

# Ricerca di Sistema elettrico



## **Realizzazione di componenti di ZnO a spessore sottile mediante processo ceramico convenzionale (LA 2.1)**

P. Fabbri, S. Grilli, G. Magnani, F. Mazzanti, E. Salernitano

REALIZZAZIONE MEDIANTE PROCESSO CONVENZIONALE DI COMPONENTI CERAMICI E LORO INTEGRAZIONE NEI RELATIVI DISPOSITIVI PIROELETTRICI PROTOTIPALI PER ACCUMULO DI ENERGIA (LA 2.1)

P. Fabbri, S. Grilli, G. Magnani, F. Mazzanti, E. Salernitano (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione/Digitalizzazione ed evoluzione delle reti*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: *2.1*

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile del Work Package: *Amelia Montone (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *ENEA*

Mese inizio previsto: Gennaio 2022

Mese inizio effettivo: Gennaio 2022

Mese fine previsto: Giugno 2023

Mese fine effettivo: Giugno 2023

## Indice

1	RISULTATI ATTESI .....	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	3
3	PRODOTTI ATTESI.....	5
4	PRODOTTI SVILUPPATI .....	5
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI .....	5
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....	6
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	6
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	14
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	14
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE .....	14

## 1 Risultati attesi

Il progetto prevedeva per la presente linea di attività i seguenti risultati:

- individuazione dei parametri ottimali di formatura del processo ceramico convenzionale finalizzata alla realizzazione di componenti sottili di materiale piroelettrico a partire da polvere commerciale di ossido di zinco (ZnO)
- definizione dei parametri ottimali di sinterizzazione del processo ceramico convenzionale finalizzata alla realizzazione di componenti sottili di materiale piroelettrico a partire da polvere commerciale di ZnO
- realizzazione di provini ceramici di forma cilindrica con specifiche caratteristiche di elevata densità e spessore ridotto da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici
- valutazione dei parametri di densità e spessore dei provini realizzati per rispettare i vincoli di progetto (densità relativa in sinterizzato almeno pari al 90% e spessore non superiore a 2 mm)
- realizzazione di provini ceramici di forma cilindrica idonei alla caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD)
- analisi della morfologia e microstruttura dei componenti ceramici piroelettrici.

## 2 Risultati ottenuti

Sono stati ottenuti tutti i risultati attesi dal progetto per la presente linea di attività e le prove sperimentali condotte hanno consentito di ottenere anche risultati non previsti come di seguito specificato:

- sono stati ottimizzati i parametri di formatura del processo ceramico convenzionale, a partire da polvere commerciale di ZnO; sono stati individuati la tecnica convenzionale di pressatura, la pressione di esercizio e la tipologia di stampo più idonei per realizzare i componenti piroelettrici con le caratteristiche richieste in considerazione anche del ritiro dimensionale che si verifica nella successiva fase di sinterizzazione
- sono stati ottimizzati i parametri di sinterizzazione del processo ceramico convenzionale e, seppure non esplicitamente richiesto dal progetto è stata applicata sia la sinterizzazione tradizionale a uno stadio (Single-Step Sintering - SSS) che a due stadi successivi (Two Step Sintering - TSS) a partire da polvere commerciale di ZnO; le condizioni ottimali di sinterizzazione dei componenti di ZnO mediante processo SSS e TSS sono riassunte in tabella 1.

**Tabella 1. Condizioni operative dei cicli termici ottimali a uno stadio (SSS) e a due stadi (TSS)**

Sinterizzazione	Temperatura [°C]	Durata [ore]
SSS	950	0.5
TSS	850 (T <sub>1</sub> ) + 800 (T <sub>2</sub> )	0 (t <sub>1</sub> ) – 10 (t <sub>2</sub> )

T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> si riferiscono alle temperature dei due stadi del TSS

t<sub>1</sub> e t<sub>2</sub> si riferiscono alla durata dei due stadi del TSS

- sono stati prodotti provini di forma cilindrica da processo SSS con le specifiche caratteristiche richieste, da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici
- sono stati prodotti provini di forma cilindrica da processo TSS con le specifiche caratteristiche richieste, da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici
- sono stati determinati i parametri di densità e spessore dei provini realizzati
- sono stati realizzati provini di forma cilindrica idonei all'analisi della morfologia e della microstruttura
- è stata effettuata la caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD) dei provini
- sono stati realizzati, con entrambi i processi di sinterizzazione, numerosi provini di forma cilindrica con caratteristiche di densità e spessore in molti casi migliori rispetto ai requisiti minimi di progetto, in modo da avere risultati sperimentali più rappresentativi, affidabili e riproducibili
- i provini realizzati sono stati caratterizzati per il ritiro dimensionale che avviene durante la sinterizzazione e, seppure non esplicitamente richiesto dal progetto, sono stati valutati anche in termini di uniformità di spessore e di planarità; tali caratteristiche, che risultano fondamentali per il loro utilizzo come componenti nei dispositivi piroelettrici, hanno mostrato buoni risultati.

I principali progressi rispetto allo scorso PTR (LA 1.6 del WP1 e 2.6 del WP2) sono consistiti nell'ottimizzazione del processo di produzione con tecniche convenzionali dei provini ceramici di ZnO incrementandone il rapporto superficie attiva su spessore. I risultati ottenuti offrono un beneficio per il sistema elettrico nazionale e i suoi utenti. La riduzione dello spessore del componente ceramico da integrare nel dispositivo piroelettrico, offre infatti un duplice vantaggio: da una parte consente l'immediata integrazione nel dispositivo senza necessità di successive fasi di finitura e assottigliamento (tali lavorazioni possono contribuire fino al 30-50% del costo complessivo di produzione); dall'altra permette di ottenere un incremento dell'efficienza nella produzione di corrente del dispositivo. L'efficienza di conversione del calore in energia dipende, infatti, non solo dalle proprietà intrinseche del materiale che costituisce il componente ceramico, ma anche dalla geometria del componente stesso, come si evince dalla formula per il calcolo della corrente elettrica generata dall'effetto piroelettrico ( $i_p$ ):

$$i_p = pA \frac{dT}{dt}$$

Un incremento dell'area dell'elettrodo determina un aumento della corrente generata. Per questo motivo, mentre nel precedente PTR erano stati prodotti provini di due diverse misure, in questa linea di attività si è ottimizzato il processo in riferimento alla superficie maggiore con lo scopo di ottenere poi correnti maggiori dal dispositivo. Anche lo spessore interviene indirettamente nella formula in quanto ha effetto sulla velocità di risposta del materiale ( $dT/dt$ ), per cui componenti più sottili garantiscono una variazione della temperatura più rapida. I provini forniti in questa linea di attività sono, quindi, caratterizzati da ampia area e spessore sottile sulla base della considerazione che il rapporto superficie/spessore è proporzionale all'efficienza piroelettrica del dispositivo in cui viene integrato, come riportato in letteratura [1] [2] [3].

[1] C. R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhanc, R. Vaishc, *Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications*, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 3836 (<https://doi.org/10.1039/C4EE01759E>)

[2] Chia-Yen Lee, Cheng-Xue Yu, Kuan-Yu Lin, Lung-Ming Fu, *Effect of Substrate-Thickness on Voltage Responsivity of MEMS-Based ZnO Pyroelectric Infrared Sensors*, *Appl. Sci.* 2021, 11, 9074 (<https://doi.org/10.3390/app11199074>)

[3] H. Ryu, S-W. Kim, *Emerging Pyroelectric Nanogenerators to convert thermal energy into electrical energy*, *Nano-Micro Small*, 2021, 17 1903469 (<https://doi.org/10.1002/sml.201903469>)

### 3 Prodotti attesi

Il progetto prevedeva per la presente linea di attività i seguenti prodotti:

- rapporto tecnico descrittivo del dettaglio dei parametri operativi di formatura e sinterizzazione e delle misure di densità, spessore e ritiro
- fornitura di almeno 4 componenti, rispondenti ai vincoli di densità e spessore previsti, per la loro integrazione nei dispositivi piroelettrici.

### 4 Prodotti sviluppati

Sono stati sviluppati tutti i prodotti previsti dal progetto per la presente linea di attività:

- è stato redatto il presente rapporto tecnico comprensivo della descrizione dell'attività sperimentale, del dettaglio dei parametri operativi di formatura e sinterizzazione e delle misure di densità, spessore e ritiro
- sono stati forniti 16 provini, rispetto ai 4 richiesti dalla LA 2.1, da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici, con caratteristiche di densità e spessore migliori dei requisiti di progetto, come riportato schematicamente nella tabella 2, per avere maggiore significatività dei risultati sperimentali per entrambi i processi (SSS e TSS)

**Tabella 2. Valori medi di densità e spessore dei provini forniti**

Sinterizzazione	SSS	TSS
N° provini forniti	8	8
DR [%]	96.4 ±2.7	98.6 ±2.1
Spessore [mm]	1.54 ±0.04	1.36 ±0.03

### 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

La presente LA non ha richiesto scostamenti tecnici/economici rispetto a quanto preventivato e non sono state riscontrate criticità in riferimento al piano dei rischi presentato.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Nei 18 mesi della LA è stato ottimizzato il processo ceramico convenzionale per la fabbricazione di provini a spessore sottile, a base di ZnO, da utilizzare come componenti nei dispositivi piroelettrici.

Le principali fasi del processo di fabbricazione utilizzato sono state la formatura convenzionale seguita dalla sinterizzazione sia a uno (SSS) che a due stadi (TSS).

Sono stati fabbricati provini di forma cilindrica con specifiche caratteristiche di spessore e densità relativa in sinterizzato, migliori dei requisiti minimi di progetto, rispettivamente pari a 2 mm e 90%. Il materiale è stato caratterizzato per gli aspetti di morfologia e microstruttura.

Sono stati inoltre valutati il ritiro lineare e, seppure non esplicitamente richiesto dal progetto, anche l'uniformità di spessore per verificare la regolarità della geometria e la planarità del componente.

Sono stati forniti 16 provini rispondenti ai requisiti di progetto, rispetto ai 4 richiesti, da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici. Lo spessore medio dei provini forniti è pari a 1.4 mm, la densità media a 97.5% e tutti mostrano buoni risultati di uniformità di spessore e planarità.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

L'attività sperimentale durante i 18 mesi previsti per la linea LA 2.1 è stata rivolta alla fabbricazione di provini ceramici a base di ZnO da utilizzare come componenti per dispositivi piroelettrici.

I provini sono stati realizzati mediante il processo ceramico convenzionale, proseguendo l'attività oggetto delle LA 1.6 e 2.6 del PTR 2019-2021 e descritto in dettaglio rispettivamente nei rapporti RdS/PTR2021/216 e RdS/PTR2021/222.

I risultati del precedente PTR avevano evidenziato che provini ceramici con spessore sottile avrebbero potuto offrire il vantaggio di agevolare la loro integrazione nel dispositivo e, in combinazione ad un'elevata superficie, ne avrebbero potuto incrementare l'efficienza piroelettrica.

I principali progressi rispetto allo scorso PTR sono consistiti, quindi, nella produzione con metodo convenzionale di provini piroceramici di forma cilindrica, ad elevata densità e microstruttura fine, caratterizzati da una più elevata superficie attiva su spessore attraverso la riduzione dell'altezza e l'incremento del diametro.

Nella figura 1 è riportato uno schema della sperimentazione svolta nella presente linea di attività, comprensivo del processo di produzione del materiale piroceramico, delle caratterizzazioni effettuate, dei campioni e dei provini ottenuti fino allo sviluppo dei componenti piroelettrici.

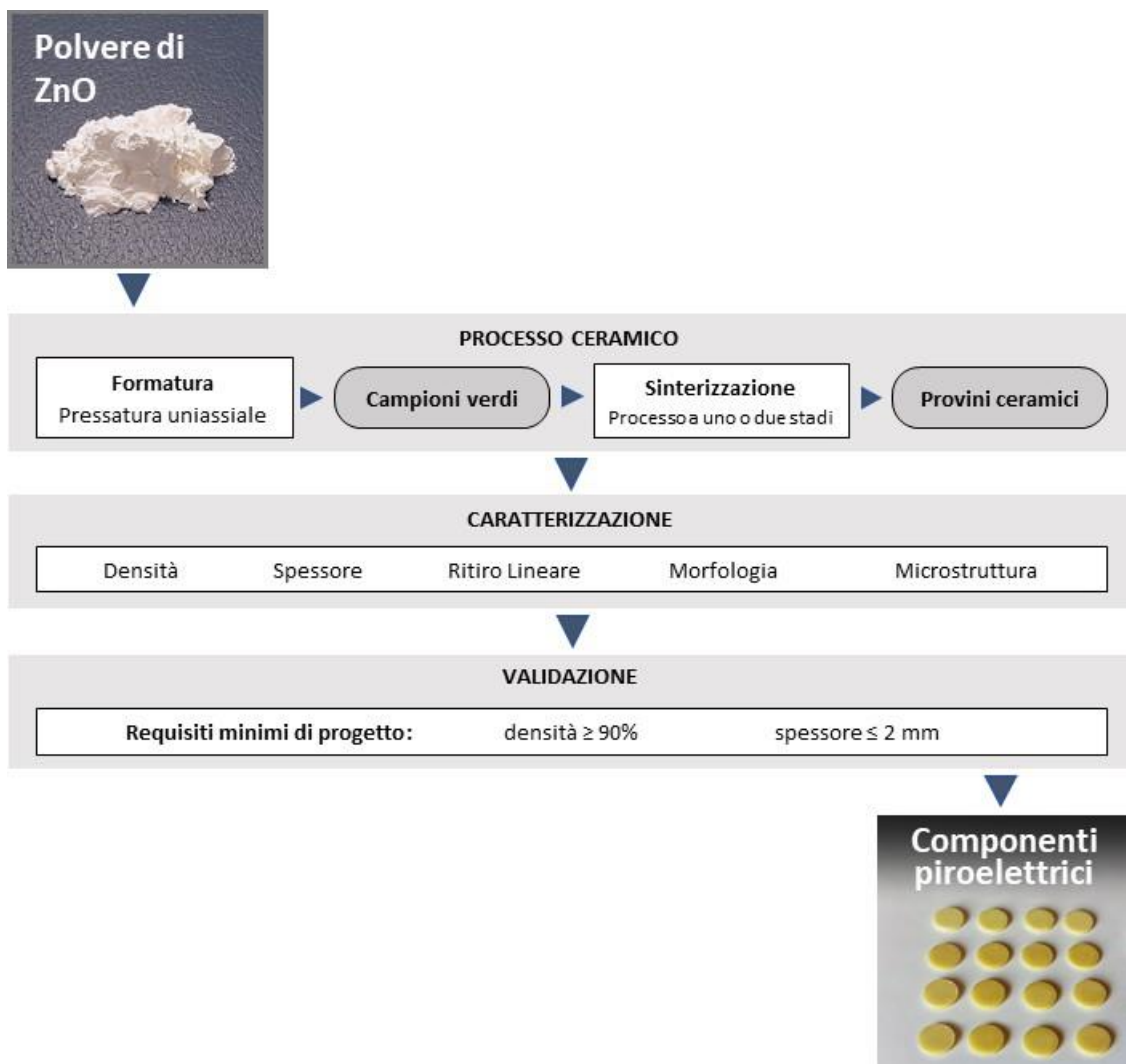


Figura 1. Schema della linea di attività 2.1

## 7.1 Formatura

La formatura dei provini verdi, a partire dalla polvere commerciale di ZnO (*NanoTek; Alfa Aesar*), è stata eseguita attraverso la tecnica di pressatura uniassiale allo stato secco, appropriata per la realizzazione di componenti di geometria semplice, come quella cilindrica.

Le attrezzature impiegate sono state una pressa uniassiale oleodinamica *GTA Lombardia srl* (figura 2a), uno stampo di acciaio per provini cilindrici appositamente costruito con un diametro di 13.6 mm e il set di accessori (figura 2b).

La compattazione della polvere ceramica è avvenuta esercitando una pressione unidirezionale mediante un pistone mobile che scorre all'interno dello stampo cilindrico rigido. La pressione di esercizio è stata di 100 MPa.

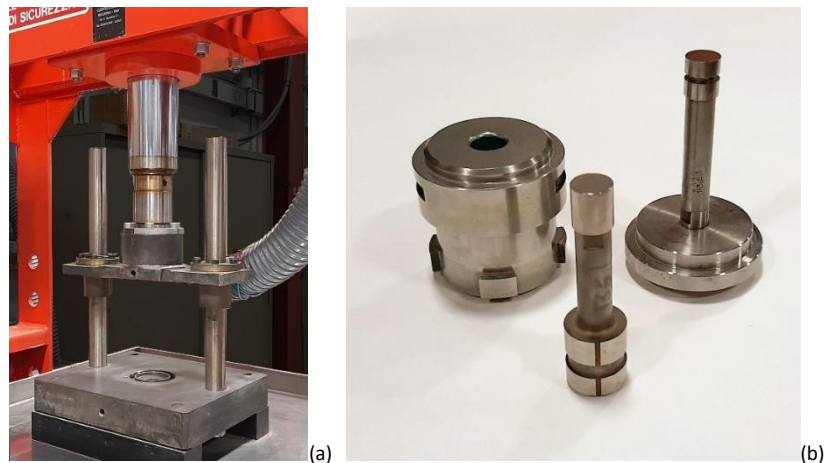


Figura 2. Pressa uniaassiale (a) e stampo con accessori (b)

## 7.2 Sinterizzazione

I provini verdi ottenuti dal processo di formatura sono stati sottoposti al consolidamento delle particelle ceramiche mediante trattamento termico di sinterizzazione ad elevata temperatura, condotto in assenza di pressione (*pressureless*).

L'impianto di sinterizzazione utilizzato è stato il forno tubolare *Carbolite Gero TF1-16/100/450* (figura 3a) idoneo alla sinterizzazione ad alta temperatura di componenti piroceramici sviluppati in laboratorio.

Il forno ha operato in atmosfera di lavoro controllata, in flusso di aria, e con un sistema di gestione della temperatura basato sull'uso di tre termocoppie.

I processi di sinterizzazione adottati sono stati il metodo a singolo stadio (Single Step Sintering - SSS) e quello a due stadi (Two Step Sintering - TSS) con i cicli termici ottimizzati sulle caratteristiche microstrutturali e morfologiche attese per il materiale piroelettrico (figura 3b).

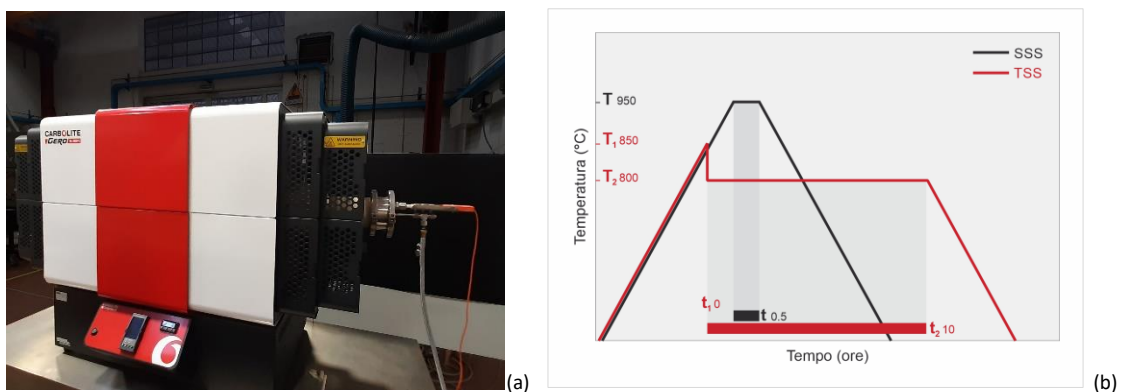


Figura 3. Forno di sinterizzazione (a) e cicli termici applicati (b)

Il processo ad uno stadio (SSS), mostrato in nero in figura 3b, è stato condotto alla temperatura di 950 °C e ad un tempo di permanenza ( $t$ ) a questa temperatura di 0.5 ore. Le rampe di riscaldamento e di raffreddamento fino a temperatura ambiente sono state impostate a 200 °C/h.

Il processo a due stadi (TSS), mostrato in rosso in figura 3b, è stato effettuato alla temperatura del primo stadio di  $T_1$  850 °C, senza una fase di stasi ( $t_1, \emptyset$ ), seguito da un raffreddamento repentino fino alla temperatura del secondo stadio  $T_2$  di 800 °C con un tempo di permanenza di 10 ore ( $t_2, 10$ ). Il rapido

raffreddamento prima del secondo stadio ha lo scopo di limitare la crescita dei grani associata alla permanenza alla temperatura  $T_2$ . Anche in questo caso, le rampe di riscaldamento e raffreddamento finale sono state impostate a 200 °C/h. Per l'alloggiamento dei provini durante la sinterizzazione è stato utilizzato un crogiolo di allumina ricristallizzata.

### 7.3 Caratterizzazione fisica dei provini

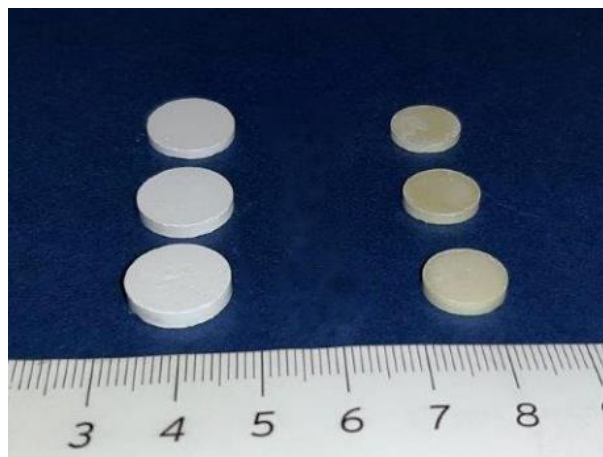
I principali parametri fisici, considerati per i requisiti di progetto, sono stati la densità relativa e lo spessore dei provini sinterizzati. La densità geometrica è stata espressa come densità relativa percentuale (DR %), ovvero come rapporto tra la densità del campione in esame e quella teorica ( $DT\ 5.6\ \text{g/cm}^3$ ) della polvere di partenza ZnO. Le misure delle dimensioni lineari (diametro e spessore) dei provini verdi e sinterizzati, espresse in mm, sono state effettuate mediante uso di comparatori ( $\pm 0,01\ \text{mm}$ ).

I componenti cilindrici con un rapporto diametro su spessore incrementato devono soddisfare requisiti di regolarità geometrica per essere impiegati nei dispositivi piroelettrici. La loro fabbricazione, mediante tecniche convenzionali, può comportare dopo sinterizzazione un ritiro dimensionale con eventuale disomogeneità di spessore e scarsa planarità del provino. Al fine di realizzare componenti con una geometria idonea ad essere direttamente inseriti nei dispositivi piroelettrici, le caratteristiche dei provini ottenuti sono state valutate anche mediante misure di uniformità dello spessore e di ritiro lineare. L'uniformità dello spessore è stata valutata attraverso la deviazione standard delle misure dello spessore del provino; per ciascun provino sono state effettuate quattro misure di spessore.

Il ritiro lineare (RL%) è stato determinato come media della riduzione percentuale dell'altezza e del diametro del verde associato al processo di sinterizzazione.

L'uniformità di spessore, in combinazione con la riduzione dimensionale in sinterizzazione, è stata utilizzata come indicatore del parallelismo dei componenti, necessario sia per il corretto montaggio nei dispositivi che per la corretta misura delle proprietà elettriche.

La figura 4 mostra alcuni provini cilindrici di ZnO ottenuti dopo pressatura (verdi) e dopo sinterizzazione. Dal loro confronto è evidente la riduzione delle dimensioni a seguito del ciclo termico, ma allo stesso tempo si osserva il mantenimento della planarità.



**Figura 4. Confronto tra provini di ZnO prima (a sinistra) e dopo sinterizzazione (a destra)**

La figura 5 mostra un set di alcuni provini dopo sinterizzazione evidenziando come, rispetto ai risultati del precedente PTR, i provini siano caratterizzati da spessore ridotto e incrementata superficie attiva.

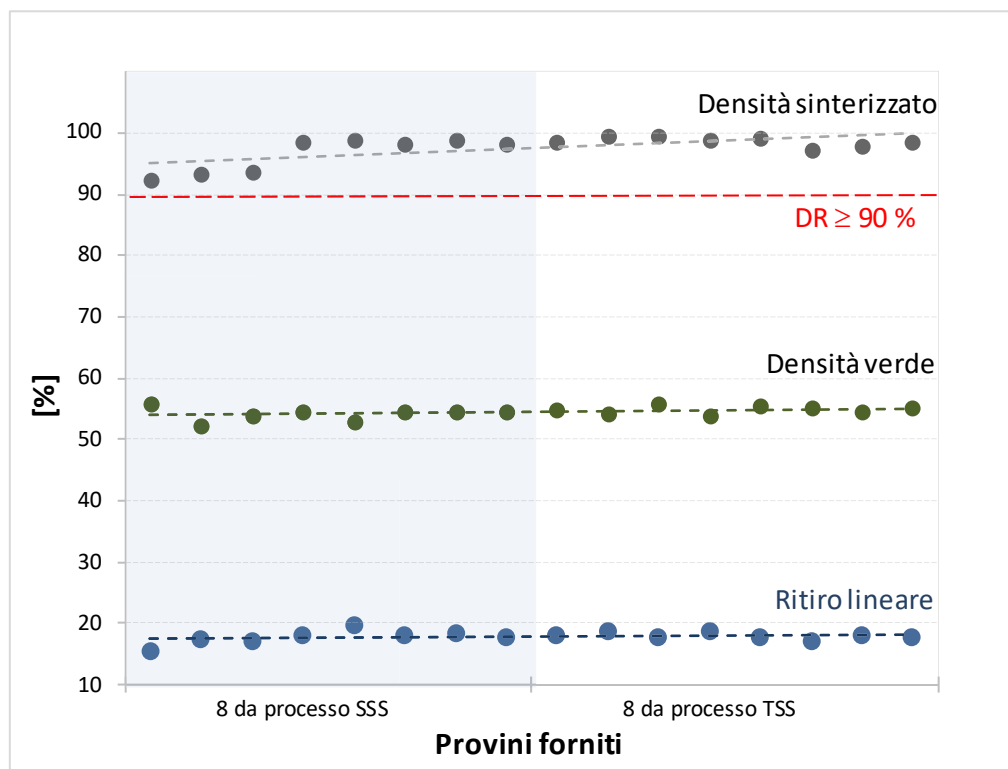


**Figura 5. Validazione di tipici provini di ZnO dopo sinterizzazione**

Alcuni provini rappresentativi, ottenuti sia mediante processo SSS che TSS, sono stati sottoposti ad analisi SEM e XRD, per valutare e confrontare rispettivamente la morfologia e la microstruttura del materiale ottenuto con i due differenti processi.

In figura 6 sono riportati i risultati della densità sia del verde che del sinterizzato e del ritiro lineare effettuate sui 16 provini, rispondenti ai requisiti di progetto, forniti come componenti per i dispositivi piroelettrici.

La rispondenza ai requisiti di progetto è stata valutata con la seguente procedura: per ciascun provino sono state effettuate le misure dello spessore e della densità relativa del sinterizzato, quali parametri funzionali di idoneità per essere utilizzati nei test piroelettrici.



**Figura 6. Densità del verde e del sinterizzato, e ritiro lineare dei provini forniti**

I valori di densità in sinterizzato dei provini forniti sono risultati tutti al di sopra del requisito di progetto pari a 90%, e compresi in un intervallo tra 92% e oltre il 99% (figura 6).

Il valore più alto di densità, corrispondente a 99.5%, è stato ottenuto con processo TSS su un provino avente spessore inferiore a 1.2 mm, valore al di sotto dello spessore medio dei provini esaminati. Allo stesso tempo, il provino caratterizzato dal minore valore di spessore (circa 1.1 mm) ha raggiunto una densificazione molto elevata (98.5%).

Tutti i provini sinterizzati, sia con metodo a uno stadio (SSS) che a due stadi (TSS), sono stati ottenuti con un diametro medio di 11.2 mm e un'altezza compresa tra 1.1 mm e 1.9 mm; lo spessore medio fra tutti i provini è stato di circa 1.4 mm (tabella 2). La deviazione standard dello spessore ha mostrato un valore medio complessivo di  $\pm 0.04$  mm, variando in un intervallo compreso tra 0.06 e 0.02 mm.

Da letteratura un'uniformità di spessore tipicamente richiesta per film sottili e/o rivestimenti, in particolare per applicazioni ottiche o come semiconduttori, corrisponde ad una deviazione standard (DS)  $\leq 3\%$  [4].

L'uniformità dello spessore espressa in termini percentuali è definita come il rapporto percentuale tra la deviazione standard e il valore medio delle misure dello spessore dello stesso campione [5].

Nel caso dei provini ceramici piroelettrici, pur trattandosi di materiali in bulk, valori più alti di DS dello spessore sono stati misurati nei provini con valori più bassi di densità (92-94%). L'uniformità di spessore migliore è stata ottenuta nei provini sinterizzati con il processo TSS, con una DS media di  $\pm 0.03$  mm, (corrispondente a una DS percentuale di 2.1%). Sia per il processo SSS che TSS la migliore omogeneità dello spessore è stata ottenuta nei provini a densità superiore al 98%.

Il ritiro del materiale che si verifica durante la sinterizzazione dipende anche dalla densità del verde e dalla densità finale del sinterizzato. Il valore medio della densità del verde di tutti i provini, di circa il 54% (figura 6), ha consentito un controllo delle dimensioni in sinterizzazione con entrambi i processi. Il ritiro dimensionale si è mantenuto entro valori compresi in un intervallo tra 15 e 20% e con un valore medio inferiore al 18%. Questi risultati risultano coerenti con i valori di ritiro dimensionale in sinterizzazione dei ceramici avanzati (dal 12% al 20%).

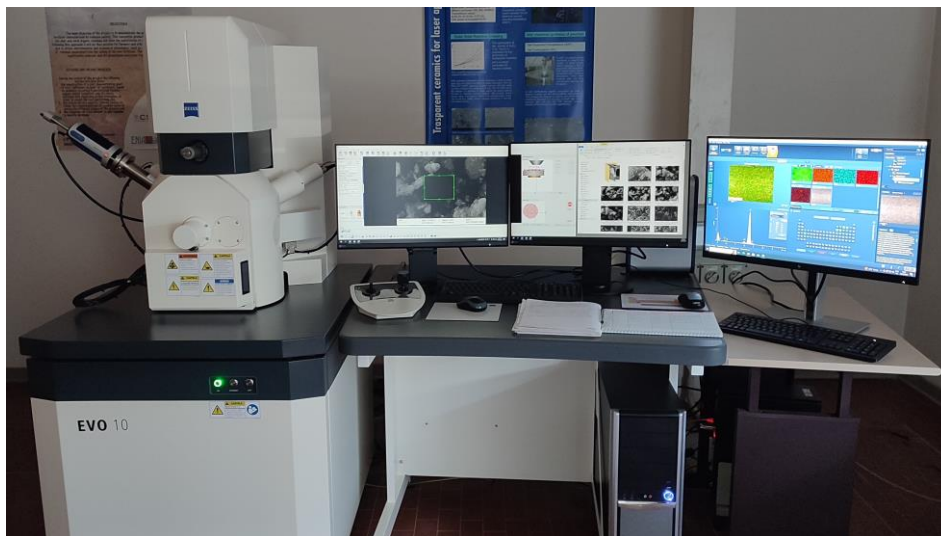
I risultati della caratterizzazione fisica dei provini indicano come il processo convenzionale utilizzato (pressatura uniassiale e successiva sinterizzazione *pressureless*) sia risultato adeguato per la fabbricazione dei provini ceramici piroelettrici con caratteristiche di densità e spessore migliori rispetto ai requisiti di progetto. Anche l'uniformità dello spessore ottenuta ha mostrato buoni risultati in relazione alla fabbricazione di componenti piroceramici in forma bulk con spessore massimo di 2 mm.

[4] L. Martinu, D. Poitras, *Plasma deposition of optical films and coatings: A review*, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2000, 18(6) (<https://doi.org/10.1116/1.1314395>)

[5] M. Myronov, G. Colston, J. Davies, L. Michael, *A fast approach to measuring the thickness uniformity of a homoepitaxial layer grown on to any type of silicon wafer*, *Semicond. Sci. Technol.* 37 (2022) 065003 (<https://doi.org/10.1088/1361-6641/ac5f69>)

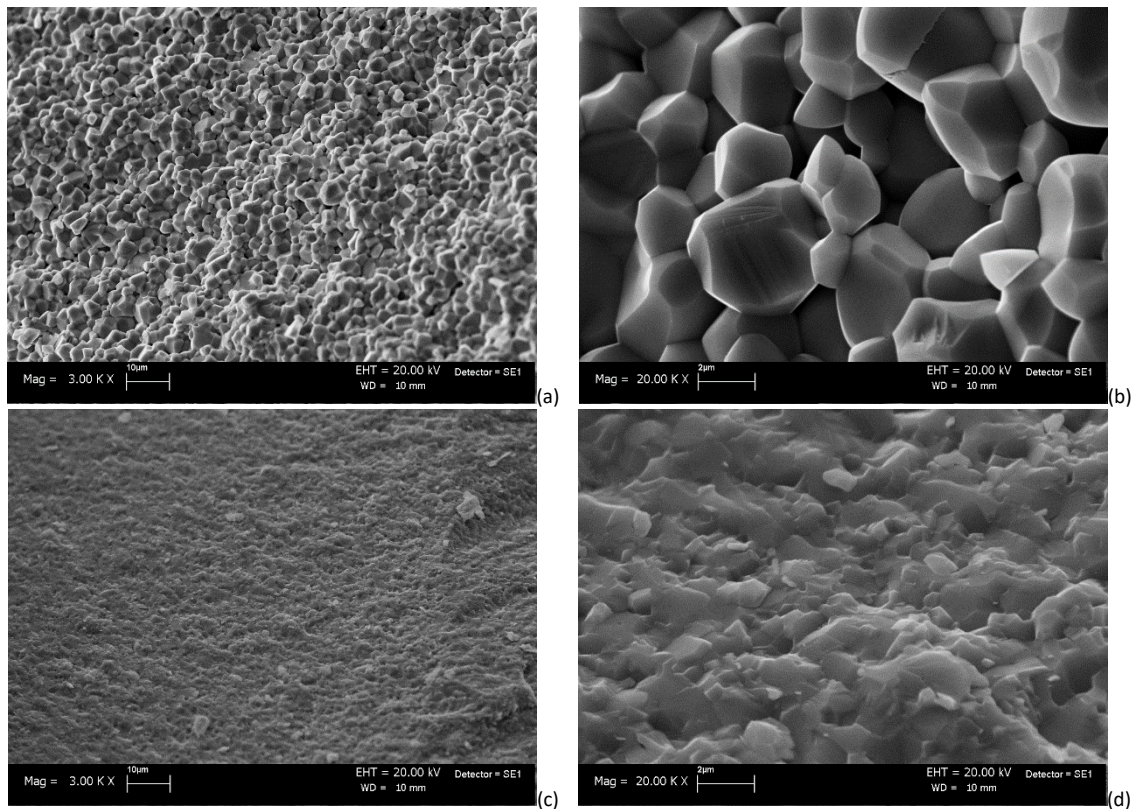
## 7.4 Caratterizzazione morfologica dei provini

La caratterizzazione morfologica dei componenti prodotti è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). È stato utilizzato il microscopio *ZEISS EVO 10* (figura 7), installato presso il laboratorio ENEA SSPT-PROMAS-TEMAF. I provini sono stati fratturati e dorati utilizzando un metallizzatore a sputtering con target di oro (modello *S150A Edwards*) per evitare fenomeni di caricamento. Le osservazioni sono state condotte in alto vuoto ed è stato utilizzato il rivelatore degli elettroni secondari. E' stata osservata la superficie di frattura, in modo da poter evidenziare sia la densificazione che la dimensione dei grani.



**Figura 7. Microscopio a Scansione Elettronica ZEISS EVO 10**

Due tipiche micrografie di insieme e di dettaglio sono riportate in figura 8. Risulta evidente come i componenti realizzati con entrambi i processi siano caratterizzati da un'elevata densità e omogeneità lungo lo spessore. Le immagini evidenziano, infatti, superfici molto compatte con porosità macroscopica residua trascurabile. Sulla superficie di frattura del provino SSS sono chiaramente visibili grani della dimensione massima inferiore a  $4 \mu\text{m}$ , con facce ben distinguibili, mentre nel caso del provino TSS i grani sono meno distinguibili, la loro geometria meno definita e la dimensione submicrometrica.



**Figura 8. Micrografie di insieme e di dettaglio della superficie di frattura del provino SSS (a,b) e TSS (c,d)**

Tale risultato conferma anche la validità del processo a due stadi successivi, rispetto a quello tradizionale, sia dal punto di vista della limitazione all'accrescimento dei grani che della densificazione. Il processo di sinterizzazione tradizionale a singolo stadio ha determinato un incremento di più di 40 volte della dimensione dei grani di ZnO rispetto alla polvere commerciale di partenza, mentre quello a due stadi successivi di sole 10 volte. Si può concludere, quindi, che nelle condizioni di processo scelte (temperatura e durata della sinterizzazione), il processo TSS riesce a bloccare in maniera 4 volte più efficiente l'accrescimento dei grani rispetto al processo tradizionale SSS, ottenendo addirittura una densificazione del materiale maggiore, con l'ulteriore vantaggio di lavorare ad una temperatura inferiore anche se per tempi più lunghi.

In sintesi, i risultati ottenuti sono stati i seguenti:

- processo SSS: densità media superiore al 96% e dimensione dei grani inferiore a 4  $\mu\text{m}$
- processo TSS: densità media superiore al 98% e dimensione dei grani inferiore a 1  $\mu\text{m}$ .

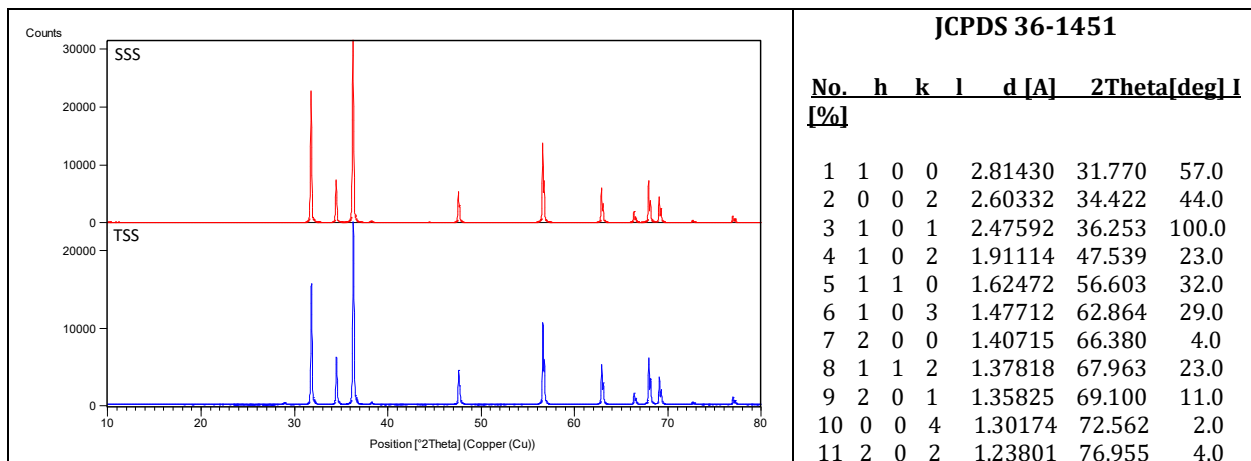
## 7.5 Caratterizzazione strutturale dei provini

La caratterizzazione strutturale dei componenti prodotti è stata effettuata mediante diffrazione a raggi X (XRD). È stato utilizzato il diffrattometro *Philips PW1710* per polveri a geometria Bragg-Brentano, dotato di monocromatore e installato presso il laboratorio SSPT-PROMAS-TEMAF. Le condizioni di acquisizione dei diffrattogrammi per la determinazione delle fasi cristalline presenti nei provini analizzati, sono state le seguenti:

- Sorgente Cu ( $K\alpha$  1.54060) = 30 mA, 40 kV
- Range angolare ( $2\theta$ ) = 10-80
- Step Size ( $2\theta$ ) = 0.02

– Time per step (s) = 2.

L'identificazione delle fasi cristalline è stata ottenuta mediante confronto del diffrattogramma sperimentale con quelli di riferimento JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Entrambi i campioni analizzati hanno mostrato la presenza di una unica fase cristallografica corrispondente allo ZnO esagonale (Zincite) JCPDS 36-1451. La struttura cristallina è quella esagonale wurzítica e nella figura 9 viene riportato il confronto tra i due diffrattogrammi dei componenti di ZnO ottenuti da processo di sinterizzazione tradizionale a singolo stadio e a due stadi successivi, e l'elenco dei relativi picchi di riferimento.



**Figura 9. Confronto tra i diffrattogrammi dello ZnO SSS e TSS e lista dei relativi picchi di riferimento (JCPDS 36-1451)**

Dal confronto tra i due si deduce chiaramente che il processo di sinterizzazione non modifica la struttura cristallina della polvere di partenza e tutti i componenti realizzati presentano la fase esagonale wurzítica.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stato necessario utilizzare consulenze all'interno della LA 2.1.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

I risultati sperimentali ottenuti nell'ambito della LA 2.1 non sono stati oggetto di pubblicazioni scientifiche.

## 10 Eventi di disseminazione

I risultati sperimentali ottenuti nell'ambito della LA 2.1, relativi allo sviluppo dei componenti piroelettrici a spessore sottile, hanno condotto alla presentazione a Nanoinnovation - Rome 19-23 settembre 2022 - del poster "A. Montone, G. De Santis, F. Cognini, F. Mazzanti, S. Grilli, E. Salernitano, G. Magnani, *Pyroelectric device of ZnO ceramics as thermal energy harvesting*":

[https://www.nanoinnovation2022.eu/home/poster/MONTONE\\_Amelia.pdf](https://www.nanoinnovation2022.eu/home/poster/MONTONE_Amelia.pdf)

<https://www.nanoinnovation2022.eu/home/index.php/programme/posters/poster-session>