fino, 5) Peltier (lado frio), 6) Peltier (lado quente), 7) dissipadores [32]	18
Figura 13 - Fotografia do sistema para caracterizações elétricas e termoelétricas dos materiais.	18
Figura 14 – Perfilômetro do CENIMAT.	19
Figura 15 – Transmitância de um filme fino de AZO 98:2 para uma radiação de 400 a 2500nm.	21
Figura 16 – Circuito para obter as variadas resistências do circuito.	22
Figura 17 – Circuito para obter as diferentes tensões.	23
Figura 18 - a) Pontos estudados, b) Plano geral.	25
Figura 19 - Experiência com luz solar (primeiro ensaio).	27
Figura 20 - Geometria com oito elementos ligados em série	29
Figura 21- Geometria com quatro elementos ligados em série.	30
Figura 22 - Geometria com 92 elementos ligados em série	31
Figura 23 – a) e b) Montagem das máscaras de Kapton num substrato de vidro	32
Figura 24 - a) Ligação circuito completo, b) Ligação de um elemento.	33
Figura 25 - Declive para obter Seebeck para um elemento.	34
Figura 26 - Declive para a tensão de saída de todo o circuito, ou seja, dos 4 elementos ligados em série.	34
Figura 27 – Medição da tensão de saída de todo o circuito quando sujeito a um gradiente de temperatura.	35
Figura 28 – Curva IV e de potência para 1 elemento com gradientes térmicos de 2°C e 5°C.	36

Figura 29 - Curva IV de todo o circuito (2°C) (4°C).....	36
Figura 30 - a) Armação da janela, b) Módulo termoelétrico.....	39
Figura 31 – a) e b) Imagens do dispositivo a ser caracterizado.	40
Figura 32 - curva IV de todo o dispositivo com condições reais.....	41
Figura 33 – Tensão obtida pelo dispositivo com experiência solar	42
Figura 34 - Geometria com 54 elementos ligados em série com uma janela 1 m x 1 m	43

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características termoelétricas dos materiais em bulk mais comuns.....	28
Tabela 2 - Resultados dos materiais em filme fino produzidos no DCM	29
Tabela 3 - Tabela referente a resultados laboratoriais do AZO	40
Tabela 4 – Gradiente térmico existente nos vários pontos da janela	46
Tabela 5 - Gradiente térmico existente nos vários pontos da janela com cortiça no caixilho.....	46
Tabela 6 – Gradiente térmico da janela com luz solar	48

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Atualmente tem-se verificado um crescente consumo de energia a nível mundial devido a um crescimento económico dos países menos desenvolvidos (Índia, China, e países Africanos) que tem levado a uma exploração insustentável de fontes de combustível fóssil. Neste contexto, torna-se cada vez mais importante uma procura persistente de novas tecnologias para conversão de energia e de fontes alternativas de energia. Uma das possíveis soluções passa também por melhorar aproveitamento dos sistemas de conversão de energia. Só assim se pode caminhar para um futuro autossustentável e com impactos ambientais reduzidos. A energia solar, sendo a fonte principal de energia do planeta, tem de ter um papel importante neste percurso, não só por ser renovável, mas também pelo seu enorme conteúdo energético de conversão direta [1][2][3].

Por outro lado, na maioria dos sistemas de conversão de energia, as perdas térmicas representam uma fatia que pode chegar aos 60%. Assim, a termoelectricidade, ou seja, a conversão de energia térmica em elétrica, enquadra-se neste caminho sustentável, uma vez que é considerada uma fonte renovável. Esta é uma área que tem motivado uma maior investigação com o objetivo de se desenvolverem materiais com maior eficiência de conversão energética, mais amigos do ambiente e com um custo acessível [4].

No quotidiano existem múltiplas aplicações onde se pode encontrar gradientes de temperatura, como por exemplo janelas, paredes, tubos de escape, canalizações com fluidos quentes, entre outros. Tanto os equipamentos, como os edifícios são responsáveis pelo consumo de mais de metade da energia usada nos países desenvolvidos, produzindo assim uma grande quantidade de gases de efeito estufa. As janelas, por sua vez, são componentes importantes nas perdas térmicas dos edifícios, e estão associadas a cerca de 20% da perda total de energia de uma habitação (dados representativos para o clima do Reino Unido), sendo por isso responsáveis por um aumento do consumo energético necessário para aquecimento. Em contraste, em climas mais quentes, as janelas são responsáveis pela passagem do calor para o interior das casas provocando um aumento no consumo energético devido à necessidade de arrefecimento [5].

1.1. Objetivo da dissertação

Com a presente dissertação pretende-se demonstrar a aplicabilidade dos elementos TE de filme fino no aproveitamento de gradientes térmicos existentes numa janela: janela termoeletrica. Para esta demonstração, considerou-se o possível gradiente térmico entre a parte do vidro que se encontra no caixilho e o que se encontra fora do caixilho. Primeiramente foi quantificado esse gradiente, e posteriormente realizado o dimensionamento do módulo TE em função disso. Para a obtenção do módulo recorre-se a filmes finos depositados num vidro da janela, ligados em série eletricamente e termicamente em paralelo.

Pretende-se gerar energia elétrica numa janela de dimensões relativamente pequenas (janela de 9x 9cm) de modo a estudar a viabilidade de aplicação em dimensões superiores, estimando a energia total fornecida.

1.2. Termoeletricidade

O efeito termoelétrico refere-se a fenómenos de conversão de energia térmica em energia elétrica ou vice-versa, sendo que o primeiro fenómeno toma como designação efeito Seebeck, enquanto o segundo dá pelo nome de efeito de Peltier. A conversão de energia térmica em elétrica permite utilizar materiais termoelétricos como sensores de temperatura ou para alimentar circuitos elétricos. Por outro lado, quando se impõe corrente num circuito (aplicando-lhe uma diferença de potencial), o sentido da corrente que atravessa um material termoelétrico determina o seu aquecimento/arrefecimento sendo por isso fácil controlar a sua temperatura [6].

Ao longo do tempo tem-se vindo a investigar um grande número de materiais no sentido de verificar quais os que possuem melhores propriedades termoelétricas. Concluiu-se que os semicondutores são os materiais mais indicados uma vez que, o produto do coeficiente de Seebeck pela condutividade elétrica (Fator de potência), os semicondutores apresentavam os melhores resultados[6][7].

As aplicações dos termoelétricos podem ser classificadas em três categorias, nomeadamente: aquecedores/refrigeradores, geradores de energia e sensores de energia térmica. No que toca a geradores termoelétricos, estes tem sido utilizados em várias aplicações, tais como sondas espaciais para transmissores, recetores de rádio, bombeamento de água, geleiras portáteis e outros dispositivos que exigem quantidades reduzidas de energia elétrica. Justifica-se o recurso a este tipo de aplicações pois de momento só é possível gerar energia na ordem de microwatts, considerando os gradientes térmicos e materiais termoelétricos existentes [5][8].

1.2.1. Efeito de Seebeck

O efeito de Seebeck, assim designado devido a Thomas Johann Seebeck que, em 1821, o observou pela primeira vez enquanto estudava fenómenos termoelétricos, é caracterizado pela produção de energia elétrica através de um gradiente térmico. Quanto maior for a diferença entre temperaturas obtido no material, maior será a diferença de potencial elétrico obtido [6][9][10].

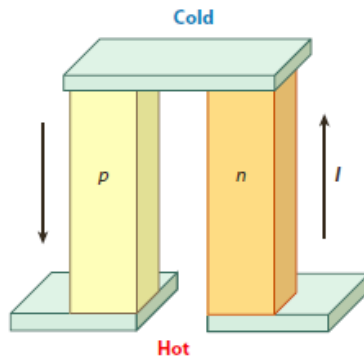


Figura 1 - As cargas negativas da junção quente e as cargas positivas da junção fria geram uma diferença de potencial [11].

Na ilustração anterior visualizam-se dois elementos, um do tipo n e um do tipo p, ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo. Como os dois elementos detêm propriedades diferentes, quando ligados em série permitem o fluxo contínuo da corrente gerada. Por outro lado, estão ligados termicamente em paralelo no sentido de potencializar ao máximo o gradiente térmico, potenciando o fluido dos portadores de carga [6][12].

O gradiente de temperatura ao longo do material desencadeia a migração dos portadores de carga do lado quente no sentido do lado frio, resultando numa tensão elétrica quando ligado a uma carga [11]. Este efeito é evidenciado pela seguinte equação:

$$\Delta V = S \times \Delta T \quad (\text{eq.1})$$

Na fórmula apresentada anteriormente verifica-se que o coeficiente de *Seebeck* é influenciado sobretudo pelo gradiente térmico presente e também pela diferença de potencial. Assim conclui-se que para um material, quanto maior for a tensão gerada num mesmo gradiente térmico maior será o coeficiente de *Seebeck* do material [11][13].

Este coeficiente apresenta-se como uma propriedade singular de cada material, dependendo das suas propriedades intrínsecas, tais como concentração de portadores, hiato ótico, entre outros. Manipulando a concentração de portadores através de dopagens ou ligas, é possível otimizar o coeficiente de *Seebeck* [14].

Os materiais do tipo p têm um coeficiente *Seebeck* positivo, enquanto os materiais do tipo n têm um valor negativo. Esta diferença está relacionada com a diferença entre o nível de Fermi e a energia dos portadores mais energéticos (correspondente à energia da banda de condução para o caso dos tipo n, ou energia da banda de valência para os tipo p).

Relativamente aos metais, sendo materiais condutores, apresentam coeficientes de *Seebeck* de apenas alguns $\mu\text{V/K}$ (pois o nível de Fermi já está dentro da banda de condução), enquanto os semicondutores ou óxidos apresentam centenas de $\mu\text{V/K}$ [15].

1.2.2. Efeito de Peltier

O efeito de Peltier, sendo o inverso do efeito de Seebeck, manifesta-se pela geração de um gradiente de temperatura nas faces do dispositivo, perante aplicação de uma corrente elétrica no circuito[14]. Este efeito foi descoberto treze anos depois da descoberta do efeito de Seebeck pelo físico Jean Charles Athanase Peltier [6].

Para este efeito, é possível calcular o calor transportado através da seguinte fórmula:

$$Q = \pi \times I \quad (\text{eq.2})$$

Na fórmula anterior, o calor transportado é influenciado pelo coeficiente de Peltier (π) e pela corrente aplicada no circuito [11].

Este fenómeno é utilizado para fins térmicos, podendo absorver calor da vizinhança de uma junção, arrefecendo-a ou gerando calor, aquecendo, conseqüentemente, a junção oposta [13]. Como exemplos do efeito de Peltier, têm-se os mecanismos de ar condicionado, bombas de calor, refrigeradores portáteis, etc. Estes dispositivos tem eficiências reduzidas (5% a 10%), quando comparados com mecanismos convencionais de ciclo de compressão, com eficiências mais elevadas (40% a 60%).

A relação entre os coeficientes de Seebeck e Peltier foi descoberta por Thomson e encontra-se evidenciada pela seguinte fórmula [6][11]:

$$\pi = ST \quad (\text{eq.3})$$

Contudo, apenas o efeito de *Seebeck* será alvo de atenção no decorrer da presente dissertação uma vez que se pretende ter um dispositivo conversor de energia térmica em energia elétrica.

1.1.3. Figura de mérito (ZT)

A figura de mérito é uma relação que permite caracterizar e comparar a eficiência dos diferentes materiais termoelétricos. Calcula-se com base na equação 4, verificando-se que, para maximizar a figura de mérito, é necessário maximizar o coeficiente de *Seebeck*, a condutividade elétrica e diminuir a condutividade térmica [2][8][16].

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda} \quad (\text{eq. 4})$$

A comercialização em larga escala dos dispositivos termoelétricos depende, em grande medida, do aumento da figura de mérito dos materiais e também do seu custo. Assim sendo, a maximização do coeficiente ZT passa pela procura de materiais com coeficiente de Seebeck (S) e condutividade elétrica (σ) simultaneamente elevadas. No entanto, isto constitui um grande desafio porque estas quantidades estão inversamente relacionados e, por outro lado, a condutividade elétrica e condutividade térmica (λ) são proporcionais nos seus valores [6][7][14][17]. É assim possível imaginar duas abordagens que visam aumentar o referido ZT[3]:

- Aumento do fator de potência, pelo aumento do coeficiente de Seebeck ou da condutividade elétrica, por exemplo através de estratégias de dopagem dos materiais;
- Minimizar a condutividade térmica, através de processos de nanoestruturação.

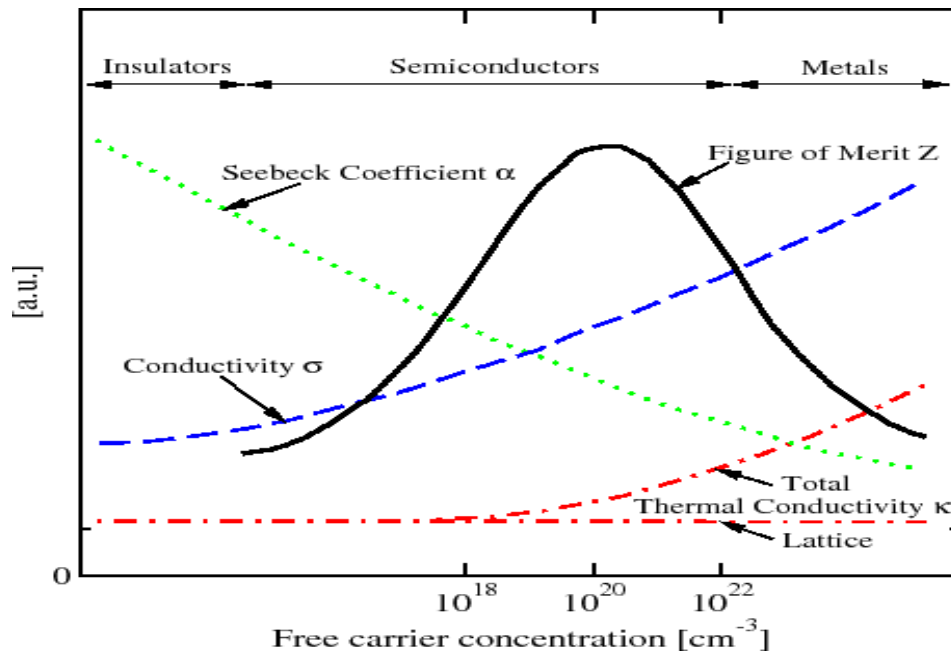


Figura 2 - Curva da figura de mérito bem como dois parâmetros que a constituem, em função do número de portadores [18].

A figura 2 mostra o compromisso entre os vários parâmetros na obtenção do valor ótimo de ZT . Atualmente os valores de ZT para filmes finos são na ordem de 0.85, em relação a valores na ordem de 2 para materiais Bulk. Note-se que o valor de ZT varia com a gama de temperatura em causa [3] [6].

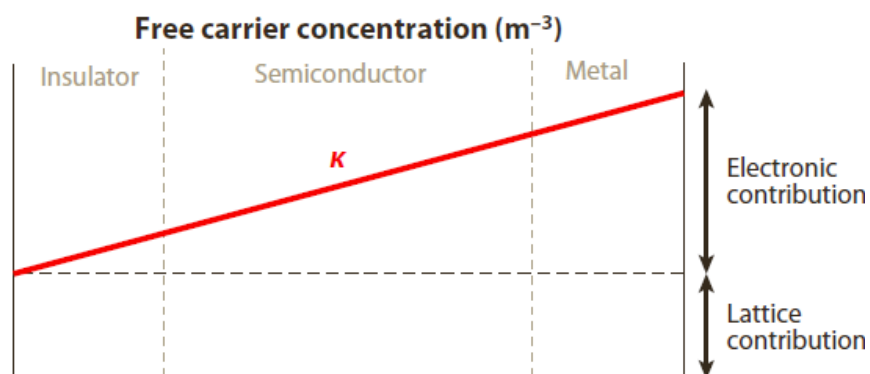


Figura 3 - Reta de condutividade térmica para diferentes materiais [11].

Através da figura 3 mostra-se a dificuldade em obter um coeficiente ZT elevado nos metais convencionais, uma vez que nestes materiais a condutividade térmica (κ) é muito elevada, algo que se pretende reduzir ao máximo. Assim, a aposta deve ser feita nos materiais

semicondutores, uma vez que nestes consegue-se um melhor compromisso global dos parâmetros [11].

Neste trabalho não foi possível medir a condutividade térmica, devido à inexistência de um equipamento que permitisse realizar esses ensaios. Assim, caracterizam-se e comparam-se os filmes por meio do Fator de potência (PF), o qual depende apenas do coeficiente de Seebeck (S) e da condutividade elétrica (σ)[19]:

$$PF = \sigma \times S^2 \quad (\text{eq. 5})$$

A equação 5 mostra a importância do coeficiente de Seebeck, uma vez que a sua contribuição é quadrática.

A eficiência de um sistema termoelétrico refere-se à quantidade de fluxo de calor que o sistema transforma em função da potência útil. É possível relacionar o coeficiente ZT com a eficiência termodinâmica (η), com o objetivo de se obter um valor de eficiência comparável com outras máquinas termodinâmicas. Esta relação traduz-se na equação seguinte [12][20].

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \left[\frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_C}{T_H}} \right] \quad (\text{eq. 6})$$

Relativamente à equação 6, η corresponde à eficiência, T_H é a temperatura no lado quente, T_C refere-se à temperatura do lado frio do módulo[3].

1.3. Estado da arte

Durante grande parte do século XX, os materiais termoelétricos apresentavam valores de ZT entre 0,5 e 0,8, limitando assim a eficiência de conversão. O avanço das nano-estruturas termoelétricas e dos materiais Bulk foram os responsáveis por valores mais elevados de ZT. Estes tiveram um papel importante na eficiência de conversão, permitindo mais aplicações para os termoelétricos [9][17].

Materiais como o telureto de bismuto, silício e germânio são comercializados como materiais em volume (*bulk*). Estas ligas de alta performance possuem, num plano geral, elevados valores de ZT, de coeficiente Seebeck, assim como de condutividade elétrica, ao passo que a condutividade térmica é bastante baixa minimizando as perdas de calor [1]. O telureto de bismuto consegue atingir o maior valor de ZT das três opções acima referidas, e por isso tem sido utilizado na refrigeração, possuindo uma temperatura de funcionamento máxima de cerca 450 K. As outras duas opções também possuem valores de ZT relativamente elevados, são aplicados na geração de energia e operam com temperaturas na ordem de 1000 e 1300 K [6].

O desenvolvimento de dispositivos termoelétricos até a década de 90 ocorreu principalmente na vertente *bulk*, no entanto a procura de novas soluções para suprimir limitações como elevada quantidade de material utilizada, utilização de materiais pouco amigos do ambiente e

raros, tem vindo a levar a uma procura de materiais novos que possuem valores de ZT notáveis [21].

Na seguinte tabela mostram-se alguns parâmetros indicativos das propriedades termoelétricas, para materiais termoelétricos em *bulk* mais comuns [22]

Tabela 1 - Características termoelétricas dos materiais em *bulk* mais comuns.

Material	Símbolo	S (μVK^{-1})	Condutividade Elétrica (Ωm) ⁻¹	Figura de Mérito ZT (300K)
Bismuto	Bi	-60	$8,6 \times 10^6$	0.11
Antimônio	Sb	40	$2,3809 \times 10^5$	0.062
Telureto de bismuto	Bi₂Te₃	-240	$0,1 \times 10^6$	0.86
Telureto de antimônio	Sb₂Te₃	92	$0,3095 \times 10^6$	0.48

Como se pode verificar os compostos de bismuto e de antimônio apresentam os resultados de ZT mais elevados, razão pela qual são bastante utilizados nos dispositivos comercializados.

Nos últimos anos, a investigação sobre a fabricação de módulos flexíveis tem despertado grande interesse devido ao novo potencial de mercado que se baseia em componentes eletrónicos autoalimentados. Por existirem muitas fontes de calor diversificadas como por exemplo o corpo humano, aparelhos eletrónicos, entre muitos outros, os módulos flexíveis ajudam a ter um melhor contacto térmico e assim um aproveitamento melhor do calor libertado pelas fontes [23]. Não menos importante é o facto de possuírem um menor custo de fabrico e uma maior liberdade no que diz respeito aos desenhos estruturais de dispositivos em comparação com os materiais *bulk* devido á sua rigidez [24].

Nesse sentido, no Departamento de Ciência dos Materiais (DCM) têm sido testados alguns materiais, na forma de filme fino, tendo-se avaliado o seu potencial termoelétrico e a viabilidade de realizar termoelétricos flexíveis. A tabela seguinte mostra os resultados de óxidos metálicos: AZO (óxido de zinco dopado com Alumínio), V_2O_5 (recozido) e V_2O_5 dopado com Cr

Tabela 2 - Resultados dos materiais em filme fino produzidos no DCM.

Material	Símbolo	S (μVK^{-1})	PF ($\text{mW}/\text{K}^2.\text{m}$)	Figura de Mérito ZT
Óxido de Zn dopado com Al	AZO	98	$3,9 \times 10^{-4}$	0,1
Pentóxido de V (recozido)	V₂O₅	-218	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$
Pentóxido de V dopado com Cr	V₂O₅ (Cr)	50,3	$7,9 \times 10^{-4}$	0.16

Os resultados da tabela 2 mostram que os materiais em filme fino tem valores de ZT relativamente inferiores aos tradicionais (tabela 1) e portanto uma menor eficiência. No entanto, estes utilizam menor quantidade de material, são mais amigos do ambiente e podem ser depositados em substratos flexíveis. Outra particularidade importante, usando materiais de filme fino o gradiente deve ser aplicado ao longo do filme, de forma planar, enquanto nos materiais sólidos (em *bulk*) o gradiente deve ser aplicado entre as duas superfícies do material, como vai ser explicado na próxima seção.

1.4. Diferenças entre geometria vertical e planar

Pelo que foi referido anteriormente existe uma premente necessidade de usar materiais com reduzido impacto ambiental que possuam boas propriedades termoelétricas e cujo consumo de matéria seja baixo de modo a minimizar os custos associados [25]. Existe, portanto, uma tendência para substituir materiais tóxicos e rígidos, com dimensões milimétricas por, materiais depositados em filmes finos, consumindo menos material e que sejam materiais ditos “amigos do ambiente”.

A principal abordagem comercial dos materiais termoelétricos tem sido para arrefecimentos (os habitualmente denominados Peltiers), que são constituídos por centenas de pilares em série (com alguns mm de comprimento) e empacotados em placas cerâmicas, fazendo com que o dispositivo final seja rígido (figura 4). Estes pilares são maioritariamente compostos por ligas de BiTe que são materiais tóxicos.

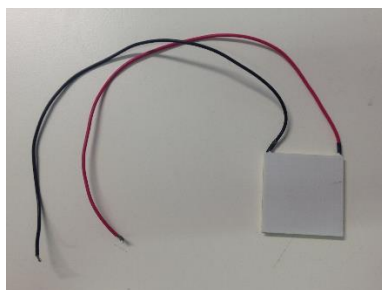


Figura 4 - Módulo de *Peltier* comercial.

Nesta abordagem a comercialização em larga escala é insustentável porque os materiais utilizados são raros na crosta terrestre e porque a sua toxicidade é elevada. Assim, é muito importante o desenvolvimento de outras alternativas.

A figura 5 exhibe o gradiente térmico nas diferentes faces de um dispositivo termoelétrico. É evidente que, para a abordagem vertical, é necessário um material sólido, com volume considerável, para que imponha uma maior distância entre o lado quente e o lado frio, de modo a dificultar o transporte de calor entre faces e manter um gradiente de temperatura elevado. Apesar desta configuração, por um lado, contribuir para a obtenção de melhores resultados, por outro, inviabiliza a flexibilização e versatilidade do dispositivo, algo que pode ser conseguido com uma configuração planar. Esta configuração toma o nome de configuração

vertical porque as diferentes temperaturas são impostas (no caso de geração de eletricidade) nas faces do material na direção perpendicular ao substrato.

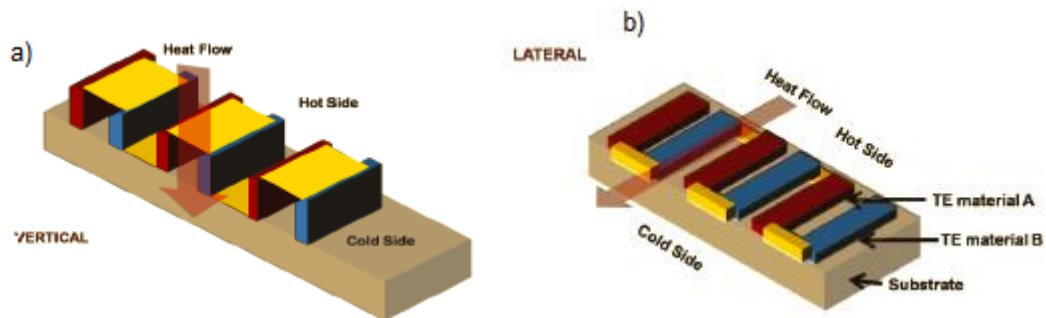


Figura 5 – a) Vertente Vertical [12], b) - Módulo planar [12].

Como alternativa aos materiais rígidos, com funcionamento vertical, existe a abordagem planar, que se caracteriza por deposição de filmes finos de materiais termoelétricos sobre um substrato rígido ou flexível, o que representa uma redução significativa no material utilizado. Nesta configuração o gradiente de temperatura é estabelecido paralelamente ao substrato pelo que existe uma maior dissipação de calor pelo mesmo, reduzindo o gradiente máximo que se consegue alcançar. Para se tentar contornar este obstáculo é necessário encontrar substratos com condutividades térmicas baixas, ou pelo menos mais baixas do que as dos materiais termoelétricos [19][24]. Substratos como poli(etileno naftalato) (PEN) ou poliamida (PI) são boas referências para serem usados como substratos flexíveis e de baixa condutividade.

Apesar de, até ao momento, os filmes finos não terem uma eficiência tão elevada como têm os materiais *bulk* utilizados na configuração vertical, apresentam importantes vantagens, tais como [23]:

- Menor consumo de material;
- Existem materiais TE transparentes;
- Como os filmes finos são flexíveis, pode-se usar substratos flexíveis que se adaptam à topografia da aplicação
- A configuração planar permite desenhar módulos com diferentes geometrias, dependendo dos diversos tipos de aplicações, tornando-se dispositivos mais versáteis.

1.5. Módulos TE

Como já foi explicado na secção anterior, o potencial termoelétrico de saída, V_{out} , de um material termoelétrico depende do seu coeficiente de Seebeck e do gradiente de temperatura, dependendo, por isso, do número de elementos interligados. Ao associar eletricamente em série (e termicamente em paralelo) um elemento TE tipo n e outro tipo p, o seu coeficiente de Seebeck soma, pelo que V_{out} é maior para um mesmo gradiente de temperatura.

A associação de módulos termoeétricos (consideremos como módulo TE um par de elementos: um elemento tipo n e um elemento tipo p ligados em srie) assemelha-se à associao de baterias. Quando as ligamos em srie a tenso eltrica fornecida pelas baterias aumenta em funo do nmero de elementos, enquanto a corrente se mantm constante. Por outro lado, ao ligarmos as baterias em paralelo a corrente fornecida aumenta proporcionalmente ao nmero de elementos, enquanto a tenso mantm-se constante. Com os mdulos termoeétricos acontece o mesmo.

$$V_{out} = N_{srie} \times \Delta T(S_p - S_n) \quad (eq.7)$$

No caso de se ter, por exemplo, trs mdulos ligados em srie, dever obter-se uma tenso com o valor do somatrio das tenses dos elementos individuais. Neste caso a corrente do mdulo é a corrente do elemento com menor corrente (pelo que é importante todos elementos possuam a mesma corrente) (figura 7).

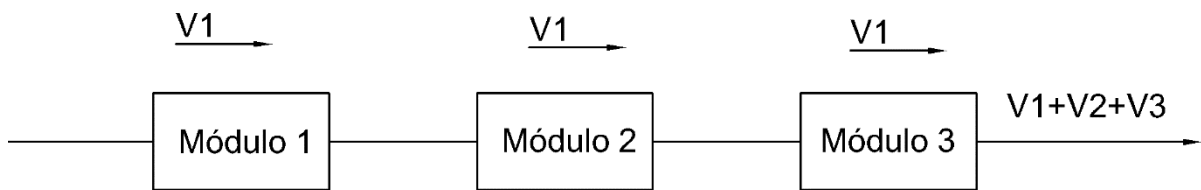


Figura 6 - Esquema de ligao de mdulos em srie.

No caso de os mdulos estarem ligados em paralelo entre si (ver na figura 8), a corrente do mdulo é o somatrio das correntes dos elementos em paralelo, uma vez que a ligao em paralelo faz diminuir a resistncia total, mas a tenso ser igual à tenso individual.

$$I_{out} = N_{paralelo} \frac{\Delta T \times (S_p - S_n)}{R_{1par}} \quad (eq.8)$$

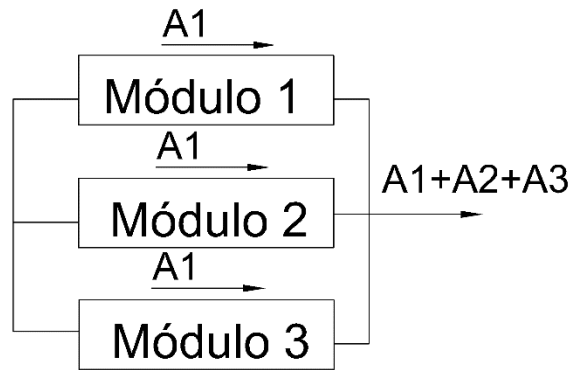


Figura 7 - Esquema da ligação de módulos em paralelo.

Como a potência de saída é dada pelo produto entre a tensão e a corrente, o seu valor máximo depende do número total de pares e obtém-se quando a resistência de carga é igual à resistência dos termoeletricos e pode ser calculado de acordo com a equação 9.

$$P_{m\acute{a}x} = N \frac{\Delta T^2 \times (S_p - S_n)^2}{4 \times R_1 \text{ elemento TE}} \quad (\text{eq.9})$$

A compreensão da influência das interligações entre módulos é fundamental para o desenho dos dispositivos de modo a responder às necessidades das várias aplicações, em termos de corrente e de tensão. Como se pode ver, a potência diminui com o aumento da resistência, que por sua vez aumenta com o comprimento dos elementos planares, L (de acordo com a equação 10), sendo por isso importante manter o comprimento pequeno por forma a não aumentar a resistência. No entanto, para maximizar o aproveitamento do gradiente de temperatura pode ser necessário aumentar o tamanho dos elementos e nesse caso, será necessário aumentar igualmente a sua largura, W, por forma a compensar o aumento do comprimento sem afetar a resistência [26]. Este equilíbrio no desenho dos elementos é fundamental para a maximização da potência fornecida pelo módulo. Na equação 10, σ corresponde à condutividade elétrica que é uma propriedade intrínseca do material e não depende da forma.

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{w \times d} \quad (\text{eq.10})$$

Tal como acima referido, para aumentar a tensão e permitir a ligação em série e vertical dos vários elementos, os módulos TE são geralmente compostos por pares TE (um elemento n e um elemento p). Porém, na geometria planar existe uma maior liberdade geométrica e é possível ligar em série elementos de apenas um tipo, alterando a geometria da ligação (ver figura 10). Este facto é bastante relevante uma vez que os materiais tipo p apresentam

geralmente resultados inferiores, baixando a eficiência total dos módulos. Esta abordagem com um único tipo de material já foi apresentada para geometrias verticais mas apresenta grandes dificuldades de fabrico [27].

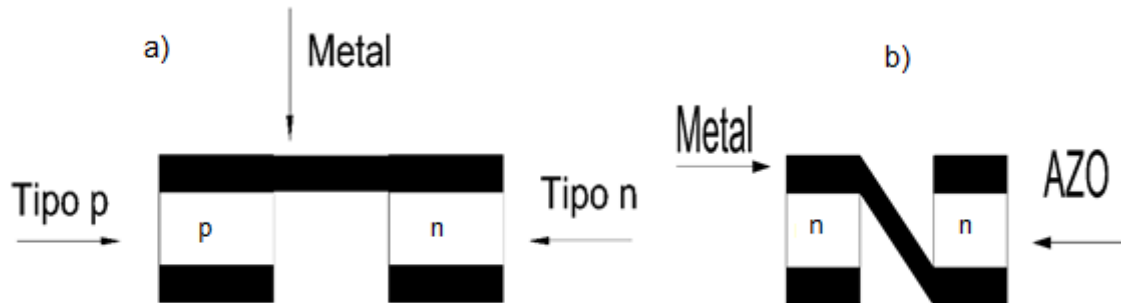


Figura 8 - a) Geometria planar com materiais do tipo n e tipo p, b) Geometria planar com apenas materiais tipo n.

1.5.1. Geradores de energia termoelétricos

Os geradores termoelétricos têm atraído cada vez mais atenção, uma vez que são uma forma de conversão de energia térmica em energia elétrica verde e flexível capaz de atender a uma ampla gama de aplicações.

Até então, nunca foi considerada uma produção em larga escala dos geradores de termoelétricos, não só por possuir baixas eficiências (menor do que 10%, mesmo no melhor caso), mas também devido à escassez e ao custo dos materiais utilizados na vertente comercial vertical [13][20]. Atualmente, a situação tem vindo a modificar-se sobretudo devido ao aparecimento de novos materiais mais abundantes capazes de competir com os resultados obtidos nos teluretos. Os geradores termoelétricos também são uma resposta ideal para aplicações que necessitam de uma longa durabilidade e em situações de difícil manutenção, uma vez que não possuem partes móveis ou fluidos de trabalho, que de outra forma necessitariam de manutenção [4][5][9].

Uma das possibilidades de utilização de um dispositivo TEG é a recuperação de calor desperdiçado de um motor de combustão interna, já que 75% total da energia é desperdiçada no ambiente. A recuperação de parte deste calor desperdiçado iria ter um papel significativo para a não dependência dos combustíveis fósseis. Por exemplo, se aproveitasse cerca de 7% da energia total desperdiçada poderia levar a um decréscimo de 10% na procura dos combustíveis fósseis [28].

Outra possibilidade é a colocação de um gerador TE num fogão é uma possibilidade importante, uma vez que é prática corrente nas habitações e parte da energia produzida é desperdiçada. As principais vantagens de TEG's em fogões de habitações são [29] :

- Ser silenciosa em funcionamento, uma vez que não envolve partes móveis;

- Não necessita de energia extra do fogão
- Pouca manutenção;
- Funciona sempre que o fogão está ligado.

Na imagem 10 pode-se observar um dispositivo que gera energia elétrica através de um gradiente térmico. Quanto maior for o gradiente térmico, maior será a geração de potência.

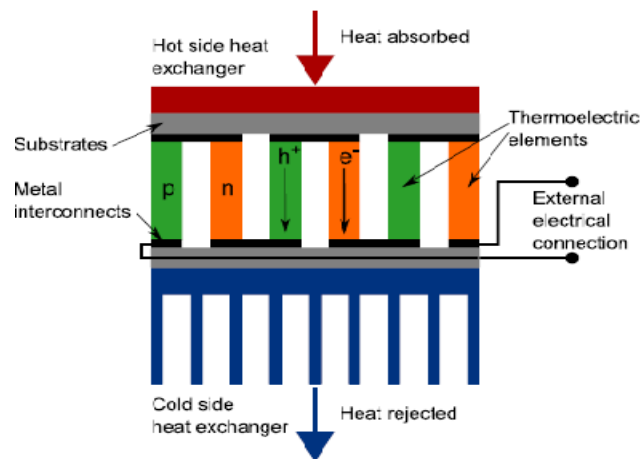


Figura 9 - Dispositivo possui três pares (n/p) que estão ligados em série para formar um módulo [9].

CAPÍTULO 2 - DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: PROCESSO DE FABRICO E TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO

O trabalho experimental associado à presente dissertação foi efetuado ao longo de quatro fases, nomeadamente: mapeamento térmico da janela, dimensionamento do dispositivo TE, deposição e caracterização do dispositivo e, por fim, caracterização do protótipo.

Este capítulo, numa primeira fase descrevem-se as técnicas de deposição e caracterização de filmes finos. Posteriormente, apresentaram-se os motivos da escolha do material utilizado (AZO) a ser depositado em filme fino, baseando-se nas suas propriedades termoelétricas, estruturais e óticas. Por fim, indicaram-se as razões para a escolha da geometria na construção do dispositivo.

2.1. Técnicas de caracterização e deposição de filmes finos

Os filmes finos podem ser depositados recorrendo a diferentes técnicas de deposição dependendo do material a depositar e do seu ponto de fusão. Entre as mais frequentes no laboratório onde este trabalho foi realizado estão: a evaporação térmica resistiva, evaporação por feixe de eletrões e pulverização catódica (sputtering) assistida por radiofrequência. Seguidamente faz-se uma descrição detalhada de cada uma destas técnicas.

2.1.1. Técnicas de deposição

Evaporação térmica por feixe de eletrões – Nesta técnica a evaporação do material é realizada com pressões da ordem de 10^{-4} mbar. Para evaporar o material, este é colocado num cadinho e é aquecido um filamento de tungsténio, através de uma passagem de corrente constante até atingir uma cor incandescente. O feixe de eletrões emitido pelo filamento é focado no cadinho com o auxílio de magneto, e, quando em contacto com o material, faz com que este funda localmente e evapore até atingir um substrato colocado por cima do cadinho, a uma distância fixa. Este método de deposição permite obter uma taxa de evaporação bastante elevada e também um controlo muito preciso nos parâmetros de evaporação[30].



Figura 10 - Sistema de evaporação térmica por feixe de elétrons

Evaporação térmica resistiva – Esta técnica de deposição de filmes finos funciona através do fornecimento de uma corrente elétrica a um cadinho que contém, em estado sólido, o material que se deseja evaporar. Com a passagem de uma corrente elétrica na ordem dos 100A o cadinho aquece, através do efeito de Joule, até resultar na fusão do material. O facto de o material estar inserido dentro de uma câmara em vácuo a baixas pressões (ordem dos 10^{-6} mbar) faz com que necessite de temperaturas menores para despoletar a evaporação, o que não aconteceria se o processo ocorresse na pressão atmosférica. Essas pressões baixas também têm um papel importante no caminho dos átomos do cadinho até ao substrato, uma vez que facilita a passagem pois evita a interferência de partículas no seu percurso. Com as condições adequadas, o material começa a depositar-se no substrato que está inserido na parte superior da campânula por cima do cadinho. O tempo a que o material está sujeito ao aquecimento e a quantidade de material são variáveis que influenciam na espessura do filme fino [31].

Pulverização catódica (sputtering) - Esta técnica de deposição que permite obter filmes finos com boa homogeneidade e boa reprodutibilidade. Tem como base a ionização de um gás de transporte que por aplicação de um sinal de radiofrequência forma um plasma, aplicado entre um alvo e o substrato a depositar. A consequência do acionamento do plasma é um intenso bombardeamento com iões de elevada energia cinética, forçando o material contido num alvo cerâmico ou de metal a depositar-se no substrato. A vantagem desta técnica é que o material do alvo e o que se deposita têm a mesma estequiometria.



Figura 11-- Sistema de pulverização do CEMOP/UNINOVA, utilizado neste trabalho.

2.1.2. Métodos de caracterização

Para caracterizar um filme fino é necessário recorrer a diferentes técnicas:

- Perfilometria, para obter as espessuras dos filmes finos;
- Espectroscopia do visível, para medir a transmitância do filme;
- Difração de Raio X, para determinar a estrutura cristalina do filme;
- Microscopia eletrónica de varrimento, para observar a morfologia do filme.
- Medição do potencial termoelétrico em função do gradiente de temperatura para obtenção do coeficiente de Seebeck;
- Caracterização elétrica para obter a relação entre o potencial termoelétrico, corrente elétrica e potência fornecida.

Uma breve descrição das referidas técnicas é apresentada no que se segue.

Coefficiente de Seebeck – coeficiente de proporcionalidade entre um gradiente de temperatura e potencial elétrico de um material. Para criar um gradiente de temperatura no material a caracterizar, utilizam-se dois Peltiers comerciais que, por ação de correntes inversas, vão aquecer e arrefecer as extremidades do material (entre os contactos metálicos). O controlo da corrente que atravessa os Peltiers é feito através de duas fontes de corrente para que se possa manipular o gradiente térmico. O substrato tem contactos de alumínio de modo a existir uma maior facilidade no fluir da corrente no circuito montado. A ligação a um nanovoltímetro possibilita medir as tensões da amostra associada a cada gradiente térmico. Uma câmara térmica FLIRA310 da FLIR Systems, instalada por cima da amostra, permite obter as



Figura 14 – Perfilómetro do CENIMAT.

Condutividade elétrica – A condutividade elétrica em função da temperatura possibilita obter a energia de ativação (ΔE), energia esta necessária para que os portadores de cargas se libertem para zona da condução elétrica, e também a condutividade elétrica (σ) à temperatura ambiente. A mobilidade e concentração dos portadores de carga influenciam a condutividade elétrica. Os parâmetros são determinados segundo a seguinte equação [33][34]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{eq. 11})$$

Na equação 11, σ é a condutividade elétrica, σ_0 representa um fator pré-exponencial, ΔE é a energia de ativação, T corresponde à temperatura e K é a constante de Boltzmann.

Na prática, para a determinação da condutividade em função da temperatura, aplica-se uma diferença de potencial entre dois contactos metálicos depositados sobre a amostra a estudar, e regista-se a corrente para a diferentes temperaturas (entre 273 e 423°C) da amostra, que está em vácuo. A corrente relaciona-se com a condutividade através da expressão:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{S} \quad (\text{eq. 12})$$

Onde I é a corrente, V é a tensão, l o comprimento do condutor, S a seção do condutor.

Curva IV – Caracteriza a potência elétrica de saída do dispositivo e adquire valores de tensão e corrente, no sentido de obter um melhor dimensionamento da resistência ideal de funcionamento. Recorrendo á mesma montagem experimental utilizada para obter o coeficiente de Seebeck, impõe-se um gradiente térmico aos vários elementos do circuito (usando a metodologia anteriormente explicada). No mesmo circuito está ligado um nanovoltímetro que permite ler os valores de tensão elétrica e um multímetro que possibilita verificar os valores de uma resistência variável que se impõe ao circuito para variar a carga. Assim, com os vários valores de resistência e a tensão elétrica, obtêm-se os valores de corrente e, conseqüentemente, da potência dos termoelétricos.

Espetroscopia do visível – Esta tecnologia permite obter os espectros de transmitância, absorção e refletância dos filmes finos através de um feixe de radiação eletromagnética numa gama de comprimentos de onda que vai dos 200 aos 2500nm. Com esta técnica é também possível determinar o hiato ótico do semiconductor [33][34].

Difração Raios X- Esta técnica de análise estrutural permite identificar as várias fases cristalinas, o tamanho de cristalitos e ver a orientação de crescimento dos planos cristalinos do material. Um feixe de raios-X incidente na amostra penetra na rede cristalina e assim criando várias difrações e interferências construtivas e destrutivas, permite obter um feixe difratado que apresenta picos de difração em função do ângulo de incidência e assim identificar o espaçamento interplanar e a intensidade relativa para cada linha de difração observada no difratograma da amostra. A próxima equação é conhecida como Lei de Bragg. Para termos uma diferença de fase entre dois raios igual a 2π radianos, é necessária a condição:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{eq 13})$$

Onde n é um inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado [33] [35].

SEM – Esta técnica consiste num varrimento de um feixe de eletrões na amostra. As interações destes na amostra dá origem à emissão de eletrões secundários. Estes por sua vez são convertidos em sinais elétricos. Em seguida os sinais elétricos são detetados e enviados para o sistema de geração de imagem[36].

2.2. Escolha do material utilizado para a construção do dispositivo (AZO)

Presentemente, existem inúmeros materiais com as propriedades dos TCOs (ITO, AZO) e também várias aplicações destes como por exemplo células solares, espelhos seletivos entre outras que aliem uma elevada transparência e elevada condutividade elétrica [37]. Normalmente os TCOs são materiais semicondutores degenerados, do tipo-n com valores elevados de hiato energético (>3 eV) e simultaneamente elevada condutividade elétrica (acima de 10^{-3} S/cm). Alguns destes materiais absorvem radiação na zona de infravermelhos [38].

Todas estas propriedades podem ser manipuladas dependendo da aplicação em causa, no caso deste trabalho experimental optou-se pelo AZO, não só pelas propriedades referidas mas também por ser um material abundante, ter custos relativamente baixos, possuir uma morfologia estável, uniforme e, finalmente, por ser reproduzível.

No que se segue são apresentados alguns resultados das propriedades do AZO produzidos no laboratório onde se realizou o presente trabalho.

2.2.1 Transmitância do AZO laboratorial

Colocou-se a amostra no espectrofotômetro e realizou-se uma medida da transmitância do filme em função do comprimento de onda da radiação incidente, na gama de comprimentos de onda entre os 400 e os 2500nm, obtendo-se o seguinte espectro:

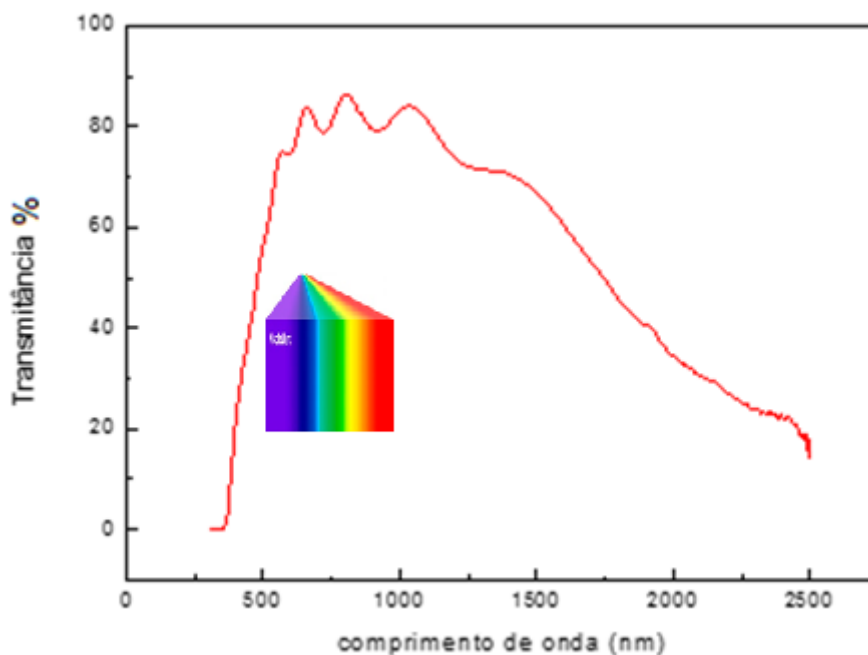


Figura 15 – Transmitância de um filme fino de AZO 98:2 para uma radiação de 400 a 2500nm.

Observando o espectro de transmitância, verifica-se que os valores maiores de transmitância (acima de 80%) correspondem à zona do visível, que está situada entre 400 e os 750 nm. Na zona dos infravermelhos a transmitância decresce com o aumento do comprimento de onda, o que mostra que nesta zona a radiação é absorvida pelo filme.

2.2.2 Coeficiente de Seebeck e Condutividade do AZO

Os resultados de coeficiente de Seebeck, condutividade do AZO otimizado no laboratório e utilizado neste trabalho, e respetiva espessura, estão indicados na tabela 3.

Tabela 3 – Tabela referente a resultados laboratoriais do AZO

Material – AZO (98:2)			
S ($\mu\text{V/K}$)	Condutividade (Ωm^{-1})	PF (W/mK^2)	Espessura (nm)
-47	1×10^5	$2,45 \times 10^{-4}$	600

2.3. Escolha da geometria planar para a construção do dispositivo

A geometria planar é a única que pode ser utilizada com filmes finos. Esta configuração é também a mais adequada para o protótipo da janela cuja viabilidade se pretende demonstrar neste trabalho. No dimensionamento efetuado apenas se utiliza o gradiente gerado na zona da janela junto ao caixilho. Por motivos de simplificação da construção do protótipo utilizou-se a geometria em que se utiliza apenas material (figura 8b) do tipo-n (AZO) em detrimento de materiais do tipo-p, que possuem eficiências menos elevadas quando comparados com o primeiro.

2.4 Caraterização do protótipo

O protótipo foi caraterizado traçando a respetiva curva corrente tensão (IV) e a partir desta determinada a curva de potência versus tensão. Para traçar a curva IV foi necessário usar uma resistência variável de modo a ter uma resistência de carga variável e assim obter os dados (corrente e tensão), para cada valor de resistência de carga utilizado. A montagem experimental está representada na figura 16, segundo os símbolos elétricos universais [39]. A resistência variável é ligado em série com um multímetro para determinar o valor da resistência em função da posição da resistência variável.

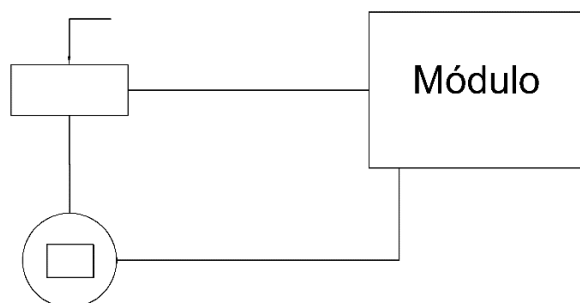


Figura 16 – Circuito para obter as variadas resistências do circuito.

Após a calibração prévia, referida anteriormente, a resistência variável, foi ligado em série com o módulo, tendo um voltímetro em paralelo, como indicado na imagem 17.

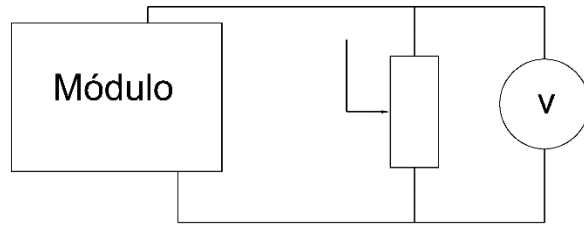


Figura 17 – Circuito para obter as diferentes tensões.

Com os valores de tensão e corrente obtidos em função do valor de resistência de carga, é possível construir a curva IV e PV dos elementos/módulos.

CAPÍTULO 3 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

No presente capítulo são apresentados os resultados experimentais relativamente ao mapeamento térmico da janela, por forma a dimensionar a geometria do dispositivo TE. Seguidamente, faz-se o dimensionamento do módulo para maximizar a sua potência de saída e, apresentam-se os processos e as condições necessárias para a sua produção. Finalmente, serão expostos os resultados da caracterização elétrica e termoelétrica do dispositivo TE, bem como do seu teste em condições laboratoriais.

3.1. Mapeamento térmico da Janela

Em relação ao mapeamento térmico realizaram-se duas abordagens experimentais, uma com luz artificial e outra com luz solar.

3.1.1. Experiencia com luz artificial

A primeira experiência realizada teve o propósito de fazer o mapeamento térmico da janela por forma a obter o gradiente térmico presente entre o vidro no centro da janela e o vidro no caixilho da mesma. Tal medição foi fundamental para dimensionar o dispositivo termoelétrico, que pretende maximizar o aproveitamento do gradiente térmico e acima de tudo, maximizar a potência de saída. Para tal, recorreu-se a uma janela com um vidro de 9×9cm e um holofote que se fez incidir sobre esta, de forma a simular a radiação que se obteria pelo sol. Para detetar as temperaturas em vários pontos do vidro colocado na janela usou-se uma câmara térmica (Ultra-violeta). Estes pontos encontravam-se equitativamente distribuídos com uma distância de 1cm entre o centro da janela e o caixilho, como se pode verificar na figura 16. Para determinar a temperatura do foco luminoso proveniente do holofote recorreu-se a um termopar para obter uma temperatura real, uma vez que pela câmara de infra-vermelhos apenas se tem uma informação relativa (devido à difícil calibração das emissividades).



Figura 18 - a) Pontos estudados, b) Plano geral.

A tabela seguinte mostra o gradiente térmico existente nos vários pontos da janela. O gradiente térmico nas várias zonas foi calculado com base na temperatura em cada um dos pontos, distribuídos na janela com uma distância de 1cm entre si.

Tabela 4 - Gradiente térmico existente nos vários pontos da janela.

Distancia (cm)	Temperatura (C°)	Gradiente (ΔC°)
1	26,6	
2	25,8	-0,8
3	26,4	-0,2
4	28,4	1,8
5	30	3,4
6	30,5	3,9
7	30,8	4,2

Estas medições correspondem a um feixe proveniente do holofote com uma temperatura de 30°C. Verificou-se que o ponto mais quente se situava no centro do vidro, uma vez que o holofote incidia grande parte da sua energia nesse local. Com estas condições obteve-se um gradiente térmico máximo existente entre os pontos mais afastados na ordem dos 4°C.

A mesma experiência foi repetida com um isolamento de cortiça entre o vidro e o caixilho. A temperatura do feixe do holofote para esta condição experimental rondou os 27°C obtendo-se os resultados seguintes:

Tabela 5 – Gradiente térmico existente nos vários pontos da janela com cortiça no caixilho.¹

Distancia (cm)	Temperatura (C°)	Gradiente (ΔC°)
1	26	
2	25	-1
3	25,5	-0,5
4	27,1	1,1
5	28	2
6	28,3	3,3

¹ Os pontos que possuem um gradiente negativo correspondem a uma parte da armação da janela que tem uma espessura maior.

7	29,6	4,6
---	------	-----

O gradiente térmico obtido (cerca de 4° C) foi semelhante à experiência anterior, concluindo assim que não existe vantagem na utilização deste material. Note-se que estes resultados derivam de uma situação experimental realizada em condições laboratoriais controladas, podendo não se assemelhar totalmente às condições do exterior. Um dos principais aspetos a considerar é o facto de o foco do holofote ser muito direcional ao centro do vidro, o que não aconteceria com a radiação solar que incidiria mais uniformemente no vidro. Deve também ser tomada em consideração a interferência de condições atmosféricas como o vento. Porém, a importância desta experiência é inegável, na medida em que tornou visível a possibilidade de obter um gradiente térmico ao longo da janela.

3.1.2. Experiência com luz natural

De modo a contornar os aspetos indicados anteriormente, considerou-se pertinente proceder à realização da experiência em condições naturais, isto é, ao ar livre. Assim, substitui-se o feixe do holofote pela radiação proveniente do sol. Numa primeira fase, recorreu-se à câmara térmica utilizada na experiência anterior (FLIRA310) para verificar a temperatura presente no vidro da janela. Colocou-se a janela direcionada para o sol num suporte com cerca de 40cm de altura, sob o qual se dispôs a câmara térmica.

No entanto, ocorreram algumas adversidades. A dificuldade em definir a emissividade do material da janela e do vidro, e também a existência de sombras, sendo assim impossível obter quaisquer medições.

Devido aos obstáculos encontrados na experiência precedente, optou-se por verificar as temperaturas nas várias zonas da janela através de um termopar. Realizaram-se quatro ensaios com diferentes condições em dois meses distintos. No primeiro ensaio, realizado à luz do dia ao ar livre, a janela foi colocada em cima de um banco com uma caixa de cartão por trás, de forma a simular o ambiente no interior de uma casa, como se pode verificar na figura 18.

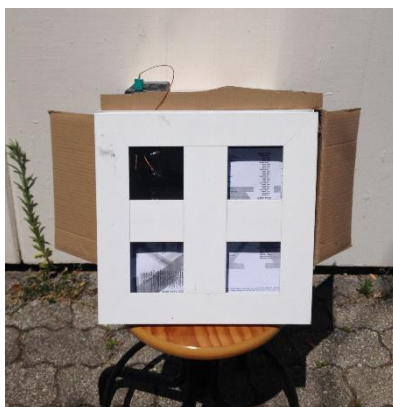


Figura 19 - Experiência com luz solar (primeiro ensaio).

No segundo ensaio, por outro lado, foi realizado durante a noite no interior de um edifício. Não sendo então necessária a simulação do ambiente no interior de uma habitação, retirou-se a caixa de cartão. No terceiro ensaio repetiram-se as condições do primeiro ensaio exceto que se procedeu à colocação de dois vidros isolados com plasticina, no sentido de tentar maximizar o gradiente térmico. Por fim, no quarto ensaio recriaram-se as condições do primeiro mas foi, no entanto, retirada a caixa de cartão.

A recolha de dados ocorreu em três momentos no mês de Março e também em três no mês de Julho. A previsão meteorológica, no que respeita à temperatura, oscilou entre 14°C a 18° C e 26°C a 30°C, respetivamente. Cada ensaio realizado em Março foi repetido em Julho com o intuito de verificar o comportamento do vidro e do gradiente térmico. Na tabela seguinte encontra-se a média dos resultados para cada mês.

Tabela 6 – Gradiente térmico da janela com luz solar

	ΔT vidro/caixilho, dia (C°)	ΔT vidro/caixilho, noite (C°)	ΔT vidro duplo, dia (C°)	ΔT sem caixa de cartão, dia (C°)
Março	4 - 5	0 - 1	1 - 3	4 - 5
Julho	5 - 6	0 - 1	2 - 4	5 - 6

Com os resultados obtidos pode-se verificar um aumento no gradiente térmico na janela no mês de Julho, uma vez que nesse período as temperatura são mais elevadas. Não se verificou um gradiente térmico durante a noite pelo menos num ambiente com temperaturas amenas. Note-se que não há necessidade de colocar um vidro duplo, uma vez que não potencializa o gradiente térmico presente no vidro. Em suma 4 ou 5°C de gradiente térmico possibilita um recurso a um dispositivo termoelétrico para geração de energia elétrica.

3.2. Dimensionamento do dispositivo termoelétrico

O dimensionamento do dispositivo é realizado conforme necessidade da aplicação. Assim sendo mostrar-se-ão alguns dimensionamentos que poderão ser estudados para diferentes necessidades de saída (tensão, corrente, potência). Neste trabalho considerou-se principalmente a potência de saída, sendo que tensão e corrente podem ser manipulados com as ligações em série/paralelo, cujo valor máximo é calculado através da equação:

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{N \times (S_n)^2 \times \Delta T^2}{4 \left(\frac{1}{\sigma \times d} \times \frac{L}{W} \right)} \quad (\text{eq.13})$$

Na fórmula precedente, $P_{m\acute{a}x}$ é potência de saída de 1 elemento (pois a geometria escolhida foi a de um único elemento), N representa o número de elementos, S corresponde ao coeficiente de Seebeck, ΔT é a diferença de temperatura, σ corresponde à condutividade elétrica do

elemento TE, d é a espessura do filme, L é o comprimento do elemento e, por fim, W representa a largura.

Algumas das variáveis da equação 13 não alteram o seu valor independentemente da geometria que se escolha, nomeadamente, S uma vez que é uma grandeza independente da geometria, ΔT porque depende das condições experimentais, σ porque é uma característica intrínseca ao material e d porque no dimensionamento não se vai variar a espessura.

Dimensionou-se três abordagens distintas (opção I, opção II e opção III), de modo a poder comparar e assim escolher a que obtém o maior valor de potência máxima, considerando um $\Delta T=4^\circ\text{C}$, um coeficiente de Seebeck de $-47\mu\text{V/K}$, um $\sigma = 1 \times 10^5 (\Omega\text{m})^{-1}$ e um $d = 600 \text{ nm}$. De seguida, explicar-se-á de modo mais detalhada cada uma das referidas geometrias, dos dimensionamentos realizados.

3.2.1. Opção I

Nesta primeira abordagem consideram-se oito elementos de AZO ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo, com um comprimento de 1 cm e uma largura de 2,5 cm (estas medidas estão de acordo com as dimensões do vidro que cabe na janela escolhida).

Para esta opção, as variáveis da fórmula apresentam os seguintes valores:

- $N= 8$;
- $L= 1 \text{ cm}$;
- $W= 2,5 \text{ cm}$;

A figura que se segue é a representação da referida geometria.

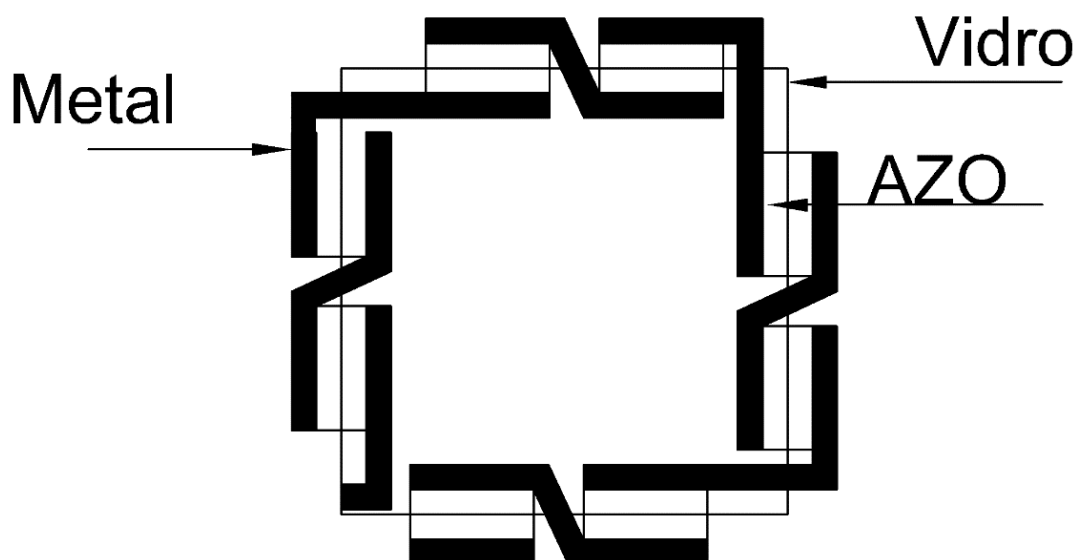


Figura 20 - Geometria com oito elementos ligados em série

3.2.2. Opção II

Numa segunda abordagem utilizaram-se apenas quatro elementos de AZO também ligados em série eletricamente e em paralelo termicamente, mas aumentando a largura dos elementos para 6 cm (mantendo o comprimento).

Para esta opção, as variáveis da fórmula apresentam os seguintes valores:

- $N = 4$;
- $L = 1 \text{ cm}$;
- $W = 6 \text{ cm}$;

A figura que se segue é a representação da referida geometria.

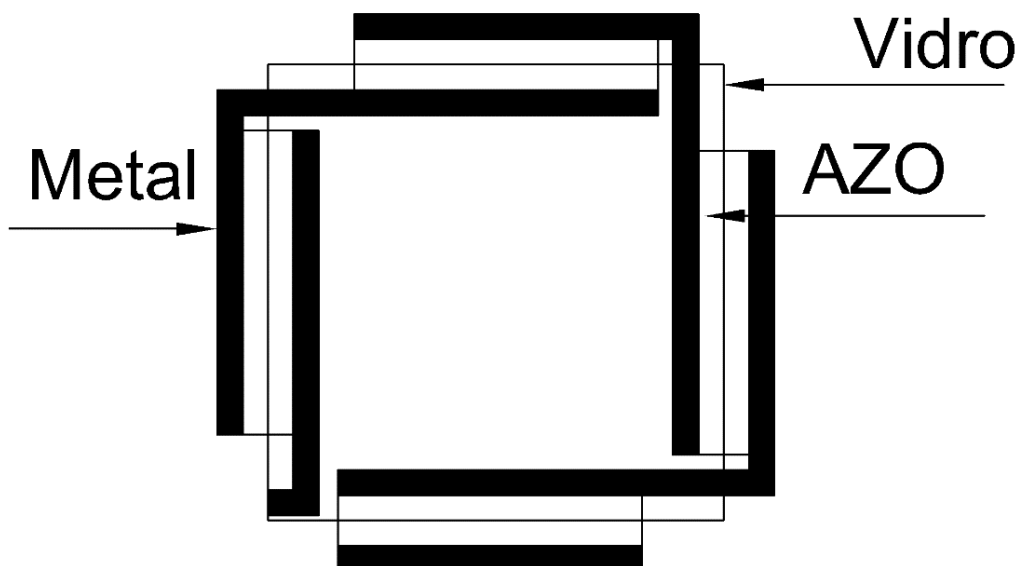


Figura 21- Geometria com quatro elementos ligados em série.

3.2.3 Opção III

Numa terceira abordagem 92 elementos AZO foram ligados em série eletricamente e termicamente em paralelo, no entanto reduziu-se a sua largura para 2mm. A geometria referida está representada na imagem 22.

Para esta opção, as variáveis da fórmula apresentam os seguintes valores:

- $N = 92$;
- $L = 1 \text{ cm}$;
- $W = 2 \text{ mm}$;

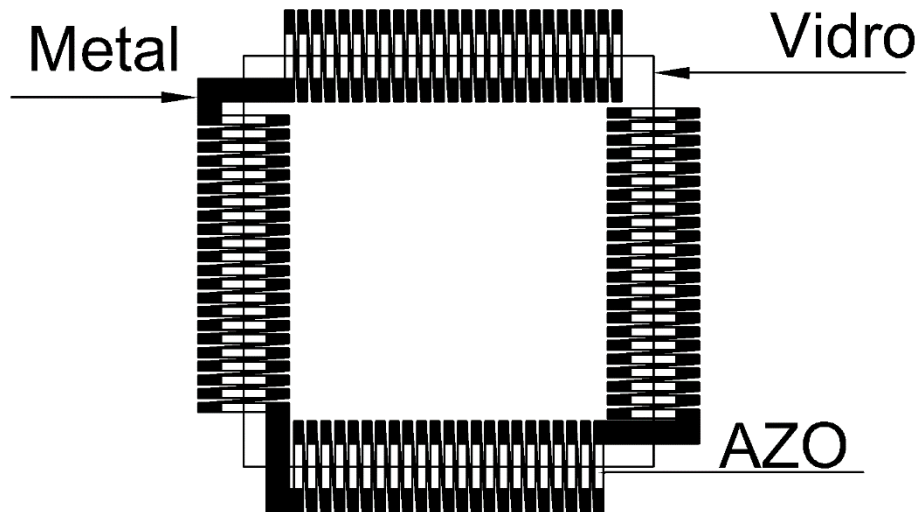


Figura 22 - Geometria com 92 elementos ligados em série

A geometria da opção II é a que apresenta uma potência maior quando comparada com a opção I e opção III, de tal modo que:

- Opção I: $P = 12,37 \text{ nW}$; $V_{out} = 0,752 \text{ mV}$ $I_{out} = 16,45 \text{ } \mu\text{A}$
- Opção II: $P = 1,48 \text{ nW}$; $V_{out} = 0,376 \text{ mV}$ $I_{out} = 39,48 \text{ } \mu\text{A}$
- Opção III: $P = 1,13 \text{ nW}$; $V_{out} = 8,865 \text{ mV}$ $I_{out} = 1,13 \text{ } \mu\text{A}$

A opção III tem uma quantidade elevada de elementos ligados em série, fazendo aumentar o valor da tensão. No entanto tem dimensões bastante mais reduzidas, resultando num maior aumento da resistência do circuito. A opção II, apesar de ter apenas quatro elementos ligados em série, apresenta um valor de potência ligeiramente mais elevado. Este facto deve-se às grandes dimensões dos elementos, conduzindo a uma redução significativa da resistência elétrica. No entanto, a tensão de saída é de apenas algumas centenas de microvolts. Assim em termos de aplicação prática, a opção III seria a melhor por possuir uma maior tensão e potência dentro da mesma ordem de grandeza. Porém, a opção II é a mais fácil de realizar experimentalmente e uma vez que neste trabalho apenas se pretende demonstrar o conceito, optou-se por realizar o demonstrador da opção II.

3.3 Produção do módulo

O filme fino de AZO foi depositado por pulverização catódica utilizando uma máscara com o padrão das zonas que se querem depositar no substrato. Os contactos de interligação entre as regiões de AZO foram depositados por evaporação térmica resistiva. No entanto, no módulo final optou-se por colocar fita condutora para estabelecer contacto entre os elementos por ser simples de aplicar, uma vez que não necessita de colocação de máscaras e também pelo facto de ser mais rápida e versátil a sua colocação.

Sabendo que os parâmetros de deposição influenciam as propriedades do filme fino, torna-se assim necessário haver uma otimização desses de modo a verificar a reprodutibilidade e uniformidade dos filmes em área de 9cmx9cm. A otimização dos parâmetros para aplicação em causa (janela) foi realizada por sucessivos testes até as propriedades do filme fino estarem otimizadas.

A otimização dos parâmetros de deposição são:

- Potência de deposição – 200 W
- Pressão inicial – $6,5 \times 10^{-7}$ mbar
- Pressão final – 3×10^{-5} mbar
- (V_{DC}) – 620 V
- Material – AZO
- Substrato – Vidro (9x9 cm)
- Pressão parcial de Árgon - 2×10^{-3} mbar
- Tempo de deposição – 2 horas
- Pré-deposição – 15 minutos
- Distancia do alvo em relação ao substrato – 15 cm

Para depositar o material com as dimensões do dimensionamento no substrato (vidro) recorreu-se a máscaras de Kapton. Este material, constituído por polimida (PI), resiste a temperaturas muito elevadas ($\pm 400^{\circ}\text{C}$) e a pressões na ordem de 1×10^{-7} conseguindo manter as propriedades físicas, elétricas, químicas e mecânicas, o que o torna um material ideal para suportar as condições do Sputtering. Como a colocação das máscaras no substrato foi realizada manualmente, é preciso considerar que é altamente provável que existam imprecisões no dimensionamento e de alinhamento. Outra forma de padronizar o material seria utilizando fotolitografia e polímeros fotossensíveis mas devido ao elevado custo desta técnica e por se tratar de prototipagem, optou-se pelo método mais simples e mais económico.

Na figura 23 mostra-se uma imagem do substrato de vidro onde se ia depositar o filme de AZO, com as zonas a depositar delimitadas com fita resistente a altas temperaturas.

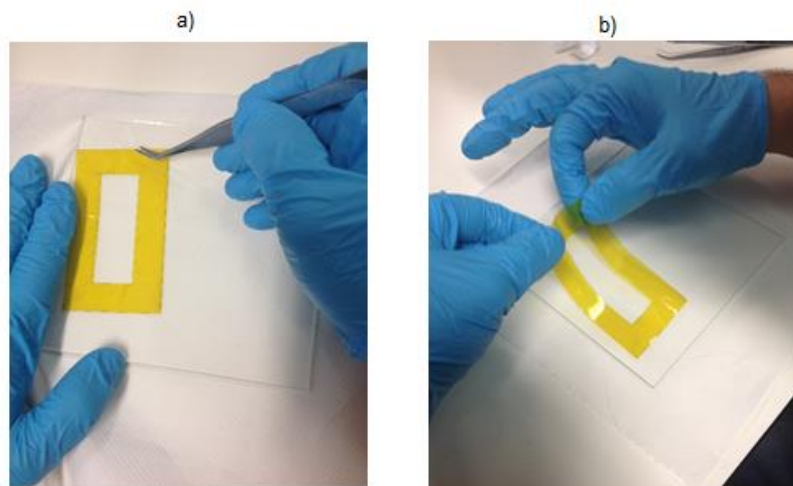


Figura 23 – a) e b) Montagem das máscaras de Kapton num substrato de vidro

De modo a simplificar a realização do demonstrador, a interligação dos elementos TE foi realizada com fita condutora em vez de se realizar uma nova deposição de metal

3.4. Caracterização do módulo

Os módulos TE do protótipo, formado por filmes de AZO com espessura média de 724,5 nm \pm 39,6 nm.

3.4.1. Caracterização termoelétrica

O coeficiente de Seebeck para cada elemento obtém-se colocando pontas de prova nas extremidades do elemento. A caracterização do coeficiente de Seebeck em todos os elementos em separado foi realizada com o intuito de verificar as propriedades individuais e verificar a sua semelhança. Teoricamente, a tensão de saída do circuito todo será a soma de todos os coeficientes dos elementos individuais a multiplicar pelo gradiente (caso o gradiente seja igual em todos os elementos).

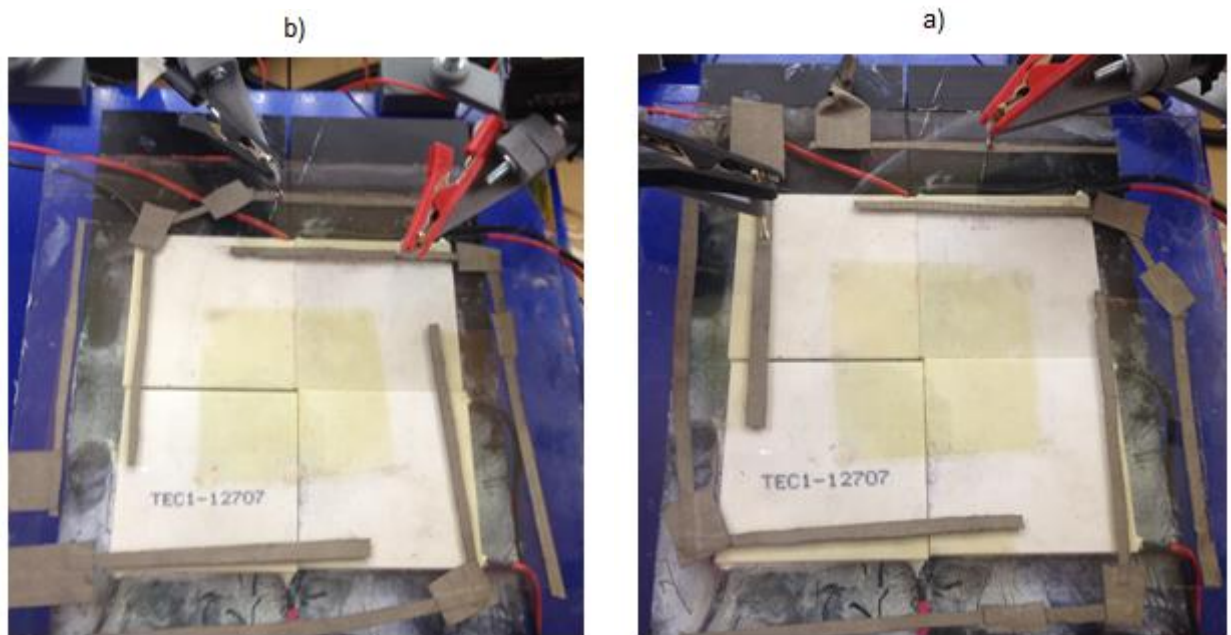


Figura 24 - a) Ligação circuito completo, b) Ligação de um elemento.

Os vários elementos medidos possuem coeficientes de Seebeck bastante semelhantes (\pm 54 μ V/K), motivo pelo qual só se apresentará o gráfico de um dos elementos.

No seguinte gráfico, encontram-se os pontos do gradiente térmico com a tensão correspondente.

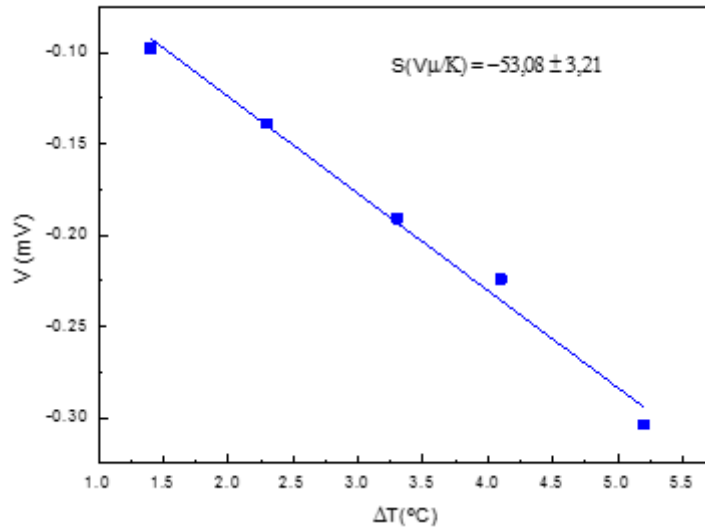


Figura 25 - Declive para obter Seebeck para um elemento.

Da representação gráfica do potencial termoelétrico obtido para cada gradiente térmico em função de ΔT (°C), obtém-se o valor do coeficiente de Seebeck (53,08 $\mu V/K$) através do declive. O valor obtido é superior ao valor obtido anteriormente (-47 $\mu V/K$) obtido nas amostras teste. Tal fato deve-se essencialmente a uma otimização dos parâmetros de deposição.

De seguida caracterizou-se as tensões obtidas pelo módulo completo (V_{out}), consoantes os diferentes gradientes térmicos.

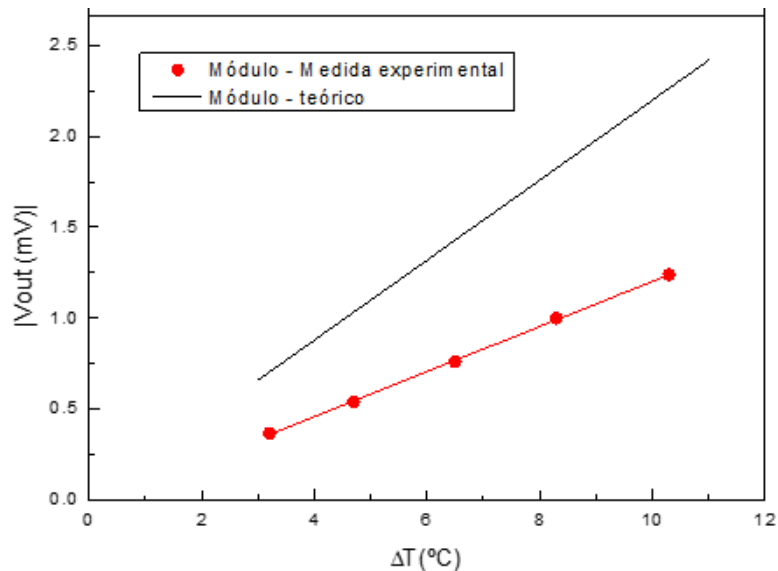


Figura 26 - Declive para a tensão de saída de todo o circuito, ou seja, dos 4 elementos ligados em série.

Na figura 26, verifica-se que as tensões obtidas pelo módulo estão com valores abaixo dos valores teóricos. O valor declive da tensão de saída em função do gradiente para todo o circuito seria cerca de $212 \mu\text{V}$ a multiplicar pelo gradiente (curva Teórico), uma vez que o circuito é constituído por quatro elementos. Como estão ligados em série, multiplica-se o Seebeck de um elemento por 4 ($4 \times 53 \mu\text{V/K}$). No entanto, o declive obtido na curva experimental da figura 26 é de $124 \mu\text{V/K}$, logo, inferior ao esperado, $212 \mu\text{V/K}$. Esta evidência pode ser explicada com a falta de uniformidade do gradiente térmico entre os elementos, o que se encontra evidenciado na figura 27, por limitação da área dos peltiers disponíveis para a realização deste trabalho e pelo desalinhamento dos elementos. Isto faz com que alguns elementos possuam um menor gradiente térmico do que o pretendido, nunca se conseguindo alinhar todos com os peltiers, afetando assim o valor de tensão de saída do módulo TE.

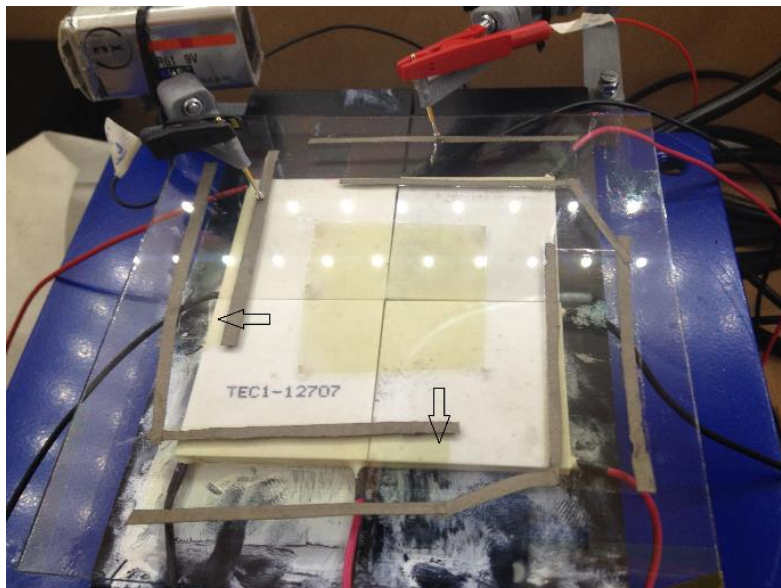


Figura 27 – Medição da tensão de saída de todo o circuito quando sujeito a um gradiente de temperatura.

Curva IV

Para a obtenção da curva de potência de saída do módulo utilizou-se a mesma montagem experimental utilizada para o cálculo do coeficiente de Seebeck. Inicialmente, caracterizou-se apenas um elemento do módulo com dois gradientes térmicos, nomeadamente 2°C e 5°C , obtendo-se os seguintes resultados da figura 28.

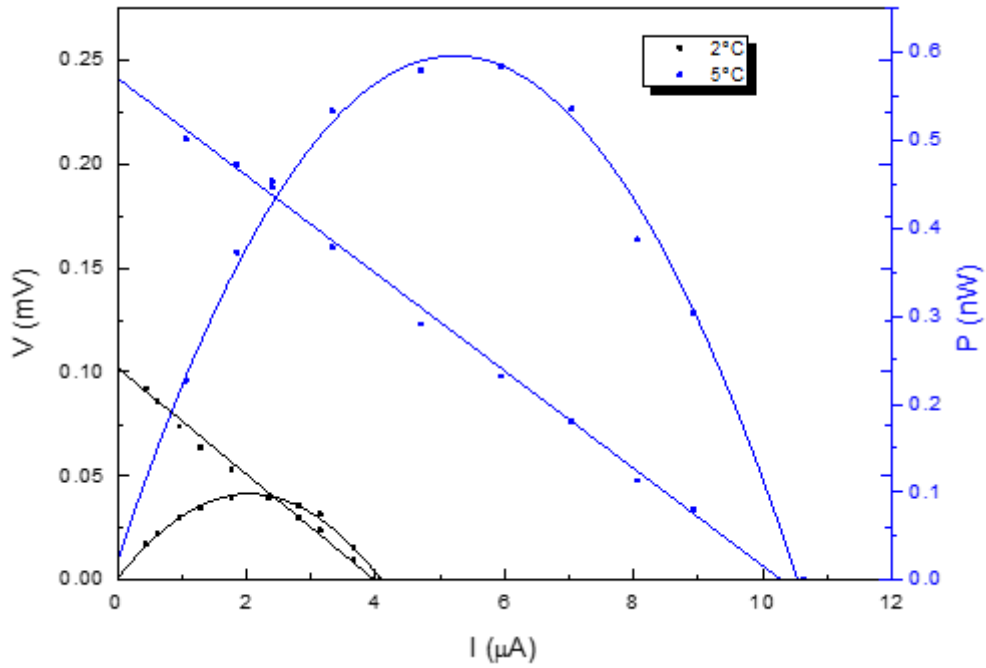


Figura 28 – Curva IV e de potência para 1 elemento com gradientes térmicos de 2°C e 5°C.

Os resultados mostram um aumento linear da potência com o gradiente de temperatura. Para um gradiente de 2°C obteve-se uma potência máxima cerca de 0,094 nW, uma corrente de 2 μA e uma tensão de 0,05 mV. No que diz respeito à curva IV com gradiente de 5°C a potência obtida é de 0,6 nW, com uma corrente de 5,985 μA e uma tensão de 0,26 mV.

O módulo TE produzido foi caracterizado utilizando os gradientes de 2°C e 4°C. Os resultados apresentam-se na figura 30.

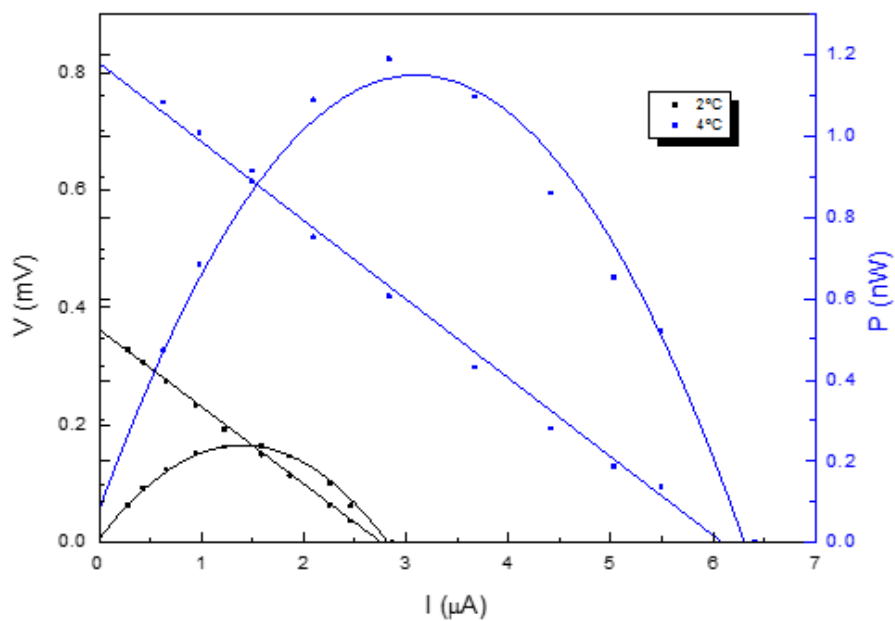


Figura 29 - Curva IV de todo o circuito (2°C) (4°C)

No caso do gradiente de 2°C verifica-se uma potência máxima para o módulo de $0,238\text{ nW}$, com uma corrente de $1,59\ \mu\text{A}$ e com uma tensão de $0,17\text{ mV}$. Para o gradiente de 4° a potência máxima é $1,19\text{ nW}$, com uma corrente de $3,03\ \mu\text{A}$ e uma tensão de $0,8\text{ nW}$. Tal como esperado verifica-se a duplicação do valor da potência com a duplicação do valor do gradiente de temperatura.

Comparando os resultados obtidos no módulo TE e nos elementos individuais, verificou-se uma diminuição de corrente em relação ao caso anterior, nomeadamente da curva de apenas 1 elemento para a curva de todo o circuito. Tal facto não deveria acontecer, uma vez que os elementos estão ligados em série, o que significa que ou um dos módulos está dar menos corrente por causa do alinhamento com o gradiente ou há um aumento da resistência dos contactos. Por outro lado a tensão do módulo ($0,8\text{mV}$) é próximo do quádruplo do valor do elemento ($0,25\text{mV}$). Neste caso a diferença pode dever-se ao gradiente entre os vários elementos não ser exatamente de 4°C , o que é difícil de garantir com a montagem experimental disponível.

Apesar das diferenças, os resultados experimentais estão de acordo com o esperado, podemos também avaliar as dificuldades técnicas surgidas. Neste caso as mais relevantes são, a interligação entre os vários elementos de modo a garantir que a resistência não aumenta e o gradiente térmico.

CAPITULO 4 – PROTÓTIPO

Depois de testado o módulo TE este foi incorporado no protótipo de uma janela. A janela é formada por um caixilho de alumínio (figura 31) com uma abertura de 10cm e um espaço de 13cm para colocação do vidro. Deste modo, o bordo do vidro está apoiado no alumínio cerca de 1cm de cada lado.

Um dos principais componentes para a construção do dispositivo foi a armação da janela (figura 30 a)), esta permite sustentar toda a estrutura e contém os caixilhos que possibilita a existência do gradiente térmico. Todo o dimensionamento do módulo foi realizado consoante as medidas da armação. Outro dos principais componentes é o vidro, este contém as deposições (módulo) e foi preso e isolado com plasticina à volta do caixilho, duas fitas condutoras foram colocadas nas duas extremidades do circuito de modo a poder caracterizar o dispositivo.

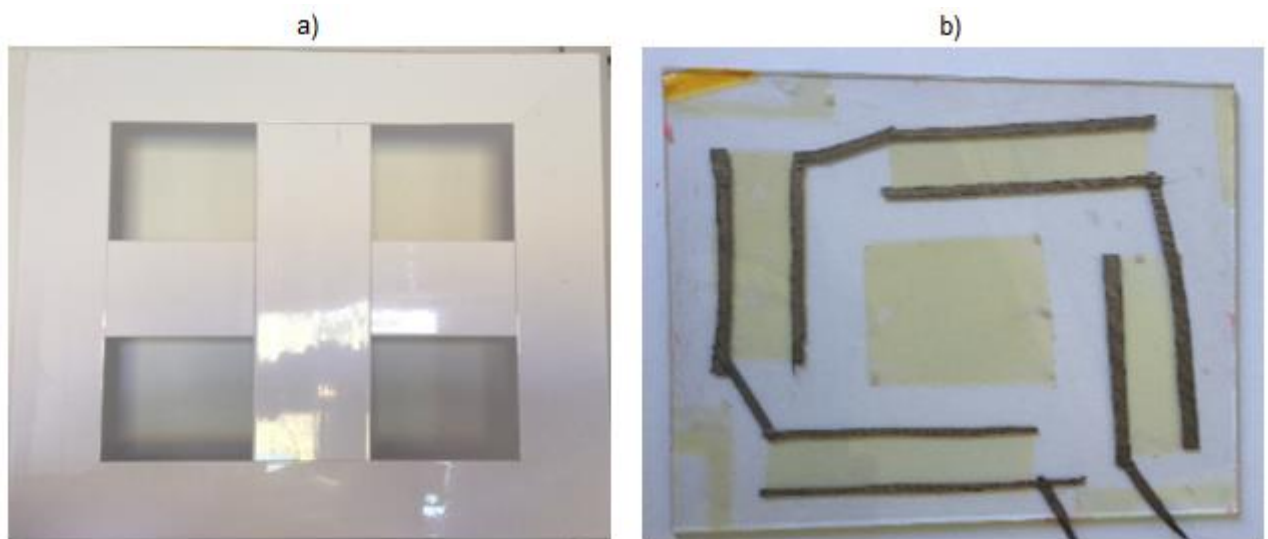


Figura 30 - a) Armação da janela, b) Módulo termoeletrico



Figura 31 – a) e b) Imagens do dispositivo a ser caracterizado.

4.1 Caracterização do protótipo

Para a caracterização do protótipo foi necessário traçar a curva IV com respectiva potência. Para tal ligou-se as fitas condutoras derivadas dos elementos a duas pinças de modo a estabelecer um circuito para a passagem da corrente elétrica. Para traçar a curva IV foi necessário usar uma resistência variável para poder modificar as resistências do circuito e assim, através de um multímetro portátil, retirar todos os dados (corrente, tensão e potência).

Com os valores de tensão e corrente obtidos obteve-se o seguinte gráfico. Os testes foram realizados no mês de Setembro com uma temperatura de 25°C com uma humidade de 70% e uma vento de 5 Km/h.

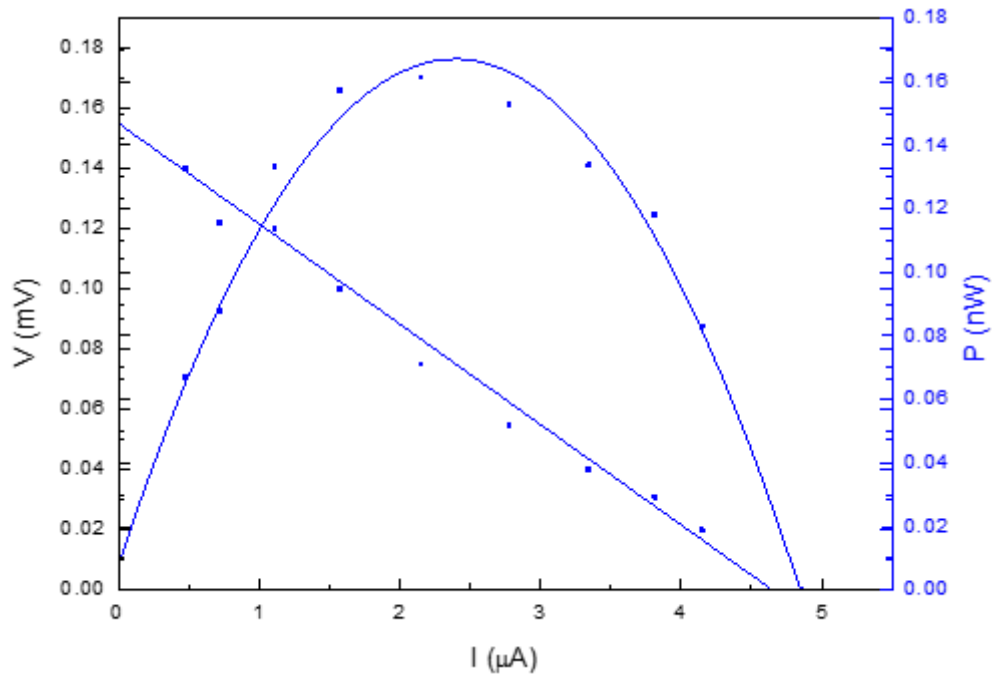


Figura 32 - curva IV de todo o dispositivo com condições reais.

Com um gradiente que ronda os 4°C, a potência máxima do módulo caracterizado no laboratório é de 0,17 nW, uma corrente de 2,3 μA e com uma tensão de 0,18 mV.

Verifica-se neste ensaio um decréscimo de potência quando comparado com o ensaio realizado em condições laboratoriais. Este decréscimo está relacionado principalmente com dois fatores, um deles é o facto de a experiência ser realizada em condições reais ficando exposto ao vento e assim perder algum gradiente térmico (gradiente variável). Outro fator bastante importante, é a variação do gradiente entre os diferentes elementos, este foi sobretudo causado pela intermitência da luz (dia nublado).

Estes dois fatores são também responsáveis pelo o decréscimo do V_{out} do dispositivo em relação aos valores anteriormente obtidos pelo módulo experimental. Recordando a figura 26, pode verificar-se onde se situa a tensão obtida pelo dispositivo.

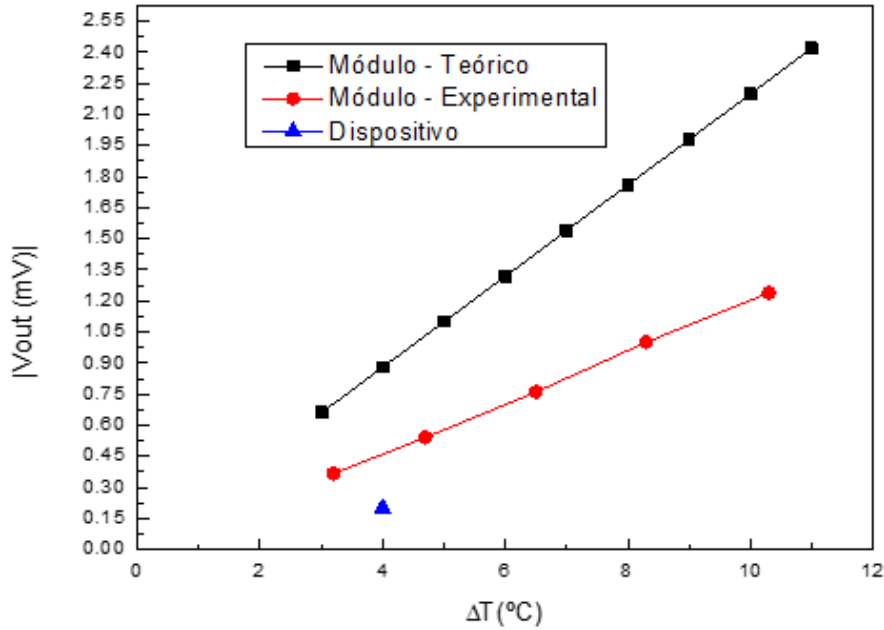


Figura 33 – Tensão obtida pelo dispositivo com experiência solar

Verifica-se que o V_{out} do dispositivo está um pouco abaixo da tensão obtida experimentalmente.

4.2 Energia obtida num dia

Para obter uma estimativa da energia obtida num dia foram considerados os seguintes parâmetros:

- As horas de sol existentes num dia – 8 horas
- O dispositivo funciona sempre com a potência máxima – 1.19 nW

$$\text{Energia}_{\text{dia}} = P_{\text{máx}} \times \text{Tempo}_{\text{sol}}$$

$$\text{Energia num dia} = 1,19 \times 10^{-9} \times 28800 = 3,42 \times 10^{-5} \text{ J.}$$

4.3 Extrapolação para uma janela com maiores dimensões

Para se obter um dimensionamento para uma janela com dimensões maiores, extrapolou-se o dimensionamento realizado na opção 2 para uma janela com $1 \times 1 \text{ m}^2$. Com estas dimensões poder-se-iam ligar 54 elementos em série eletricamente e termicamente em paralelo, considerando o mesmo gradiente térmico e o mesmo cumprimento dos elementos na opção II.

Para esta opção, as variáveis da fórmula apresentam os seguintes valores:

- $N = 54$;
- $L = 1 \text{ cm}$;
- $W = 6 \text{ cm}$;

A figura 33 representa a geometria referida.

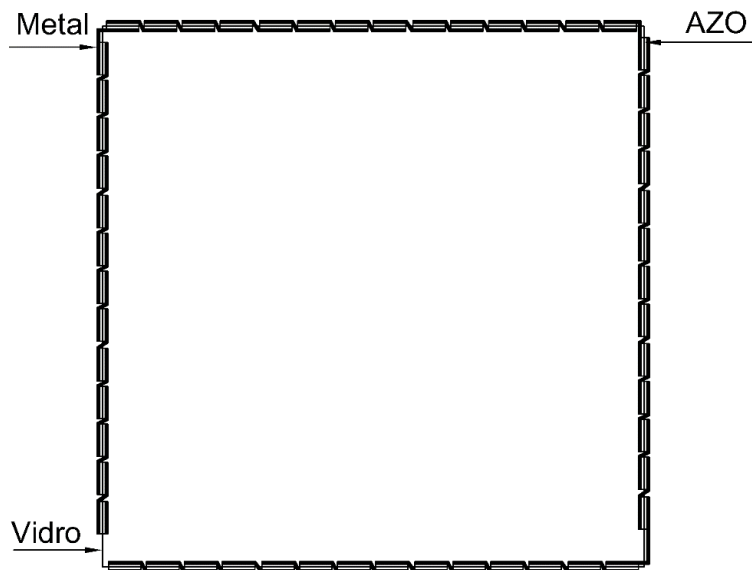


Figura 34 - Geometria com 54 elementos ligados em série com uma janela 1 m x 1 m

Considerando a tensão de quatro elementos ligados em série anteriormente caracterizados (0,8 mV para um gradiente de 4°C), o circuito perfaz uma tensão de 10,8 mV (13,5 vezes a tensão de um elemento), desprezando a resistência de contacto. A potência que o dispositivo teria com este dimensionamento seria de 16,1 nW, uma vez que seria 13,5 vezes a potência de 4 módulos em série (1,19 nW).

A extrapolação para uma janela de 1 m x 1 m pode ainda ser feita com o intuito de obter maior tensão. Assim, poder-se-ia ligar cerca 333 elementos com 2mm de largura, ligado eletricamente em série e termicamente em paralelo.

Para esta opção, as variáveis da fórmula apresentam os seguintes valores:

- N= 333;
- L= 1 cm;
- W= 2 mm;

Uma vez que o modelo com elementos de menores dimensões não foi testado, a potência e tensão do dispositivo são previstas com valores teóricos. Com este modelo o circuito teria cerca de 31,3 mV e uma potência de 41,1 nW, note-se que os valores são 333 vezes a potência (0,123 nW) e a tensão (0,094 mV) de apenas um elemento.

Os resultados obtidos demonstram que este conceito é viável, mas para materiais com um valor de potencial termoelétrico significativamente mais elevado. Ainda assim sempre para aplicações de baixo consumo energético. Porém a tendência futura será de se fazer o aproveitamento de toda a energia disponível (térmica, elétrica, etc) e os equipamentos terão tendencialmente um menor consumo de energia). Assim, é expectável que o conceito vingue quando as duas condições se atingirem.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

Através dos trabalhos laboratoriais, conclui-se que o protótipo (janela) que recorre a filmes finos com AZO depositado pode ser utilizado como um gerador de energia elétrica, aproveitando assim o gradiente térmico existente entre o vidro da janela e o vidro que se encontra no caixilho. Assim fica patente um enorme potencial no aproveitamento do gradiente térmico numa janela.

De seguida apresentam-se as principais conclusões em vários parâmetros da construção do dispositivo.

5.1.1 Mapeamento térmico da janela

Para se obter uma conclusão em relação ao recurso térmico existente entre o vidro no centro da janela e o vidro no caixilho desta, realizaram-se várias experiências em duas épocas distintas do ano (Março e Julho). Uma das conclusões obtidas foi o facto de quanto mais a janela estiver num ambiente com temperaturas mais elevadas maior será a diferença entre o vidro e o caixilho. Isto acontece porque o vidro está completamente exposto ao sol e assim aquece mais do que o vidro que se encontra no caixilho, uma vez que está protegido pela sua sombra. Outra conclusão retirada foi a utilização de apenas um vidro em detrimento de dois vidros instalados na janela. Com a utilização de dois vidros o gradiente térmico diminuía, uma vez que o calor era distribuído pelos dois vidros. Foi difícil retirar notas conclusivas na existência de um gradiente térmico durante a noite, uma vez que no ensaio laboratorial a janela não se encontrava em contacto com as temperaturas exteriores, estando apenas em contacto com o vidro de outra janela com maiores dimensões. Não se descarta a hipótese de existir um gradiente térmico na janela quando estiver sujeita a temperaturas exteriores muito baixas em contraste com a temperatura mais amena do interior da habitação.

5.1.2. Dimensionamento

Com o intuito de obter um dimensionamento adequado comparou-se a potência de saída de três geometrias diferentes. Verificou-se que as medidas dos elementos tem uma maior preponderância comparativamente com a colocação de um maior número de elementos. No entanto, é importante não desprezar o valor da resistência de contactos, uma vez que tem um papel importante num dispositivo TE. Concluiu-se que quanto menor for a resistência elétrica de um dispositivo (poucos elementos ligado em série com grandes dimensões), maior predominância terá a resistência de contactos em função da potência de saída. Já em dispositivos com muitos elementos ligados em série (maior resistência elétrica) a resistência de contactos será pouco preponderante, uma vez que não influencia muito na resistência do

circuito. No entanto, a aplicação do dispositivo (necessidade de saída) terá um papel fundamental na geometria escolhida, na medida em que pode obter mais tensão no caso de obter muitos elementos com pequenas dimensões ligados em série. Ou obter maior corrente se optar por ligar poucos elementos em série.

5.1.3 Etapas de deposição

Foi necessário realizar várias deposições de materiais e utilizar processos diferentes para se obter as condições necessárias (parâmetros de deposição) e o material otimizado. Assim, determinou-se que as propriedades do filme fino são fortemente manipuladas pelos parâmetros de deposição e pelos métodos utilizados.

Considerou-se o AZO o material indicado por ter um coeficiente de Seebeck elevado, por possuir as propriedades dos TCO's anteriormente explicitadas, por ser um material abundante e também por ter custos relativos baixos. A realização de um módulo com apenas um elemento do tipo-n em detrimento de um módulo com um par (tipo-n e tipo-p) obtém melhores resultados nos coeficientes termoelétricos e assim uma maior eficiência. Tal facto acontece devido a resultados inferiores em materiais do tipo-p obtidos no laboratório onde se realizou a presente dissertação.

Na etapa de deposição do material em filme fino ocorreram inúmeras adversidades. O Efeito sombra nas máscaras provoca no filme fino algumas zonas negras nas suas margens, causando pequenas degradações nos vários elementos. Este efeito era causado por más formações e rugas nas máscaras, a quando da sua colagem manual. As pequenas degradações nos elementos eram difíceis de ser ultrapassadas uma vez que a colocação das máscaras eram sempre realizadas manualmente. Futuramente numa realização a larga escala a colocação destas teriam de ser feita mecanicamente, por exemplo litografia.

5.1.4 Resultados obtidos pelo protótipo

Observou-se um aumento linear no valor da potência do dispositivo com o aumento do gradiente térmico. No entanto, verificou-se que as potências obtidas pelo protótipo não foram as teoricamente esperadas. Tal fato deveu-se sobretudo às imprecisões na colocação das máscaras no substrato, tendo um desalinhamento dos elementos em relação às margens da janela. A resistência de contactos é outro fator bastante importante.

É importante considerar o papel das condições exteriores, especialmente do vento, a quando da caracterização do dispositivo. A realização dos teste de luz solar foi realizado sem o dispositivo estar instalado numa habitação, influenciando bastante as temperaturas nas várias zonas da janela.

5.2 Perspetivas futuras

Como perspectivas de trabalhos futuros, referiu-se já a necessidade de melhorar as propriedades termoelétricas dos materiais, um aumento do potencial termoelétrico é fundamental para se obterem dispositivos TE com valores de potência significativamente superiores.

O aproveitamento e estudo de outras soluções que possuam um maior gradiente térmico é também um caminho que deve ser explorado. Adicionalmente diferentes geometrias dos módulos TE podem também ser implementadas.

Na continuidade deste trabalho exploratório, deveriam ser estudados os gradientes na janela parte interior e exterior de uma janela aplicada num edifício.

Pensando na produção e na implementação do conceito, seria necessário realizar módulos com uma transmitância elevada, nesse sentido haveria que estudar outros materiais de interligação entre elementos.

Neste trabalho laboratorial as máscaras para a deposição de filme fino foram colocadas manualmente, futuramente numa realização em larga escala, a colocação destas teriam de ser feita mecanicamente, de modo a garantir o alinhamento dos elementos.

Um dos estudos que poderia ser realizado seria a influência das temperaturas exteriores na obtenção do gradiente térmico. Poderia passar pela verificação do comportamento do gradiente térmico consoante a variação da temperatura exterior. Assim obter-se-ia estudo mais completo, em relação ao mapeamento térmico da janela, em qualquer altura do dia e qualquer mês do ano.

Referências

- [1] WEBER, J. ; POTJE-KAMLOTH, K. ; HAASE, F. ; DETEMPLE, P. ; VÖLKLEIN, F. ; DOLL, T. - Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics. *Sensors Actuators A Physics*. vol. 132, 2006, p. 325–330.
- [2] NAJAFI, H. ; WOODBURY, K. - Optimization of a cooling system based on Peltier effect for photovoltaic cells, *Solar Energy*. vol. 91, 2013, p. 152–160.
- [3] SOOTSMAN, J. ; CHUNG, D. ; KANATZIDIS M. - New and old concepts in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, 2009, p. 8616–8639
- [4] MEDINA, P. ; ROBLES, M. ; ALMEIDA, A. ; ORDAZ, F. - Maximum Power of Thermally and Electrically Coupled Thermoelectric Generators. *Entropy*. vol. 16, May 2014 p. 2890–2903.
- [5] LIU, H. - The Development of Novel Window Systems Towards Low Carbon Buildings. University of Nottingham. September, 2012, Dissertação de Doutorado.
- [6] ROWE D.M. - CRC Handbook of thermoelectrics. CRC press, 1995.
- [7] OHTAKI, M. - Oxide Thermoelectric Materials for Heat-to-Electricity Direct Energy Conversion. Micro Review, University Kyushu, 1821, p. 1-6.
- [8] BÖTTNER, H. ; NURNUS, J. ; GAVRIKOV, A. ; KÜHNER, G. ; JÄGLE, M. ; KÜNZEL, C. ; EBERHARD, D. ; PLESCHER, G. ; SCHUBERT, A. ; SCHLERETH, K. - New Thermoelectric Components Using Microsystem Technologies. *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 13. no. 3, 2004. p. 414–420.
- [9] BARANOWSKI, L. ; SNYDER, G. ; TOBERER, E. - Effective thermal conductivity in thermoelectric materials. *Journal Applied Physics*, vol. 113, no. 204904. 2013, p. 1-9.
- [10] CAHAYA A. ; TRETIAKOV O. ; Bauer G. - Spin Seebeck power generators. *Applied Physics Letters.*, vol. 104, no. 042402, Jan. 2014. p. 1-4.
- [11] SHAKOURI, A. - Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. *Annual Reviews Materials Res.*, vol. 41, 2011, p. 399–431.
- [12] INAYAT, S. - Nano Materials Enabled Thermoelectricity From Windows Glasses. University of Science and Technology Thuwai, Kingdom of Saudi Arabia, 2012. Dissertação de Doutorado.
- [13] RIFFAT, S. ; MA, X. - Thermoelectrics : a review of present and potential applications. *Applied Thermal Engineering*. vol. 23, 2003, p. 913–935,
- [14] LI, J. ; LIU W. ; ZHAO, L. ; ZHOU, M. - High-performance nanostructured thermoelectric materials. *NPG Asia Mater*, vol. 2, no. 4, Oct. 2010. pp. 152–158.
- [15] ANWAR, S. ; ANWAR, S. ; MISHRA, B. ; SINGH S. - Investigations on structural, optical and thermoelectric parameters of spray deposited bismuth selenide thin films with different substrate temperature. *Mater. Chem. Phys.* Aug. 2014. p. 1–6,
- [16] SHIRAI, K. ; YAMANAKA, K. - Mechanism behind the high thermoelectric power factor of SrTiO₃ by calculating the transport coefficients. vol. 053705. 2013. pp. 1–12.

- [17] WANG, X. ; YANG, Y. ; ZHU, L. ; - Effect of grain sizes and shapes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials. *J. Appl. Phys.*, vol. 110. no. 2. 2011. p. 024312.
- [18] Thermoelectrics. Disponível online em: <http://www.thermoelectrics.caltech.edu/thermoelectrics/index.html> ; [Consult.22-2014].
- [19] CARMO, J. ; GONCALVES, L. ; WOLFFENBUTTEL, R. ; CORREIA, J. - A planar thermoelectric power generator for integration in wearable microsystems,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 161, no. 1–2, Jun. 2010. pp. 199–204.
- [20] NARDUCCI, D. - Electric power output optimization in Seebeck generators: Beyond high ZT. 2012. pp. 532–535,
- [21] WANG, H. ; PORTER, W. ; BÖTTNER, H. ; KÖNIG, J. ; CHEN, L. ; BAI, S. ; TRITT, T. ; MAYOLET, A. ; SENAWIRATNE, J. ; SMITH, C. ; HARRIS, F. ; GILBERT, P. ; SHARP, W. ; LO, J. ; KLEINKE, H. ; KISS, L. - Transport Properties of Bulk Thermoelectrics An International Round-Robin Study Part I: Seebeck Coefficient and Electrical Resistivity. *J. Electron. Mater.* vol. 42, no. 4. Jan. 2013. pp. 654–664,
- [22] ALFREDO, C. - Estudo de viabilidade do aproveitamento do calor de escape para geração de energia elétrica em automóveis. Universidade de Taubaté. São Paulo, 2012. Dissertação de Mestrado.
- [23] WE, J. ; KIM, S. ; CHO, B. - Hybrid composite of screen-printed inorganic thermoelectric film and organic conducting polymer for flexible thermoelectric power generator. *Energy*. vol. 73, Jul. 2014. pp. 506–512,
- [24] KIM, S. ; WE, J. ; KIM, G. ; CHO, B. - Simultaneous measurement of the Seebeck coefficient and thermal conductivity in the cross-sectional direction of thermoelectric thick film. *J. Appl. Phys.* vol. 112. no. 10. 2012. p. 104511.
- [25] CHODAY, S. ; ROY, K. - Sensitivity analysis and optimization of thin-film thermoelectric coolers. *Journal of applied physics*. vol. 113, no. 214906. 2013.
- [26] MADAN, D. ; CHEN, A. ; WRIGHT, P. ; EVANS, J. - Dispenser printed composite thermoelectric thick films for thermoelectric generator applications. *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 3, 2011. p. 034904.
- [27] FERGUS, J. - Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion,” *Journal European Ceramic Society.*, vol. 32, no. 3, Mar. 2012. pp. 525–540,
- [28] ZORBAS, K. ; HATZIKRANIOTIS, E. ; PARASKEVOPOULOS, K. ; KYRATSI, T. - On the Use of Thermoelectric (TE) Applications Based on Commercial Modules : The Case of TE Generator and TE Cooler. 2009. pp. 1137–1143,
- [29] CHAMPIER, D. ; BÉDÉCARRATS, J. ; KOUSKSOU, T. ; RIVALETTO, M. ; STRUB, F. ; PIGNOLET, P. - Study of a TE (thermoelectric) generator incorporated in a multifunction wood stove. *Energy*, vol. 36, no. 3, Mar. 2011. pp. 1518–1526.
- [30] BEKE, S. - A review of the growth of V2O5 films from 1885 to 2010. *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 6, Jan. 2011, p. 1761–1771,
- [31] CUNHA, I. - Desenvolvimento de nanofilmes à base de óxido de tungstênio para aplicações em transistores electrocrômicos. FCT-UNL, 2013. Tese de Mestrado.

- [32] LOUREIRO, J. ,et all. Cutting- Edge Room Temperature Thermoelectric Properties of AZO Thin Films. Electronic and Materials Applications 2014, Estados Unidos, 2014.
- [33] SANTOS, R. - Produção e desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais termoelétricos. FCT-UNL, 2011. Dissertação de Mestrado.
- [34] Gomes, L. - Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro / Nanocristalino. FCT-UNL, 2009. Dissertação de Mestrado.
- [35] PIMENTEL, A. - Desenvolvimento de películas à base de ZnO , condutoras e resistivas para aplicação em electrónica transparente. FCT-UNL, 2006. Dissertação de Mestrado.
- [36] Thermoelectrics. Disponível online em :
http://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_eletr%C3%B4nico_de_varredura ;
 [Consult. 10 de Agosto 2014].
- [37] PARREIRA, P. - Filmes Finos de Óxidos Metálicos Estudo e Aplicações. FCT-UNL, 2011. Dissertação de Mestrado.
- [38] AMORIM, C. - Propriedades de Transporte em Oxidos Condutores Transparentes (TCOs): In $2O_3$, Sn O_2 e Sn O_2 : F. Universidade Federal de São Carlos. Março 2014. Dissertação de Mestrado.
- [39] Símbolos para circuitos eléctricos. Disponível online em:
<http://www.escolavirtual.pt/assets/conteudos/downloads/10fqa/sce.pdf> ; [Consult. 1 Setembro 2014].