



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Stato di avanzamento della attività
scientifica condotta per la realizzazione di
dimostratori piroelettrici a base di
nanopolveri di ZnS e relativa
caratterizzazione funzionale

A. Montone, F. Cognini, G. De Santis

Report RdS/PTR2020/273

STATO DI AVANZAMENTO DELLA ATTIVITÀ SCIENTIFICA CONDOTTA PER LA REALIZZAZIONE DI DIMOSTRATORI PIROELETTRICI A BASE DI NANOPOLVERI DI ZNS E RELATIVA CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE

A. Montone, F. Cognini, G. De Santis (ENEA)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: "Materiali di frontiera per usi energetici"

Work package: *WP2 - Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici esplorativi*

Linea di attività: *LA 2.5 Implementazione e messa punto dei processi di fabbricazione di materiali piroelettrici*

Responsabile del Progetto: ing. Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work package: Amelia Montone (ENEA)

Gli autori desiderano ringraziare la Dr.ssa Radenka Krsmanovic Whiffen vincitrice della borsa biennale di Horizon 2020 dell'Unione europea nell'ambito dell'accordo Marie Skłodowska-Curie N. 797951 ospite presso l'ENEA Casaccia per il suo contributo sui materiali piroelettrici.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 REALIZZAZIONE DELLE CELLE PIROELETTRICHE.....	5
3 ALLESTIMENTO DEL SISTEMA DI MISURA DI DISPOSITIVI PIROELETTRICI E CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE DEI DISPOSITIVI PREPARATI	7
3.1 MISURE COEFFICIENTE PIROELETTRICO.....	7
3.2 MISURE PELTIER	15
3.3 MISURE CONVEZIONE FORZATA	22
3.4 MISURE LASER	27
4 CONCLUSIONI.....	30
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	31

Sommario

L'attività di ricerca del progetto sui piroelettrici prevede la realizzazione di prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici a base wurtzite.

In questo secondo anno di attività sono state realizzate le celle piroelettriche utilizzando campioni ceramici di ZnS ottenuti sperimentalmente per poter verificare le funzionalità piroelettriche dei dimostratori a base wurtzite.

E' stata allestita la strumentazione descritta nel report del primo anno, celle Peltier, laser, convezione forzata e sistema di test piroelettrico, per la misura dei dispositivi piroelettrici. Sono stati misurati i coefficienti piroelettrici i cui risultati sono in accordo con i dati di letteratura simili, la corrente piroelettrica, i cicli termici per temperature fino a 150°C.

I campioni hanno mostrato un comportamento piroelettrico, i valori di corrente misurati sono dell'ordine delle decine di pA per un'area del campione di 34,19 mm².

1 Introduzione

Tra i meccanismi di funzionamento degli *energy harvester*, l'effetto piroelettrico costituisce un'opzione studiata ma ancora poco applicata. Infatti pochi sono ancora i lavori in letteratura dedicati a questo argomento [1-6].

I materiali piroelettrici presentano la spontanea capacità di generare temporaneamente un potenziale elettrico, nel momento stesso in cui siano scaldati o raffreddati.

La selezione del materiale piroelettrico più idoneo ad una data applicazione dipende dall'efficienza di conversione energetica. Una misura di tale efficienza è il "coefficiente piroelettrico". Tale valore viene utilizzato per quantificare la conversione energetica da energia termica ad energia elettrica.

L'effetto piroelettrico è in grado di produrre correnti dell'ordine dei nano ampere (nA), e questo chiaramente limita l'impiego dei materiali e generatori piroelettrici all'alimentazione di piccoli dispositivi elettronici [7, 8].

Del resto, lo sviluppo tecnologico, orientato sempre di più al low-power, ha dato vita a componenti elettronici in grado di funzionare con energie minime dell'ordine dei milliwatt, accumulandole per esempio tramite condensatori e convertendole in modo opportuno. In molti casi questo è sufficiente ad alimentare dispositivi portatili a microcontrollore, come sensori wireless e sistemi di monitoraggio remoti. Si comprende, quindi, come sia assolutamente da promuovere lo studio e sviluppo di dispositivi in grado di produrre anche piccole quantità di energia elettrica.

Attualmente, sebbene siano già stati depositati alcuni brevetti, i generatori piroelettrici sono ancora ad un livello di ricerca di base e assolutamente lontani dalla prototipazione.

L'attività di ricerca di questo progetto sui piroelettrici prevede la realizzazione di prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici a base wurtzite [9-13]. Nel primo anno è stata esplorata la possibilità di ottenere prototipi di generatori piroelettrici con componenti piroceramici usando nanopolveri di wurtzite. E' stato inoltre predisposto il set-up per misure dei dispositivi piroelettrici al variare della temperatura e della frequenza. In questo report verranno mostrati i generatori piroelettrici ottenuti e la caratterizzazione piroelettrica dei ceramici di ZnS.

2 Realizzazione delle celle piroelettriche

I materiali ceramici utilizzati per la realizzazione dei dispositivi sono stati ottenuti con il processo di fabbricazione del Two-Step Sintering (TSS) e Single Step Sintering (SSS) utilizzando come materiale precursore una polvere commerciale di dimensione micrometrica di ZnS con 20% cubico e 80% esagonale (MC). Cilindri di diametro 6.6 mm, come mostrati in Figura 1 sono stati ottenuti e sono stati tagliati a spessori di 1,2-1.5 mm, lappati con la normale procedura metallografica ed evaporati con Au (spessore 150 nm).



Figura 1 Ceramico Wurtzite ZnS

I componenti ceramici preparati con la polvere commerciale hanno dato ottimi risultati e sono stati quindi utilizzati per la caratterizzazione piroelettrica.

I componenti ceramici provenienti dalla nanopolvere di ZnS prodotta in laboratorio appariva di colore nera e poco densa come riportato nel report sulla messa a punto dei processi di fabbricazione di materiali ceramici con proprietà piroelettriche dovuto alla presenza di residui carboniosi della nanopolvere precursore nonostante i ripetuti lavaggi alla quale è stata sottoposta, si cercherà di migliorare la purezza della nanopolvere aumentando il numero dei lavaggi e della temperatura di trattamento termico dopo sintering.

Per misurare l'uscita piroelettrica di un campione ceramico w-ZnS è stato creato un semplice dispositivo (una "pirocella"): sul campione ceramico sono stati evaporati elettrodi di Au su entrambi i lati ed è stato montato su una base isolante rettangolare (vetronite) metallizzata con Cu utilizzando vernice argentata o colla epossidica conduttiva; il collegamento elettrico è stato ottenuto con sottili fili di Cu che sono stati saldati al campione e alla base di vetronite utilizzando una lega di stagno. Questo dispositivo è stabile dalla temperatura ambiente fino a circa 180°C.

Il dispositivo piroelettrico creato è mostrato in Figura 2 usando un approccio utilizzato nella fabbricazione di celle fotovoltaiche, dove gli elettrodi superiori e inferiori sono evaporati sul campione, in particolare è stato evaporato un layer di Au di spessore controllato di 150 nm.

Le misure del coefficiente piroelettrico e di corrente sono state effettuate utilizzando sia il dispositivo precedentemente descritto sia solo il campione ceramico con gli elettrodi di Au evaporati, in questo ultimo caso il campione è posto come in Figura 3, il campione è posto tra una base metallica inferiore ed una superiore e stretto con una molla, ulteriori dettagli sono forniti nel paragrafo 3.1.

I campioni utilizzati sono stati MC SSS e MC TSS.

Lo spessore dei campioni scelto assicura una conducibilità elettrica come da letteratura [9] per il ZnS, infatti la conducibilità del campione MC TSS di spessore 1,2 mm e sezione 34,19 mm² è circa di 8,82 x10⁻¹⁰ S/m a temperatura ambiente, la resistenza è di 4 G ohm.

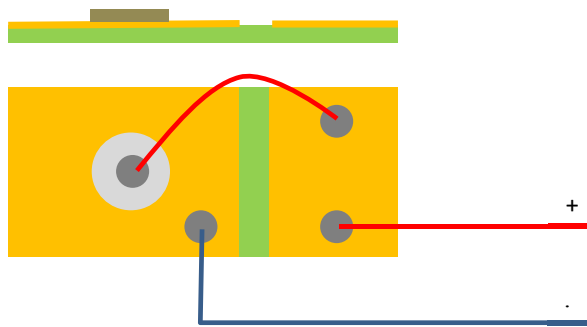


Figura 2: Schema montaggio e collegamento campione e foto del dispositivo

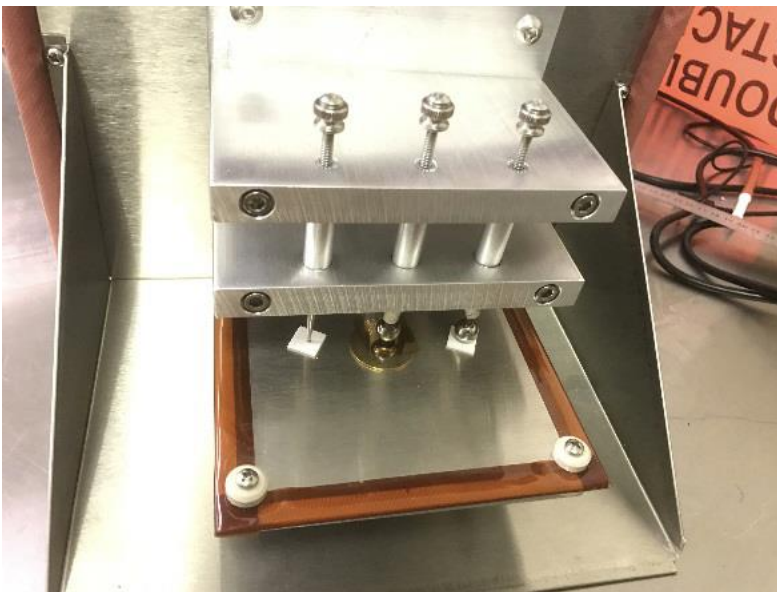


Figura 3 Connessione elettrica con molla (Polyk PK-SPIV17T)

3 Allestimento del sistema di misura di dispositivi piroelettrici e caratterizzazione funzionale dei dispositivi preparati

3.1 Misure coefficiente piroelettrico

La piroelettricità è una polarizzazione indotta da un cambiamento di temperatura, che può verificarsi solo nei materiali senza un centro di simmetria. Il fenomeno generale della piroelettricità può essere suddiviso in tre categorie. Se il cristallo è bloccato in modo tale che non può subire deformazioni e

la sua temperatura è uniformemente cambiata, qualsiasi polarizzazione elettrica osservata è considerata una piroelettricità primaria. Se, durante una variazione di temperatura uniforme, il cristallo è libero di espandersi allora la polarizzazione avrà un incremento aggiuntivo derivato da piezoelettricità e derivante dalla deformazione. Questa polarizzazione aggiuntiva è chiamata piroelettricità secondaria. Se un cristallo subisce una variazione di temperatura non uniforme qualsiasi polarizzazione risultante prende il nome di piroelettricità terziaria. In pratica è difficile produrre una variazione di temperatura completamente uniforme in tutto il volume del campione, poiché ciò richiederebbe un infinitamente lenta variazione di temperatura. Ne consegue che le tensioni di polarizzazione misurate includono sempre un certo contributo di effetti terziari. Le tensioni di polarizzazione sono grandi e il metodo merita considerazione pratica a causa della sua sensibilità.

Le proprietà piroelettriche sono state misurate con il Pyroelectric Test System (PK-SPIV17T, State College, PA, USA) utilizzando un Keithley 6517 B Picoammeter.

Le caratteristiche della strumentazione, mostrata nella Figura 4, sono per la misura della corrente piroelettrica:

- La corrente con scala pA è misurata con l'elettrometro Keithley 6517 B con cavi schermati triassiali;
- Temperatura: da -184 a 300 C con raffreddamento ad azoto liquido;
- Camera completamente schermata con isolamento elettrico montato sul lato interno dello sportello della camera per un facile caricamento del campione (Figura 5);
- La misurazione della corrente pA viene letta attraverso un elettrodo a sfera caricato a molla per mantenere un collegamento elettrico senza danneggiare il campione (adatto anche per film polimerici sottili e morbidi). (Figura 5);
- Il programma LabView QControl© imposta automaticamente il test e registra i risultati con la termocoppia vicino al campione;
- Dimensione del campione: fino a 8 cm di diametro, fino a <3 mm;
- E' provvisto di un alimentatore/amplificatore stabile per l'alta tensione (10 kV/ 2 mA).



Figura 4 Pyroelectric Test System (PK-SPIV17T)



Figura 5 Particolare della camera schermata

Il Sistema PK-SPIV17T è stato utilizzato per misurare il coefficiente piroelettrico e monitorare le sue variazioni a differenti frequenze:

$$p = i / (A \, dT/dt)$$

Sono stati utilizzati range di temperature da 20°C a 150°C e range di frequenza di riscaldamento da 2 a 10°C/min.

I range di temperatura utilizzati sono compatibili con la stabilità del dispositivo piroelettrico progettato, mostrato in Figura 2.

Il PK-SPIV17T è stato utilizzato sia con il sistema a molla sia con il dispositivo di Figura 2 per valutare l'effetto della piroelettricità secondaria, la piroelettricità terziaria è invece esclusa con questa strumentazione proprio per le sue caratteristiche (il campione è scaldato/raffreddato uniformemente nel forno e la variazione di temperatura non supera i 10°C al minuto).

E' stata dimostrata, inoltre, la natura polare dell'effetto piroelettrico sui campioni, invertendo gli elettrodi nelle stesse condizioni sperimentali.

In Tabella 1 sono riportate le caratteristiche dei campioni esaminati.

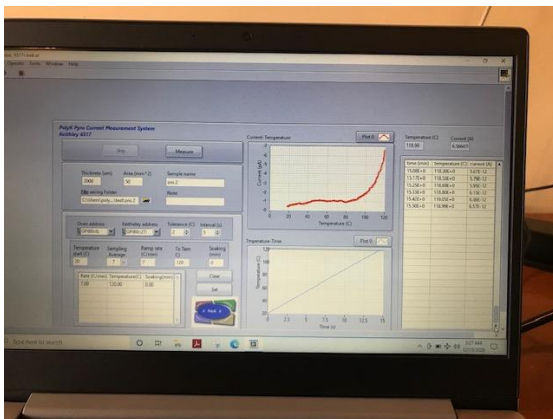
Tabella 1. Specifiche dei campioni piroelettrici testati.

	MC TSS	MC SSS
Densità relativa (%)	93,1	92,2
Area campioni (mm ²)	34,19	34,19
Spessore (mm)	1,2	1,47
Spessore coating Au (nm)	150	150

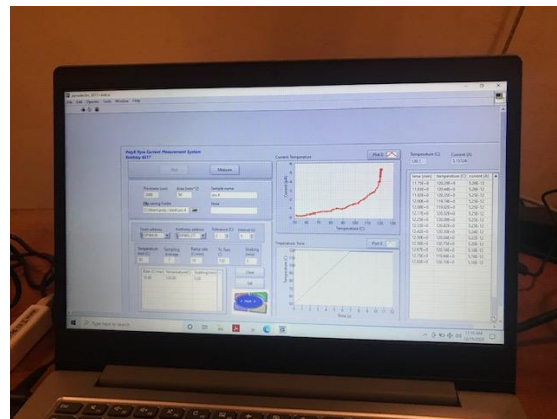
In Figura 6 a,b sono mostrate, come esempio, le schermate di misure di corrente effettuate su un campione MC TSS a diverse frequenze (a :7°C/min, b :10°C/min) direttamente dallo strumento.

La tolleranza é di 2 gradi per la temperatura.

La corrente ha un errore del 10% sulle misure effettuate come verrà calcolato in seguito.



a



b

Figura 6 Corrente in funzione della temperatura sul campione MC TSS a a) 7°C/min e b) 10 °C/min

In Figura 7 sono riportati i valori di corrente in funzione della temperatura per il campione MC TSS con il montaggio a molla, per le tre frequenze: 2, 5 e 10 gradi al minuto. In questa configurazione, in alcune misure, come per esempio a 10 °C/min, a temperature sotto i 100°C il sistema riporta valori negativi di corrente che non dovrebbero esserci, probabilmente dovuti al sistema a molla che non assicura bene il contatto per valori molto piccoli di corrente.

In Figura 8 sono riportati i coefficienti piroelettrici ricavati dalle misure sperimentali per il campione MC TSS di Figura 7.

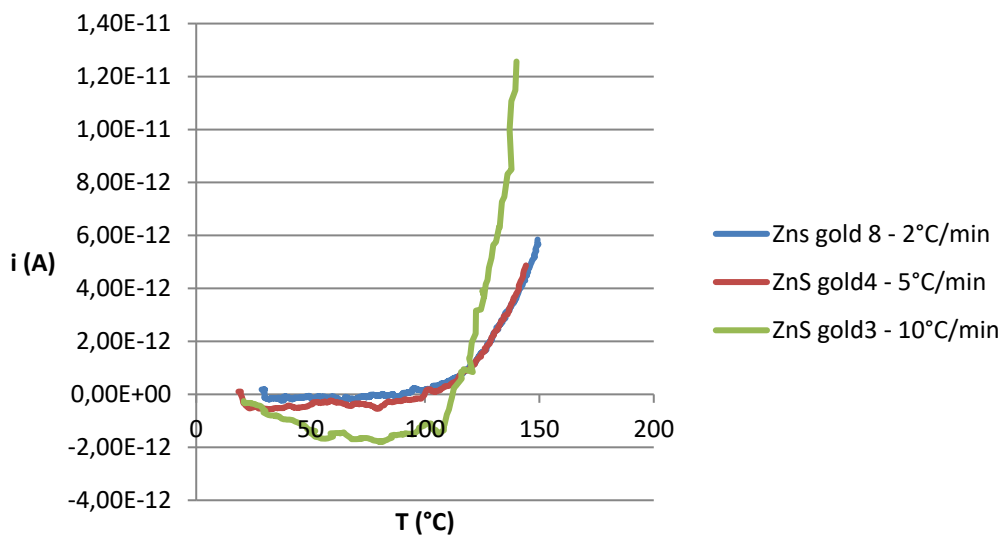


Figura 7 Corrente in funzione della temperatura per MC TSS

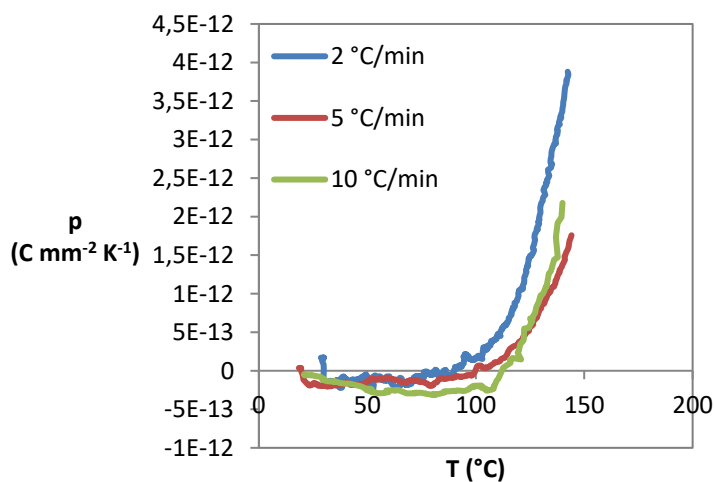


Figura 8. Misure del coefficiente piroelettrico per MC TSS alle tre frequenze

Le stesse misure sono state effettuate con la stessa strumentazione nelle stesse condizioni ma con il campione montato come in Figura 2 per verificare la bontà del dispositivo e per migliorare le misure alle temperature più basse.

In Figura 9 è mostrato il coefficiente piroelettrico del campione MC TSS montato su dispositivo, a 7 °C al minuto (zns 2) e a 10 °C al minuto (zns 3 e zns 4). Considerando l'errore sulle misure del 10% circa i valori sono dello stesso ordine di grandezza dei precedenti.

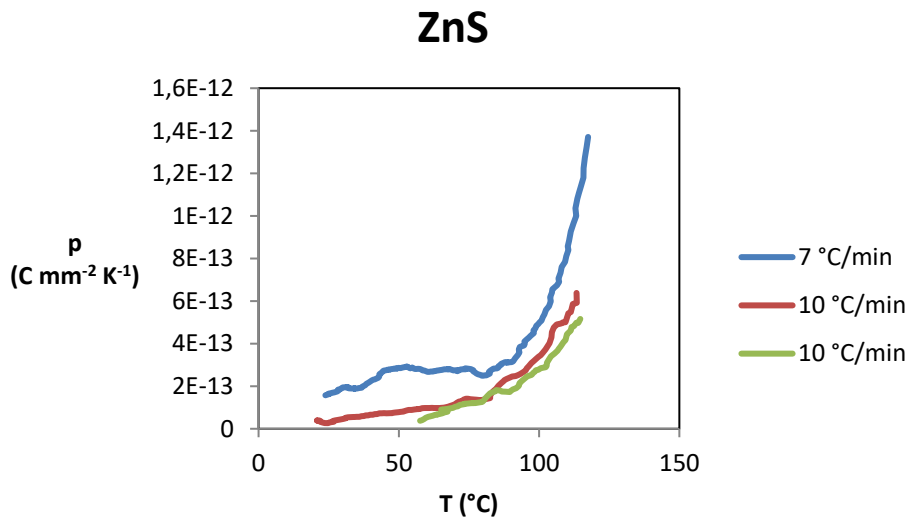


Figura 9 Coefficiente piroelettrico di MC TSS montato su dispositivo

Sono state effettuate le misure con il dispositivo a molla anche con il campione MC SSS, in Figura 10 é mostrata la misura sperimentale del campione MC SSS a 5°C al minuto ed in Figura 11 il coefficiente piroelettrico ricavato.

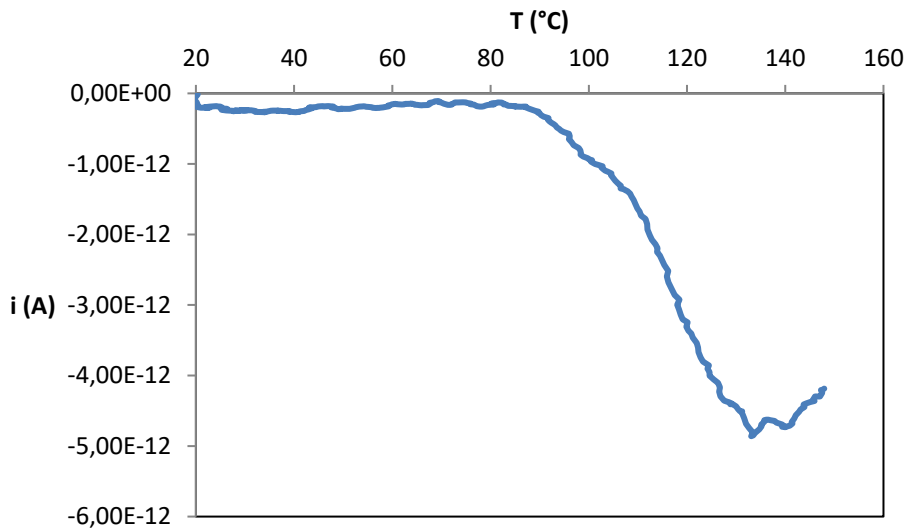


Figura 10 Corrente e temperatura a 5°C al minuto per MC SSS (zns spess 1)

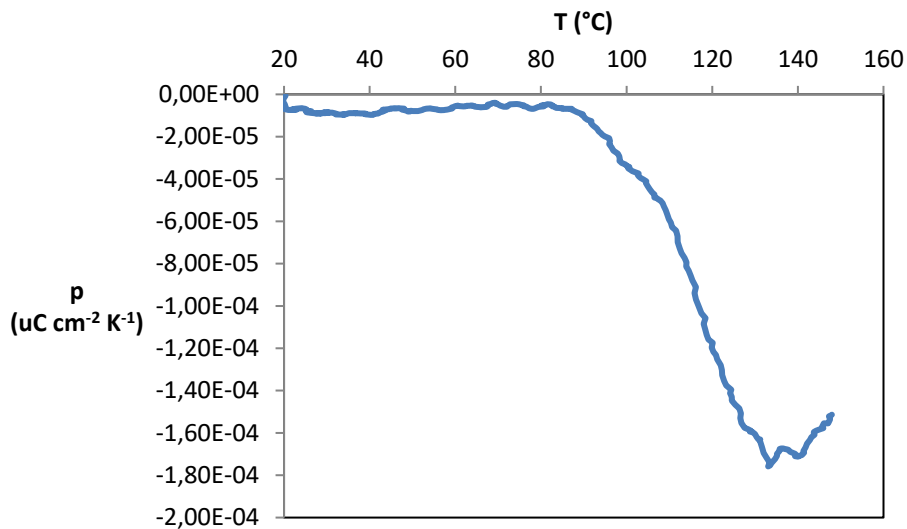


Figura 11 Coefficiente piroelettrico di MC SSS (zns spess 1)

I valori di p sono sempre dello stesso ordine di grandezza rispetto ai campioni MC TSS.

Su questo ultimo campione MC SSS sono stati invertiti gli elettrodi per verificare la natura polare dei campioni, in Figura 10 si osserva come in questo caso la corrente decresce con valori negativi all'aumentare della T.

Accuratezza per la determinazione di p e riproducibilità delle misure

Il metodo utilizzato è quello di Byer-Roundy e fa uso di rampe di riscaldamento a velocità costante
 $p(T) = i(T) / (A r)$ $(r = dT / dt = \text{cost.})$

L'errore relativo in una singola determinazione di p può essere stimato una volta noti gli errori dei fattori in gioco

$$|\Delta p/p| = |\Delta i/i| + |\Delta A/A| + |\Delta r/r|$$

Misurando un campione di diametro 6-8 mm con calibro digitale e risoluzione 0,01 mm si ha $\Delta A/A=2$
 $\Delta d/d=0,3$ % circa.

Dalla serie dei valori di T(t) nella rampa è possibile stimare l'effettivo dT/dt medio con un *fit* lineare; l'incertezza della pendenza permette di quantificare l'incertezza di $r=dT/dt$ (che si suppone sia uniforme nel campo di misura della prova).

Per esempio, consideriamo il test seguente (zns gold 8) mostrato in Figura 12.

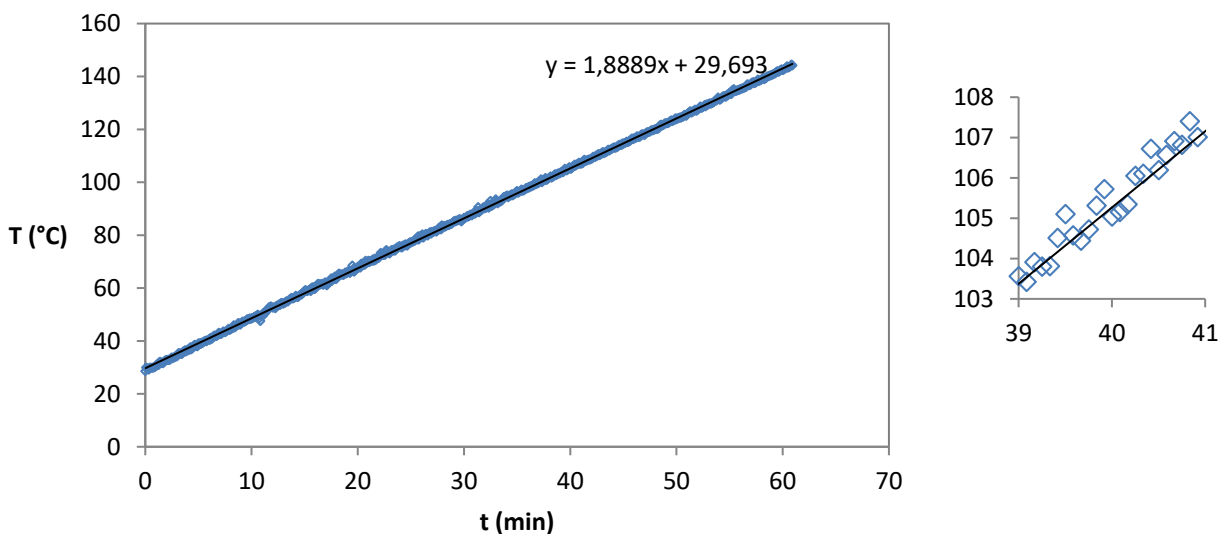


Figura 12: rampa di riscaldamento, test “zns gold 8”. A destra scostamento dal fit a t=40 min.

L'errore standard del coefficiente angolare è $1,10 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ e l'intervallo di confidenza al 95,5% per la pendenza è $\pm 2,2 \cdot 10^{-3}$. L'aliquota dell'incertezza dovuta alla rampa di temperatura è quindi $\pm 100 \cdot 2,2 \cdot 10^{-3} / 1,89 = \pm 0,12 \%$

Si tratta di un contributo generalmente modesto.

Le curve $i(t)$ registrate mostrano in generale una irregolarità più o meno pronunciata che è da collegare a rumore nella misura della corrente.

Per una valutazione diretta della ripetibilità della misura si possono confrontare gli andamenti della corrente a parità di materiale (tipo e dimensioni) e velocità di riscaldamento. I dati seguenti derivano dai test zns 3 e zns 4. Nell'intervallo 60-115 °C in figura 13 sono riportati gli andamenti della corrente e il fit con una curva esponenziale. La differenza media tra le due curve, nello stesso intervallo di temperatura è di 0,24 pA.

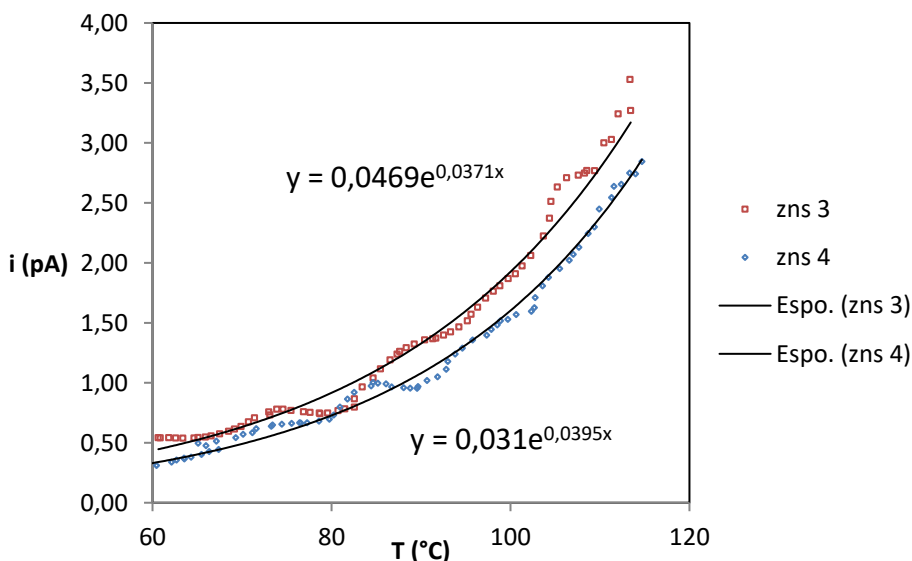


Figura 13: andamento $i(T)$ in due test simili (uguale materiale e velocità di riscaldamento)

Una stima complessiva dell'incertezza è ottenuta facendo la media dello scarto relativo tra i due fit che nell'intervallo considerato è pari a $\pm 10,2\%$. Questo valore costituisce una stima dell'incertezza della corrente nei due test esaminati, rappresentativi delle misure effettuate con il sistema Polyk.

La somma delle incertezze nei fattori esaminati dà un errore percentuale totale $\pm 10,6\%$ nella determinazione del coefficiente piroelettrico.

In Tabella 2 sono riportate le misure rappresentative effettuate ed i valori di p per T a 115°C .

Tabella 2 Misure della corrente e di p

Tipologia misura	dT/dt ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	I_p (pA) a $T=115^\circ\text{C}$	p ($\text{C mm}^{-2} \text{K}^{-1}$) $\times 10^{-12}$ a $T=115^\circ\text{C}$	Nome serie file
MC TSS Dispositivo a molla	2	$0,64 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,06$	ZNS Gold
	5	$0,64 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,02$	
	10	$0,4 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,004$	
MC TSS pirocella	7	$4,4 \pm 0,44$	$1,15 \pm 0,12$	ZnS
	10	$3,7 \pm 0,37$	$0,68 \pm 0,07$	
	10	$2,8 \pm 0,28$	$0,52 \pm 0,05$	
MC SSS Dispositivo a molla	5	$-2,5 \pm 0,25$	$0,85 \pm 0,08$	ZnS spess
	5	$2,47 \pm 0,25$	$0,84 \pm 0,08$	
	10	$3,4 \pm 0,34$	$0,67 \pm 0,07$	

I valori di p sono in accordo, per tutti e due i tipi di campione, con i pochi dati sullo stesso materiale trovati in letteratura di $p = 3 \div 4 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}/\text{cm}^{-2} \text{K}^{-1}$ [14-17] per campioni di ZnS wurtzite. I campioni in forma ceramica spessi aprono a potenziali utilizzi del recupero di energia anche per range di temperatura più elevati rispetto ai film.

3.2 Misure Peltier

La cella di Peltier utilizzata ha le seguenti caratteristiche:

- Potenza 2,9 W;
- Tensione 5,3 V, corrente 1,1 A;
- Dimensioni 30x30x3,8 mm;
- Massima temperatura di esercizio, lato caldo, 250°C .

Il circuito di controllo e misura comprende i seguenti dispositivi:

- Elettrometro Keitley 6517B con uscita analogica di ritrasmissione 0-2 V;
- Alimentatore stabilizzato
- Controllore/programmatore di temperatura Eurotherm con uscita di controllo 0-5 V;

- Chassis National Instruments compactDAQ con schede NI9205 (misure di tensione) e NI9212 (termocoppie).

Il campione, incollato sulla propria basetta, è posizionato sul lato caldo della cella. La temperatura è misurata con termocoppie sottili schermate, tipo K, posizionate nelle immediate adiacenze del campione. La Figura 14 mostra lo schema della misura.

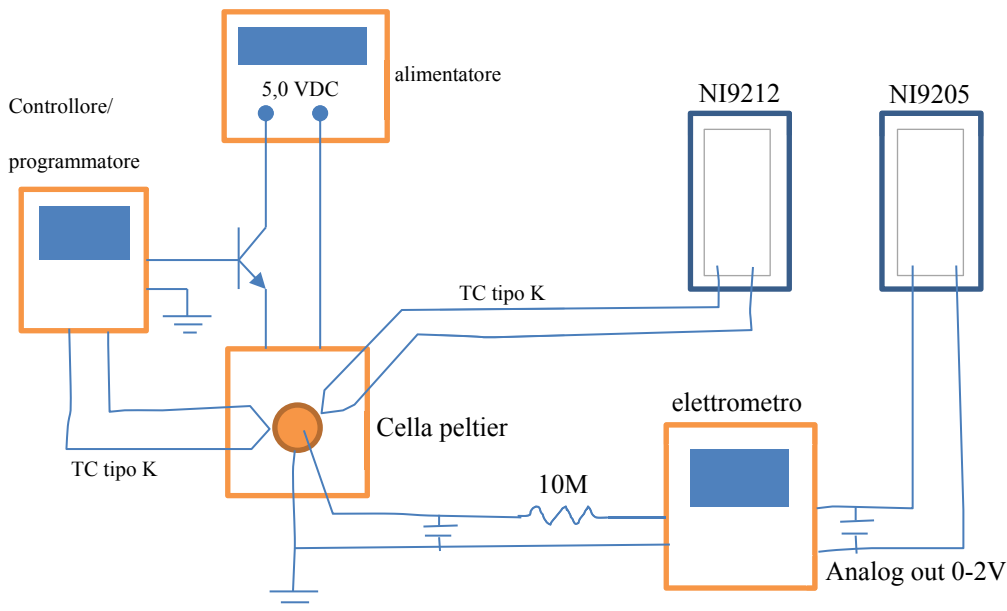


Figura 14: schema misura con cella Peltier

La Figura 15 mostra la disposizione della strumentazione e il dettaglio del posizionamento del campione.

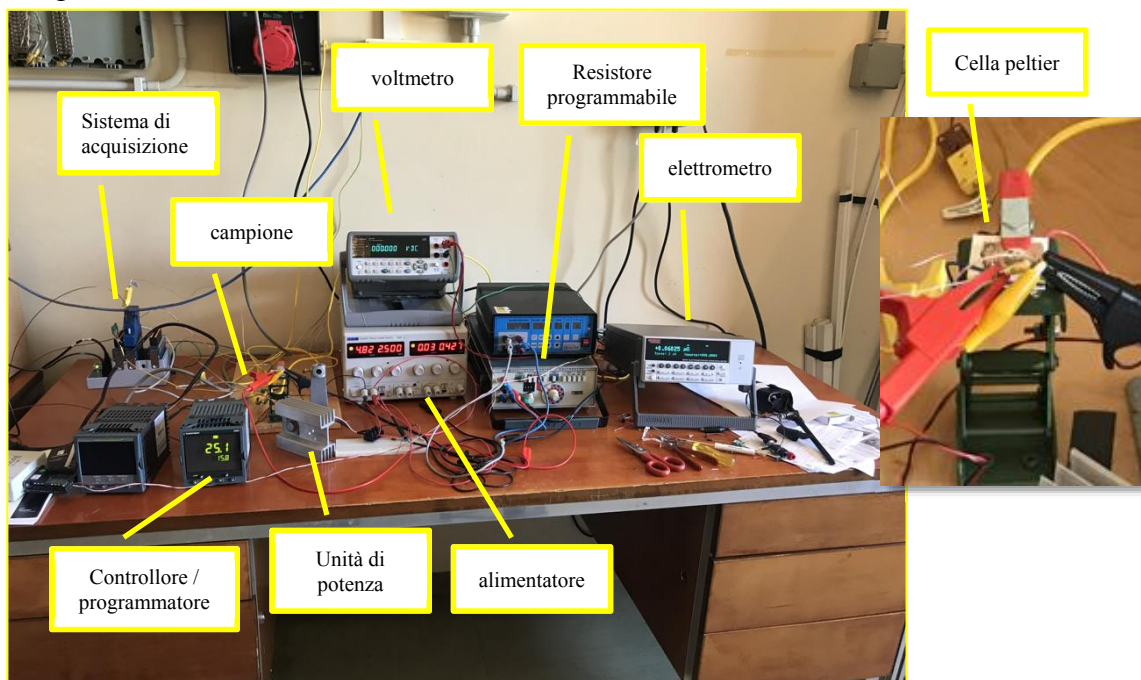


Figura 15: setup per test con cella Peltier

Il programmatore consente la definizione di cicli di salita e discesa temporizzati con ampia libertà di scelta. L'effettiva realizzabilità dei cicli dipende dalla potenza della cella e dalla massa applicata. Inoltre il pilotaggio avviene a polarità costante e pertanto la fase di discesa della temperatura è passiva, affidata cioè alla trasmissione del calore per conduzione e convezione naturale. Il setup utilizzato ha comunque permesso di ottenere velocità di riscaldamento dell'ordine di un grado al secondo e velocità di raffreddamento paragonabili anche se inferiori.

I dati acquisiti, mediante il software NI DAQExpress, sono la temperatura e la tensione dell'uscita analogica dell'elettrometro, al tasso di 10 campioni al secondo.

La corrente generata dal campione è calcolata in base al range selezionato sull'elettrometro, tipicamente 0-200 pA; in tal caso si avrebbe

$$i \text{ (A)} = 10^{-10} \text{ e (V)}$$

Le prestazioni del sistema di controllo e misura della temperatura sono state valutate innanzitutto staticamente, cioè impostando set point fissi per verificare, dopo il transitorio, lo scostamento della temperatura del campione rispetto a quella richiesta. Nel grafico di Figura 16 è riportato l'andamento registrato in una prova in cui le temperature richieste sono 40 e 60 °C.

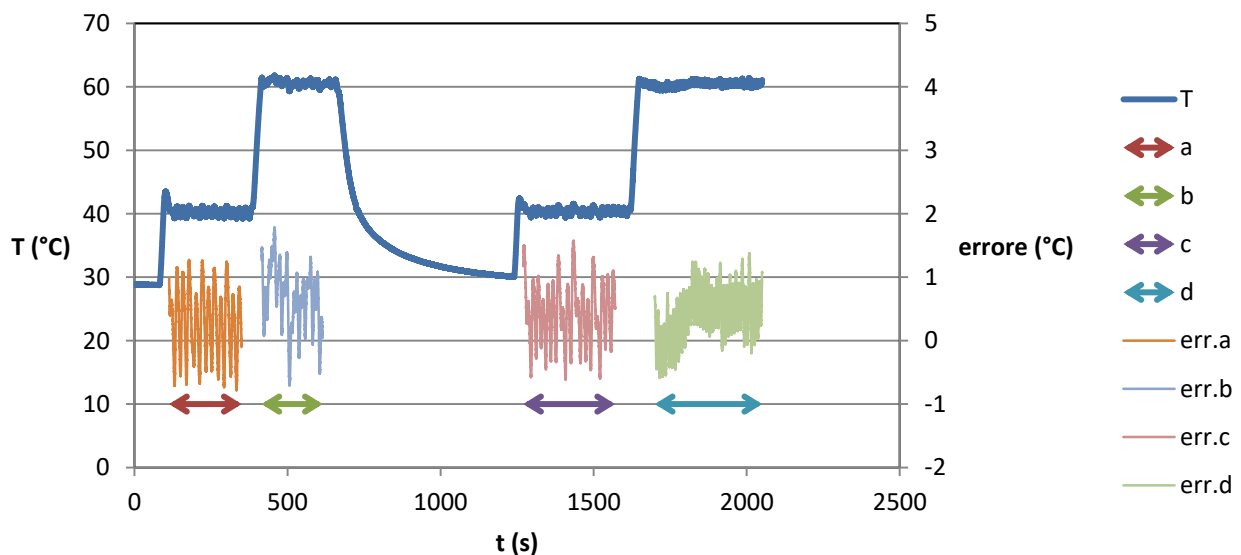


Figura 16 : test stabilità del set point di temperatura

La temperatura del campione si approssima a quella impostata con uno scarto inferiore a 1 °C, in media. In particolare, nella Tabella 3 sono riportati gli intervalli di confidenza al 95% per l'errore della temperatura nei quattro periodi evidenziati.

Intervallo	Set point (°C)	Errore (°C)
A	40	0,26 – 0,31
B	60	0,65 – 0,69
C	40	0,42 – 0,45
D	60	0,42 – 0,45

Tabella 3: errore di T

L'incertezza nella corrente è stata valutata prendendo i valori massimi e minimi in una serie di cicli. Per esempio, nel test "zns 210220 c" i successivi picchi di corrente hanno media, deviazione standard e errore standard, rispettivamente per i valori positivi e negativi:

- media: 1,6 / -2,1 pA;
- dev. Std.: 0,54 / 0,60 pA;
- err. Std.: 0,22 / 0,23 pA.

la media dell'errore percentuale, stima dell'incertezza sul valore di corrente, è quindi 12,2%.

Per contenere i disturbi del segnale di corrente che, specie con ZnS, contiene degli *spike*, è stato applicato ai valori acquisiti un filtro mediano di lunghezza 11.

L'andamento di dT/dt è ottenuto con il rapporto incrementale

$$dT/dt|_n = (T[n]-T[n-1]) / \Delta t$$

e si presenta anch'esso piuttosto rumoroso ragione per cui è trattato con un filtro passa-basso ricorsivo

$$y[n] = 0,9 y[n-1] + 0,1 x[n] \quad (y: \text{valore filtrato}; x: \text{tal quale})$$

Nella

Figura 17 è mostrato l'effetto nel caso di un campione ceramico ZnS (MC TSS).

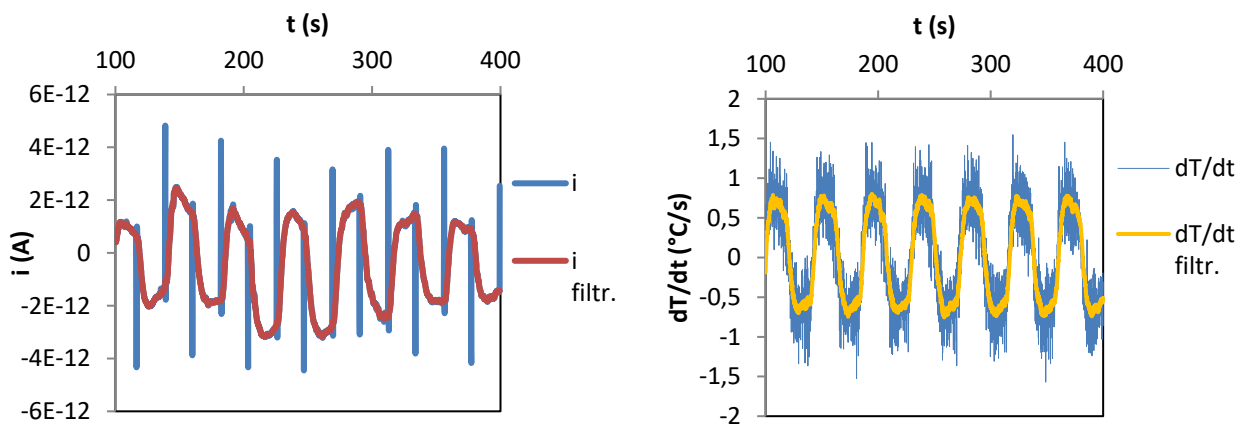


Figura 17: trattamento segnali

Infine, per avere una verifica del valore del coefficiente piroelettrico, la corrente è messa in grafico in funzione della variazione di temperatura. Il coefficiente angolare della retta di compenso, diviso per l'area trasversale del campione, dà una stima di p nell'intervallo di temperatura considerato. In Figura 18 sono riportati i dati relativi a un tipico test su ZnS, diametro 6,6 mm, spessore 1.2 mm (file ZnS 210520 c), e in Figura 19 è riportato l'andamento di dT/dt e della corrente.

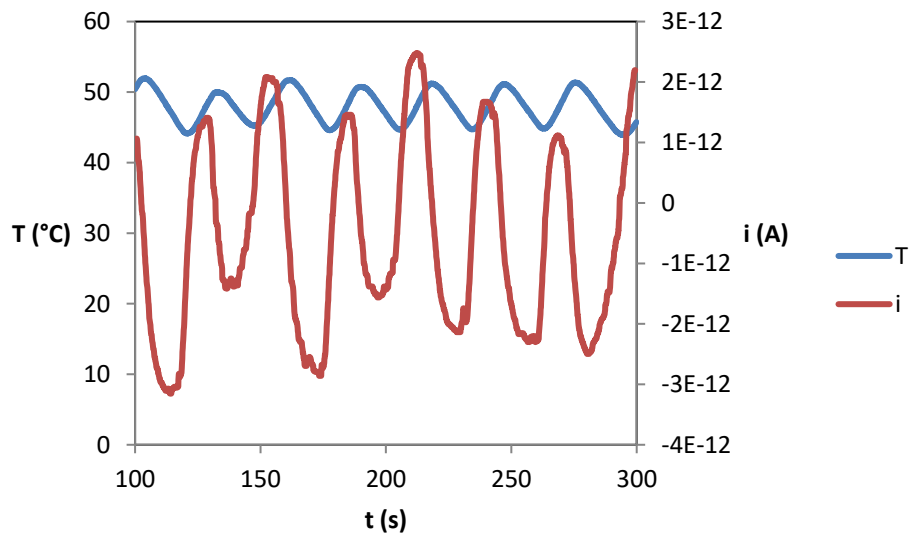


Figura 18: riscaldamento Peltier, andamento T e i

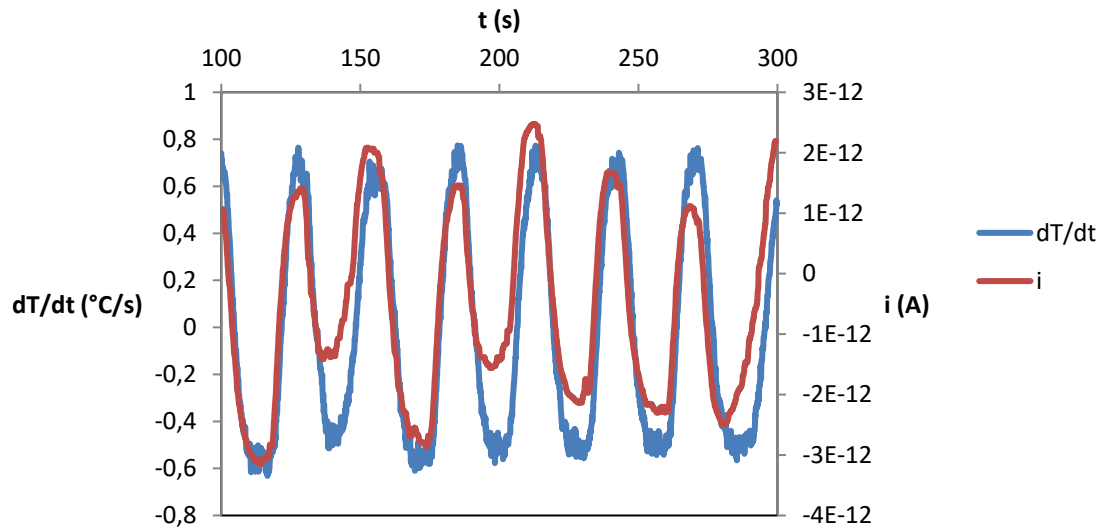


Figura 19: andamento dT/dt e i

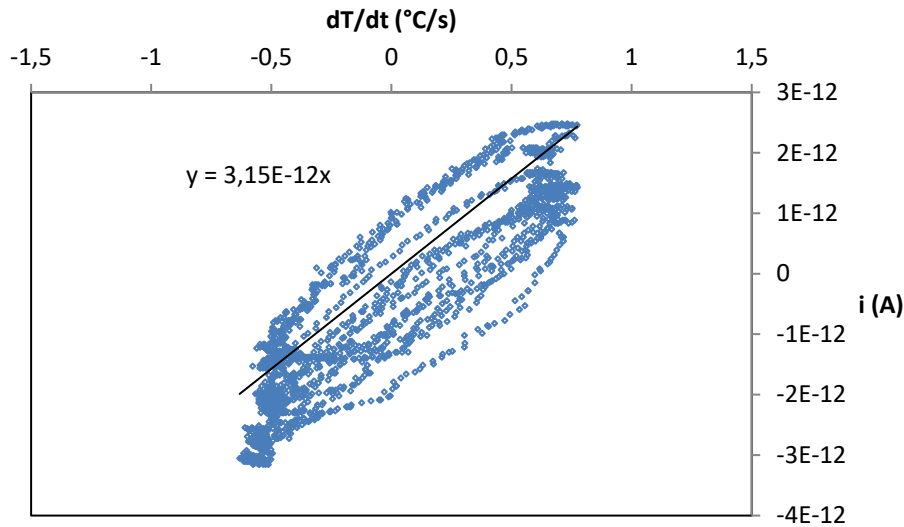


Figura 20: Andamento corrente rispetto alla velocità di variazione della temperatura

La Figura 20 mostra un andamento complessivamente crescente della corrente con il dT/dt pur con una sensibile dispersione dei valori. Dividendo per l'area $34,19\text{mm}^2$ si ottiene $p = 9,21 \cdot 10^{-14} \text{ C mm}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Di seguito, in Tabella 4, sono riassunti i risultati ottenuti sui campioni di ZnS (MC TSS) di spessore 1,2 mm

Test	T media (°C)	ΔT (°C)	dT/dt max (°C s ⁻¹)	dT/dt min (°C s ⁻¹)	I max (pA)	I min (pA)	$10^{14} p$ (C mm ² K ⁻¹)
ZnS 210520 b	42,9	16,8	0,92	-0,54	2,72	-3,55	$8,04 \pm 0,21^1$
ZnS 210520 e	61	14	0,67	-0,67	2,15	-3,10	$9,15 \pm 0,15$
ZnS 210520 f	60	12	0,76	-0,91	2,10	-3,37	$8,48 \pm 0,16$
ZnS 210520 c	48	6	0,77	-0,63	2,48	-3,15	$9,21 \pm 0,24$
ZnS 210520 d	54,5	11	0,80	-0,76	2,46	-3,17	$7,84 \pm 0,14$

Tabella 4: Risultati cella Peltier

I test indicati si sono svolti alla temperatura media di 53 °C e il valore medio del coefficiente piroelettrico stimato è $8,66 \cdot 10^{-14} \text{ C mm}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Le correnti massime sono debolmente correlate alla temperatura media del ciclo (Figura 21).

¹ Intervallo di confidenza 95,5%

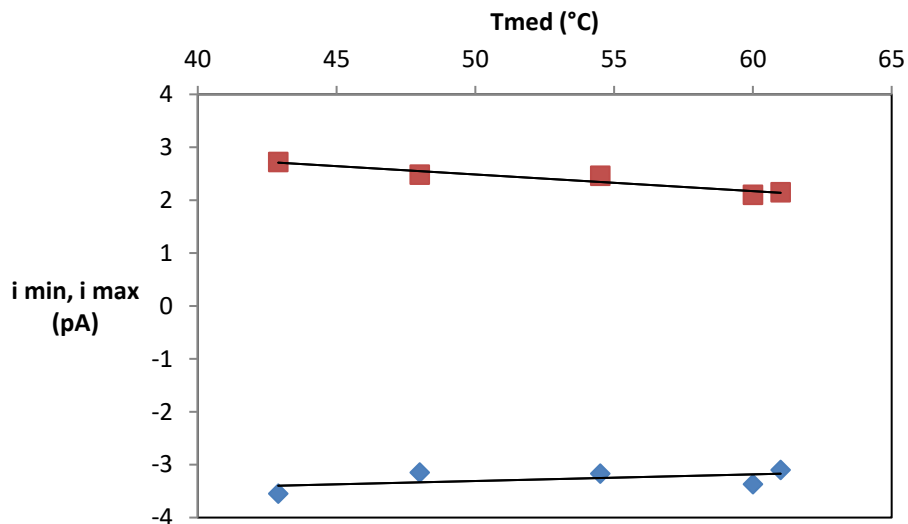


Figura 21: correnti di picco in funzione della T media dei cicli peltier

Non sembra esserci correlazione tra la temperatura media e il coefficiente piroelettrico stimato (Figura 22).

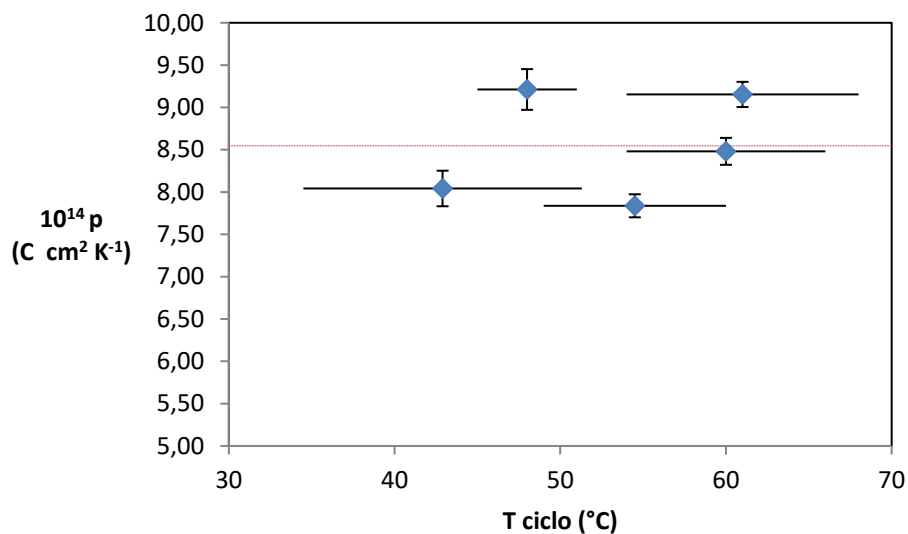


Figura 22: coefficiente p in funzione della temperatura del ciclo

I test eseguiti con il sistema Polyk, con rampe costanti a 5 e 10 °C/min hanno permesso di stimare direttamente l'andamento del coefficiente piroelettrico con la temperatura. In Figura 23 si possono confrontare i valori di p ottenuti nei cicli di temperatura realizzati con la cella Peltier e i valori misurati col sistema dedicato: l'ordine di grandezza è comparabile.

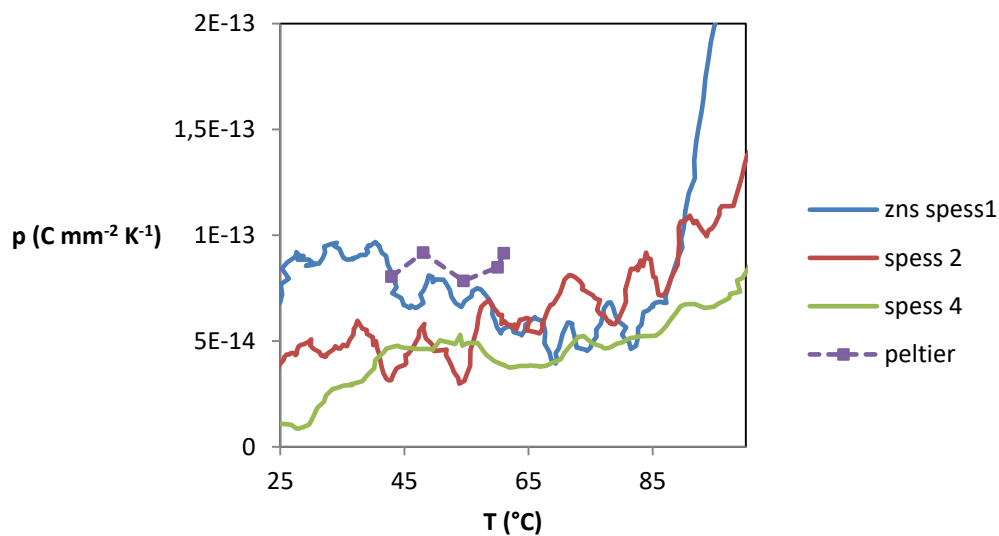


Figura 23: coefficiente piroelettrico rilevato con il sistema Polyk (linee continue) e valori stimati in cicli con diverse T medie

3.3 Misure convezione forzata

Il riscaldamento e raffreddamento mediante flussi di aria o gas è documentato da diverse fonti in letteratura ed è alternativo a quello per irradiazione, pure molto utilizzato.

I campioni generalmente hanno un rapporto tra superficie e volume alto e pertanto lo scambio termico convettivo risulta efficace.

Una riprova di tale comportamento si è avuta in test effettuati nella precedente annualità; ad esempio, un campione montato sulla sua basetta (figura 2) veniva portato a circa 80 °C con una piastra scaldante e successivamente sottoposto a brevi getti di aria fredda. Il flusso concentrato determina una veloce discesa della temperatura locale che poi risale per conduzione dalla basetta che funge da riserva di calore. La corrispondenza tra evoluzione di T e tensione è chiara (Figura 24).

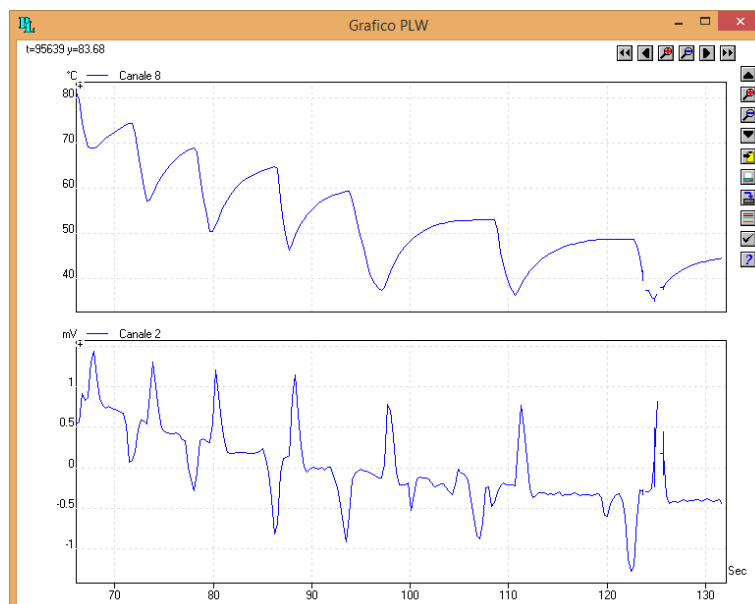


Figura 24: prova con flusso localizzato di aria fredda. Temperatura (alto) e tensione piroelettrica

Le attività del presente WP comprendono l'applicazione di questo metodo con il setup di Figura 25 e Figura 26. Il sistema utilizza una cartuccia scaldante integrata in un tubo da ½“, con potenza 600 W, tensione di alimentazione 240 Vac max, in grado di portare un flusso d'aria fino a 500 °C. Stabilito un flusso costante di gas mediante un gruppo riduttore di pressione/regolatore di portata, il programmatore consente di variare la temperatura del gas agendo sull'alimentazione delle resistenze integrate. E' anche possibile effettuare il controllo utilizzando direttamente la temperatura del campione ma in tal caso, per salvaguardare l'elemento scaldante è necessario utilizzare la prima termocoppia come "guardia".

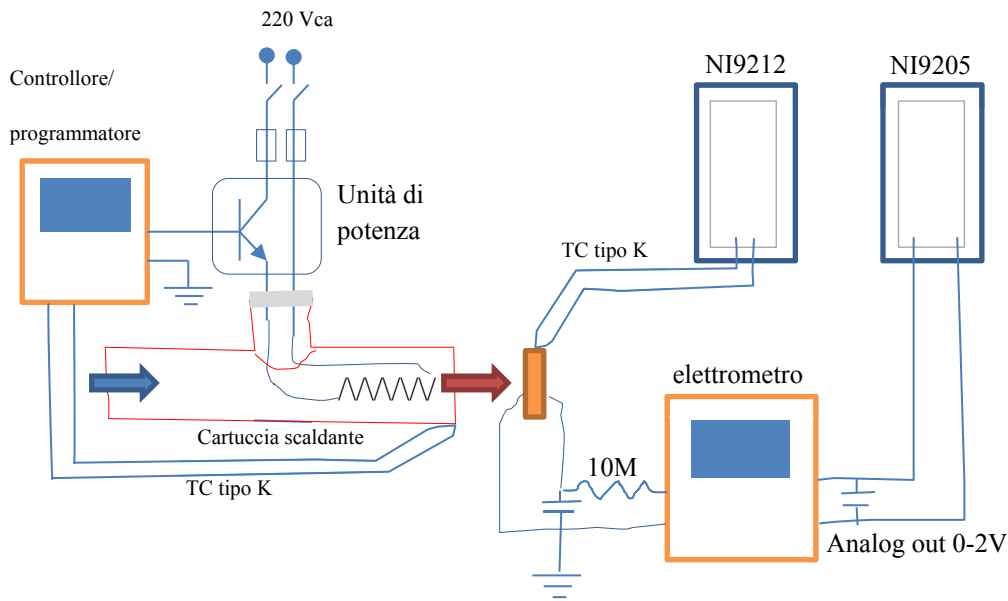


Figura 25: setup per misure con convezione forzata

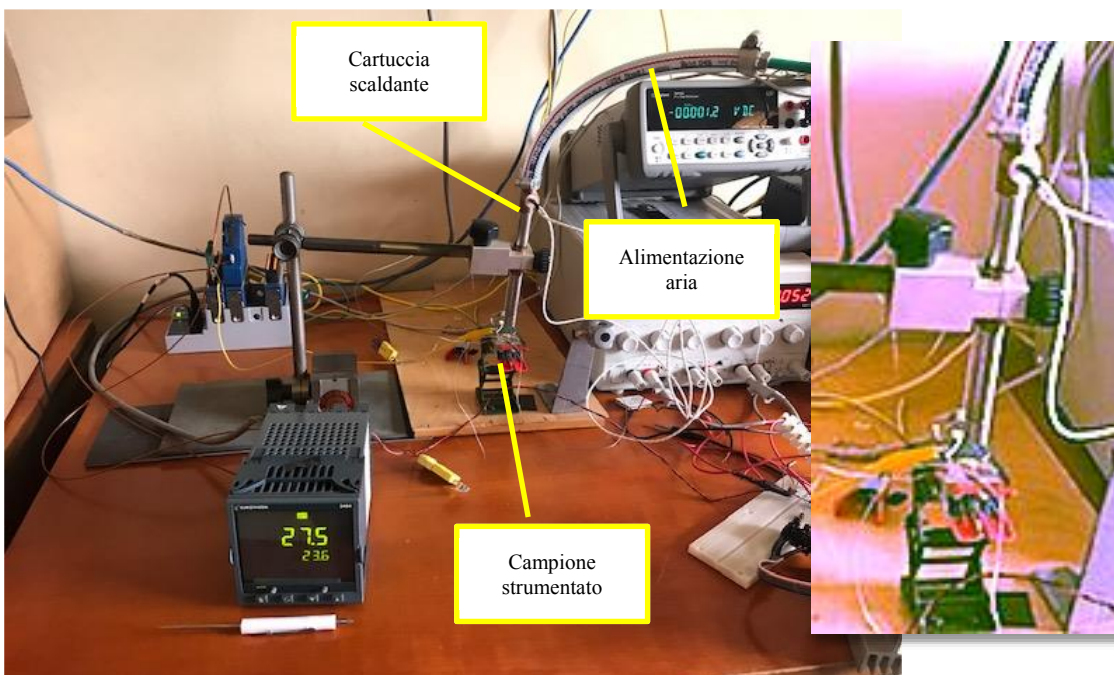


Figura 26: disposizione strumentazione

Per la messa a punto del sistema di prova sono stati eseguiti test su un piezo ceramico PZT (Piombo zirconato di Titanio) di 8 mm di diametro e di 2 mm di spessore disponibile commercialmente (PI 000014300): alimentando il riscaldatore a 60 Vcc fissi venivano prodotti impulsi di portata d'aria. La Figura 27 mostra la registrazione dei segnali di temperatura e corrente generata dal campione (con un carico in serie di 10 MΩ) in due impulsi successivi.

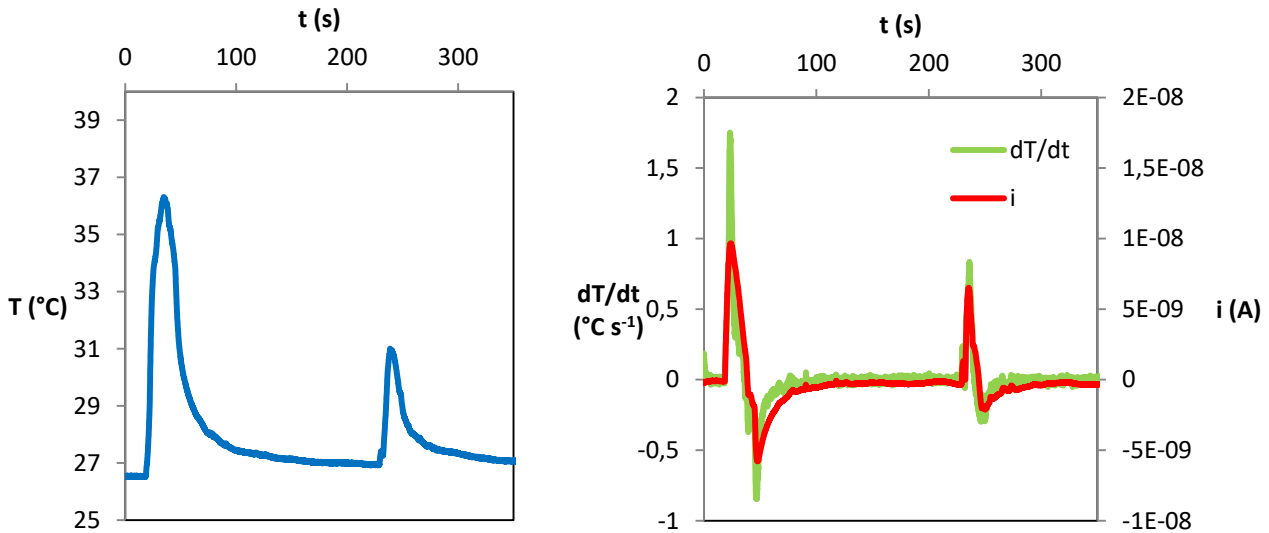


Figura 27: test per messa a punto del riscaldamento per convezione forzata su campione in PZT

La salita della temperatura è ripida anche a causa del calore immagazzinato nel riscaldatore ma c'è il rischio di danneggiare la resistenza nella fase in cui la portata è nulla. Fissando invece il flusso di aria e modulando la tensione di alimentazione si sono realizzati cicli come quello mostrato in Figura 28. Il controllo è del tipo on/off, tra le temperature 30 e 60 °C.

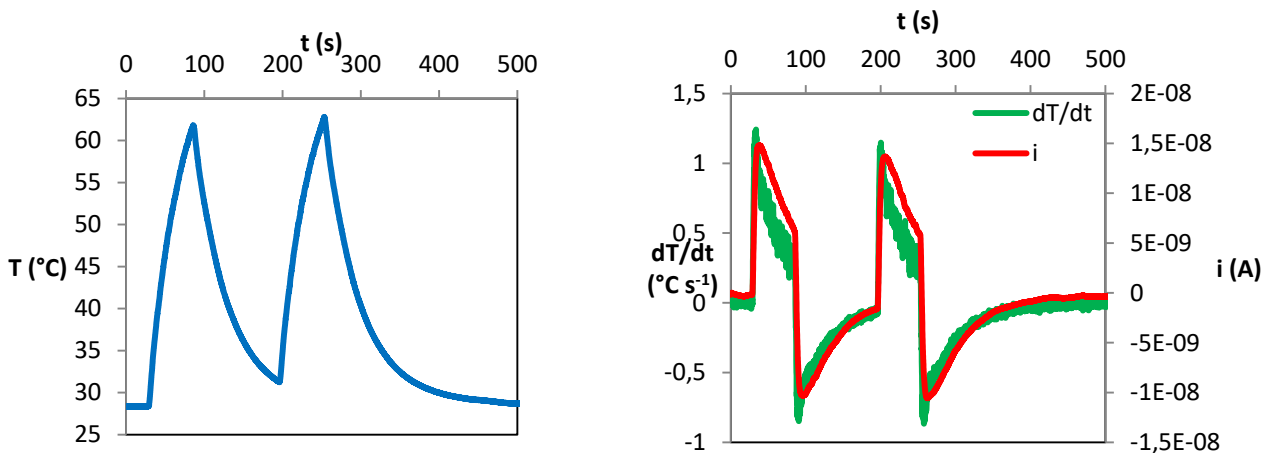


Figura 28: realizzazione di cicli termici tra temperature prefissate (campione in PZT)

Aumentando la tensione di pilotaggio e regolando opportunamente la portata è possibile incrementare la temperatura del ciclo superando i limiti della cella Peltier. La sollecitazione meccanica del getto d'aria non sembra, almeno alle portate utilizzate, introdurre evidenti disturbi nella misura.

Messo a punto il sistema sono state eseguite prove sul materiale di riferimento, MC TSS, ZnS, diam. 6,6 mm mostrate nelle Figure 29-30-31 e 32.

Nei test 1 e 2 la resistenza è alimentata a 60 Vcc, nei test 3 e 4 a 230 Vca. In entrambi i casi si realizzano rapide variazioni di temperatura, di un ordine di grandezza superiore a quelle ottenute con la cella Peltier. Il segnale di corrente risente delle diverse condizioni di prova (escursione e velocità) e si presenta fortemente non lineare: si confronti ad esempio Figura 19 con Figura 32. Tra le cause della “distorsione” della corrente si possono citare: non costanza di $p(T)$, temperatura non uniforme nello spessore del campione, diverso comportamento del circuito di misura.

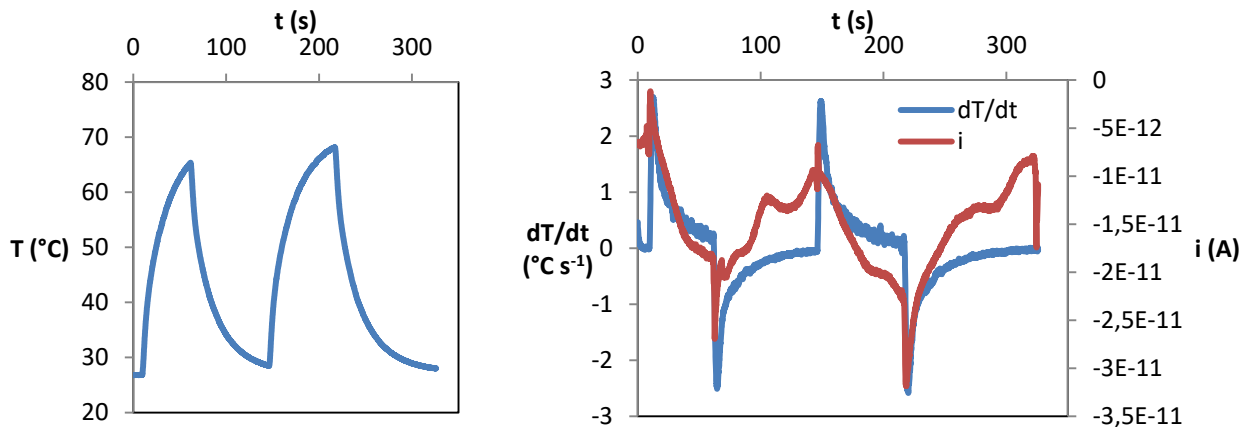


Figura 29: test zns_aria_1

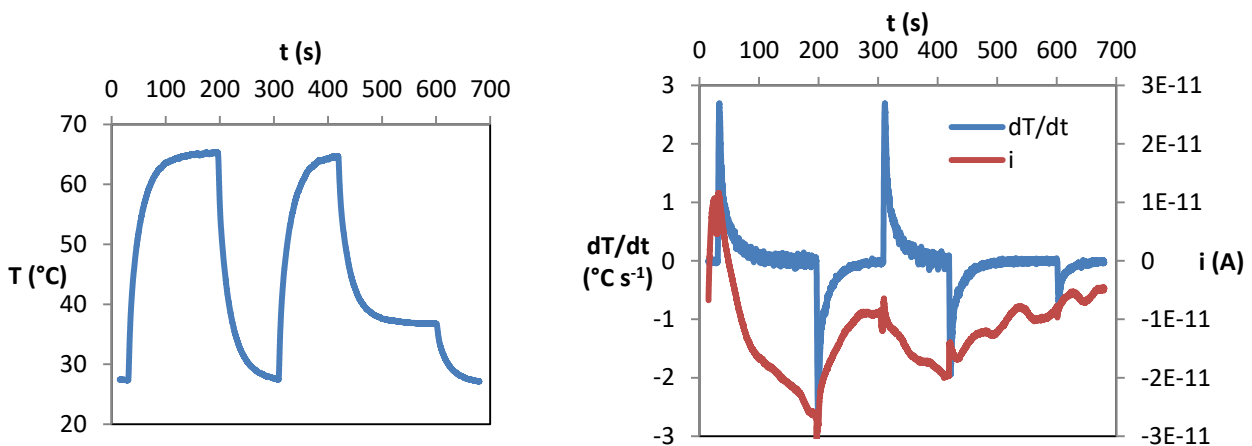


Figura 30: test zns_aria_2

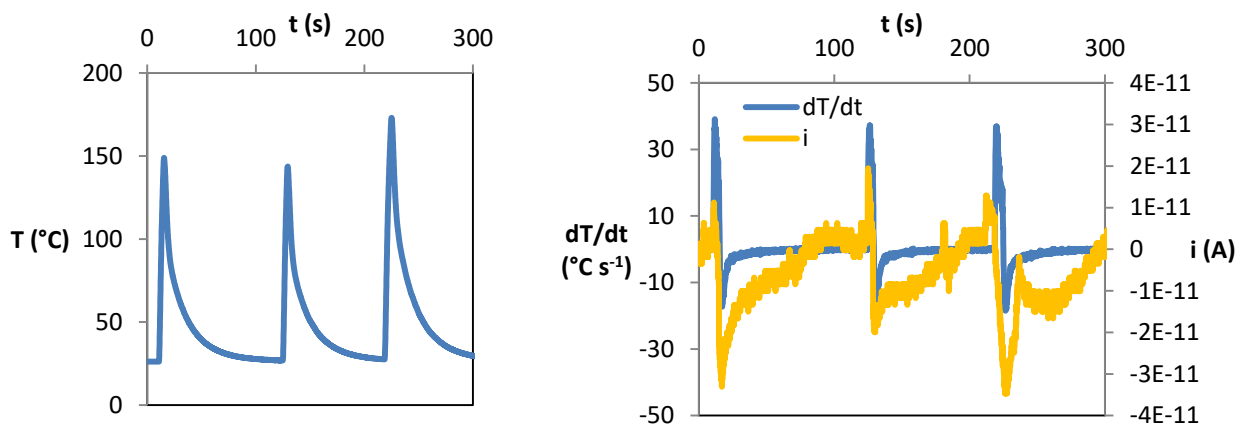


Figura31: test zns_aria:3

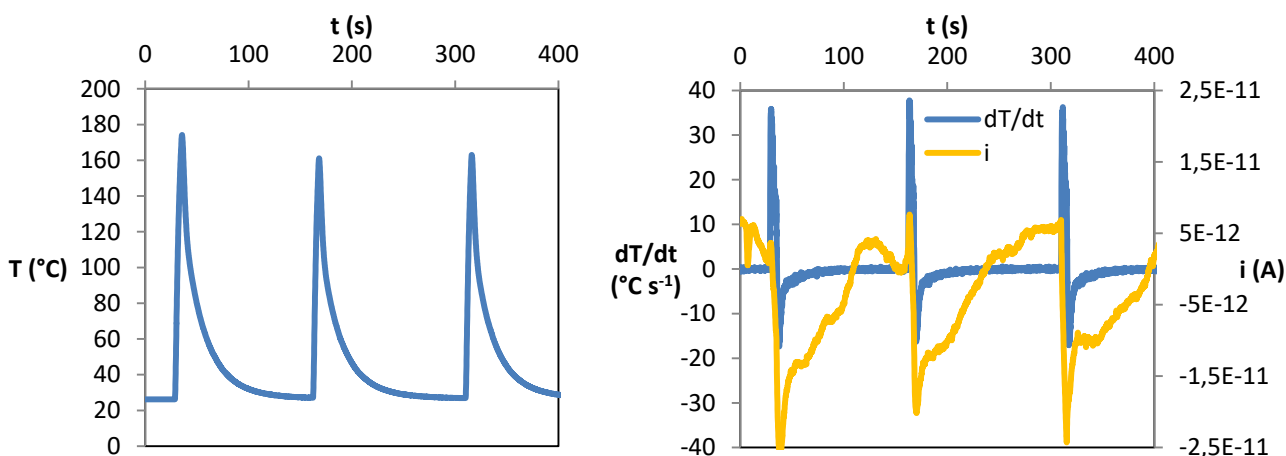


Figura 32: test zns_aria_4

A questo proposito si nota che nel circuito sono presenti delle capacità, quella del campione stesso e dei cavi. Dallo schema di Figura 33 risulta che la corrente $i(t)$ generata dal campione è legata a quella misurata $i_m(t)$ dalla funzione di trasferimento

$$\frac{i_m}{i} = \frac{1}{1 + \frac{R_L}{R}} \frac{1}{1 + \tau D}$$

(R_L : carico, R : resistenza campione, C : capacità totale, $\tau=RC$ costante di tempo, R_T : resistenza equivalente, parallelo)

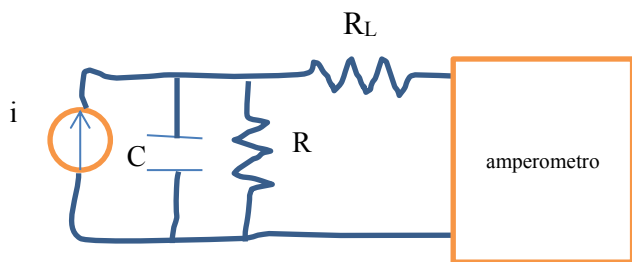


Figura 33: circuito di misura

In presenza di fenomeni impulsivi, come in Figura 32, entra in gioco la risposta in frequenza del sistema e possono aversi transitori diversi che alterano l'andamento della corrente. La Tabella 5 riassume i test eseguiti su ZnS, diam. 6,6 mm.

Prova	Tmax (°C)	dT/dt max (°C s ⁻¹)	dT/dt min (°C s ⁻¹)	Imax (pA)	Imin (pA)
zns aria 1	65	2,7	-2,6	-1,2	-31,9
zns aria 2	65	2,7	-2,7	11,6	-31,9
zns aria 3	155	39,1	-18,5	19,4	-34,7
zns aria 4	165	37,8	-17,4	7,6	-28,8

Tabella 5: riassunto test su ZnS con convezione forzata

3.4 MISURE LASER

L'utilizzo del laser come sorgente di energia per attivare l'effetto piroelettrico e valutarne le caratteristiche presenta alcuni vantaggi:

- Assenza di interferenze elettromagnetiche con il circuito di misura;
- Possibilità di dosare con precisione l'apporto termico, nell'intensità e nel tempo.

A differenza di altri sistemi che fanno uso di energia radiante, generalmente prodotta da lampade a incandescenza, c'è il vantaggio di poter realizzare in totale libertà cicli diversi di riscaldamento mentre con i chopper, che sono il sistema più semplice di modulazione, il ciclo utile (rapporto tra tempo di irradiazione e periodo del ciclo) è fisso e si può variare solo il periodo.

Nell'ambito del presente WP è stata utilizzata una sorgente laser di tipo industriale, normalmente destinata a operazioni di saldatura, taglio e trattamento superficiale di materiali metallici (vedi Figura 35). Tale dispositivo ha prestazioni, in termini di potenza e intensità, largamente eccedenti quanto richiesto per riscaldare campioni di ridotta massa ma comunque, data la sua versatilità, consente di dosare l'apporto termico in modo opportuno. Le caratteristiche del laser sono le seguenti:

- sorgente in fibra all'itterbio, IPG mod. YLS-4000, potenza massima nominale 4 kW;
- Lunghezza d'onda 1 um circa (infrarosso vicino), emissione continua e modulata, frequenza massima 5 kHz;
- Diametro minimo fascio focalizzato 250 um, divergenza 52 mrad.

La macchina non permette di scendere sotto il 10% circa della potenza massima a meno di parzializzare la sezione di alimentazione dei diodi che stimolano l'emissione laser: in tal modo si può arrivare a 70 W circa.

Anche a questi livelli di potenza, indirizzando il fascio focalizzato direttamente sul materiale piroelettrico, si corre il rischio di generare shock termici tali da danneggiarlo, come si è di fatto verificato durante i test preliminari (cfr figura 34, immagine termografica realizzata con camera Flir E8, fondo scala 250 °C).

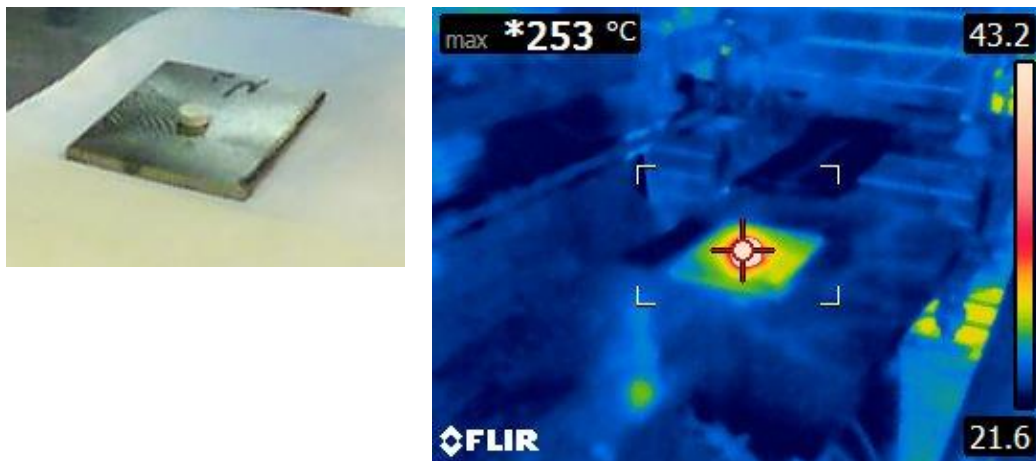


Figura 34: Surriscaldamento di un campione irraggiato direttamente con laser

Pertanto si è scelto di far incidere il fascio su un substrato metallico (rame o acciaio inox) che trasmettesse poi il calore ricevuto, per conduzione, al campione (vedi Figura 25). La temperatura è misurata mediante termocoppie posizionate in posizione adiacente il campione.

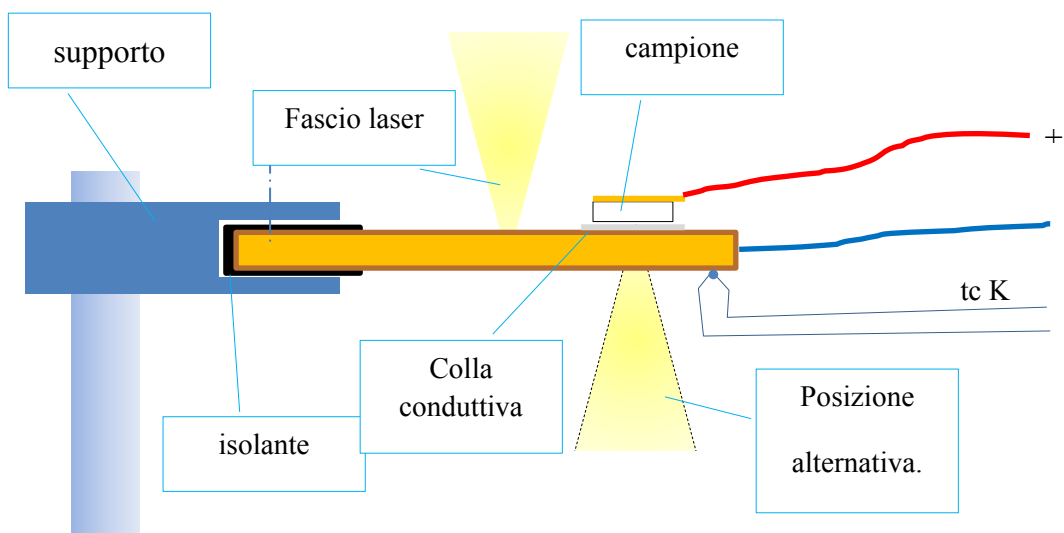


Figura 25: schema disposizione campione per test con laser

Il test è programmando definendo la temperatura minima e massima e la potenza laser. Il controllo è di tipo on/off. Il raffreddamento è passivo cioè avviene per conduzione e convezione naturale; può essere accelerato se necessario integrando un raffreddamento forzato. La temperatura e la tensione generata dal campione sono acquisiti con il data logger per termocoppie Pico TC 08 che permette anche la lettura di ingressi in tensione +/- 70 mV max. L'impedenza di ingresso è 2 MΩ. Lo strumento ha accuratezza +/-0.2% della lettura, +/-0.5 °C in temperatura e +/-10 uV in tensione.

Per non introdurre errori generati dall'effetto termoelettrico per il collegamento del segnale in tensione si sono utilizzati appositi connettori solo in rame. In Figura 36 sono mostrati i dettagli del set-up.

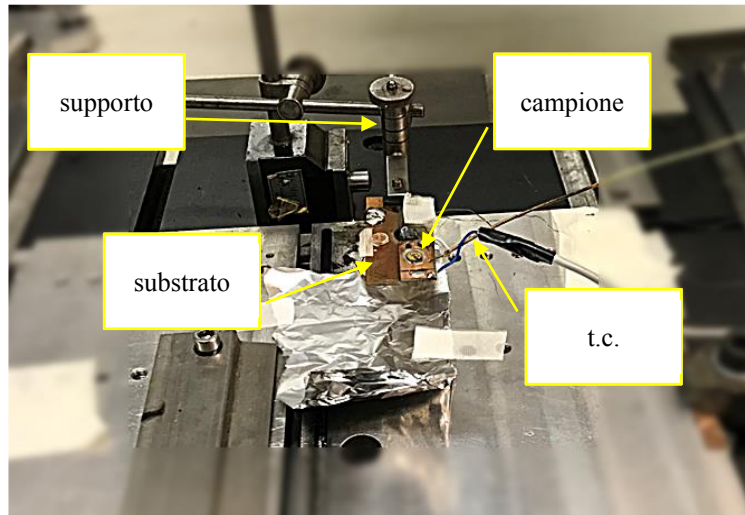
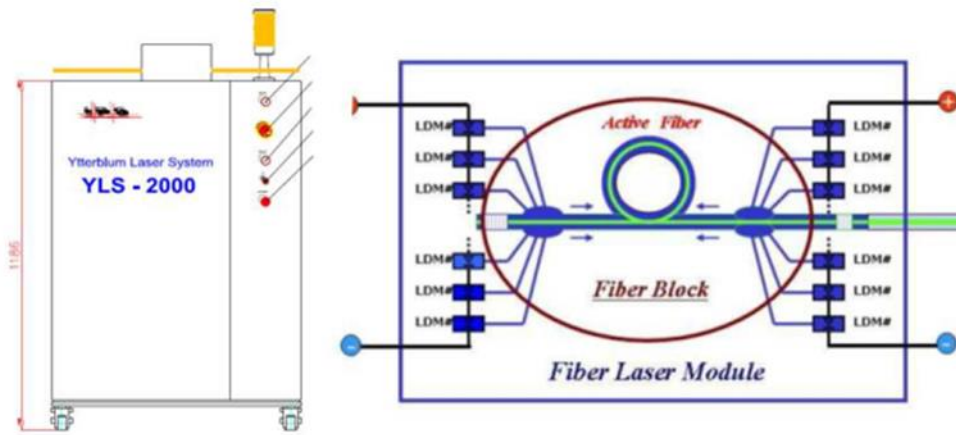


Figura 36: sorgente laser e relativo schema (alto), stazione di lavoro e dettaglio del set-up

Il tracciato relativo a un test impostato tra 30 e 100 °C è mostrato in Figura 37. La temperatura ha un andamento particolare con forte variazione all'inizio di ciascuna fase di riscaldamento e raffreddamento.

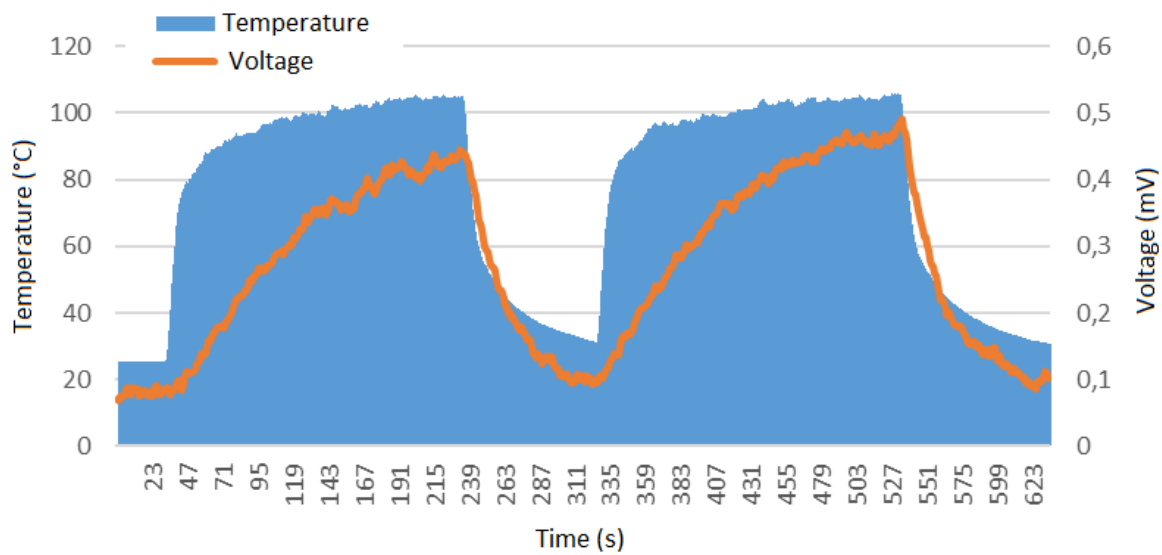


Figura 37: test di un campione in ZnS con riscaldamento laser

Come richiesto il segnale è piuttosto regolare e ripetibile; il campione non è soggetto a sollecitazioni meccaniche nella direzione attiva e la sorgente laser non introduce interferenze elettromagnetiche di rilievo. La corrente, tenendo conto dell'impedenza del data logger ha un ordine di grandezza di 10^{-10} A.

4 Conclusioni

Sono stati realizzati prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici a base wurtzite. Sono state realizzate le celle piroelettriche utilizzando campioni ceramici di ZnS ottenuti sperimentalmente per poter verificare le funzionalità piroelettriche dei dimostratori a base wurtzite. E' stata allestita la strumentazione per la misura dei dispositivi piroelettrici per il recupero della energia termica tale da poter apprezzare variazioni di corrente dell'ordine del nano Ampere con un ampio intervallo di temperature: celle Peltier, laser, riscaldatore ad aria e sistema di test piroelettrico. Sono stati misurati i coefficienti piroelettrici i cui risultati sono in accordo con i dati di letteratura simili, la corrente piroelettrica, i cicli termici per temperature fino a 150°C .

Il coefficiente piroelettrico medio ricavato è circa di $0,7^{\circ}\text{C mm}^{-2} \text{K}^{-1} \cdot 10^{-12}$

I campioni hanno mostrato un comportamento piroelettrico, i valori di corrente misurati, per un'area del campione di $34,19 \text{ mm}^2$, sono dell'ordine delle decine di pA. in particolare con il sistema di convezione forzata si è arrivati a 34 pA a 150°C .

La Tabella 6 mostra i risultati ottenuti con gli indicatori richiesti.

Tabella 6 Indicatori per la valutazione di progetto.

Indicatore	Risultato atteso	Risultato ottenuto
Funzionalità dei ceramici	$I_p^{ZnO} < 0,1 \text{ nA}$.	$I_{max}^{ZnS} = 0,003 \text{ nA}$ su area 34,19 mm ²
Riproducibilità misura	scostamento dalla media dei valori misurati di corrente sul medesimo campione < 20%; stabilità della temperatura di $\pm 1^\circ\text{C}$ sul valore di riferimento	scostamento media sul medesimo campione < 10%; stabilità temperatura < $\pm 1^\circ\text{C}$ sul valore di riferimento

Le misure di corrente ottenute sono in accordo con i dati di letteratura, si prevede per il terzo anno di testare i campioni di wurtzite, oltre a ZnS anche ZnO, a temperature e frequenze maggiori ottimizzando le misure con convezione forzata e con il laser.

5 Riferimenti bibliografici

1. L.A. Chavez et al. "Characterization of Thermal Energy Harvesting Using Pyroelectric Ceramics at Elevated Temperatures" *Energy Harvesting and Systems* 5(1-2) (2018) 3–10
2. Y. Yang, W. Guo, K. C. Pradel, G. Zhu, Y. Zhou, Y. Zhang, Y. Hu, L. Lin, Z. L. Wang, "Pyroelectric nanogenerator for harvesting thermoelectric energy", *Nano Letters*, 12 (2012), 2833-2838
3. D. Lingam, A. R. Parikh, J. Huang, A. Jain, M. Minary-Jolandan, "Nano/microscale pyroelectric energy harvesting: challenges and opportunities", *International Journal of Smart and Nano Materials*, 4 (2013) 229-245
4. R. A. Kishore, S. Priya, "A review on low-grade thermal energy harvesting: materials, methods and devices", *Materials*, 11 (2018), 1-45.
5. R. W. Whatmore, "Pyroelectric devices and materials", *Rep. Prog. Phys.*, (1986), 49, 1335–1386
6. C. R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhan, R. Vaish, "Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications", *Energy & Environmental Science*, 7 (2014), 3836-3856
7. D. Zabek, F. Morini, "Solid state generators and energy harvesters for waste heat recovery and thermal energy harvesting", *Thermal Science and Engineering Progress*, 9 (2019), 235-247
8. J. Erhart, "Experiments to demonstrate piezoelectric and pyroelectric effects", *Phys. Educ.*, (2013), 48, 438–447
9. Suthertha S Nair & M Abdul Khadar "Dc conductivity of consolidated nanoparticles of zinc sulfide", *Science and Technology of Advanced Materials*, 9:3, (2008) 035010
10. X.Wang, H.Huang, B.Liang, Z.Liu, D. Chen, G.Shen "ZnS Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications. Critical Reviews" *Solid State & Materials Sciences* (2013); 38:57-90
11. J Liu, Z Guo, W Wang, Q Huang, K Zhu, X. Chen "Heterogeneous ZnS hollow urchin-like hierarchical nanostructures and their structure-enhanced photocatalytic properties". *Nanoscale* (2011); 4: 1470-3
12. A. Thakre, A. Kumar, H.-C. Song, D.-Y. Jeong, J. Ryu, "Pyroelectric energy conversion and its applications - flexible energy harvesters and sensors", *Sensors*, 19 (2019), 1-25.

13. Shen, Meng & Qin, Yanfeng & Zhang, Yujing & Marwat, Mohsin Ali & Zhang, Chao & Wang, Wanqiang & Zhang, Haibo & Zhang, Guangzu & Jiang, Shenlin. (2018). Enhanced pyroelectric properties of lead-free BNT-BA-KNN ceramics for thermal energy harvesting. *Journal of the American Ceramic Society*.
14. Gérard Marchal. Pyroélectricité du sulfure de zinc en couches minces. *Journal de Physique*, 1970, 31(8-9), pp.779-782. 10.1051/jphys:01970003108-9077900. jpa-00206980
15. J.M. TOOLE and H. K. HENISCH, PYROELECTRIC U.V. RADIATION DOSIMETRY, *Solid-State Electronics Pergamon Press* 1968. Vol. 11, pp. 743-748.
16. *Journal of Applied Physics* 47, 1243 (1976); <https://doi.org/10.1063/1.322768>, Published Online: 28 August 2008
17. G. W. FABEL and H. K. HENISCH, TECHNIQUE FOR THE MEASUREMENT OF PYROELECTRIC COEFFICIENTS, *Solid-State Electronics Pergamon Press* 1971. Vol 14, pp. 1281-1283.