



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione e caratterizzazione di dimostratori piroelettrici a base di nanopolveri di ZnO (LA2.6)

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

REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DIMOSTRATORI PIROELETTRICI A BASE DI NANOPOLVERI DI ZNO (LA2.6)

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: : 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici"

Linea di attività: *LA2.6 Dispositivi piroelettrici- Sviluppo ed ottimizzazione dei dispositivi piroelettrici*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 DISPOSITIVI PIROELETTRICI	5
3 MISURE DEI DISPOSITIVI PIROELETTRICI	12
3.1 MISURE CONVEZIONE FORZATA	12
a) 3.1.1 <i>Coefficiente piroelettrico-Rampe a velocità costante</i>	14
b) 3.1.2 <i>Cicli con stasi intermedia ad alta temperatura</i>	16
c) 3.1.3 <i>Cicli con oscillazione continua della temperatura</i>	23
d) 3.1.4 <i>Ripetibilità dei risultati</i>	27
e) 3.1.5 <i>Conclusioni sui test con convezione forzata</i>	28
3.2 MISURE PELTIER	28
3.3 RIASSUNTO DEI CICLI CON CONVEZIONE FORZATA	31
3.4 ENERGIA ACCUMULATA	31
4 CONCLUSIONI	34
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	34

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, sono stati ultimati i lavori relativi alla LA 2.6, sono stati infatti ottimizzati i prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici a base wurtzite utilizzando campioni ceramici di ZnO ottenuti sperimentalmente per verificare le funzionalità piroelettriche dei dimostratori. I campioni ceramici sono stati caratterizzati in frattografia per la microstruttura.

E' stata utilizzata 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 che ha dato i migliori risultati lo scorso anno e cioè il riscaldatore ad aria, per confronto è stata utilizzata la cella Peltier.

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 $15 \text{ uC m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ in accordo con la letteratura.

I campioni hanno mostrato un comportamento piroelettrico, i valori di corrente misurati, per un'area del campione compresa tra 30 e 97 mm², sono dell'ordine delle decine di pA, in particolare si è arrivati a 480 pA a 150 °C.

E' stata verificata inoltre la possibilità di accumulare la carica prodotta per effetto piroelettrico.

1 Introduzione

L'attività di ricerca di questo progetto sui piroelettrici ha previsto la realizzazione di prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici a base wurtzite [1-5]. Nel primo anno è stata esplorata la possibilità di ottenere prototipi di generatori piroelettrici con componenti piroceramici usando nanopolveri di wurtzite di ZnS ed è stato predisposto il set-up per misure dei dispositivi piroelettrici al variare della temperatura e della frequenza. Nel secondo anno 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 pico 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 similari, la corrente piroelettrica, i cicli termici per temperature fino a 150°C.

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

I campioni hanno mostrato un comportamento piroelettrico, i valori di corrente misurati, per un'area del campione di 34,19 mm², sono dell'ordine delle decine di pA. in particolare con il sistema di convezione forzata si è arrivati a 34 pA a 150 °C.

Le misure di corrente ottenute sono in accordo con i dati di letteratura. In questo report, relativo al terzo anno di attività, sono stati realizzati prototipi di generatori piroelettrici utilizzando pastiglie ceramiche di wurtzite di ZnO sinterizzate opportunamente e di due diverse dimensioni come descritte nel Report RdS/PTR(2021)/222, i campioni ceramici di ZnO sono stati ottenuti da polvere commerciale e da sintesi sperimentale descritta nel Report RdS/PTR(2021)/215. I dispositivi piroelettrici sono stati realizzati usando un approccio utilizzato nella fabbricazione di celle fotovoltaiche, dove gli elettrodi superiori e inferiori sono evaporati sul campione, è stata ottimizzata la strumentazione per la misura di dispositivi piroelettrici sui campioni di wurtzite di ZnO, a temperature e frequenze maggiori ottimizzando le misure con convezione forzata che hanno mostrato nel report precedente (RdS/PTR(2020)/273) i risultati migliori in termini di performance della strumentazione quali velocità di riscaldamento e raffreddamento del materiale e range di temperatura.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Dispositivi piroelettrici

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 nanometrica di ZnO esagonale. Cilindri di diametro di circa 7 mm e di circa 11 mm, sono stati tagliati a spessori di 1,2-1.5 mm, lappati con la normale procedura metallografica ed evaporati con Au di spessore 150 nm.

In Figura 1 è mostrata un'immagine SEM (LEO 1530 -Zeiss, Oberkochen, Germany) della polvere di ZnO commerciale ed in Figura 2 la diffrazione a RX (SmartLab Rigaku diffrattometro a polveri - Rigaku, Tokio, Japan) che evidenzia la struttura wurtzite delle polveri.

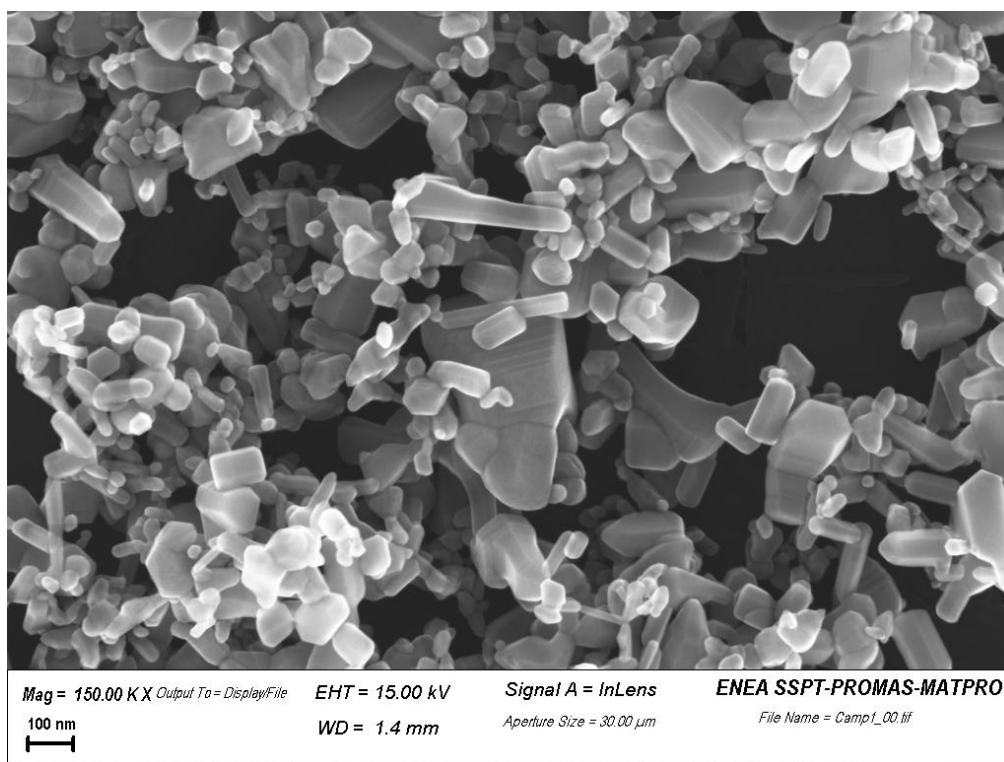


Figura 1: immagine SEM-ZnO commerciale

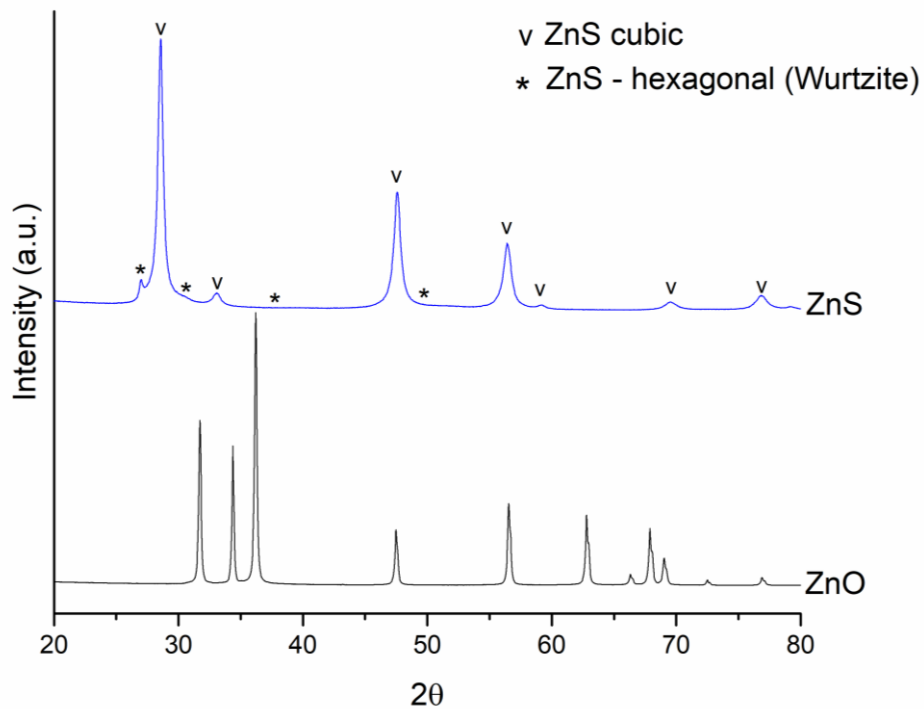


Figura 2: diffrazione a RX della polvere commerciale di ZnO

I componenti ceramici provenienti dalla nanopolvere di ZnO prodotta in laboratorio sono stati sinterizzati con il processo di fabbricazione SSS a temperature più alte per avere una maggiore densità, il diametro dei cilindri è di circa 6 mm. Le polveri di ZnO hanno una dimensione di circa 10 nanometri ed una struttura esagonale come riportato nel report RdS/PTR(2021)/222 e mostrato in Figura 3 e Figura 4.

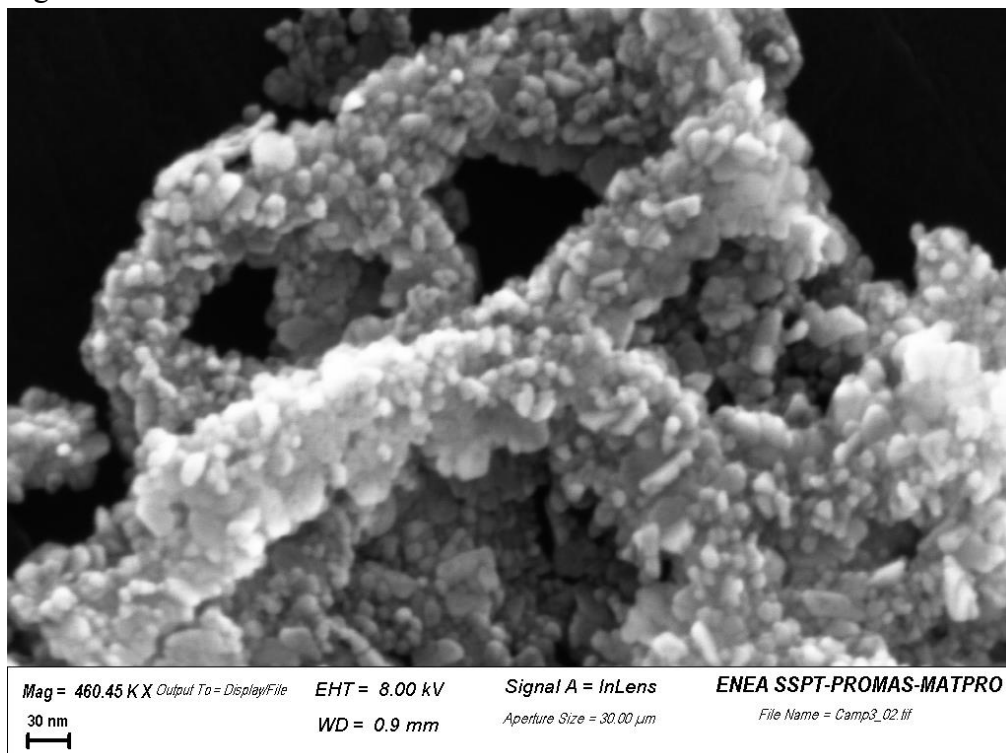


Figura 3. Immagine SEM di ZnO da sintesi

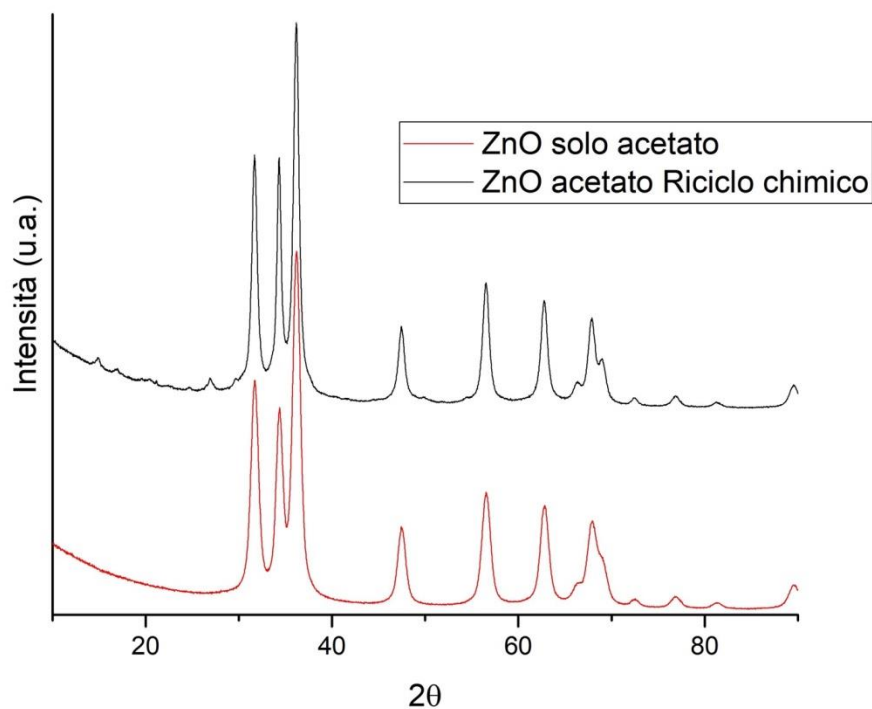
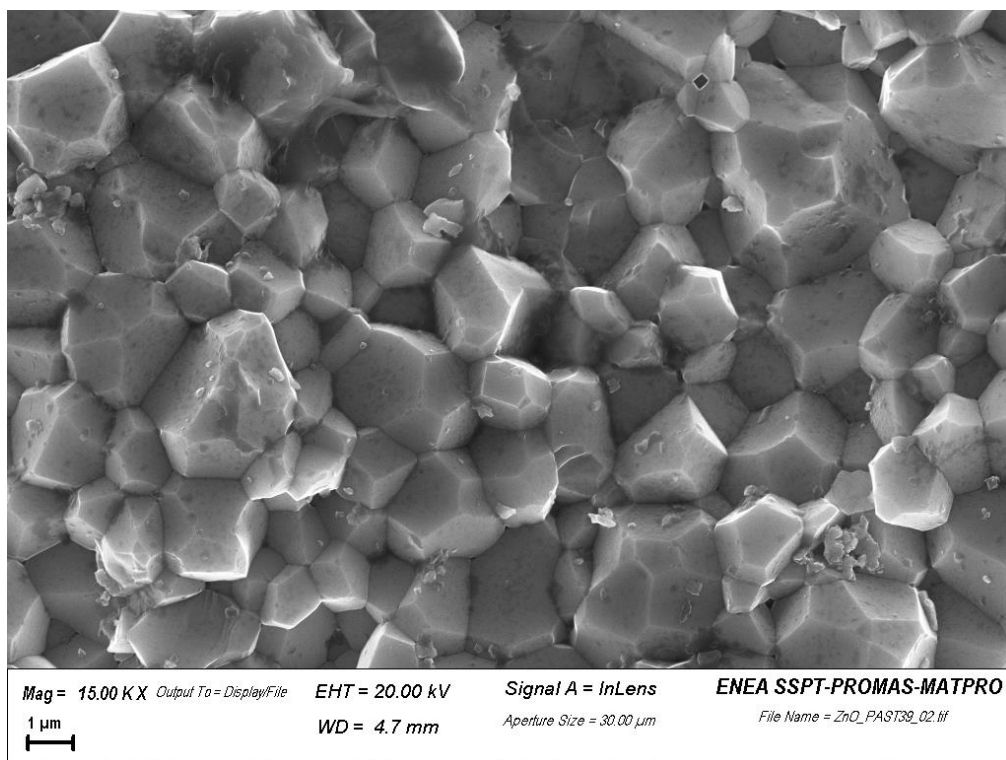


Figura 4. RX di ZnO sintesi

Le dimensioni dei grani delle pasticche sono state osservate al SEM presso il centro di Faenza, presso il CR Casaccia sono state osservate alcune frattografie al SEM per evidenziare le dimensioni dei grani

Figura 5. Campione 36 SSS



In Figura 5 e Figura 6 sono riportati due campioni provenienti da ZnO commerciale con fabbricazione rispettivamente SSS e TSS.

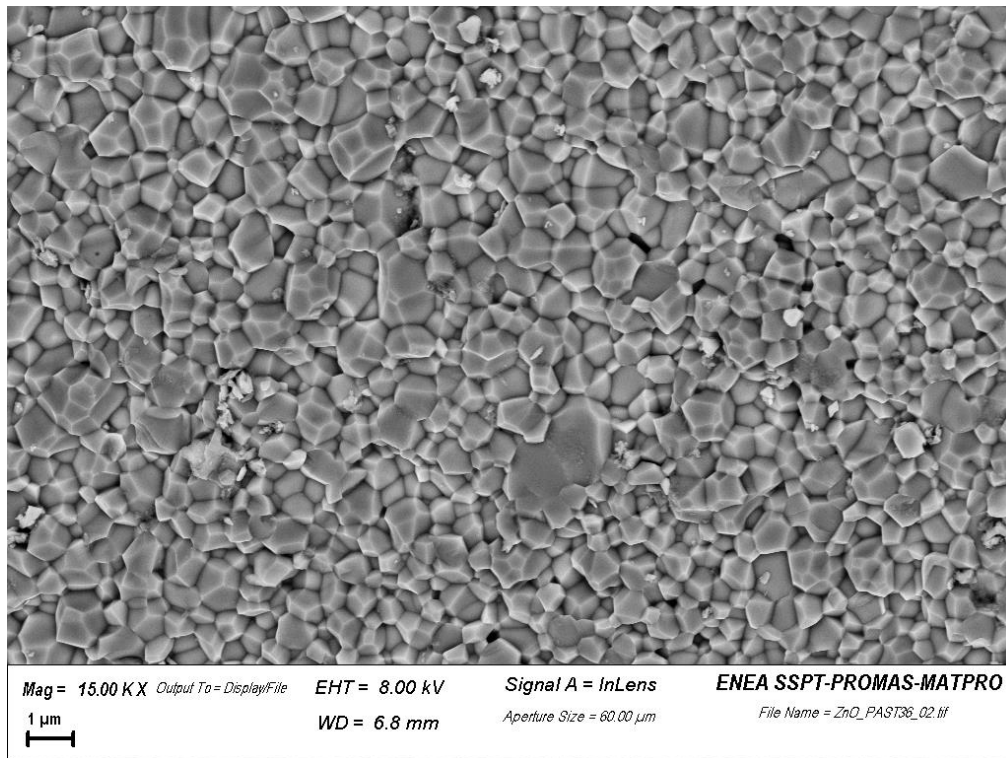


Figura 6. Campione 39 TSS

In Figura 8 è mostrato un campione proveniente da ZnO da sintesi in laboratorio con fabbricazione SSS.

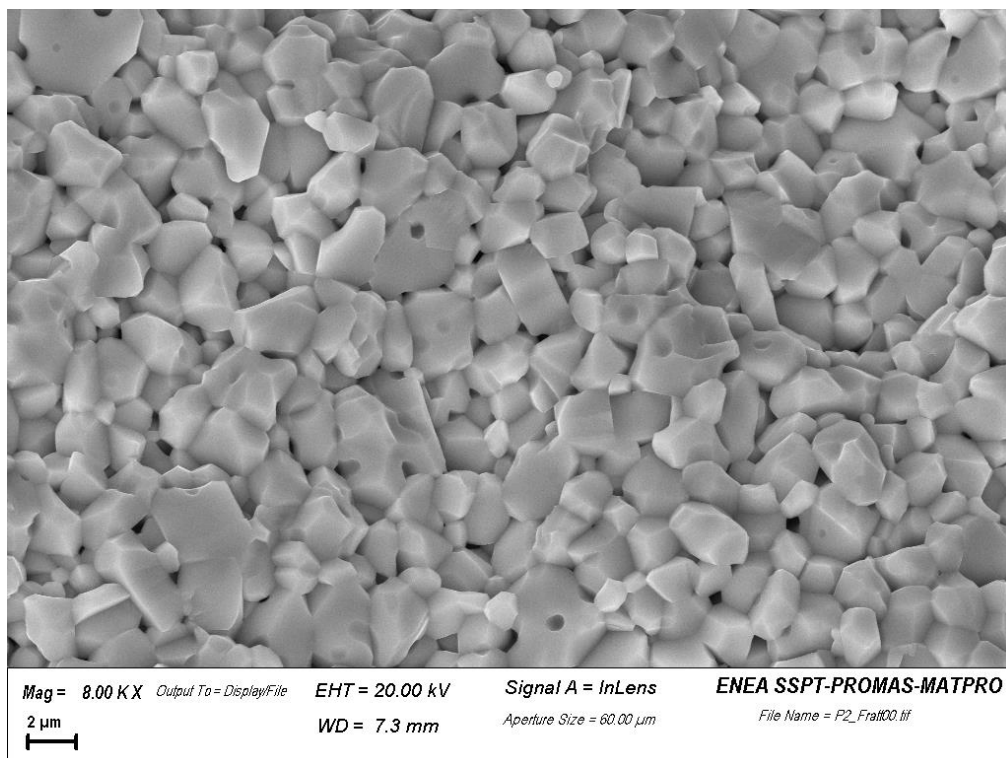


Figura 7. Campione P2 da ZnO sintesi

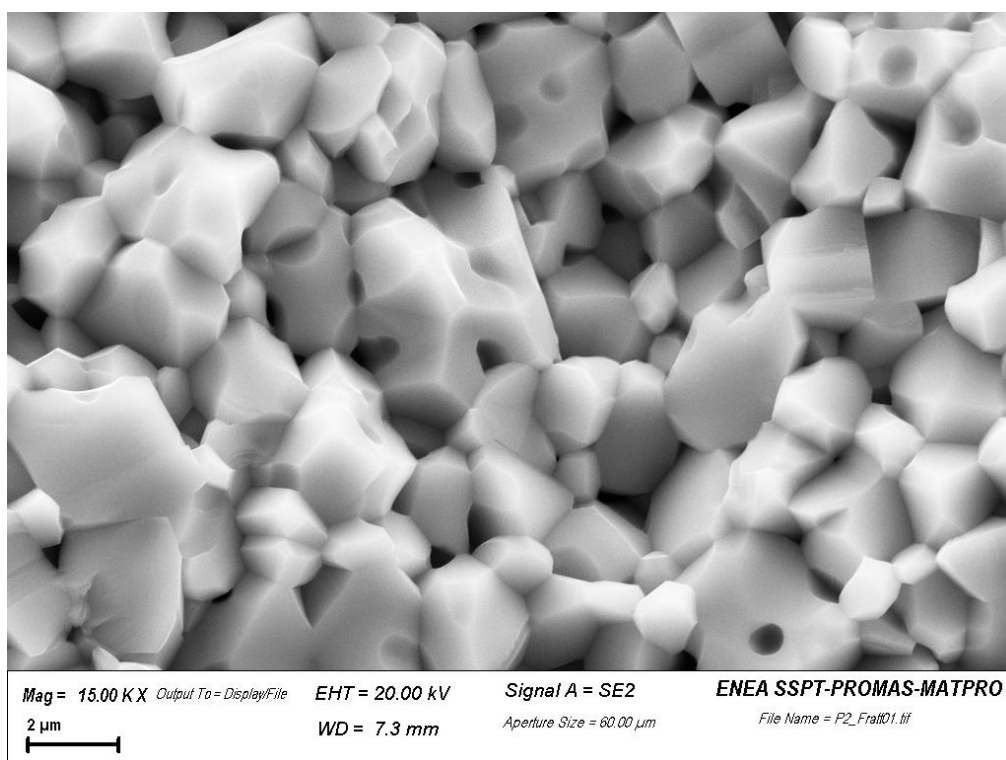


Figura 8. Dettaglio campione P2

In Tabella 1 sono riportati i campioni utilizzati per le misure, la densità relativa, il processo di sinterizzazione, le dimensioni dei grani e le misure della pasticca.

Nome campione	Processo sinterizzazione	Densità relativa	Dimensione grani	Diametro pasticca mm	Spessore pasticca mm	
ZNO commerciale:	SSS= 1 STEP A 950 PER 0.5 h; TSS= 2 STEP A 850/800 °C PER 10 h		la dimensione grano riscontrabile dopo sinterizzazione 1 step è di circa 1,5 - 3 micron; - la dimensione grano riscontrabile dopo sinterizzazione 2 step è di circa 250 nm.			
39 diametro stampo= 13.6 mm	TSS	DR 97,8 %,		11,2	1,47	
28 diametro stampo= 8.2 mm	SSS	DR 96.6 %,		6,7	1,45	
33 diametro stampo= 8.2 mm	TSS	DR 98.0 %,		6,75	1,42	
36 diametro stampo= 13.6 mm	SSS	DR 95.1 %,		11,0	1,45	
ZnO da nostra sintesi:	TUTTE SINTERIZZATE 1 STEP A 1100 PER 0.5 h		Dimensioni grani: 1.5-3 micron			
P2 - I LOTTO	SSS	DR 93,0 %		5,99	1,45	
RIC4 - II LOTTO	SSS	DR 89,6 %		5,83	1,52	
2B150 - II LOTTO	SSS	DR 89,9 %		6,08	1,57	
RC2 - I LOTTO	SSS	DR 91,3 %		5,88	1,56	

Tabella 1. Campioni piroelettrici utilizzati nel dispositivo

Per misurare l'uscita piroelettrica di un campione ceramico w-ZnO è stato utilizzato un dispositivo (una “pirocella”) come lo scorso anno: 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; 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 150 °C ma si è preferito non portarlo sopra i 100 °C per non compromettere l’incollaggio conduttivo.

Nel dispositivo piroelettrico 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 utilizzando solo il campione ceramico con gli elettrodi di Au evaporati: in questo ultimo caso il campione è posto, come in Figura 9, su di una base metallica inferiore cui è vincolato dalla forza esercitata da una molla per mezzo di un’astina con l’estremità isolante. Con questo sistema si sono raggiunte temperature più alte, fino a 150 °C, senza difficoltà. L’ulteriore innalzamento della temperatura può invece determinare il distacco dei terminali saldati specialmente nel riscaldamento con aria.

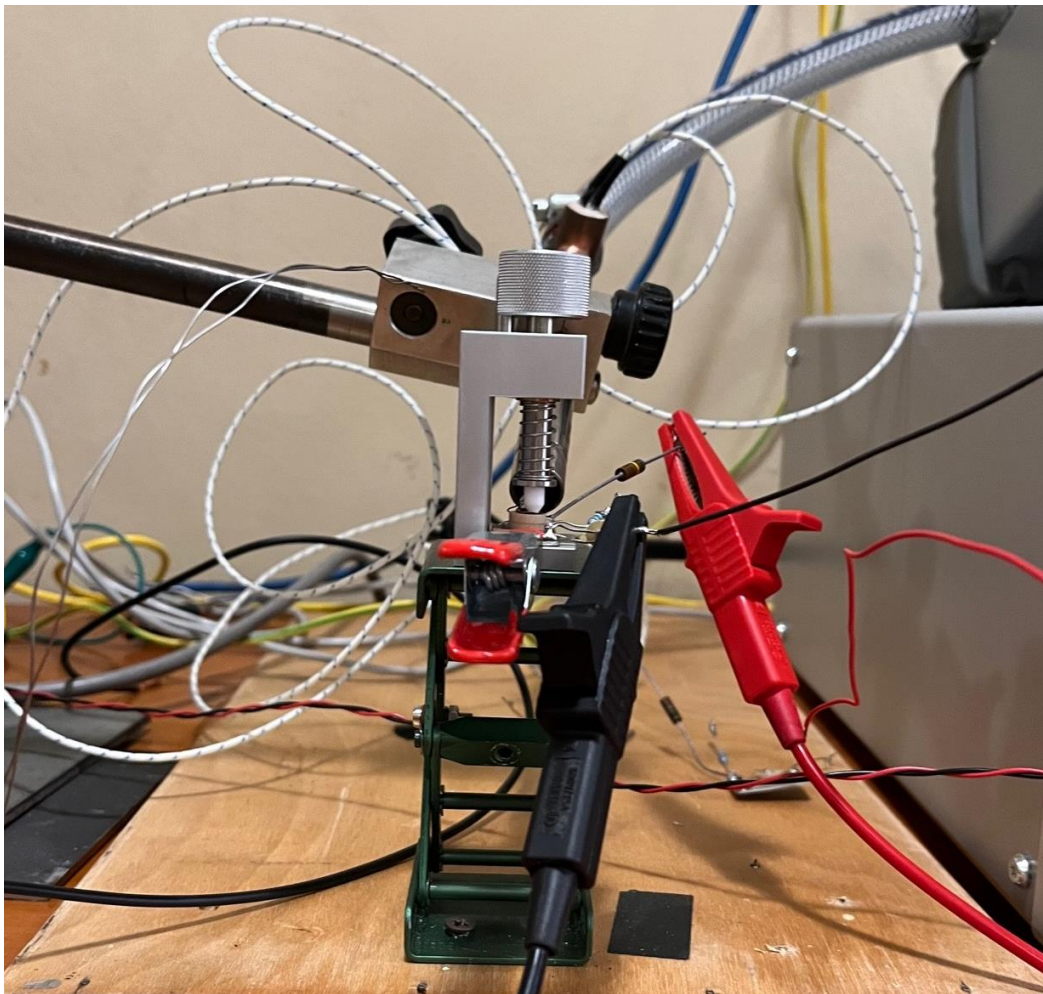


Figura 9. Porta campione con molla

Lo spessore dei campioni scelto assicura una conducibilità elettrica come da letteratura [6] per lo ZnO, con il setup descritto si è infatti valutata la resistenza dei campioni, a temperatura ambiente, sottoponendoli a differenze di potenziale prefissate mediante un calibratore per termocoppie e misurando la corrente che li attraversava. I risultati sono riassunti nella tabella e nel grafico seguenti. La linea tratteggiata è il valore 0,002 S/m riportato in [10].

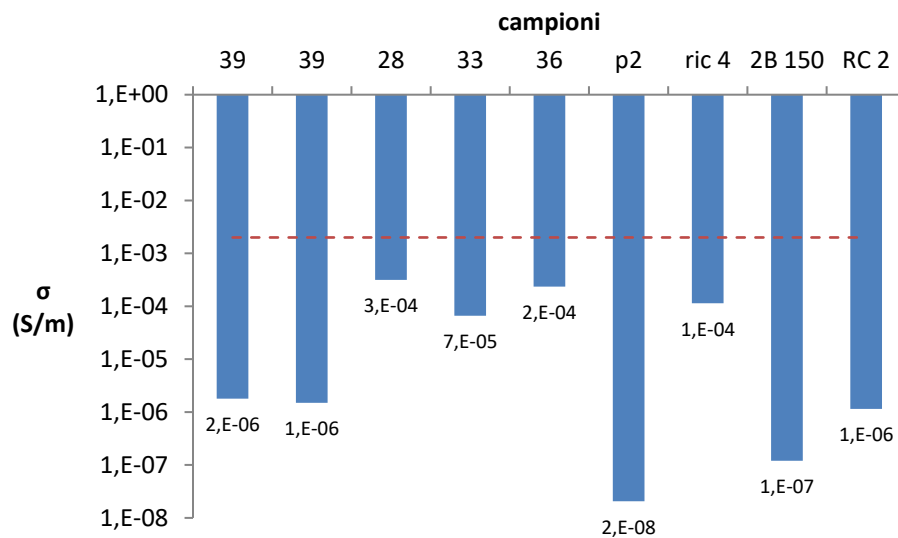


Figura 10. conducibilità dei diversi campioni in ZnO

3 Misure dei dispositivi piroelettrici

3.1 Misure convezione forzata

La misura di dispositivi piroelettrici sui campioni di wurtzite di ZnO è stata effettuata ottimizzando le misure con convezione forzata che hanno mostrato nel report precedente (RdS/PTR(2020)/273) i risultati migliori in termini di performance della strumentazione quali velocità di riscaldamento e raffreddamento del materiale e range di temperatura, con questo sistema e con l'utilizzo della molla si è riusciti infatti ad arrivare a temperature maggiori, a modulare la frequenza con facilità e ad effettuare cicli in temperatura. Il sistema permette quindi di poter misurare la corrente piroelettrica, il coefficiente piroelettrico, andando a basse frequenze e ad effettuare ripetuti cicli in temperatura permettendo così di controllare la bontà del dispositivo. Nel paragrafo successivo verranno mostrate, per confronto, alcune misure effettuate con la cella Peltier, per mostrare la riproducibilità delle misure nel range di temperature dove la cella Peltier riesce a funzionare.

Il setup, che è descritto in dettaglio nel report RdS/PTR2020/273, si compone di:

- cartuccia scaldante, 600 W, 240 Vca;
- controllore/programmatore di temperatura con ingresso termocoppia e uscita di controllo;
- unità di potenza;
- elettrometro Keithley 6517 B;
- sistema di acquisizione NI compactDAQ.

La corrente emessa dal campione è letta dall'elettrometro e trasformata in un segnale in tensione $\pm 2V$ letto dal DAQ. Il fluido scaldante è aria compressa, filtrata e deumidificata, inizialmente a temperatura ambiente. A seconda della potenza assorbita dalla cartuccia, il fluido cede o assorbe calore dal campione permettendo la realizzazione di cicli di temperatura con la dinamica voluta.

La temperatura controllata e acquisita è quella del campione che differisce da quella dell'aria di un'aliquota variabile. Infatti, considerando un modello puntiforme ovvero una resistenza termica interna trascurabile del materiale, si ha

$$h A (T_a - T) dt = m c dT$$

h: coeff. di convezione ($W m^{-2}K^{-1}$)

A: area trasversale campione

cioè un sistema del primo ordine con costante di tempo

$$\tau = m c / (h A)$$

$$m = \rho V = \rho A s$$

s: spessore, dell'ordine di 1 mm

$$\tau = \rho s c / h$$

$$\rho = 5,7 \text{ g cm}^{-3}$$

$$c = 0,5 \text{ J g}^{-1} K^{-1}$$

$$h = 40 \div 250 \text{ W m}^{-2} K^{-1} \text{ (valori tipici in aria forzata)}$$

$$\tau = 11 \div 71 \text{ s}$$

A fronte di una variazione lineare della temperatura dell'aria, al tasso r ($^{\circ}C/s$), a regime si ha una differenza $\Delta T = \tau \cdot r$. Ad esempio, se $r = 10 \text{ }^{\circ}C \text{ min}^{-1}$, $\Delta T = 2 - 12 \text{ }^{\circ}C$. La costante di tempo non è trascurabile ma è compensata dal controllore.

Per quanto riguarda la resistenza termica interna, il numero di Biot è minore di 0,1 e quindi ai fini pratici la temperatura del campione può ritenersi uniforme, infatti essendo

$$Bi = h L / \lambda$$

L: lunghezza caratteristica (diametro, 1 cm circa)

$$\lambda = 23,4 \text{ W m}^{-1} K^{-1} \text{ (fonte. Matweb)}$$

risulta

$$0,02 < Bi < 0,1.$$

I test sono stati svolti con diversi metodi:

- rampa di temperatura con velocità di salita costante;
- rampe di salita e discesa con interposte pause a temperatura costante;
- oscillazione continua tra due livelli di temperatura.

Il primo metodo [11] consente di stimare il coefficiente piroelettrico dalla relazione

$$i = p A dT/dt = p A r$$

da cui, per dato r , costante,

$$p(T) = i / (A r)$$

in cui è evidenziata la variabilità con la temperatura del coefficiente piroelettrico, generalmente crescente, almeno nel campo considerato.

3.1.1 Coefficiente piroelettrico-Rampe a velocità costante

Sono state programmate rampe dalla temperatura ambiente fino a 150 °C con diverse velocità di salita (2, 5 e 10 °C/min) simulando la funzionalità del forno Polyk già utilizzato per la misura dei coefficienti piroelettrici; è bene sottolineare che tale dispositivo, per la sua conformazione, dovrebbe garantire la massima uniformità di temperatura del campione e minori disturbi ai segnali acquisiti. Il setup realizzato ha il vantaggio della particolare flessibilità nell'impostazione dei cicli termici, sia in salita che in discesa.

A titolo di esempio in Figura 11 è mostrato l'andamento di temperatura e corrente per il campione P2 a 10 °C/min. La parte iniziale della rampa di temperatura contiene alcune oscillazioni che si riassorbono rapidamente al crescere di T. Il sistema realizza con precisione sia la rampa che la stasi a 150 °C: in quest'ultima fase si osserva la diminuzione della corrente, come atteso. L'ultimo segmento della prova mostra la rapida discesa di T che si ottiene interrompendo il riscaldamento e facendo fluire aria fredda. La corrente compie un rapido salto verso i valori negativi, anche questo comportamento è coerente con le proprietà piroelettriche del materiale.

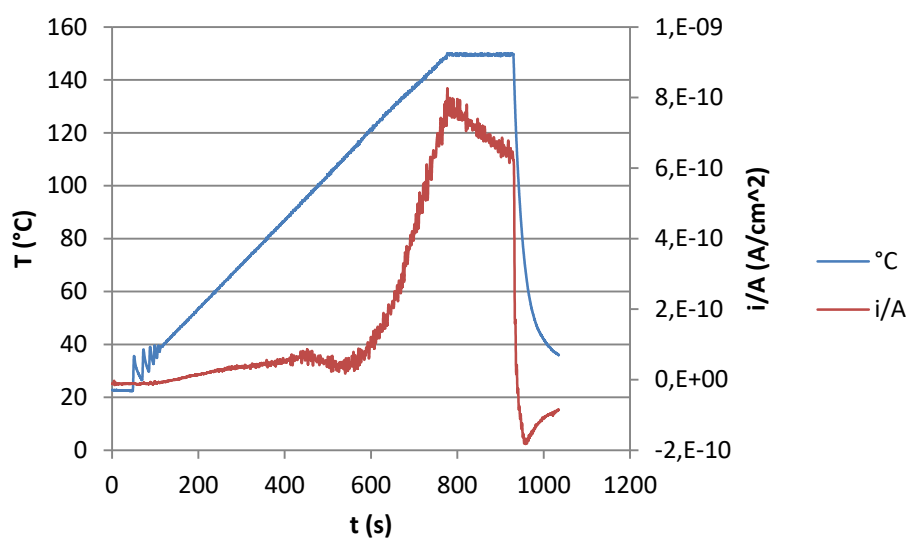


Figura 11. Rampa di riscaldamento con aria del campione P2 in ZnO

Isolando la parte di salita regolare di T si è valutato $r = dT/dt$ con un fit lineare ($T = r \cdot t + T_0$) e si è calcolato il coefficiente piroelettrico

$$p(t) = i(t) / (A \cdot r)$$

infine p è posto in relazione alla temperatura allo stesso tempo da cui risulta l'andamento p(T).

L'insieme dei test condotti al rateo di 10 °C/min è riassunto dalle figure Figura 12 e Figura 13.

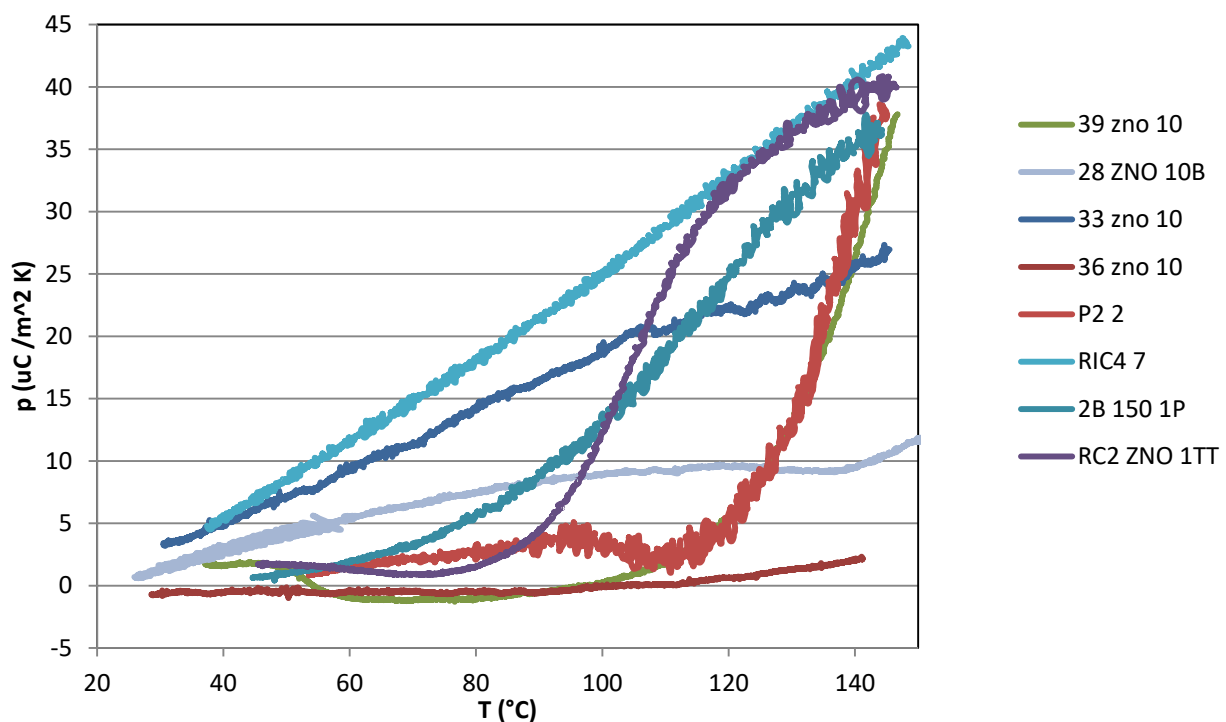


Figura 12. ZnO, andamento $p(T)$ da T ambiente a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$

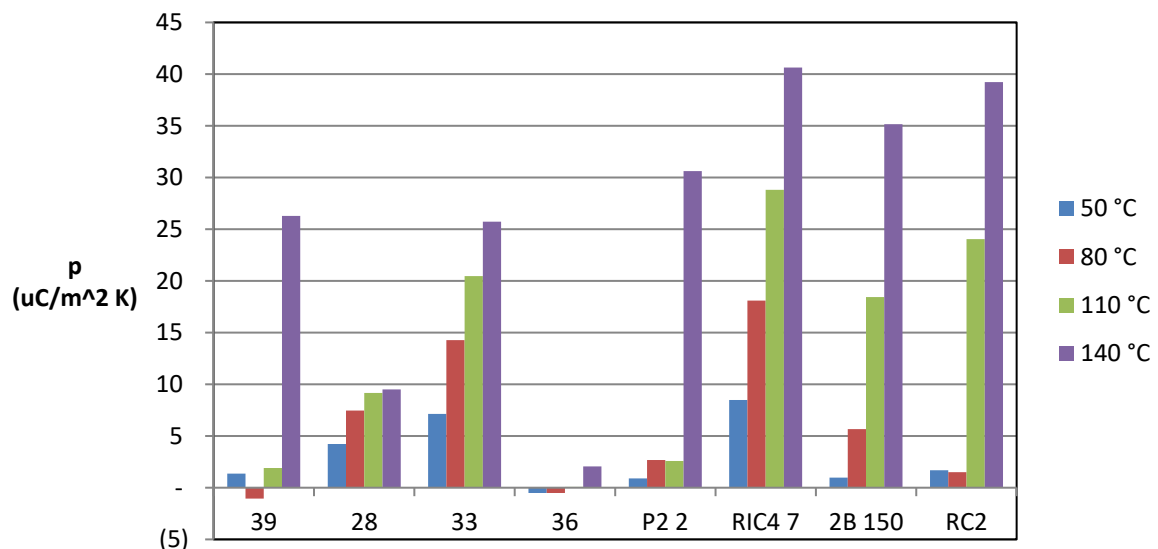


Figura 13: confronto tra i valori di p a quattro livelli di temperatura

Il massimo coefficiente piroelettrico si ottiene con il campione RIC 4 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($40,6\text{ }\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$); alla stessa temperatura la massima corrente è stata invece prodotta dal campione 39 (480 pA).

In letteratura [12] è riportato un valore di p a temperatura ambiente $9,4\text{ }\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$. Un altro riferimento [13] dà un valore praticamente uguale a 300 K che sale a $10\text{ }\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ a 400 K .

Tali valori sono però riferiti a monocristalli mentre mancano valori per aggregati policristallini come i campioni qui utilizzati. L'ordine di grandezza è comunque confrontabile.

Non si evidenziano correlazioni tra le dimensioni dei grani ed i valori dei coefficienti piroelettrici.

3.1.2 Cicli con stasi intermedia ad alta temperatura

Per mettere alla prova l'affidabilità del sistema di riscaldamento con aria e allo stesso tempo verificare il comportamento piroelettrico dinamico dello ZnO sono stati impostati cicli di salita e discesa con soste in temperatura.

campione 33 Ad esempio si consideri il ciclo tra 40 e 100 °C sul campione 33 (origine dati "ZnO 33 febb 1").

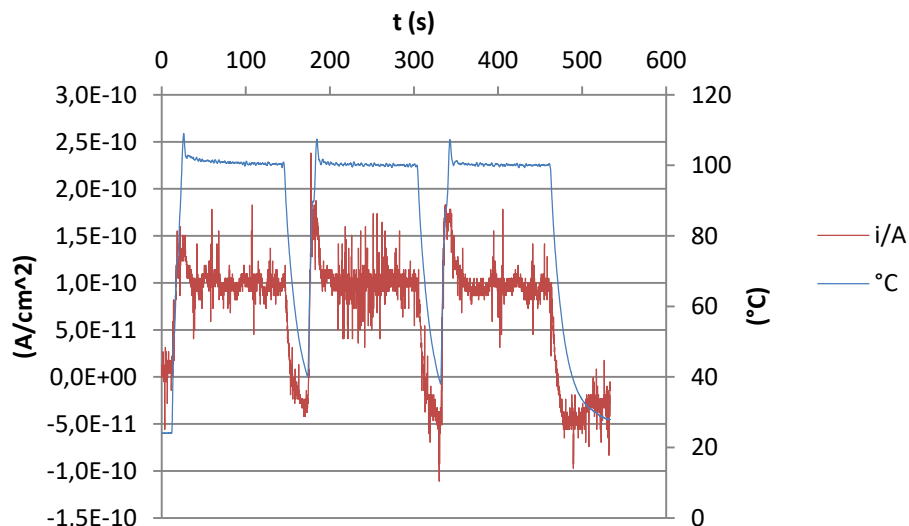


Figura 14. Campione 33

La rampa di salita è impostata a 10 °C/s, quella in discesa è leggermente più lenta per mancanza di un mezzo di raffreddamento che non sia la stessa aria (il programmatore di temperatura Eurotherm può gestire una seconda uscita dedicata che non è stata però utilizzata in questo caso). Il segnale di corrente si presenta piuttosto rumoroso ma l'andamento complessivo è riconoscibile e ripetibile. La temperatura è mantenuta a 100 °C per 2 minuti. La corrente massima specifica si aggira intorno a 150 pA cm^{-2} . Rispetto al comportamento ideale si evidenzia che la corrente non si annulla durante la pausa ma si stabilizza a un livello intermedio. Ciò si evidenzia anche dal confronto tra l'andamento della corrente e della velocità di variazione della temperatura ($r=dT/dt$).

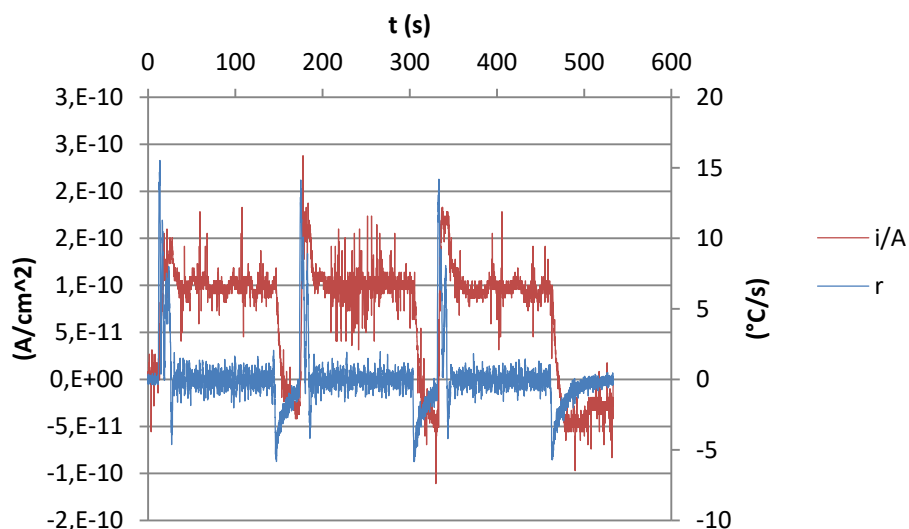


Figura 15. Campione 33

A parte tale (apparente) anomalia il comportamento piroelettrico è evidente: i picchi di corrente corrispondono a quelli di r e alla fine anche la corrente tende ad annullarsi mentre la T si stabilizza nuovamente al livello ambiente.

Si è cercato di valutare il coefficiente piroelettrico attraverso l'integrazione del segnale di corrente: $Q = \int i \, dt$.

Infatti dalla relazione base

$$i/A = p \, dT/dt = p \, r$$

risulta che il fit lineare di i/A in funzione di r ha come pendenza il coefficiente p , a patto che questo non vari troppo nel campo di temperatura considerato. A causa della rumorosità dei segnali questo procedimento risulta talvolta poco affidabile soprattutto se r è calcolato per differenze finite

$$r = (T_{n+1} - T_n) / (t_{n+1} - t_n)$$

amplificando quindi il “rumore”. Riscrivendo invece

$$i \, dt = dQ = A \, p \, dT$$

$$p \, A = dQ/dT$$

quindi la pendenza della curva $Q(T)/A$ è il coefficiente $p(T)$.

Il grafico seguente mostra la curva $Q(T)$ per il ciclo considerato.

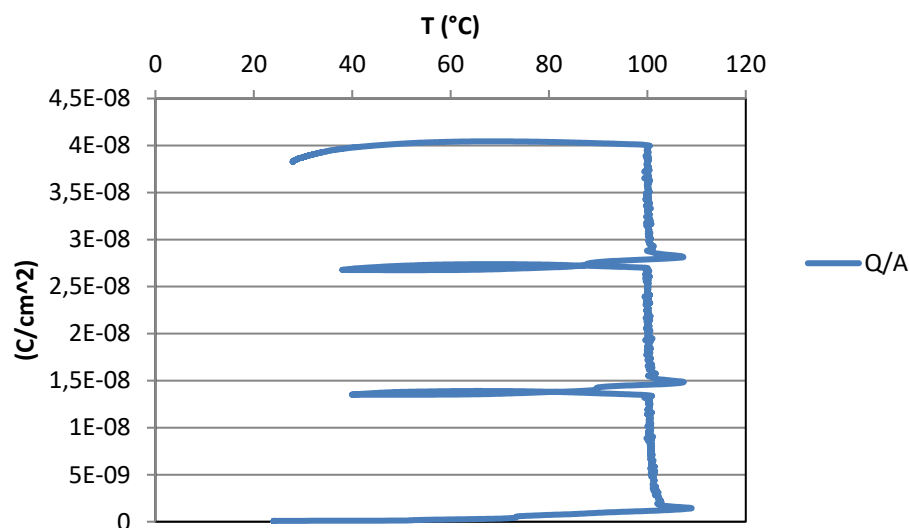


Figura 16. Camp.33

Il grafico contiene tratti a (bassa) pendenza costante uniti da tratti verticali dovuti all'offset della corrente nelle pause del ciclo. Per evidenziare la parte piroelettrica della corrente se n'è ricavato un segnale “detrended” sottraendo da $i(t)$ il fit lineare della corrente rispetto alla temperatura

$$i_{FL}(t) = a \, T(t) + b$$

$$i_d(t) = i(t) - i_{FL}(t)$$

Tale procedimento non ha un significato fisico preciso a meno di non ipotizzare una componente termoelettrica o un generico contributo dovuto alla temperatura o all'azione meccanica dell'aria che investe il campione. Il risultato di questa operazione è visibile nella Figura 17. Il grafico di $Q_d(T) = \int i_d \, dt$

pur essendo piuttosto irregolare si approssima di più a una retta e il range dell'asse y è un decimo di quello di Figura 16.

La pendenza del fit lineare dà un valore di $p = 0,165 \, \mu\text{C} \, \text{m}^{-2} \, \text{K}^{-1}$. Tale valore è in contrasto con quanto riportato sopra (Figura 13) sia perché l'ordine di grandezza è almeno una volta inferiore sia perché non è così evidente la dipendenza dalla temperatura. Tale circostanza si ripete anche in altri test di

questi tipo pertanto si ritiene non affidabile la determinazione del coefficiente piroelettrico in test come questo in cui la velocità di variazione di temperatura ($600\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) è molto più alta rispetto alle rampe lineari ($\text{max } 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$). Tale elaborazione, che produce un valore efficace o equivalente di p , è stata comunque effettuata per evidenziare analogie e differenze nel comportamento dello stesso o di diversi campioni in cicli termici diversi.

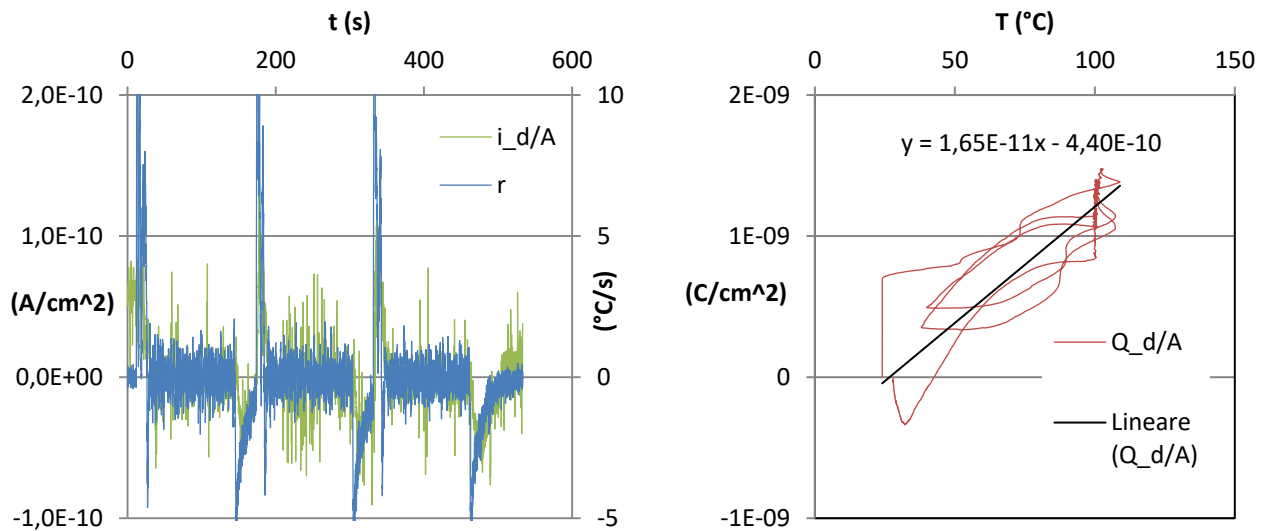


Figura 17. elaborazione del segnale di corrente, camp. 33

campione 36 Lo stesso ciclo tra 40 e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ è stato applicato al campione 36 (dati “ZnO 36 7”). Nella Figura 18 si evidenziano alcune oscillazioni al termine della rampa di salita, dovute a un settaggio imperfetto del controllore di temperatura, che non pregiudicano comunque l’esecuzione della prova. La corrente specifica massima è superiore a quella del camp. 33 e arriva a circa 200 pA cm^{-2} .

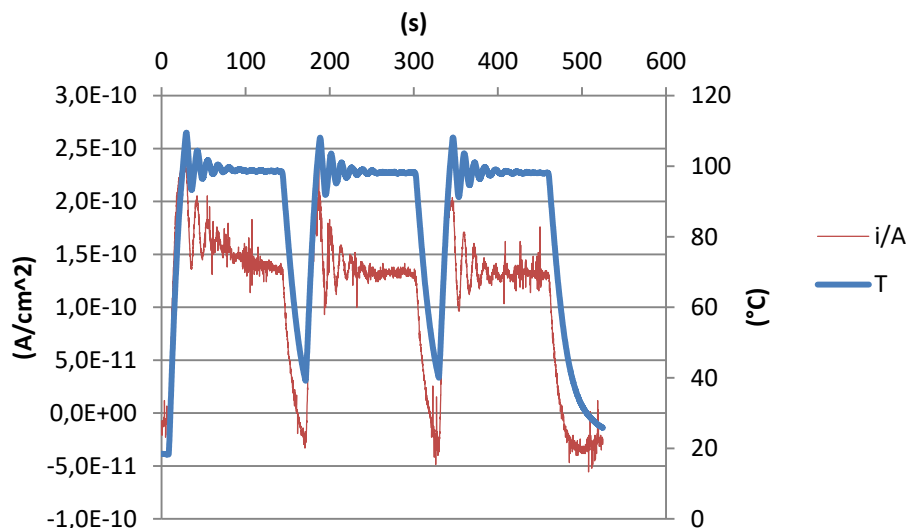


Figura 18. Ciclo termico campione 36

Anche in questo caso si è provato a elaborare il segnale di corrente che presenta lo stesso tipo di offset nel tratto a T costante (Figura 19). Il coefficiente piroelettrico stimato (con i limiti già esposti) risulta $0,3\text{ }\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

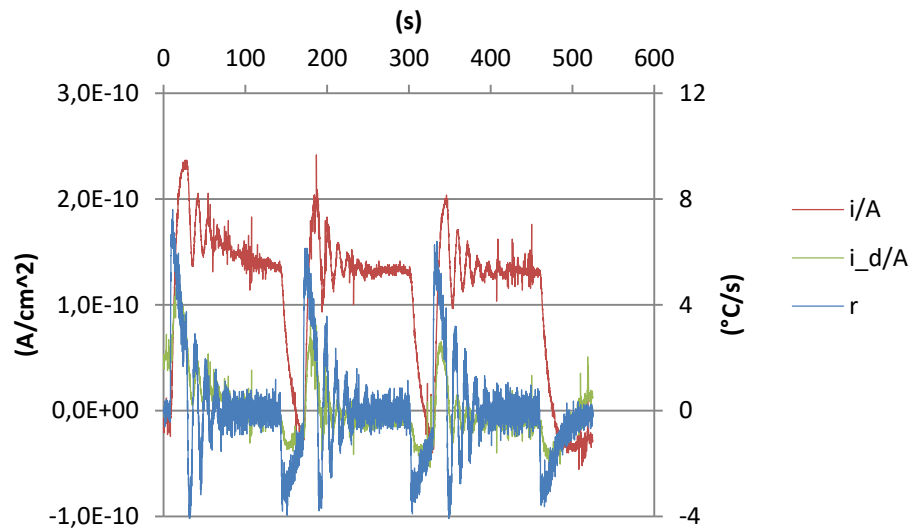


Figura 19. Camp. 36, andamento corrente

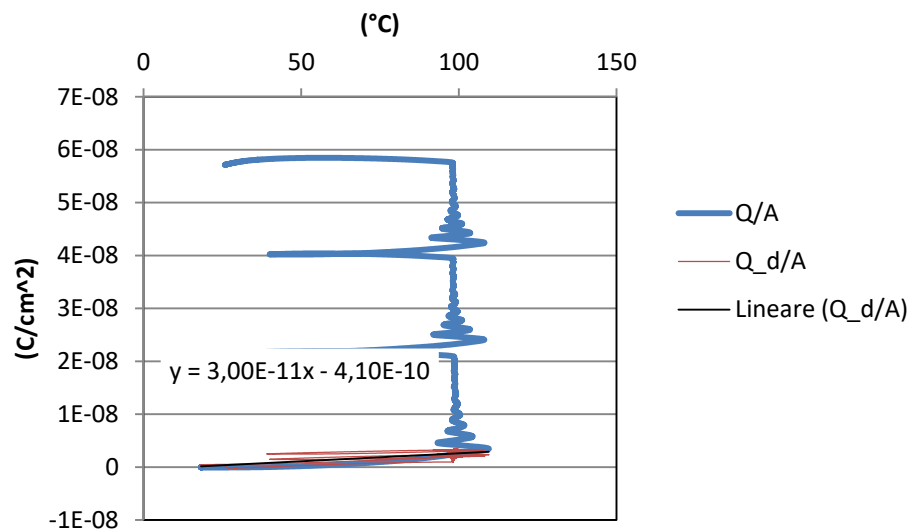


Figura 20. Camp. 36, elaborazione segnali

campione 28 (dati “ZnO 28 30-100”) Il ciclo comprende una salita con velocità massima 10 °C/s e una sosta in temperatura di 120 s durante la quale la corrente non si azzerava come atteso, ma mostra solo una tendenza a diminuire (Figura 22). Integrando il segnale di corrente tal quale (i) ed elaborato (i_d) si ottengono gli andamenti di Figura 23 e il valore del p equivalente $0,4 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

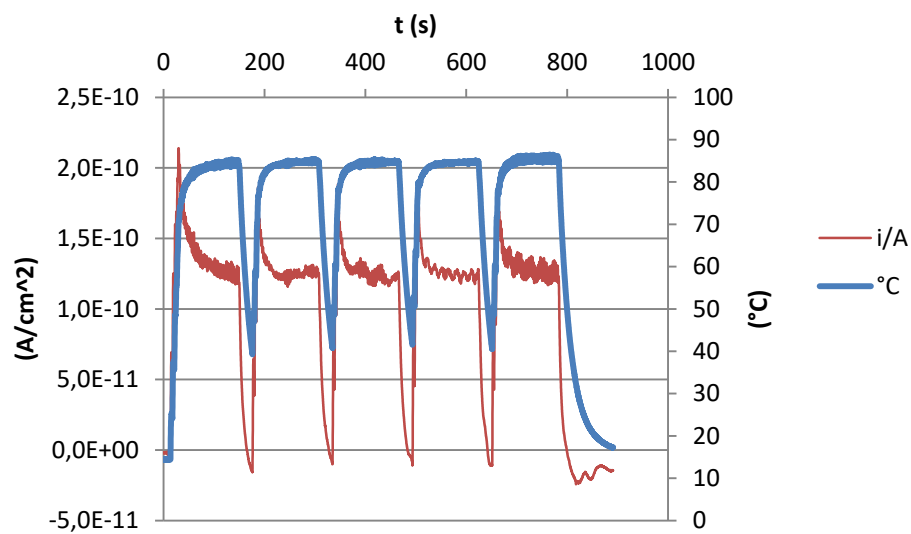


Figura 21. camp. 28, ciclo

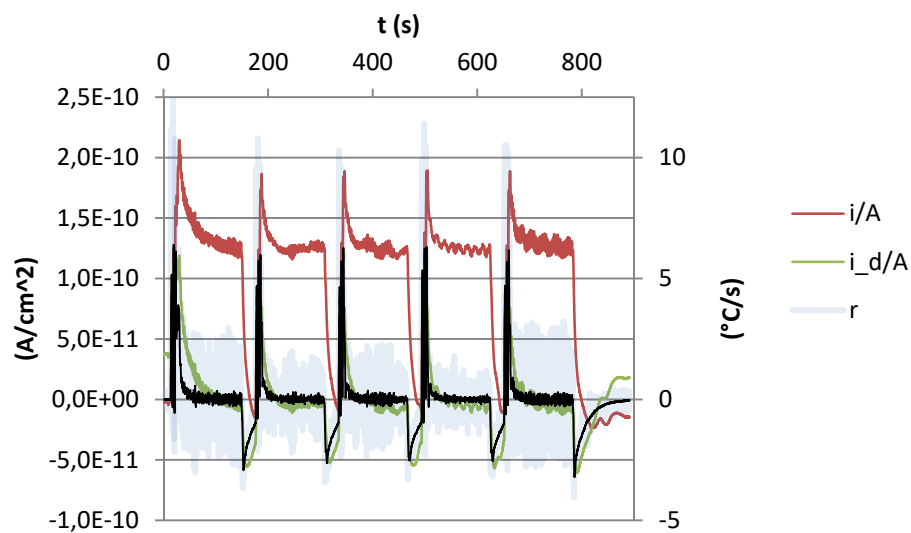


Figura 22. camp. 28, andamento corrente

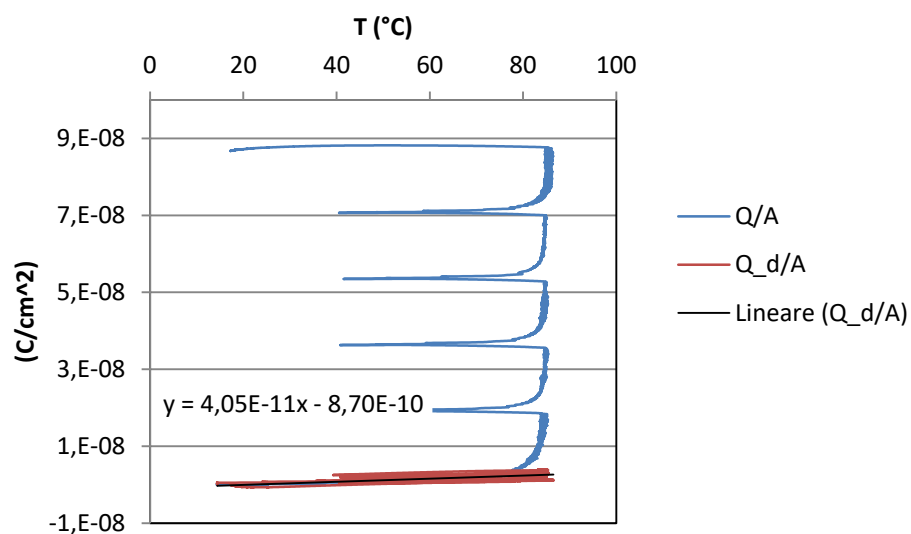


Figura 23. camp. 28, elaborazione corrente

campione 2B 150 I dati utilizzati (“2B 150 2”) sono mostrati in Figura 24. Il ciclo copre l’intervallo 40-100 °C. Il segnale di corrente presenta alcune irregolarità ma i picchi (circa 200 pA cm⁻²) sono ben definiti, in corrispondenza della rampa di salita di T. L’elaborazione (Figura 25) restituisce la stima di $p=0,28 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

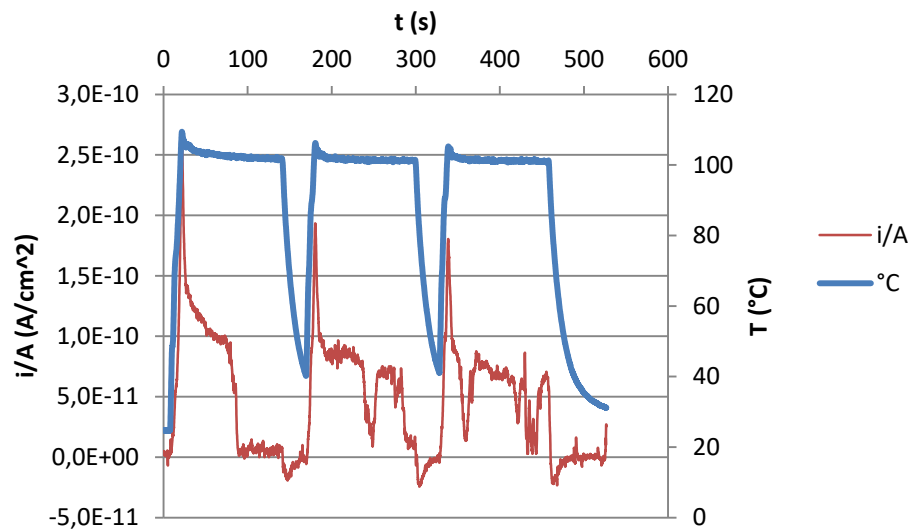


Figura 24. campione 2B 150

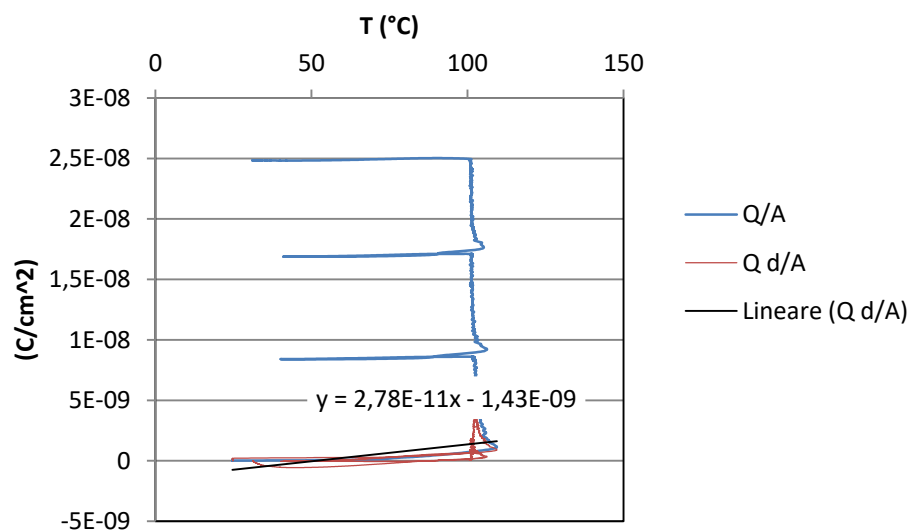


Figura 25. Camp. 2B 150, elaborazione dati

campione RIC 4 (dati “RIC 4 2”) Ciclo impostato tra 40 e 100 °C. La corrente mostra il comportamento piroelettrico con picchi positivi e negativi in precisa corrispondenza con le rampe di temperatura. E’ anche evidente la tendenza della corrente a diminuire durante la pausa a T costante. Nella Figura 27 $r=dT/dt$ si presenta particolarmente rumoroso per cui è stata introdotta la sua media mobile (a 21 punti) per evidenziare l’andamento.

La “correzione” della corrente (detrend) riduce drasticamente la stima della corrente piroelettrica nelle pause e porta a una stima del coefficiente $p = 1,38 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

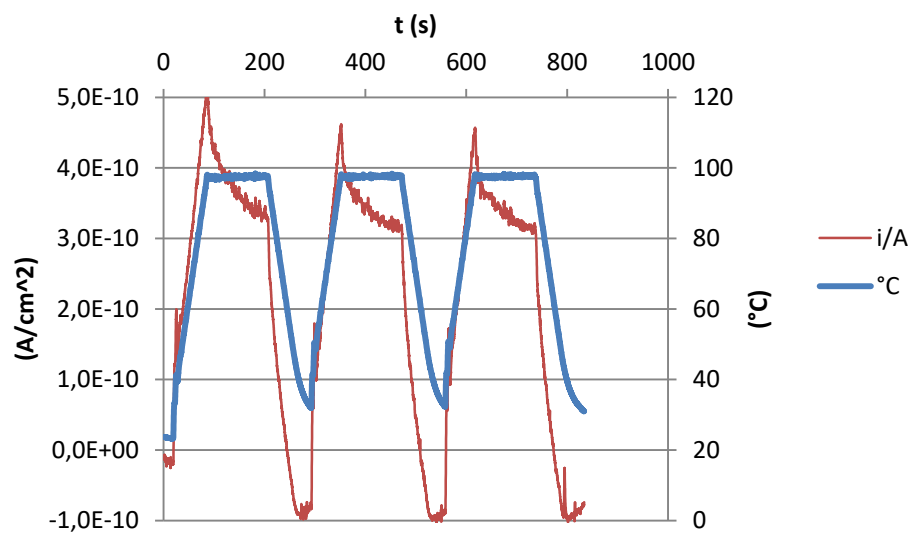


Figura 26. camp. RIC 4, ciclo e corrente registrata

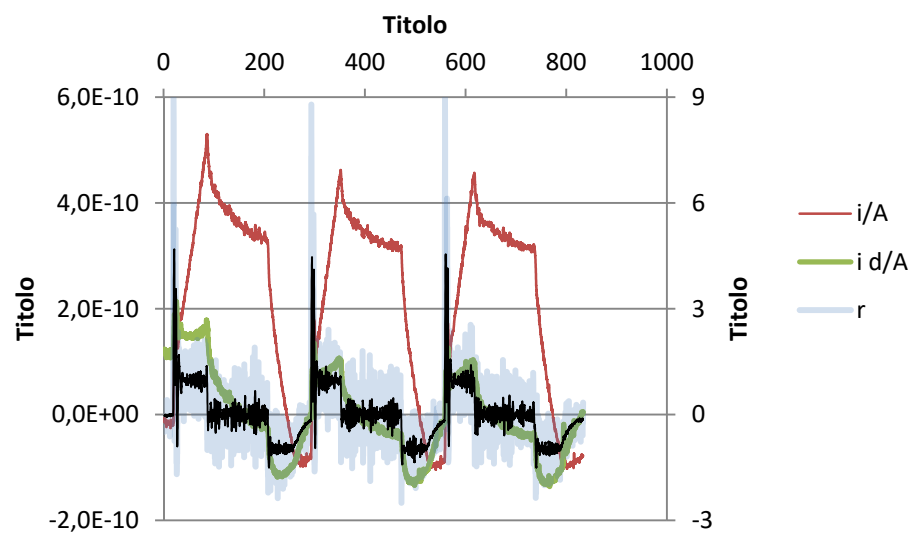


Figura 27. camp. RIC 4, rateo T e corrente sviluppata

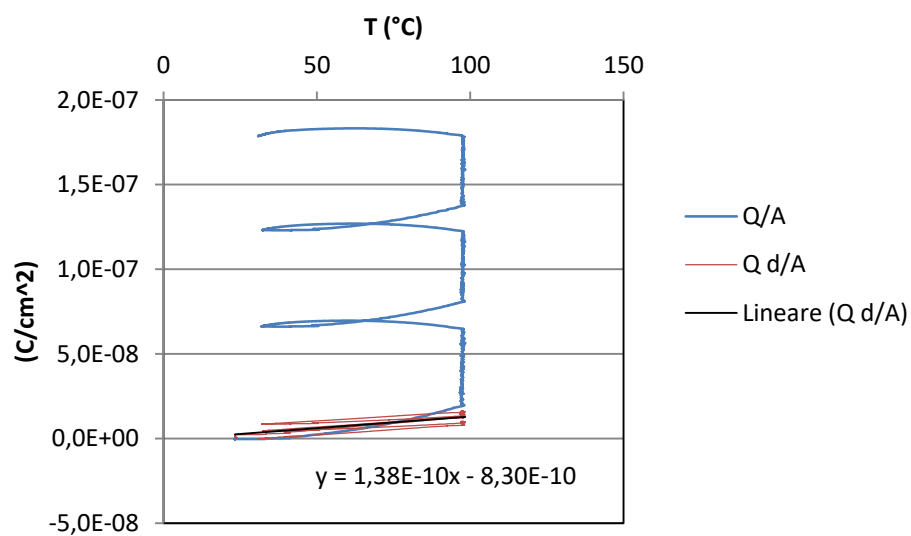


Figura 28. camp. RIC 4, elaborazione

3.1.3 Cicli con oscillazione continua della temperatura

campione 2B 150 Il ciclo copre l'intervallo 35 - 85 °C (dati "2B 150 7"). Il gradiente termico massimo è 12 °C/s in salita e -5 in discesa. Nel dettaglio del ciclo (Figura 30) è evidente uno sfasamento tra rateo e corrente ma c'è concordanza tra i rispettivi andamenti. Prendendo i picchi di corrente (ca. 80 pA) e r (12 °C/s) si può stimare p nell'ordine di $0,07 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

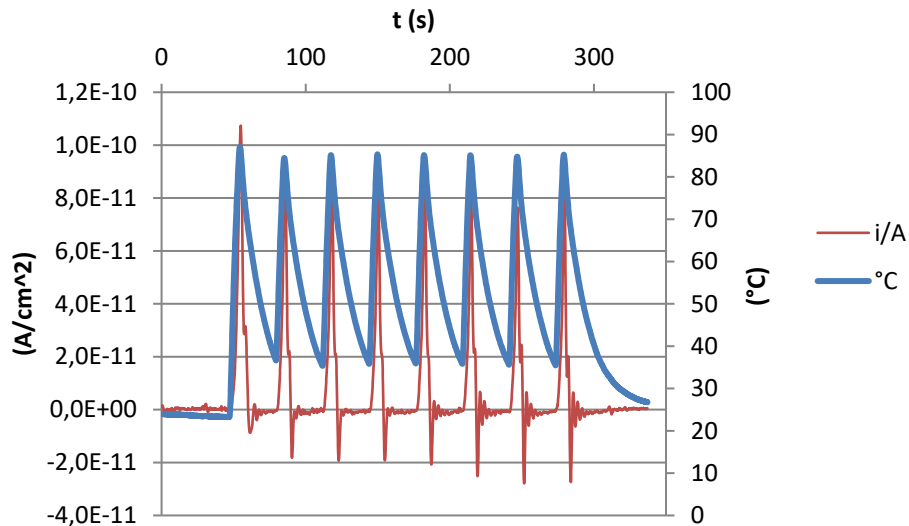


Figura 29. Camp. 2B 150, ciclo T e corrente rilevata

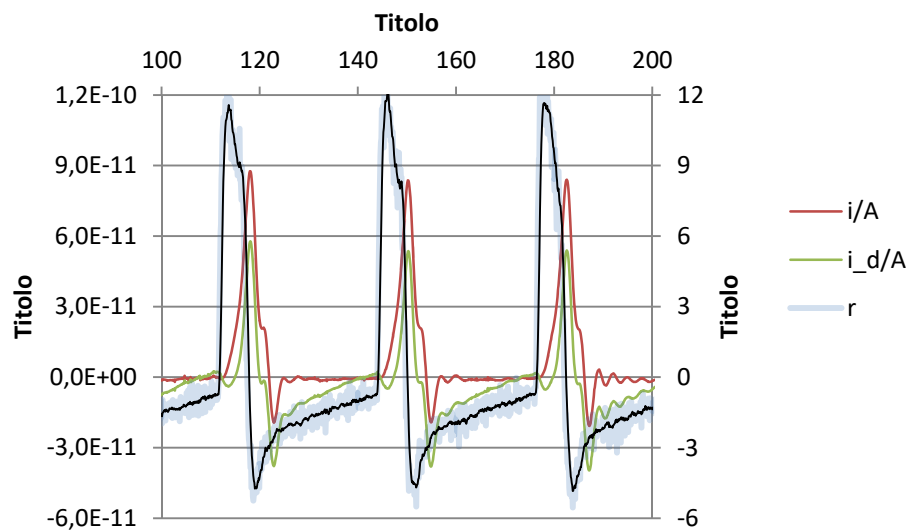


Figura 30. camp. 2B 150, dettaglio ciclo

campione RC2 (dati "RC2 ZnO 5") Anche in questo caso c'è un ritardo nella risposta in corrente (Figura 32). Integrando il segnale di corrente i_d viene valutato il coefficiente piroelettrico efficace $p=0,18 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

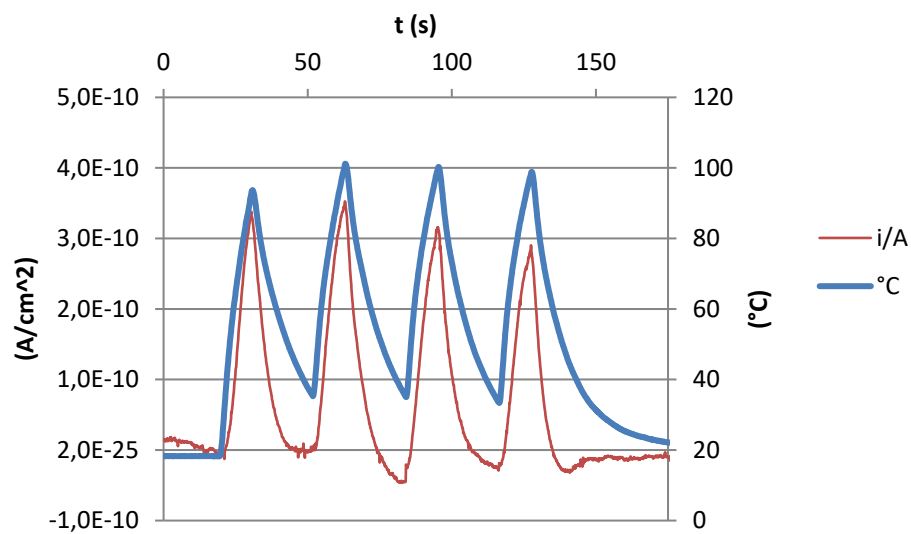


Figura 31. Camp. RC 2, ciclo

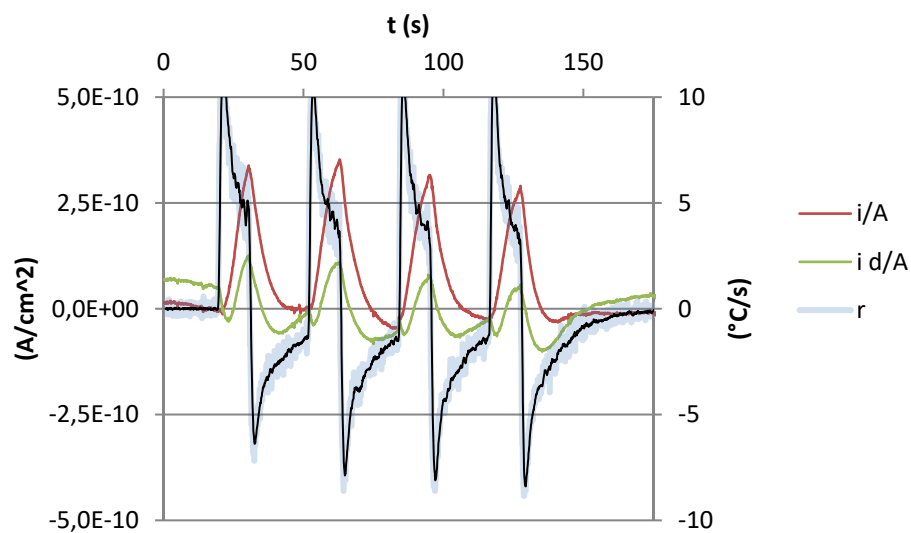


Figura 32. camp. RC2, dettaglio ciclo con rateo e corrente

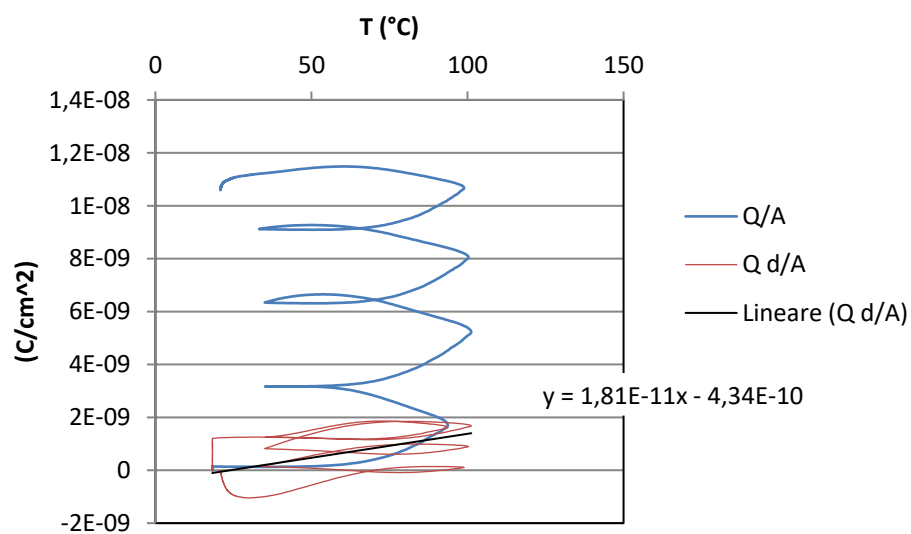


Figura 33. camp. RC2, stima di p

campione RIC 4 (dati “RIC 4 4”) Il ciclo si svolge tra 30 e 70 °C con velocità di variazione di T fino a 8 °C/s. Nella rampa di salita è presente una oscillazione dovuta a guadagno troppo alto della retroazione. La Figura 35 riporta il dettaglio dell’andamento di r e i/A. La corrente ha un comportamento che devia parzialmente dall’ideale soprattutto laddove continua a salire mentre r resta costante. La solita correzione (i_d) produce un segnale maggiormente coerente e permette di stimare un p efficace pari a $0,84 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

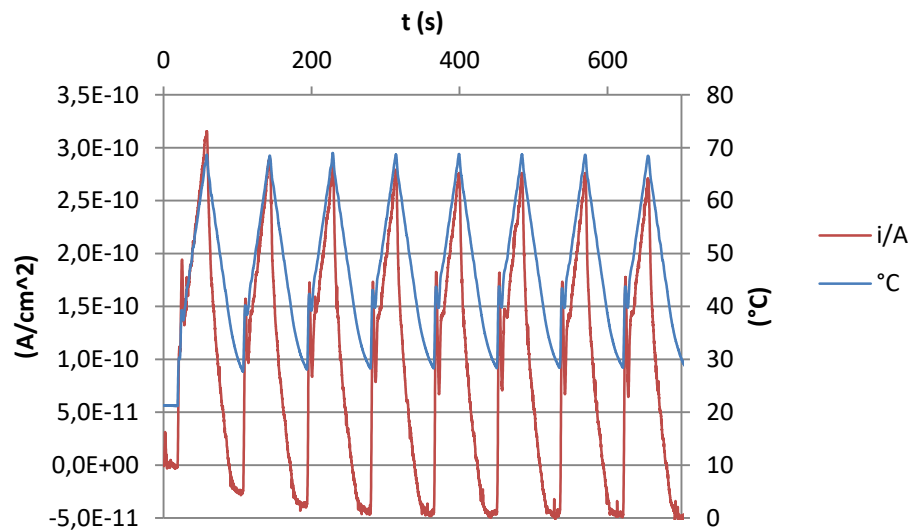


Figura 34. camp. RIC 4, ciclo termico

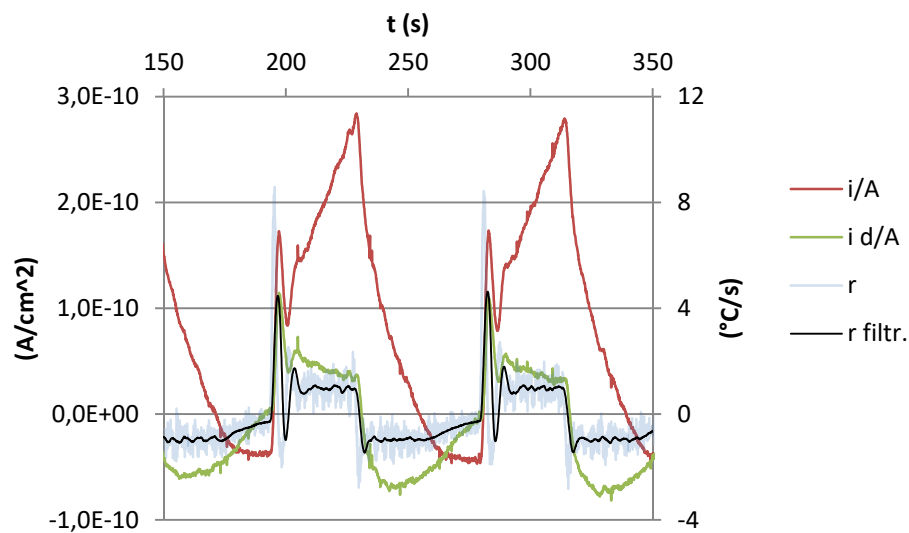


Figura 35. camp. RIC 4, dettaglio del ciclo con r e i

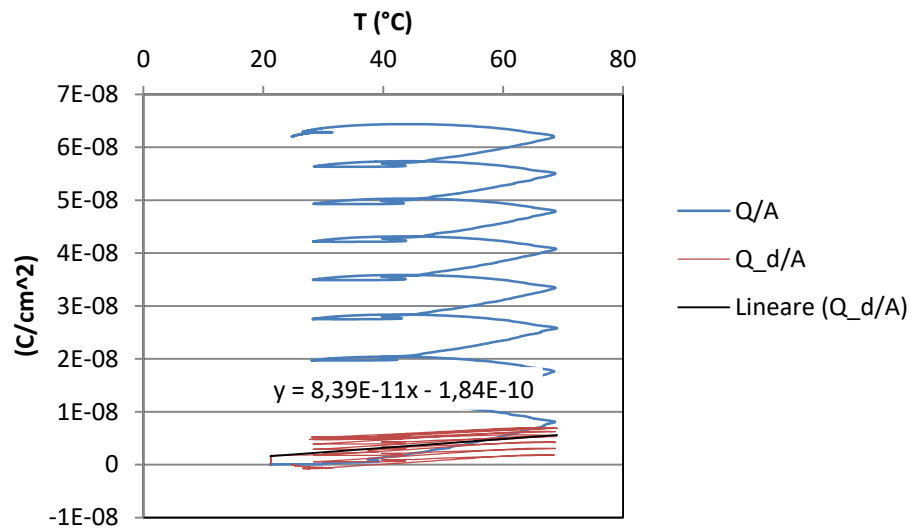


Figura 36: camp. RIC 4, stima di p

campione 28 (dati “zno 28 25-120”) Il ciclo è ottenuto con un comando on/off del riscaldamento dell'aria e presenta una salita ripida ($r > 10$ °C/s), vedi Figura 37. Il segnale di corrente risponde più rapidamente alla salita mentre nella discesa tende asintoticamente a zero. Il segnale corretto (i_d) è più simile a r , almeno nel segno (Figura 38). Integrando la corrente si stima un valore efficace di p pari a $0,23 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

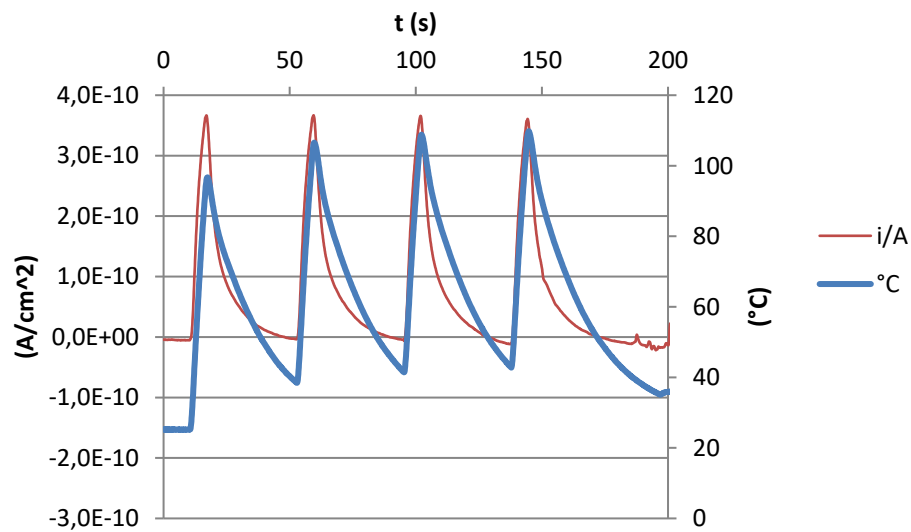


Figura 37. camp. 28, ciclo termico e corrente

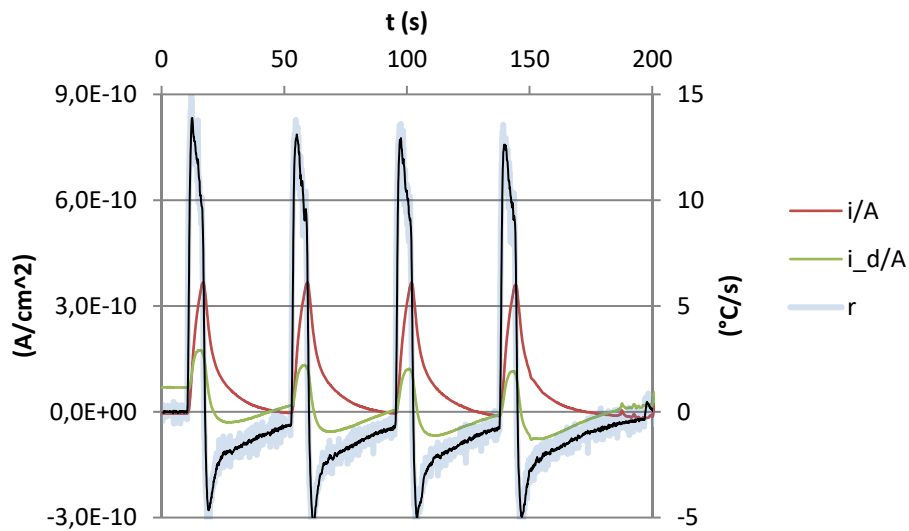


Figura 38. camp. 28, velocità variazione T e corrente elaborata

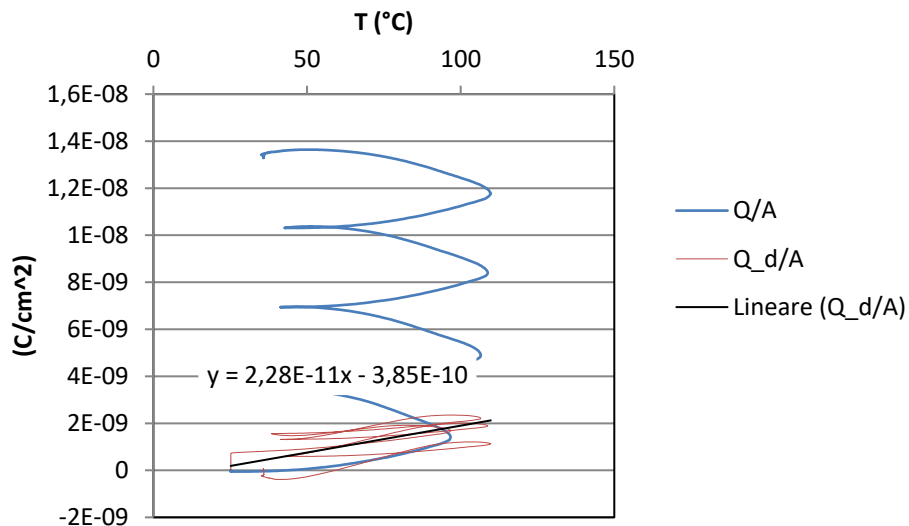


Figura 39. camp. 28, stima p efficace

3.1.4 Ripetibilità dei risultati

Per valutare l'affidabilità delle misure sono state ripetute singole prove e confrontati i valori dinamici di temperatura e corrente rilevata. Ad esempio il test sul campione RC2 è stato replicato con lo stesso ciclo termico, realizzato con aria tra 50 e 160 °C (dati "RC2 ZNO 10 180" e "RC2 ZNO 11 180"). Nella Figura 40 sono mostrati gli andamenti di temperatura e corrente che evidenziano una sostanziale ripetibilità.

La differenza media ($\pm$ errore standard) tra valori corrispondenti è

- $T_2 - T_1 = -0,38 \pm 0,04$ °C
- $i_2 - i_1 = -5,47 \pm 0,30$ pA

pertanto lo scostamento della temperatura tra le due prove è inferiore in media a 1 °C mentre la deviazione media della corrente (6 pA circa) è dell'ordine del 3 % del valore medio della corrente stessa (180 pA) nella prova.

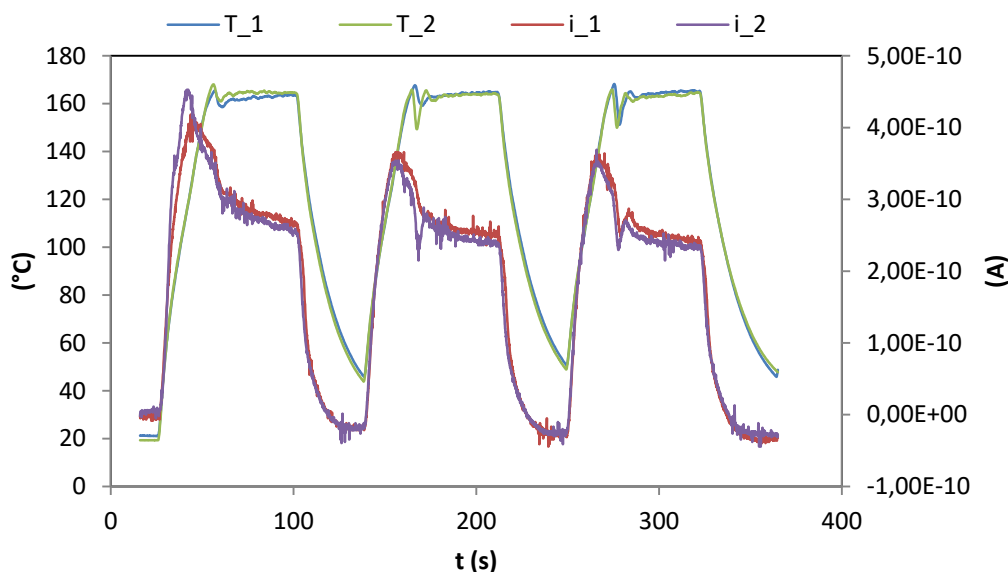


Figura 40. Replica di test sul campione RC2 con convezione forzata

3.1.5 Conclusioni sui test con convezione forzata

Con il setup sopra descritto sono stati eseguiti test sul gruppo di otto campioni di ZnO disponibili, con le tre modalità elencate. I grafici e i risultati presentati sono relativi solo a una parte delle prove effettuate. I test con rampa lineare “lenta” possono emulare la funzionalità di apparecchiature complesse (forno Polyk) e permettono la determinazione del coefficiente piroelettrico secondo il metodo standard di Byer-Roundy. I valori ottenuti (Figura 13) si discostano in parte dai dati di letteratura che comunque non tratta in maniera completa gli aggregati policristallini in ZnO. Le potenzialità del sistema sono poi state sfruttate programmando cicli termici di vario tipo nel campo di temperatura compatibile con il sistema di fissaggio e collegamento elettrico dei campioni. Sono stati quindi realizzati cicli con tempistiche diverse e riscaldamento rapidi, dell'ordine dei 10 °C/s. In queste condizioni il materiale ha mostrato un comportamento regolare e ripetibile anche se il segnale di corrente non è totalmente spiegabile con il solo effetto piroelettrico.

L'elaborazione ha permesso di stimare di volta in volta un coefficiente p efficace, la cui entità è almeno un ordine di grandezza inferiore a quello vero ma che consente comunque valutazioni utili.

Si può concludere che il setup predisposto è affidabile e flessibile e potrà, in una eventuale prosecuzione delle attività, essere impiegato per simulare le reali condizioni operative di dispositivi e per il controllo di qualità di nuovi materiali e campioni.

3.2 Misure Peltier

Sono stati eseguiti test anche con il setup che fa uso, per modulare la temperatura, di una cella peltier (cfr. report RdS/PTR(2020)/273). Le prove avevano il fine di confrontare il comportamento del materiale ZnO e del sistema di misura con i due diversi mezzi di riscaldamento. La prestazione in termini di livello di temperatura raggiungibile e di prontezza della cella peltier è inferiore al sistema

a convezione forzata ma sono assenti potenziali disturbi dovuti al flusso turbolento di aria (lo scambio termico avviene per conduzione sulla faccia della bassetta porta campione).

Si consideri ad esempio il test sul campione 28 (dati “zno curr 1”) riportato in Figura 41. Il segnale di corrente è invertito ma l’andamento è regolare e corrisponde alle fasi di salita e discesa di T come evidenziato anche nella successiva Figura 42. L’offset di corrente presente in tutti i test con aria è in questo caso apparentemente trascurabile, infatti le due curve (i e i_d) sembrano seguire entrambe l’andamento di dT/dt che oscilla nella banda $-1/1$ °C/s (un decimo circa di quanto ottenibile con la convezione). La Figura 43 mostra comunque che, per quanto ridotto, l’offset di corrente ha effetto nella valutazione di p : con il segnale *detrended* si ottiene un valore $p=0,15$ $\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ mentre con la corrente tale quale la stima è falsata dalla deriva di Q .

In considerazione della minore “rumorosità” dei segnali si procede anche a valutare p direttamente, mettendo in grafico la corrente rispetto al dT/dt . Nella Figura 44 sono mostrati gli andamenti della corrente rispetto a r e la stima di p che nei due casi è pari a $0,14$ $\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$, vicino al valore stimato sopra. Per confronto, la stima di p dello stesso camp. 28 con il sistema a convezione aveva dato risultati:

- $0,40$ $\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ (ciclo con soste, dati “ZnO 28 30-100”);
- $0,23$ $\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ (ciclo continuo, dati “zno 28 25-120”).

L’ordine di grandezza è simile, comunque minore di quanto rilevato nei test con rampa lenta (Figura 13).

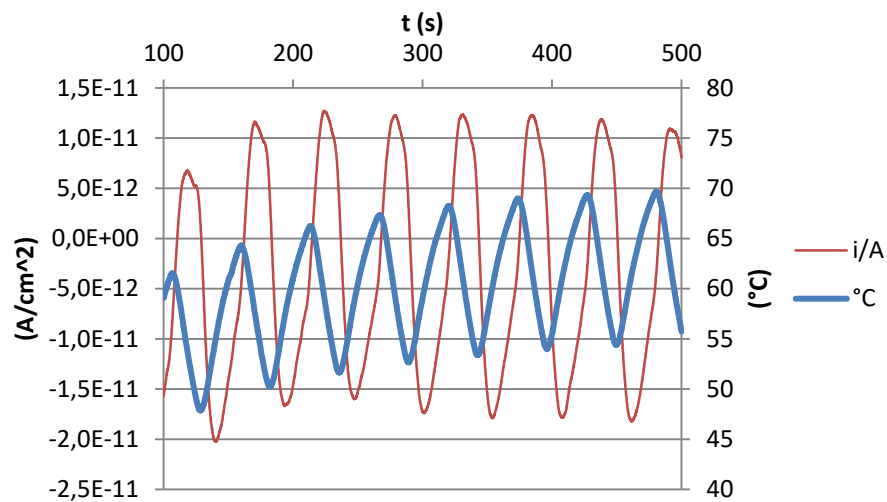


Figura 41: camp. 28, ciclo con cella peltier

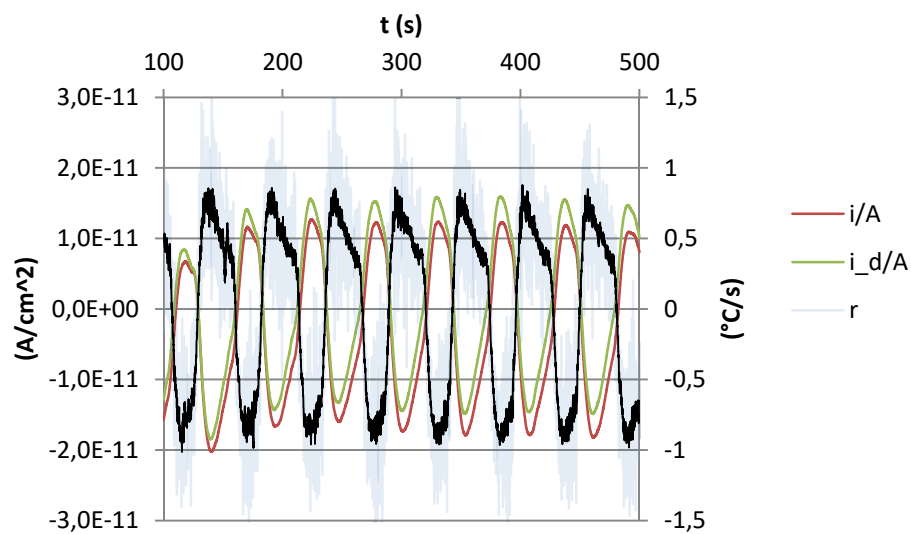


Figura 42. camp. 28, andamento $r = dT/dt$ e corrente

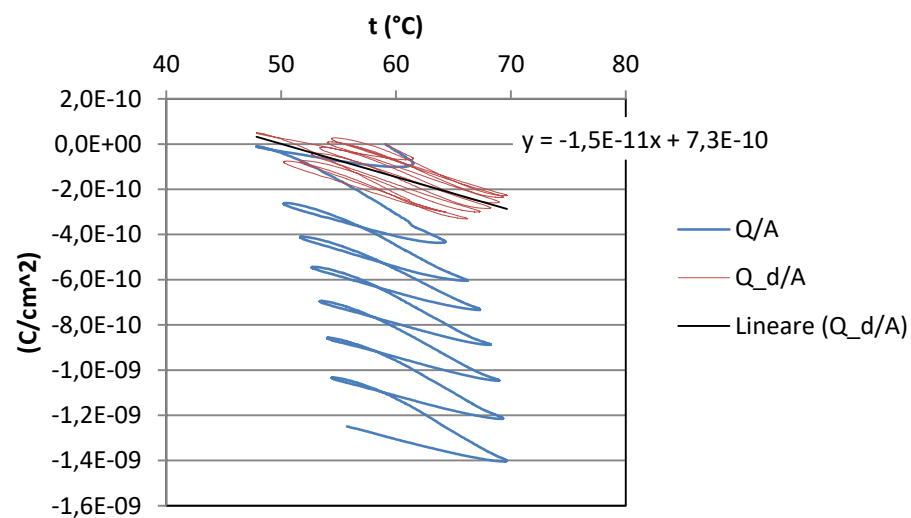


Figura 43. camp. 28, integrazione di i e valutazione di p efficace

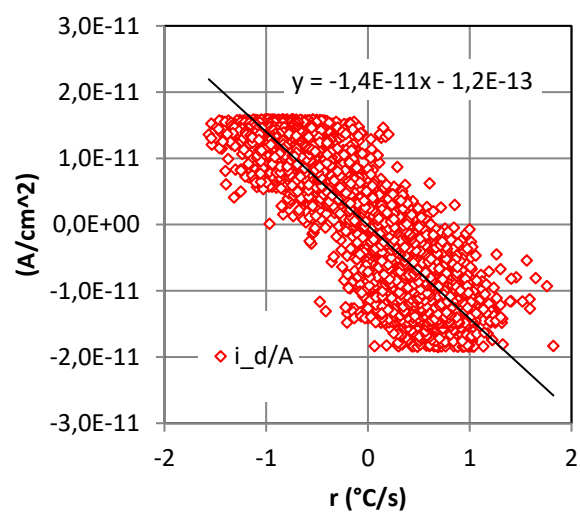
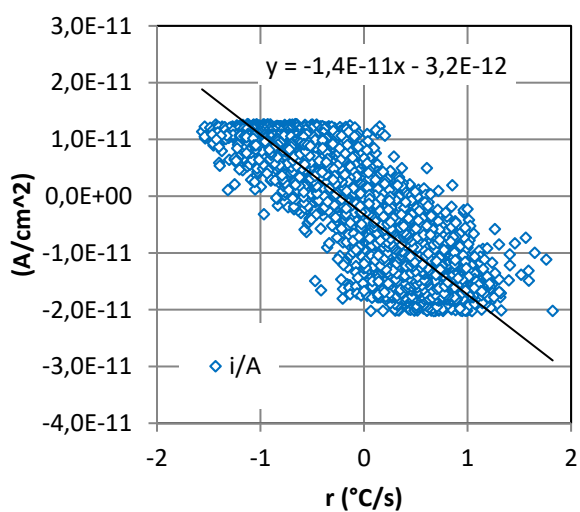


Figura 44. camp. 28, valutazione diretta di p dal gradiente di T

3.3 Riassunto dei cicli con convezione forzata

I test con cicli rapidi di temperatura, effettuati dopo la caratterizzazione dei campioni con rampe lineari lente, avevano lo scopo di mettere a punto il sistema più che valutare le proprietà del materiale ma hanno comunque fornito informazioni che sono riassunte nella Tabella 2 seguente, limitatamente alle prove presentate nel testo.

Camp.	Convezione forzata		Peltier
	Ciclo con soste	Ciclo continuo	
33	0,16	-	-
36	0,30	-	-
28	0,40	0,23	0,15
2B 150	0,28	0,07	-
RIC 4	1,38	0,84	-
RC 2	0,18	0,18	-

Tabella 2. valori di p efficace ($\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$) rilevati nei test sopra riportati

Il campione RIC 4 è quello che ha dato la migliore risposta, come già verificato nei test con rampa lineare lenta (Figura 13).

La Tabella 3 presenta in sintesi le caratteristiche dei cicli e il risultato in termini di corrente di picco. I valori massimi, rispettivamente 190 e -47 pA, sono stati ottenuti con il campione 36 (gradienti 6 e -7 °C/s). Il campione RIC 4 registra invece valori massimi 121 e -27 pA, con gradiente di temperatura minore (1 e -1 °C/s).

Prova	Tmax (°C)	dT/dt max (°C s ⁻¹)	dT/dt min (°C s ⁻¹)	I _{max} (pA)	I _{min} (pA)
ZnO 33 febb 1	100	10	-5	64	-18
ZnO 36 7	100	6	-4	190	-47
ZnO 28 30-100	85	10	-3	68	-2
2B 150 2	100	12	-6	58	-1
RIC 4 2	100	1	-1	121	-27
2B 150 7	85	12	-5	23	-6
RC2 ZnO 5	100	11	-8	94	-13
RIC 4 4	70	1	-1	73	-13
ZnO 28 25-120	110	12	-6	126	-2

Tabella 3. Riassunto caratteristiche dei principali test con aria

Nel complesso, i test su ZnO effettuati sono così riassumibili:

Tmax (°C)	dT/dt max (°C s ⁻¹)	dT/dt min (°C s ⁻¹)	I _{max} (pA)	I _{min} (pA)
94 ± 12	8 ± 5	-4 ± 2	91 ± 49	-14 ± 15

3.4 Energia accumulata

Come ulteriore verifica funzionale del dimostratore si è verificata la possibilità di accumulare la carica prodotta per effetto piroelettrico. In un test è stato collegato un condensatore della capacità di 10 μF in serie a un campione commerciale in PZT (diametro 8 mm, spessore 2 mm). Il circuito comprende anche il carico da 750 kOhm, in serie. Il collegamento è stabilito periodicamente in

corrispondenza della fase in cui la corrente piroelettrica ha la polarità positive. In questo modo si evita l'impiego di diodi raddrizzatori che comportano una caduta di tensione.

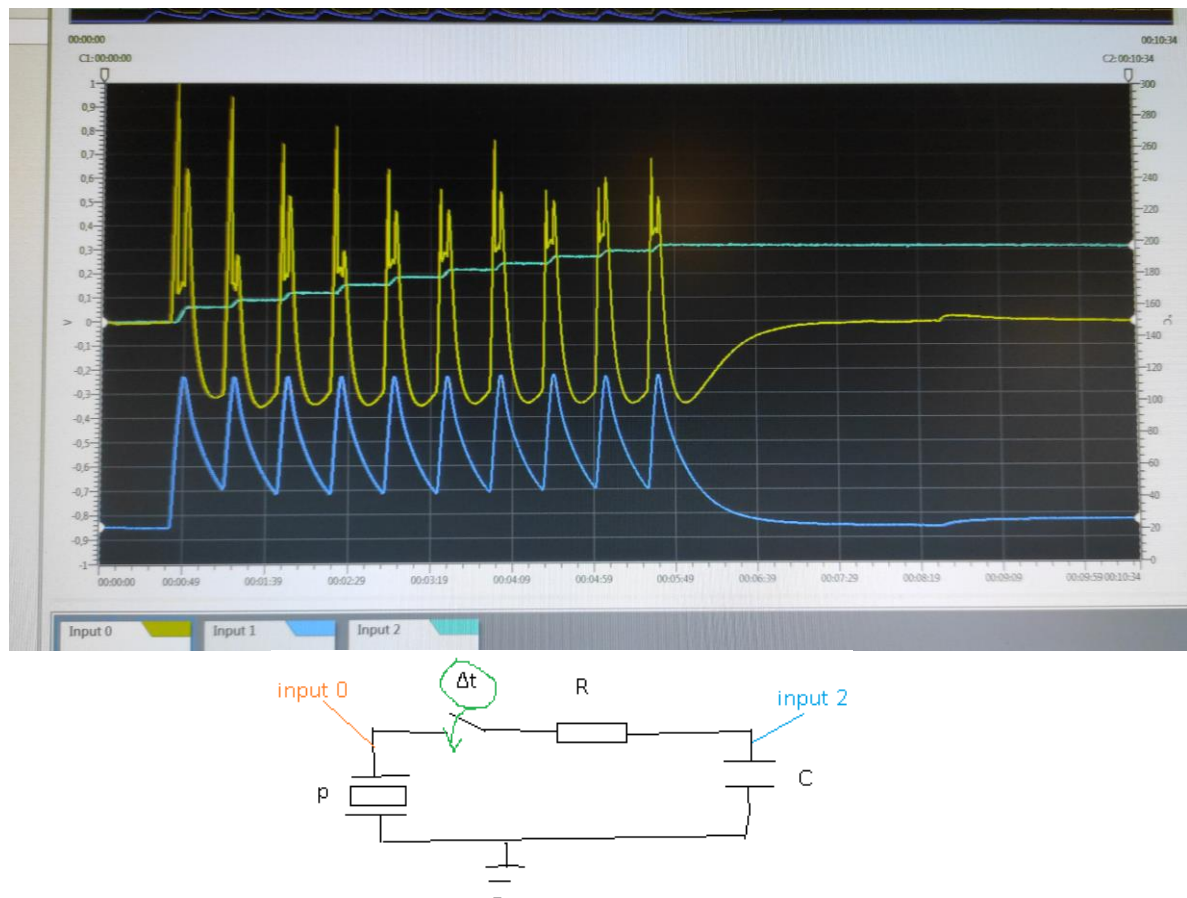


Figura 45. accumulo di carica, schermata del sistema DAQ e schema collegamento

Il ciclo di temperatura si svolge tra 50 e 110 °C circa; in dieci cicli la tensione del condensatore è passata da zero a 325 mV. L'energia accumulata al termine della prova è

$$E = \frac{1}{2} C V^2 = 528 \text{ nJ}$$

La tensione al termine del test si mantiene sensibilmente costante quindi l'energia accumulata si conserva (almeno nell'intervallo di tempo considerato).

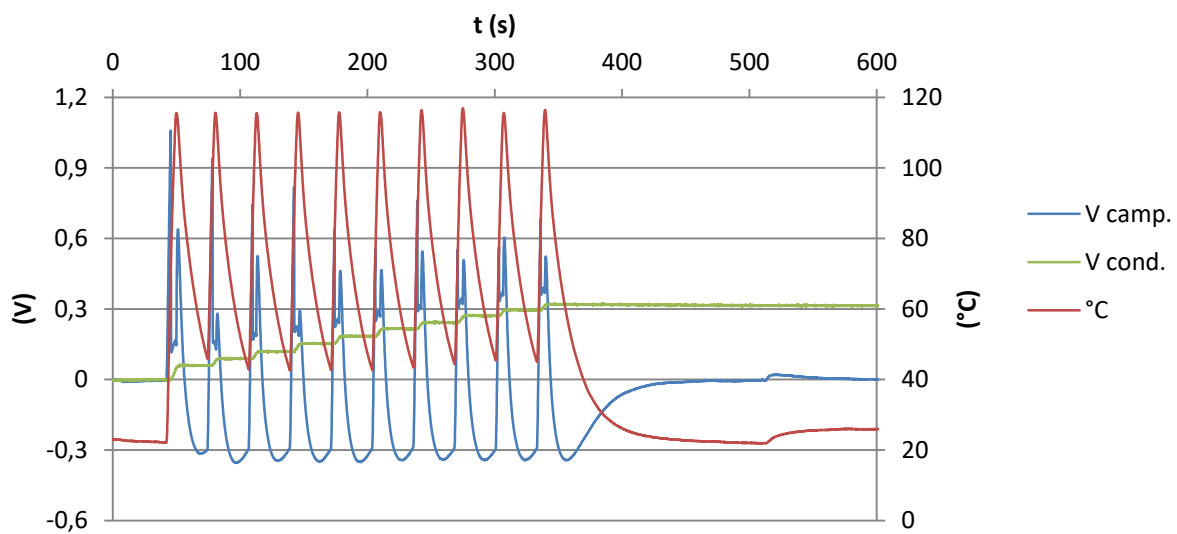


Figura 46: prova di accumulo, andamento di T e della tensione al campione e al condensatore

Come successivo sviluppo si prevede di:

- ottimizzare il circuito di carica sfruttando anche la parte a polarità inversa del ciclo;
- inserire un raddrizzatore a ponte di diodi a bassa caduta di tensione, per realizzare in modo passivo l'accumulo.

4 Conclusioni

Sono stati ottimizzati i prototipi di generatori piroelettrici con componenti ceramici a base wurtzite utilizzando campioni ceramici di ZnO ottenuti sperimentalmente per verificare le funzionalità piroelettriche dei dimostratori.

E' stata utilizzata 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 che ha dato i migliori risultati lo scorso anno e cioè il riscaldatore ad aria, per confronto è stata utilizzata la cella Peltier.

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 $15 \text{ } \mu\text{C m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ in accordo con la letteratura.

I campioni hanno mostrato un comportamento piroelettrico; i valori di corrente misurati, per un'area del campione compresa tra 30 e 97 mm², sono dell'ordine delle decine di pA, in particolare, si è arrivati a 480 pA a 150 °C, nella prova con rampa lineare a 10 °C min⁻¹.

I cicli termici ($T_{\text{max}} = 94 \pm 12 \text{ } ^\circ\text{C}$, $dT/dt|_{\text{max}} = 8 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$, $dT/dt|_{\text{min}} = -4 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$) hanno confermato tali risultati con correnti massime mediamente dell'ordine di 0,1 nA ($I_{\text{max}} = 91 \pm 49 \text{ pA}$, $I_{\text{min}} = -14 \pm 15 \text{ pA}$).

In termini di riproducibilità delle misure è stata dimostrata la possibilità di replicare cicli termici dinamici con deviazioni di temperatura e corrente inferiori rispettivamente a 1 °C e al 5 % della corrente media.

Le misure di corrente ottenute sono in accordo con i dati di letteratura. E' stata verificata la possibilità di accumulare la carica prodotta per effetto piroelettrico, l'energia accumulata al termine della prova è di $E = 528 \text{ nJ}$, la tensione si mantiene sensibilmente costante quindi l'energia accumulata si conserva, si prevede per il futuro di ottimizzare il sistema di accumulo.

5 Riferimenti bibliografici

1. 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
2. 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
3. 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
4. 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.
5. 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

6. Xuotong Zhao, Ruijin Liao, Ningchuan Liang, Lijun Yang, Jian Li, and Jianying Li, Role of defects in determining the electrical properties of ZnO ceramics, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116, 014103 (2014)
7. S. B. Lang,” Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool” , Phys. Today 58(8), 31 (2005)
8. Heiland and H. Ibach, Pyroelectricity of Zinc Oxide, Solid State Communications Vol. 4, pp.353-354 1966
9. TAN Rui-qin, ZHANG Yu-Long, YANG Ye, SONG Wei-jie, XU Tie-feng, NIE Qiu-hua, Pyroelectric Properties of ZnO-based Nano-structured Polycrystalline Ceramics, Proc. of SPIE Vol. 7381, The International Society for Optical Engineering 2009
10. Funahashi, S, Guo, J, Guo, H, et al. Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics. J Am Ceram Soc. 2017; 100: 546– 553
11. R. L. Byer e C. B. Roundy, Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application to a nsec response time detector, Ferroelectrics, 1972, Vol. 3, pp. 333-338
12. R. E. Newnham, Properties of materials, Oxford university press (2005)
13. G. Heiland e H. Ibach, Pyroelectricity of zinc oxide, Solid State Communications Vol. 4, pp. 353-356, 1966