



Ricerca di Sistema elettrico

Studio sulle tecniche di stampa potenzialmente impiegabili per la realizzazione di dispositivi piroelettrici

G. Sico, M. Montanino, R. Miscioscia, A. Imparato

STUDIO SULLE TECNICHE DI STAMPA POTENZIALMENTE IMPIEGABILI PER LA REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI PIROELETTRICI

G. Sico, M. Montanino, R. Miscioscia, A. Imparato (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I 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 2.4 - Progettazione dei layout di fabbricazione

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work package: Amelia Montone ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DI UN GENERATORE PIROELETTRICO	6
3 DEFINIZIONE ARCHITETTURA DI DISPOSITIVI PIROELETTRICI PER STAMPA	9
4 SELEZIONE DELLE TECNICHE DI STAMPA IMPIEGABILI PER LA REALIZZAZIONE DI DISPOSTIVI PIROELETTRICI	12
4.1 LA STAMPA ROTOCALCO.....	14
4.2 LA STAMPA SERIGRAFICA	16
5 ASPETTI BASILARI E CRITICI DEI PROCESSI DI STAMPA PER LA PRODUZIONE DI FILM PIROELETTRICI	17
6 CONCLUSIONI.....	19
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20

Sommario

Tra le proposte più recenti per il recupero di cascami termici, l'impiego di dispositivi piroelettrici appare una soluzione molto promettente; tuttavia, ad oggi, i generatori piroelettrici sono ancora lontani dalla prototipazione. Nondimeno, le loro particolari caratteristiche li rendono potenzialmente compatibili con i convenzionali processi di stampa per la loro fabbricazione in forma di film sottili, anche se allo stato non risultano esempi dell'uso delle tecnologie di stampa in quest'ambito applicativo. Per questi motivi, si ritiene che l'uso dei processi di stampa per la produzione di dispositivi piroelettrici sia un settore della ricerca sui film sottili caratterizzato da forti elementi di unicità e innovatività. D'altro canto, le tecniche di stampa possono essere poco efficaci nel controllo dell'orientazione e composizione della microstruttura nella deposizione di materiali policristallini e, pertanto, le potenziali prestazioni di film piroelettrici stampati potrebbero risultare inficiate dalle limitazioni intrinseche dei processi di stampa. È infatti noto che le prestazioni di detti film dipendono essenzialmente dal grado di allineamento di dipolo secondo una specifica direzione. Di conseguenza, la realizzazione di film stampati aventi funzionalità piroelettriche, fruibili in termini pratici, appare particolarmente sfidante.

Pertanto, l'obiettivo della ricerca è quello di investigare la possibilità di impiegare le tecniche di stampa come processo produttivo alternativo, rapido, versatile ed a basso costo, per la potenziale fabbricazione industriale di film e dispositivi piroelettrici, verificandone l'efficacia e la fattibilità. Considerato quindi il carattere altamente esplorativo di questa ricerca, si punterà ad ottenere, alla fine del triennio, una dimostrazione di funzionamento di almeno un dispositivo stampato, le cui prestazioni saranno confrontate, per quanto possibile, con quelle di omologhi dispositivi noti da letteratura realizzati mediante tecniche di fabbricazione più specifiche (tipiche della microelettronica e della tecnologia dei film sottili), ritenute in questo ambito più sofisticate e consolidate della stampa. Cionondimeno, ci si aspetta che i risultati che si otterranno potranno certamente rappresentare un avanzamento nelle conoscenze tecnologiche sui dispositivi piroelettrici rispetto allo stato dell'arte, contribuendo ai futuri sviluppi di questa tecnologia sul lungo periodo.

In questo report, a partire dalla conoscenza dei principi di funzionamento dei generatori piroelettrici, sono state definite l'architettura e le specifiche generali dei dispositivi piroelettrici da provare a realizzare tramite processi di stampa. Sulla base delle peculiari caratteristiche delle principali tecniche convenzionali di stampa, sono state quindi selezionate ed approfondite quelle ritenute più adeguate in termini di qualità dei film stampati, spessori realizzabili, economicità e capacità industriale, per la potenziale realizzazione di microgeneratori piroelettrici a basso costo. In particolare, tra queste sono state selezionate la stampa rotocalco e la serigrafia come le più promettenti da sperimentarsi nei successivi anni di progetto. Infine, sono state considerate le possibili problematiche di funzionalità di film piroelettrici prodotti per stampa, esaminando gli aspetti fondamentali e critici dei processi di stampa, ponendo in particolare l'attenzione sulle problematiche di film-forming, ed indicando il possibile approccio da sperimentare per provare a farvi fronte.

1 Introduzione

Il tema del recupero di energia, cosiddetto dell'*energy harvesting*, è divenuto negli ultimi anni un argomento di intensa attività di ricerca. L'*energy harvesting* consiste nel raccogliere energia dall'ambiente, altrimenti dispersa, convertendola tipicamente in energia elettrica. A seconda della sorgente di energia che si vuole recuperare, la sua conversione può avvenire usando diversi metodi. Tra le tecniche di *energy harvesting*, note o in via di sviluppo, particolare interesse riveste la ricerca sui dispositivi a stato solido basati su materiali termoelettrici e piroelettrici per il recupero di cascami termici, che rappresentano una fonte di energia abbondante ed onnipresente [1–3]. Tra queste due soluzioni, quella basata sui materiali piroelettrici è la più recente, e quindi anche la meno studiata. Infatti, il primo esempio di nanogeneratore piroelettrico su scala laboratorio risale al 2012 [4] e pochi sono ancora i lavori in letteratura dedicati a questo argomento [5, 6]. Tuttavia, l'impiego di dispositivi piroelettrici appare molto promettente ed in alcuni casi più vantaggioso dell'utilizzo di dispositivi termoelettrici: infatti, permettono di raccogliere energia con una maggiore efficienza termodinamica (fino a 10 volte [7]) laddove sono presenti sorgenti ad elevate temperature e risultano più efficaci su piccola scala, dal momento che richiedono un gradiente termico temporale per funzionare piuttosto che uno spaziale, che risulta di più difficile realizzazione su scala micro/nanometrica [8].

Allo stato, sebbene siano già stati depositati alcuni brevetti, i generatori piroelettrici sono ancora in fase di studio e lontani dalla prototipazione [9–11] ed i metodi di fabbricazione proposti si basano su processi con scarse possibilità di scalabilità industriale. In particolare, i metodi di fabbricazione di questi dispositivi, specialmente se riguardano materiali ceramici, si basano su processi lunghi, costosi e complessi, che possono coinvolgere alto vuoto e/o alte temperature e/o utilizzo di plasmi e/o alte pressioni e/o scarti di materiali, limitando la scelta dei substrati e la possibilità di scalabilità industriale in termini di costi e dimensioni dei dispositivi. Tuttavia, le particolari caratteristiche fisiche dei dispositivi piroelettrici li rendono potenzialmente compatibili con i convenzionali processi di stampa per la loro fabbricazione in forma di film sottili multistrato con notevoli vantaggi [12]. Infatti, dispositivi a film sottile presentano una notevole area superficiale, utile ad un elevato scambio termico e a realizzare grandi elettrodi, cui risulta proporzionale la corrente generata. Quest'ultima poi risulta indipendente dallo spessore del film e quindi film sottili e planari appaiono non solo come geometrie particolarmente efficienti, ma anche potenzialmente semplici da realizzare [8].

La possibilità di realizzare a basso costo nano/microgeneratori piroelettrici elementari, anche di grandi dimensioni e forme arbitrarie, attraverso la stampa, può promuoverne la diffusione in ogni ambiente (domestico, lavorativo, industriale) ove siano presenti fluttuazioni di temperatura, generando una minima quanto non trascurabile quantità di energia, sostenibile ed ecologica [12], utile laddove non esistano le condizioni per introdurre un altro tipo di fonte o non sia possibile trasportare l'energia in quell'ambiente [6]. Considerate le basse potenze generate (nW- μ W) [12, 13], il recupero di energia da cascami termici può rappresentare una soluzione perfetta per alimentare completamente o parzialmente dispositivi elettronici a bassa potenza o caricare dispositivi di accumulo, come supercapacitori o batterie [14, 15]. La fabbricazione di dispositivi piroelettrici per stampa potrebbe rappresentare quindi un'opportunità sia per lo sviluppo di applicazioni pratiche, anche di uso quotidiano, sia per lo sviluppo economico di imprese, anche non direttamente coinvolte nel settore dell'energia elettrica, grazie all'uso di materie prime a basso costo e in piccoli spessori e all'impiego di tecniche di produzione industrialmente consolidate ed economiche. Anche se ad oggi non risultano esempi dell'uso delle tecnologie di stampa nell'ambito applicativo dei

dispositivi piroelettrici, la possibilità di produrre film funzionali sia polimerici che inorganici di elevata qualità attraverso tecniche convenzionali di stampa è già stata ampiamente dimostrata di recente [16–22]. Tuttavia, come si esporrà nel seguito, poiché le prestazioni dei film piroelettrici dipendono fondamentalmente dal grado di allineamento di dipolo dello strato secondo una specifica direzione [23, 24], ci si aspetta che le potenziali performance di film piroelettrici che si produrranno mediante stampa possano essere limitate, potendo le tecniche di stampa non consentire un efficace controllo della microstruttura del film durante la sua formazione [25-27]. Di conseguenza, l'oggetto della ricerca è quello di esplorare la potenzialità dell'uso delle tecniche di stampa come processo produttivo alternativo, rapido, versatile ed a basso costo, per la possibile fabbricazione di futuri dispositivi piroelettrici, verificandone l'efficacia e la fattibilità di impiego.

Pertanto, sulla base delle specifiche caratteristiche dei materiali piroelettrici, sono state definite le geometrie e le architetture di dispositivi, compatibili con i processi di stampa, che possono consentire di sfruttare al meglio le proprietà di materiali piroelettrici, individuando gli opportuni substrati di stampa in funzione della tipologia di materiale piroelettrico da sviluppare e delle temperature di lavoro previste. Sono state quindi esaminate le principali tecniche convenzionali di stampa, individuando quelle più idonee alla potenziale realizzazione di dispositivi piroelettrici, in termini di qualità dei film stampati, economicità e potenziale funzionalità, da sperimentare nei successivi anni di progetto. Sulla base della selezione effettuata, l'attenzione è stata poi rivolta allo studio dei principali parametri di processo coinvolti, allo scopo di identificare e limitare possibili problematiche di difettosità da film-forming e di funzionalità dei futuri dispositivi.

2 Principio di funzionamento di un generatore piroelettrico

La “*piroeletricità*” è l'effetto secondo il quale si forma un temporaneo accumulo di cariche elettriche di segno opposto sulle facce di particolari cristalli in risposta ad una variazione di temperatura nel tempo (dT/dt) [1, 9]. La struttura polare di questi cristalli è caratterizzata dalla presenza di dipoli elettrostatici permanenti dai quali, in assenza di un campo elettrico applicato, origina una *polarizzazione spontanea* P_s non nulla e macroscopicamente rilevante [8]. La presenza di una polarizzazione spontanea implica la presenza di cariche elettriche legate sulle superfici del materiale (figura 1a). Per questo motivo, se il materiale piroelettrico viene posto tra due elettrodi conduttivi, configurandosi come un condensatore, questo richiamerà carica libera verso i propri elettrodi al fine di neutralizzare la carica superficiale del materiale piroelettrico e ristabilire, in condizioni di equilibrio, l'elettroneutralità [11]. Se il condensatore viene chiuso su di un circuito elettrico esterno, la carica elettrica indotta sulle armature del condensatore dà origine ad una corrente transitoria che attraversa il circuito stesso finché il sistema non ristabilisce l'equilibrio termodinamico. Come mostrato in figura 1b, dopo che il sistema ha raggiunto lo stato stazionario, ovvero dopo che il transitorio elettrico si è estinto, se la temperatura viene mantenuta costante non può esserci ulteriore passaggio di corrente. Se, invece, il materiale piroelettrico viene riscaldato, avviene una diminuzione del suo livello di polarizzazione spontanea, in quanto i dipoli perdono la loro orientazione per effetto dell'agitazione termica o del riarrangiamento macromolecolare nel caso di polimeri [8]. Questa diminuzione della polarizzazione fa sì che diminuisca anche il numero di cariche legate alla superficie del materiale. Se il dispositivo è in condizioni di circuito aperto, le cariche libere rimangono sulle superfici degli elettrodi generando una differenza di potenziale ai capi delle armature. Se il dispositivo viene messo in condizioni di cortocircuito, la redistribuzione delle cariche libere per compensare la variazione delle cariche legate determina nuovamente un flusso di corrente elettrica, detta *corrente*

piezoelettrica I_p , nel circuito (figura 1c). Se il materiale viene raffreddato, i dipoli riacquistano la loro orientazione comportando un aumento del livello della polarizzazione spontanea, invertendo il flusso di corrente elettrica (figura 1d), poiché le cariche libere vengono richiamate dal circuito verso le armature in quanto attratte dalle superfici polari del materiale piezoelettrico [28]. Pertanto, attraverso fluttuazioni termiche, un dispositivo basato su di un materiale piezoelettrico è capace di generare una corrente alternata [11].

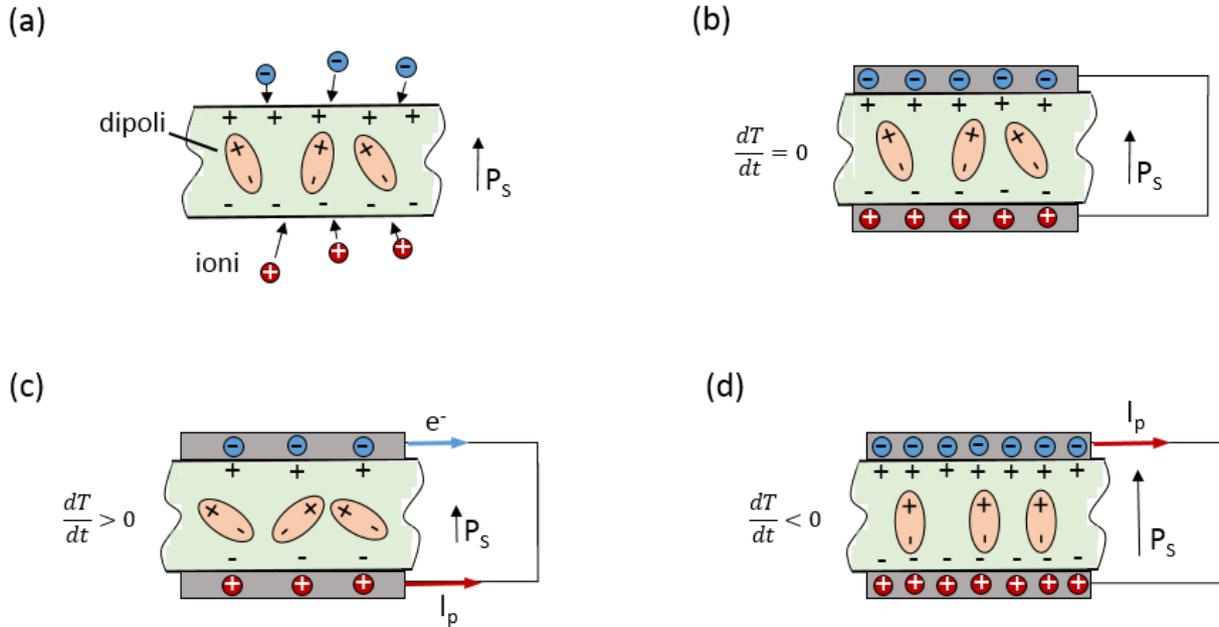


Figura 1. Modello del generatore piezoelettrico: a) materiale piezoelettrico; b) materiale piezoelettrico tra le armature di un condensatore; c) generatore piezoelettrico in riscaldamento; d) generatore piezoelettrico in raffreddamento.

In virtù del principio descritto, la corrente di cortocircuito in un generatore piezoelettrico viene modellata dall'equazione [8]:

$$I_p = \frac{dQ}{dt} = p^{\sigma,E} \cdot A \cdot \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

dove A è l'area superficiale del materiale avente coefficiente piezoelettrico $p^{\sigma,E}$, definito come la variazione della polarizzazione spontanea P_s per effetto della variazione di temperatura T in condizioni di stress σ e campo elettrico E costanti, ovvero

$$p^{\sigma,E} = \left(\frac{dP_s}{dT} \right)_{\sigma,E} \quad (2)$$

Dal momento che la polarizzazione elettrica diminuisce al crescere della temperatura, i coefficienti piezoelettrici sono in genere negativi [29]. L'equazione (1) stabilisce che la corrente generata è indipendente dallo spessore del materiale attivo e scala con l'area (e non con il volume del materiale), visto che la corrente è semplicemente associata alla carica superficiale [8]. La direzione del flusso di corrente dipende dalla natura del gradiente termico (riscaldamento/raffreddamento): se questo è positivo ($dT/dt > 0$), la polarizzazione spontanea decresce, mentre se il gradiente termico è negativo ($dT/dt < 0$), i dipoli riguadagnano la loro orientazione, cambiando la direzione del flusso di carica nel circuito esterno [2, 30]. Integrando l'equazione (1) rispetto al tempo, su di un intervallo ΔT , si ottiene:

$$Q = p \cdot A \cdot \Delta T \quad (3)$$

Considerando il generatore piroelettrico come un condensatore a facce parallele di capacità $C = A\varepsilon_{33}^\sigma/h$, dove h è la distanza tra le armature e ε_{33}^σ è la componente della costante dielettrica nella direzione dell'asse perpendicolare alle armature, la tensione di circuito aperto vale:

$$\Delta V = \frac{Q}{C} = \frac{p}{\varepsilon_{33}^\sigma} h \Delta T \quad (4)$$

Ne segue che uno strato di materiale di maggiore spessore svilupperà una tensione di circuito aperto ΔV più alta rispetto ad uno strato sottile dello stesso materiale ma anche lo stesso campo elettrico $E = \Delta V/h$. Dall'equazione (4), si ricava l'energia elettrica prodotta dalla variazione di temperatura ΔT :

$$U = \frac{1}{2} C \Delta V^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{\varepsilon_{33}^\sigma} A h (\Delta T)^2 \quad (5)$$

Dal punto di vista circuitale, il più semplice circuito elettrico equivalente di un generatore piroelettrico, può essere rappresentato come in figura 2, dove il generatore di corrente I ha il comportamento descritto dalla equazione (1), C_p è la capacità elettrica del dispositivo e R_p la sua resistenza interna [8].

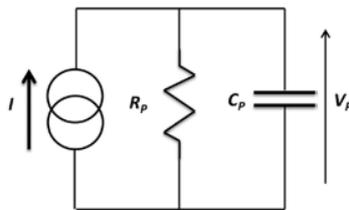


Figura 2. Circuito elettrico equivalente di un generatore piroelettrico

La capacità dipende dalle proprietà dielettriche del materiale impiegato nel generatore piroelettrico, mentre la resistenza dal trasporto di carica in esso. Dal momento che questo tipo di dispositivo può funzionare solo in regime dinamico o alternato, il suo modello circuitale non può essere stazionario ed è conveniente analizzarne il funzionamento in regime sinusoidale. In queste ipotesi, poiché i generatori piroelettrici tipicamente operano a frequenze inferiori ad 1 Hz, a causa dell'inerzia termica dei sistemi che generano le oscillazioni di temperatura necessarie al funzionamento del generatore, l'impedenza del generatore tende ad essere dominata dalla reattanza capacitiva legata a C_p [8]. In ipotesi di piccoli segnali, nel dominio della frequenza, se il generatore piroelettrico è chiuso su di un carico di impedenza elettrica Z_L , la condizione che massimizza il trasferimento di potenza attiva tra generatore (di impedenza Z_p) e carico è: $Z_L = Z_p^*$, essendo Z_p^* il complesso-coniugato di Z_p . Da quanto detto, la caratterizzazione dell'impedenza elettrica del generatore risulta importante sia allo scopo di realizzare la condizione di massimo trasferimento di potenza al carico [31], sia perché la tecnica impedenziometrica consente la caratterizzazione delle proprietà fisiche di materiali e interfacce [32, 33], informazione, questa, utile nell'ottimizzazione del dispositivo generatore. È infatti noto che, trascurando le armoniche di ordine superiore alla prima nella forma d'onda generata, detta $\omega = 2\pi f$ la pulsazione angolare della prima armonica, in ipotesi di linearità, ipotizzando per il generatore il modello equivalente circuitale di figura 2 e trascurando la parte reale R_p nell'impedenza del generatore rispetto alla parte reattiva $1/j\omega C_p$, il massimo trasferimento di potenza ad un carico puramente resistivo $Z_L = R_L + jX_L$ con $X_L = 0$, lo si ottiene alla frequenza:

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{R_L C_P} \quad (6)$$

Rispettivamente, si può dire che ad ogni frequenza f , dato il valore del carico R_L , la condizione di massimo trasferimento di potenza si realizza quando la capacità C_P vale:

$$C_P = \frac{1}{2\pi f_r} \frac{1}{R_L} \quad (7)$$

Nelle ipotesi date, l'equazione 7, costituisce quindi una regola di progetto per il generatore piroelettrico ed il valore della sua capacità C_P risulta vincolato dalla geometria del dispositivo e dalla costante dielettrica del materiale che occorre misurare, appunto, attraverso tecniche di spettroscopia dielettrica. Da C_P dipende, pertanto, anche la massima potenza (media) trasferita al carico che vale [31]:

$$\langle P_L \rangle_{max} = \frac{1}{4} \cdot R_L |I_P|^2 = \frac{1}{4\omega_r C_P} |I_P|^2 \quad (8)$$

Pertanto, detto I_P il modulo della corrente piroelettrica (prima armonica), il valore della capacità del generatore influenza la potenza massima trasferibile al carico. È inoltre possibile che per dispositivi molto sottili e/o in presenza di materiali non perfettamente isolanti, la resistenza al generatore R_P non sia più trascurabile e pertanto la (6) diventa:

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(R_L // R_P) C_P} \quad (9)$$

e la (8) diventa:

$$\langle P_L \rangle_{max} = \frac{1}{4} \cdot R_L \left(\frac{R_P}{R_P + R_L} \right)^2 |I_P|^2 \quad (10)$$

Ne segue che la (10) si riduce alla (8) quando $R_P \gg R_L$; viceversa, la caratterizzazione in frequenza della conduttanza del dispositivo piroelettrico diventa cruciale perché ancora una volta inficia la massima potenza erogabile al carico.

3 Definizione architettura di dispositivi piroelettrici per stampa

A differenza dei materiali termoelettrici, l'utilizzo di materiali piroelettrici per la generazione elettrica non richiede un gradiente di temperatura spazialmente determinato e quindi particolari geometrie [34]. In base al principio di funzionamento di un generatore piroelettrico elementare descritto nel paragrafo precedente, la sua configurazione più semplice risulta quella che lo rappresenta come un condensatore a facce piane e parallele, dove lo strato di materiale piroelettrico è frapposto tra due elettrodi (armature) come in figura 1 [35]. Da quanto sopra esposto, risulta evidente che il grado di allineamento di dipolo dello strato piroelettrico ha un ruolo cruciale in questi generatori, dal momento che quanto maggiore risulterà quest'allineamento, tanto maggiore sarà l'output del generatore [24]; in particolare, la condizione che massimizza la risposta piroelettrica di un materiale attivo nel condensatore considerato è quella secondo la quale la sua polarizzazione spontanea sia ortogonale agli elettrodi [23, 35].

In base all'equazione (1), la corrente erogata da questo generatore risulterà tanto maggiore quanto maggiori risulteranno l'area degli elettrodi, il coefficiente piroelettrico dello strato piroelettrico e la variazione di temperatura con il tempo. Dal momento che il coefficiente piroelettrico (equazione 2) non

dipende dalla distanza tra gli elettrodi, ovvero dallo spessore dello strato attivo [15], la configurazione di un generatore a film sottile presenta numerosi vantaggi [36]: infatti, oltre a produrre una corrente maggiore, grandi aree specifiche offrono un migliore scambio termico [9] ed un basso spessore dello strato attivo può aumentare la velocità di variazione della temperatura nel materiale [23], così da poter raggiungere un'efficienza teorica fino al 50% [37]. Assumendo che il generatore piroelettrico sia riscaldato da un lato (figura 3a), la conducibilità termica k del materiale governa la distribuzione termica al suo interno. Secondo la legge di Fourier, il flusso di calore Q perpendicolare alla superficie A attraverso il piroelettrico di spessore h è definito da:

$$Q = k \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial h} \quad (11)$$

Per oscillazioni di temperatura, il profilo di temperatura $T(t,h)$ all'interno dello strato piroelettrico è determinato da:

$$\frac{\partial T(t)}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 T(h)}{\partial h^2} \quad (12)$$

dove $\alpha = k/(\rho \cdot c_p)$ descrive la diffusività termica del materiale piroelettrico di densità ρ e calore specifico c_p . Se il materiale piroelettrico ha una bassa diffusività termica la variazione di temperatura del materiale non viene sviluppata completamente attraverso l'intero spessore. Tuttavia, questo può comunque avvenire nei film sottili, i quali forniscono quindi una tensione iniziale più elevata che nei campioni spessi. Inoltre, campioni sottili raggiungono prima l'equilibrio termico rispetto a campioni spessi, grazie alla minore massa termica [38]. Pertanto, grazie alla minore massa termica e alla completa diffusione termica, i film sottili risultano più efficaci rispetto a quelli spessi per la cattura del calore, specialmente ad elevate frequenze di oscillazione della temperatura [39].

Ciò premesso, la stampa appare quindi un metodo particolarmente attraente da esplorare per la potenziale fabbricazione a basso costo di dispositivi piroelettrici, essendo intrinsecamente capace di produrre film sottili.

Al fine di progettare un generatore piroelettrico, la fonte di calore è considerata costante e determina il flusso di calore disponibile. Pertanto, l'ottimizzazione del generatore include il suo design geometrico, il suo posizionamento e la selezione del materiale piroelettrico. Per quanto riguarda quest'ultima, diverse proprietà fisiche dello strato attivo come il coefficiente piroelettrico, la costante dielettrica, la densità, il calore specifico influenzano le prestazioni globali del dispositivo piroelettrico [28]. Pertanto, a seconda della specifica applicazione, diverse figure di merito (*FOM*) sono state formulate in letteratura per classificare i materiali attivi, potenziali o disponibili, allo scopo di ottenere quindi le migliori prestazioni dal dispositivo per la fonte di calore disponibile. Una delle più utilizzate è definita come $F_E = p^2 / \epsilon_{33}^\sigma$, dove ϵ_{33}^σ è la costante dielettrica nella direzione di polarizzazione a stress costante [8]. Tuttavia, sebbene permettano una preselezione dei materiali basata sull'effetto piroelettrico, le *FOM* proposte rappresentano grandezze statiche e non considerano la natura transitoria del trasporto di calore e delle perdite dielettriche [15]. Inoltre, esse prescindono dalle caratteristiche geometriche e ambientali del dispositivo che devono comunque essere considerate unitamente alle proprietà del solo materiale attivo per progettare un dispositivo efficace ed efficiente [30].

Nell'ambito di questo progetto, la scelta dei materiali attivi con cui provare a realizzare dispositivi piroelettrici a basso costo mediante processi di stampa, ha avuto come criteri di selezione l'economicità, il ridotto impatto ambientale, un idoneo intervallo di temperatura di esercizio e la possibilità di renderli "inchiostrabili" con opportune caratteristiche. In base a queste considerazioni, tra i materiali riportati in letteratura, sono stati identificati il PVDF (Polivinilidene fluoruro), per applicazioni a bassa temperatura

(<80°C), e lo ZnO (Ossido di Zinco), per applicazioni a più alta temperatura (anche oltre i 200°C), in quanto meglio rispondenti ai requisiti imposti. Questi materiali individuati andranno quindi interposti, per mezzo della stampa, tra due elettrodi che individueranno l'area attiva di scambio termico, realizzando quindi una struttura sandwich del tipo: elettrodo/strato attivo/elettrodo (figura 3).

Per quanto riguarda la selezione dei materiali costituenti gli elettrodi, poiché, in prima approssimazione, la parte capacitiva del modello a piccoli segnali del generatore piroelettrico è generalmente dominante rispetto alla parte resistiva, è sufficiente scegliere materiali che abbiano una buona conducibilità elettrica, bassa resistività all'interfaccia e bassa concentrazione di difetti superficiali; tuttavia, non si esclude che nelle successive annualità di progetto si possano effettuare studi più approfonditi per caratterizzare eventuali comportamenti non-ideali in grado di inficiare le prestazioni del generatore nel suo complesso. Pertanto, i substrati di stampa costituiranno in maniera naturale gli elettrodi inferiori dei dispositivi: in particolare, in prima analisi, sono stati presi in considerazione film di Alluminio e di PET (Polietilentereftalato) ricoperto con ITO (Ossido di Indio-Stagno). Il primo è stato scelto per la sua economicità e possibilità di applicazione ad alte temperature, mentre il secondo è stato selezionato per ottenere un futuro confronto con la letteratura e come alternativa su supporto flessibile per applicazioni a basse temperature (< 100°C). Su questi, in sequenza, saranno stampati i film dei materiali piroelettrici individuati e successivamente depositati gli elettrodi superiori, chiudendo così la struttura a sandwich del dispositivo piroelettrico.

Per quanto riguarda gli elettrodi superiori, si proverà a depositarli o per stampa, ottenendo così strutture realizzate interamente per stampa, o mediante tecniche da vuoto (ad esempio evaporazione) o laminazione. Queste ultime possono risultare necessarie qualora, a causa della pressione generata dalla stampa dell'elettrodo superiore e/o dal suo post-trattamento, lo strato piroelettrico sottostante dovesse risultare danneggiato o aver perso la sua orientazione cristallina da cui dipendono le potenziali prestazioni del generatore da realizzare. Come materiale con cui realizzare l'elettrodo superiore per stampa, l'argento appare un ottimo candidato, in quanto, oltre ad avere le proprietà di conducibilità tipiche di un metallo, risulta abbastanza semplice realizzarvi un elettrodo per stampa, poiché coinvolge basse temperature (< 140°C) di post-trattamento di sintering, indispensabile per migliorarne la conducibilità, compatibili con i convenzionali processi di stampa e con substrati flessibili come molti polimeri [17, 40].

In merito alla morfologia dell'elettrodo superiore, in un secondo momento si potrà provare a realizzarne anche una struttura forata o a griglia (figura 3b). Infatti, elettrodi composti da metalli hanno un'elevata conducibilità termica ed elettrica, ma un basso assorbimento da radiazioni IR, riflettendone la maggior parte [34]; questo può risultare determinante nel caso di conversione fototermica, dove più della metà dell'energia solare deriva dalla radiazione infrarosso [41]. Se invece si utilizza un elettrodo forato, il materiale piroelettrico risulterà direttamente esposto alla fonte di calore cosicché potrà assorbire parte della radiazione termica [42]. In questo modo, può migliorare il trasferimento di calore al materiale piroelettrico che avrà la potenzialità di rispondere prima e sperimentare un dT/dt più elevato, generando quindi correnti più alte (si veda equazione 1) [23, 43]. A tal proposito, nelle successive annualità di progetto, non si esclude di poter provare a realizzare reticoli che comportino il miglior compromesso tra area esposta al flusso termico e superficie attiva delle armature del condensatore.

In base a quanto sopra esposto, sono state quindi definite le specifiche generali dei microgeneratori piroelettrici elementari che si intende provare a realizzare mediante stampa su scala laboratorio, come riportato in tabella 1. In particolare, l'area attiva così fissata è stata individuata allo scopo di poter realizzare un'opportuna caratterizzazione dei film e dei dispositivi su scala laboratorio. In merito agli spessori degli strati attivi da realizzarsi, saranno variati allo scopo di individuare il rapporto area/spessore ottimale in

termini di prestazioni dei dispositivi a seconda del materiale attivo, intervallo e velocità della variazione termica che si imporranno.

Pertanto, è stata quindi effettuata una selezione delle tecniche di stampa ritenute più idonee, in termini di qualità, spessori realizzabili, economicità e capacità industriale, da impiegare per provare a realizzare i generatori di cui alla Tabella 1, come da paragrafi successivi.

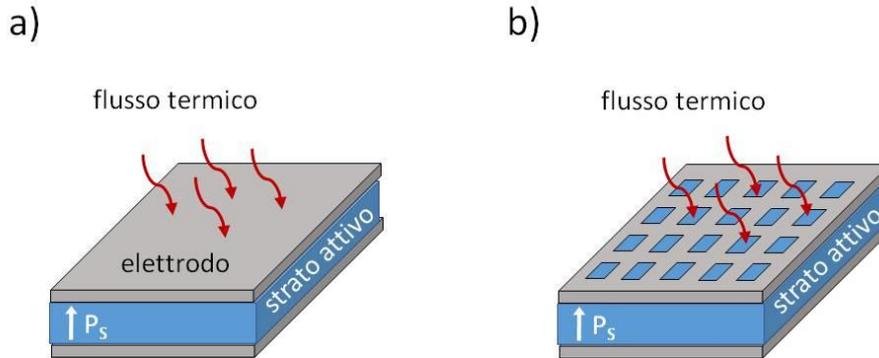


Figura 3. Schema generatore piroelettrico: a) con elettrodi coperti; b) con elettrodo forato.

Tabella 1. Specifiche generali di generatori piroelettrici da realizzare per stampa.

	Generatore tipo 1	Generatore tipo 2
Possibile struttura	Al / ZnO / Ag PET-ITO / ZnO / Ag	Al / PVDF / Ag PET-ITO / PVDF / Ag
Area attiva	1 cm ²	1 cm ²
Materiali strato attivo	ZnO	PVDF
Spessore strato attivo	0,1 – 1 μm	1 - 10 μm

4 Selezione delle tecniche di stampa impiegabili per la realizzazione di dispositivi piroelettrici

Tra le varie tecniche per la deposizione di film sottili, i processi da soluzione risultano particolarmente attraenti, sia per il mondo accademico che per quello dell'industria, grazie alla loro semplicità, basso costo ed alta produttività [44]. In particolare, negli ultimi anni, la stampa ha suscitato un sempre maggiore interesse per la deposizione di film funzionali per applicazioni in dispositivi elettronici ed optoelettronici [16, 17, 45, 46]. Questo successo lo si deve al fatto che, contrariamente ai convenzionali processi lunghi e costosi di crescita, deposizione, etching di film sottili (tecnica sottrattiva), tipicamente impiegati nell'industria dell'elettronica [47], i processi di stampa consentono la deposizione e patterning (creazione di percorsi o forme) di film nella stessa fase (tecnica additiva), con ridotto spreco di materiale, potendo realizzare anche strutture multistrato in un solo passaggio, impiegando più stazioni di stampa sulla linea di produzione [48, 49]. Inoltre, le basse temperature di processo coinvolte consentono l'utilizzo anche di substrati flessibili come i polimeri ed un basso consumo energetico. La possibilità di realizzare poi il

processo di stampa attraverso sistemi roll-to-roll risulta un metodo particolarmente conveniente per la produzione su larghe aree di dispositivi ad elevata velocità di processo [40].

Pertanto, anche se ad oggi non risultano esempi nel campo dei dispositivi piroelettrici, la stampa appare quindi un metodo innovativo particolarmente attraente da esplorare per la potenziale fabbricazione a basso costo di generatori piroelettrici [50].

Allo stato, nel mondo industriale sono disponibili una vasta gamma di tecniche di stampa e *coating*. I processi di coating differiscono dalla stampa nella loro capacità di produrre film funzionali uniformi ed omogenei su grandi aree (tuttavia, il patterning è limitato solo a strisce [45]), mentre la forza delle tecnologie di stampa risiede nella possibilità di realizzare forme e strutture patternate ben definite con elevata risoluzione [46]. La libertà di design dei dispositivi offerta dalla stampa può incrementare le possibili aree di applicazione della tecnologia piroelettrica per la generazione di potenza elettrica [50].

Queste tecnologie richiedono che il materiale attivo da depositare sul substrato di interesse sia in forma di soluzione, formulando degli inchiostri adeguati alle specifiche caratteristiche delle tecniche considerate [40]; la scelta dei solventi dipende essenzialmente dalle loro caratteristiche intrinseche, come la capacità di solubilizzare gli elementi funzionali e la loro rapidità d'evaporazione. La scelta quindi del metodo di stampa può avere un impatto determinante sulla risoluzione e sulle prestazioni dei dispositivi stampati, nonché sui requisiti per la progettazione funzionale degli inchiostri, dal momento che la composizione di quest'ultimi differisce considerevolmente in funzione della tecnica di stampa utilizzata. In tabella 2 sono riassunte le caratteristiche essenziali delle principali tecniche industriali di stampa [16, 17, 49, 51].

Tabella 2. Caratteristiche essenziali delle principali tecniche di stampa industriali [16, 17, 49, 51].

Tecnica di stampa	Velocità di stampa (m/min)	Viscosità inchiostro (cP)	Spessore film stampato (μm)	Risoluzione (μm)
<i>Rotocalco</i>	150-400	1-100	0,05-5	< 5
<i>Flessografia</i>	150-500	1-50	0,1-2	20
<i>Offset</i>	100-300	10-1000	0,05-1	10
<i>Inkjet</i>	100-300	1-20	0,02-1	20
<i>Serigrafia</i>	10-100	50-5000	1-30	30

In base alle specifiche caratteristiche delle diverse tecniche presentate, la stampa *rotocalco* e quella *serigrafica* sono state ritenute le più idonee, in termini di qualità, spessori realizzabili, economicità e capacità industriale, da esplorare per la potenziale realizzazione di microgeneratori piroelettrici elementari a basso costo. Infatti, la rotocalco è la più diffusa industrialmente, essendo capace di combinare un'alta qualità di stampa (in termini di definizione e registro, a livello del micron) con elevate velocità di produzione su larga area [17, 40]. Ad oggi, il suo impiego è esclusivamente dedicato ai settori della grafica e del packaging e non risultano esempi di utilizzo nell'ambito proposto, motivo per cui questa applicazione risulterebbe del tutto innovativa. La serigrafia presenta un costo ancora minore e la possibilità, tra tutte le tecniche di stampa, di controllare e realizzare spessori di film più elevati. Queste caratteristiche, l'hanno resa la tecnologia di stampa più utilizzata nel settore della decorazione industriale. Rispetto all'applicazione proposta, alcuni elettrodi di dispositivi piroelettrici sono già stati realizzati con la serigrafia [41].

Di seguito, vengono presentate ed approfondite le tecniche di stampa rotocalco e serigrafica, individuando le possibili problematiche di processo e funzionalità dei film depositati per stampa da realizzarsi e i possibili approcci che si proveranno per la loro risoluzione.

4.1 La stampa rotocalco

Tra le tecniche di stampa industriali, la rotocalco è la più utilizzata nel campo di giornali, riviste, banconote ed imballaggi, in quanto combina un'alta velocità di stampa (oltre centinaia di metri al minuto) con un'elevata risoluzione e precisione di registro ed è compatibile con processi roll-to-roll [40].

La stampa rotocalco è caratterizzata dal trasferimento diretto di un *inchiostro* a bassa viscosità dalle celle microincise di un cilindro cromato ad un substrato per mezzo della pressione di un contro-cilindro, come illustrato in figura 4. L'eccesso di inchiostro viene rimosso dal cilindro mediante l'azione di una *racla* che rimuove via l'inchiostro dalle superfici non incise del cilindro. L'angolo di inclinazione della racla sul cilindro di stampa è funzione della circonferenza del cilindro.

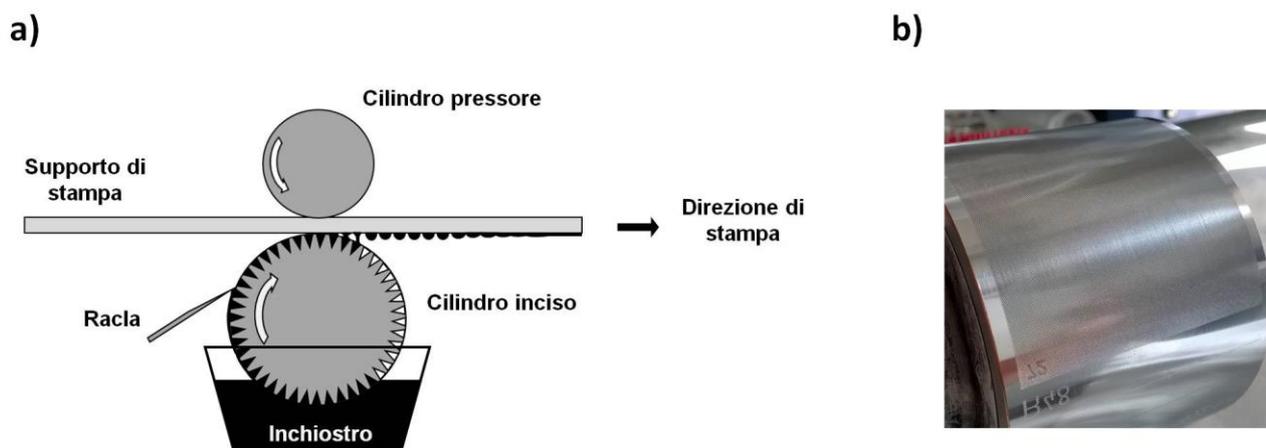


Figura 4. a) Principio di funzionamento della stampa rotocalco; b) dettaglio di un cilindro inciso.

La preparazione dei cilindri di stampa può essere condotta mediante quattro sistemi differenti di incisione: *convenzionale, autotipica, elettronica e laser*; tra questi, l'incisione elettronica e quella laser sono ad oggi i sistemi più diffusi (figura 5). Nell'incisione elettronica le celle sono formate da una punta di diamante e variano di larghezza, profondità ed angolo del piano, formando un tronco di piramide a base quadrata o romboide. Nel sistema di incisione laser le celle hanno profondità diversa e forma cilindrica di diametro pressoché costante; questo tipo di incisione viene utilizzato laddove è richiesta un'elevata definizione del punto inciso e dei dettagli nella riproduzione delle immagini e dei testi.

L'inchiostro da impiegarsi deve essere diluito opportunamente con il suo sistema solvente: la bassa viscosità combinata con la rapidità di evaporazione dei solventi (per consentire la stampa ad alta velocità dell'inchiostro seguente) costituiscono le caratteristiche essenziali dell'inchiostro da stampa in rotocalco.

Una macchina da stampa rotocalcografica è caratterizzata quindi da due parti fondamentali: *l'elemento di stampa*, come sopra descritto, e le *camere di essiccazione*, dove il solvente viene fatto evaporare in

condizioni controllate. Una rotativa rotocalco industriale è un impianto di trasformazione costituito da più moduli integrati, dove la stampa viene eseguita in sequenza su "colori" asciutti.

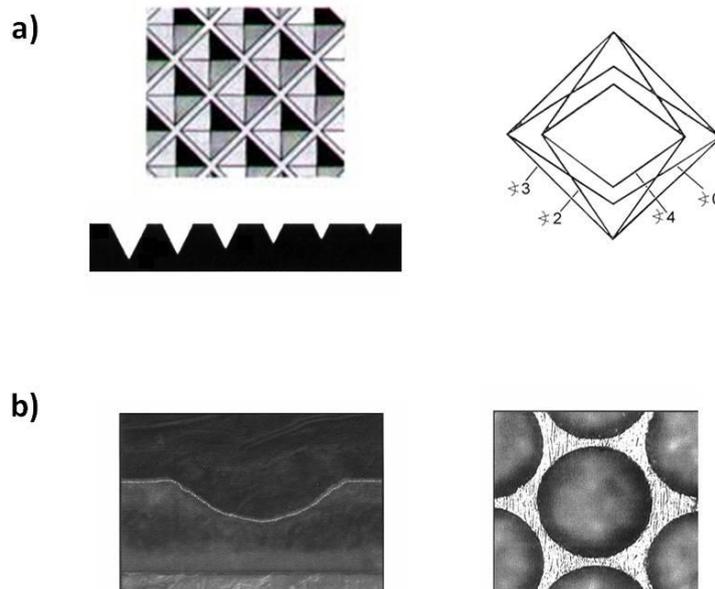


Figura 5. a) Incisione elettronica: pianta, sezione, angolo di incisione; b) incisione laser: sezione e pianta.

Numerosi parametri concorrono a determinare la qualità della stampa prodotta: quelli fisici, dell'inchiostro (viscosità, comportamento reologico, tensione superficiale, velocità di evaporazione del solvente) e del substrato (energia superficiale, porosità, rugosità) e quelli del processo (geometria e densità delle celle, pressione e velocità di stampa). Sebbene possa apparire un processo relativamente semplice, la stampa rotocalco ha una natura fisica piuttosto complessa, coinvolgendo diversi fenomeni fluido-dinamici accoppiati e non lineari [22]. In particolare, il processo di stampa può essere considerato come una serie di sotto-processi (inchiostrazione, doctoring, trasferimento, spreading, asciugatura), ciascuno con il suo regime ideale di funzionamento che va esaminato nel dettaglio onde controllare l'insorgere di possibili difettosità prodotte nel film finale stampato.

Fondamentalmente, a livello microscopico, la fluido-dinamica del processo di stampa rotocalco è regolata dal bilancio tra le forze viscosive e le tensioni superficiali: mentre le prime impediscono il flusso, le ultime sono le forze spingenti [22, 51]. Il loro equilibrio può essere rappresentato ad una determinata velocità di stampa U dal numero adimensionale di *capillarità* $Ca = \eta U / \gamma$, dove η e γ sono la viscosità e la tensione superficiale, rispettivamente [53, 54]. Quest'equilibrio determina la morfologia del motivo stampato e la fedeltà del motivo da realizzarsi [22]. I diversi sotto-processi della rotocalco possono avere dipendenze diverse da Ca , generando così regimi diversi. In sostanza, a bassi valori di Ca , la fedeltà del pattern viene peggiorata dal trascinarsi dell'inchiostro dalle celle, mentre ad alti Ca , un doctoring meno efficiente lascia l'inchiostro nelle aree non stampate. Tipicamente, una stampa ottimale può essere ottenuta regolando la velocità di stampa e i parametri dell'inchiostro per ottenere un $Ca \approx 1$ [40].

In questo progetto, si farà uso della stampante IGT modello G1-5, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici (figura 6), con la quale, utilizzando inchiostri con viscosità 1 - 100 cP, è possibile stampare su substrati flessibili (con spessori di 15-150 μm) film di spessore di 0,05 - 2 μm aventi area massima di 4 x 4 cm^2 . Il processo di stampa avviene a temperatura ambiente e prevede un post-trattamento del film

depositato di asciugatura e/o curing in forno, la cui durata e temperatura è funzione del materiale da trattare e del tipo di substrato di stampa.

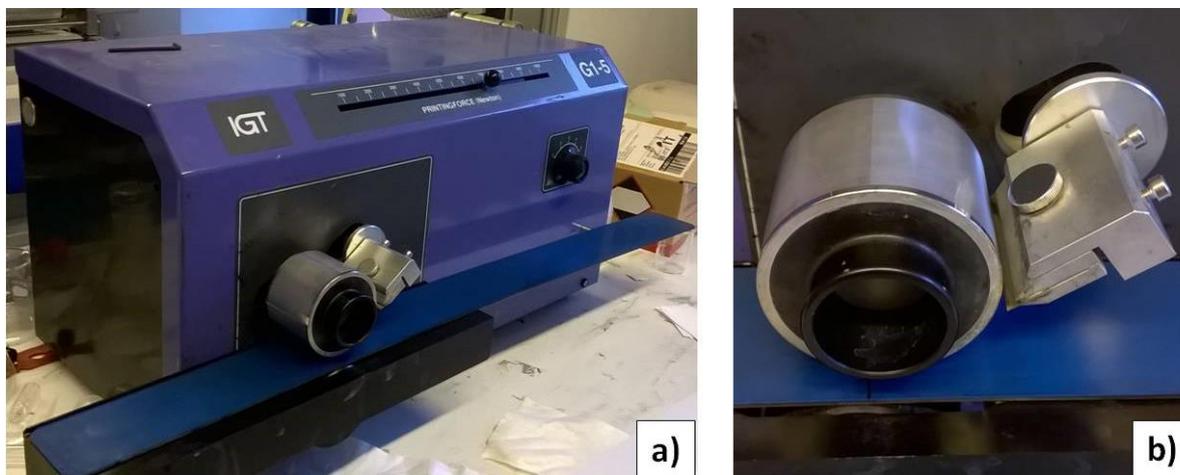


Figura 6. a) Stampante rotocalco da laboratorio IGT modello G1-5; b) dettaglio.

4.2 La stampa serigrafica

La stampa serigrafica, semplice, veloce ed economica, permette di stampare su superfici anche grandi ($> 1 \text{ m}^2$), ottenendo buone risoluzioni nelle forme da stampare ed è adattabile a configurazioni tipo roll-to-roll [17]. La serigrafia è ad oggi la tecnica più utilizzata nel settore della decorazione industriale.

La stampa serigrafica è una tecnica di stampa di tipo permeografico che consiste nell'applicare una pressione su di una maschera in tessuto flessibile di fili intrecciati, tesa su di un telaio, che consente il passaggio dell'inchiostro da trasferire sul substrato di stampa solo attraverso alcune zone, in funzione della geometria di stampa che si vuole ottenere [50]. In funzione del diametro dei fili e della loro disposizione si determina il dettaglio che si intende dare al disegno da stampare. In figura 7 è rappresentato il suo principio di funzionamento in configurazione planare e roll-to-roll. La pressione viene esercitata tramite il movimento di scorrimento di una racla di gomma. Questa azione di stampa può essere ripetuta in modo ciclico, potendo raggiungere anche un'elevata velocità di produzione. Mediante questa tecnologia si possono ottenere film di spessore di $0,5 - 100 \text{ }\mu\text{m}$ impiegando inchiostri in forma di pasta con viscosità $> 100 \text{ cP}$. I substrati di stampa possono essere rigidi o flessibili.

In questo progetto si farà uso dell'apparecchiatura prodotta dalla AUREL Automation (Mod. VS1520A), in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici (figura 8). Questa è una macchina per la stampa serigrafica di alta precisione adatta a substrati sia rigidi che flessibili. Il controllo della stampa è gestito tramite computer e permette la programmazione di tutti i parametri di stampa: velocità (da 0 a 300 mm/s), posizione del telaio rispetto al substrato (precisione lungo gli assi X-Y-Z-Theta con una risoluzione di $1 \text{ }\mu\text{m}$), area di stampa ($\text{max } 200 \times 200 \text{ mm}^2$). È dotata di testa di stampa a doppia racla, di cappa di protezione e sicurezza e di un sistema di visione con singola camera mobile e programmabile. Per la stampa su substrati flessibili utilizza una tavola porosa metallica da $200 \times 200 \text{ mm}^2$ e una pompa da vuoto tipo Venturi. Il processo di stampa avviene a temperatura ambiente e prevede un post-trattamento del film depositato di asciugatura e/o curing in forno di durata e temperatura funzione del materiale da trattare e del tipo di substrato.

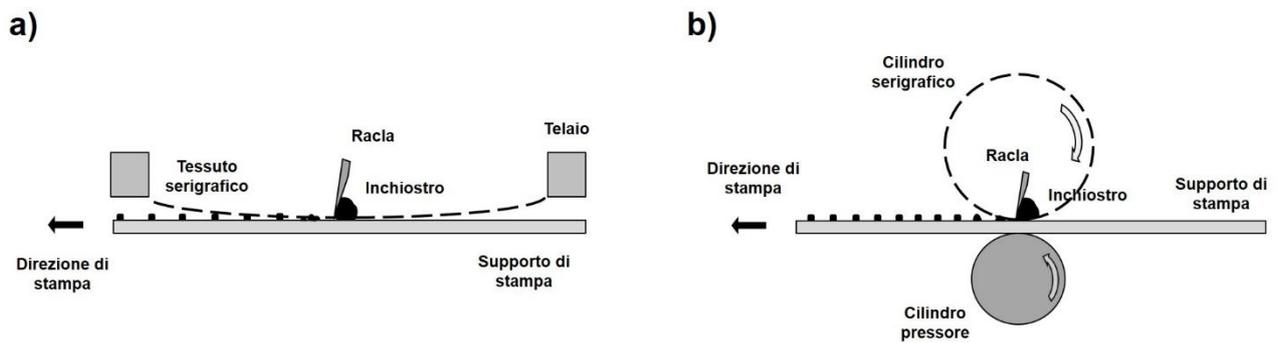


Figura 7. Principio di funzionamento della stampa serigrafica: a) configurazione planare; b) rotary.

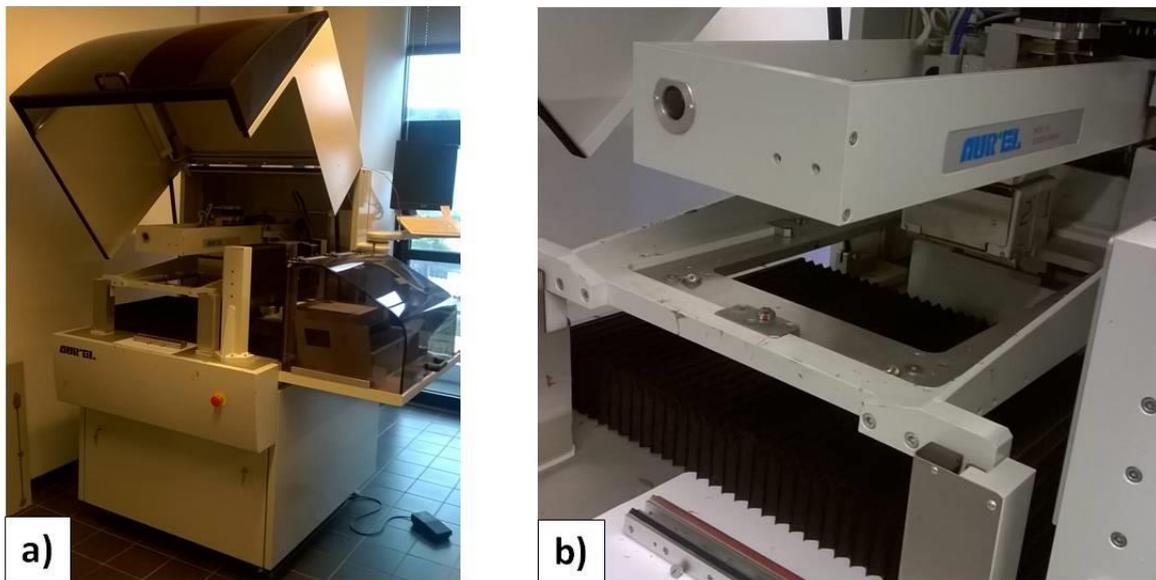


Figura 8. a) Stampante serigrafica da laboratorio AURIEL modello VS1520A; b) dettaglio telaio.

5 Aspetti basilari e critici dei processi di stampa per la produzione di film piroelettrici

Nella stampa di film funzionali, l'omogeneità dello strato stampato è un aspetto fondamentale [55]. Le principali fonti di disomogeneità possono derivare sia da instabilità idrodinamiche, generate nella fase di stampa, sia dalle condizioni di asciugatura [55].

Come detto, le tecnologie di stampa richiedono che il materiale attivo da depositare sul substrato sia in forma di soluzione. Questo comporta che il materiale attivo debba essere disciolto o disperso in un solvente, arrivando a formulare un inchiostro con caratteristiche adeguate alla specifica tecnica di stampa, in termini di tensione superficiale, concentrazione, viscosità, comportamento reologico, aggressività e rapidità di evaporazione del solvente [40]. In particolare, il solvente assolve a due compiti estremamente importanti: regola la viscosità dell'inchiostro da applicare e può modificare la tensione superficiale dell'inchiostro, allo scopo di favorire la bagnabilità del substrato di stampa. Infatti, affinché l'inchiostro ricopra adeguatamente la superficie del substrato di stampa, la sua tensione superficiale deve risultare

inferiore all'energia superficiale del substrato, altrimenti si possono verificare fenomeni di ritiro (*dewetting*) del film di inchiostro. Pertanto, la qualità di stampa dipende in maniera significativa dall'interazione tra la superficie del substrato e l'inchiostro [56]. A tal proposito, trattamenti superficiali fisici o chimici del substrato per migliorarne la bagnabilità e/o adesione del soluto vengono spesso praticati nell'industria per migliorare la qualità di stampa. Sebbene fondamentale, una buona interazione substrato-inchiostro è solo un prerequisito per una buona qualità del film stampato finale, in quanto questa risulta poi fortemente dipendente da un'opportuna scelta di tutti i parametri di processo coinvolti, come la pressione e la velocità di stampa, la geometria del sistema di trasferimento dell'inchiostro sul supporto di stampa (ovvero, la geometria e densità delle celle incise per la rotocalco e il numero di fili e diametro del filo per la serigrafia) e le condizioni di asciugatura. Infatti, un processo di stampa può essere considerato come una sequenza di vari sotto-processi (tipicamente, per i processi di stampa diretta individuati sono: inchiostrazione della forma, trasferimento dell'inchiostro sul supporto, spreading dell'inchiostro, asciugatura), ciascuno con il suo regime operativo ideale, che va opportunamente controllato al fine di evitare possibili difettosità durante il film-forming. Discorso particolare merita la fase di asciugatura, in cui dopo stampa (figura 9a) il solvente di processo viene fatto evaporare (figura 9b) e si determina l'aspetto e la microstruttura del film finale (figura 9c); la temperatura a cui questo avviene può limitare la scelta del substrato di stampa. Questa fase è particolarmente delicata e può compromettere la qualità del film prodotto, introducendo stress e difetti. Tale fase può essere controllata attraverso la temperatura di ebollizione del solvente ed il modo in cui questo viene rimosso. La combinazione di tali parametri deve garantire che il tempo critico di *freezing* del soluto sia maggiore del tempo di *livellamento* caratteristico del film liquido stampato: in questo modo si possono evitare ondulazioni, disomogeneità dello spessore o la non completa copertura del substrato (*dewetting*) [57]; basse velocità di evaporazione sono consigliate per evitare il fenomeno di instabilità del *fingering* [58]. Inoltre, un'evaporazione non omogenea può indurre flussi del materiale disperso all'interno del film ancora liquido che possono creare disomogeneità di deposito del materiale [59, 60].

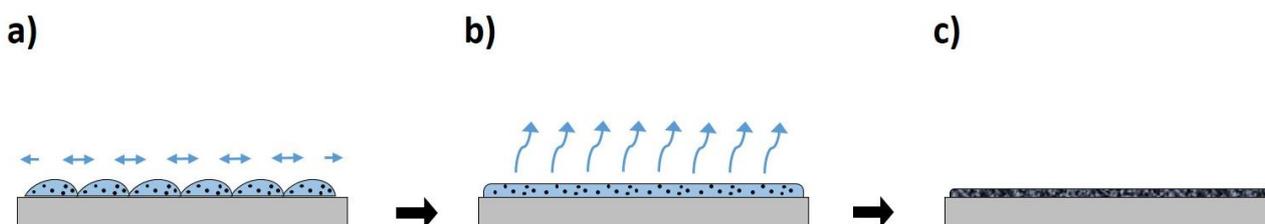


Figura 9. a) spreading dell'inchiostro dopo stampa; b) evaporazione del solvente; c) film stampato finale.

In base a quanto descritto, prove preliminari di stampa risultano quindi necessarie, allo scopo di individuare le finestre operative dei parametri di processo entro le quali si possono modificare le caratteristiche finali del film stampato senza degradarne la qualità. Tuttavia, va sottolineato che una buona qualità del film stampato, in termini di omogeneità e bassa difettosità, non è detto affatto che garantisca anche una buona funzionalità del film piroelettrico stampato in un dispositivo. Infatti, in base a quanto presentato nei paragrafi precedenti, affinché un film di materiale piroelettrico possa essere utilizzato efficacemente come generatore elettrico è di primaria importanza che vi sia innanzitutto un livello significativo di polarizzazione spontanea nel film [15] e che questa poi sia il più possibile ortogonale agli elettrodi [23]. Questo significa che, in un film policristallino le proprietà piroelettriche dipendono in maniera fondamentale dall'orientamento dei singoli cristalli: se questi sono orientati in modo casuale non vi è alcuna

polarizzazione macroscopica netta in nessuna direzione, comportando l'assenza di proprietà piroelettriche del film [61]. Controllare quest'allineamento nel processo di stampa appare dunque particolarmente critico, in quanto le tecniche di stampa, che per loro natura processano e realizzano materiali policristallini, possono risultare poco efficaci nell'imporre specifiche orientazioni microstrutturali durante il processo di film-forming. Infatti, tipicamente, se il materiale attivo da depositare risulta disperso in forma colloidale in bassa concentrazione, la fase di trasferimento dell'inchiostro sul substrato dà luogo ad un arrangiamento casuale della fase colloidale nel film liquido, poi trasferito nel film solido finale; mentre la fase di evaporazione può indurre orientazioni prevalentemente parallele al substrato di stampa, come nel caso di nanostrutture anisotrope ad una dimensionalità (nanofili), o depositi disomogenei, con orientazioni casuali, prodotti da flussi di ricircolo o di capillarità della fase dispersa [59]. Nel caso invece di un polimero ferroelettrico disciolto in un solvente, come ad esempio il PVDF, anche una volta ottenute regioni cristalline della sua fase polare, queste saranno presumibilmente orientate in maniera casuale dopo stampa.

Pertanto, sperimentalmente, per ogni materiale piroelettrico considerato, saranno dapprima individuate le condizioni di stampa ottimali al fine di ottenere un'alta qualità, in termini di omogeneità e bassa difettosità, dei film piroelettrici allo studio. Successivamente, oggetto della ricerca delle prossime annualità sarà quello di provare condizioni di processo e metodi, compatibili con i convenzionali processi di stampa, per tentare di ottenere un livello significativo di polarizzazione dei film policristallini stampati che si realizzeranno. In particolare, per inchiostri già contenenti cristalli polari dispersi in soluzione (ad esempio, ZnO), si proverà tramite i parametri di processo a controllare l'evaporazione del solvente, nel tentativo di orientare cinematicamente l'asse polare dei cristalli, possibilmente secondo la direzione desiderata; in particolare, si proverà a raggiungere questo obiettivo attraverso un'opportuna scelta dei solventi, di eventuali disperdenti, delle concentrazioni e della velocità di evaporazione. Eventualmente, si potranno poi anche provare metodi post-stampa di annealing per promuovere un'ulteriore ricristallizzazione polare. Nel caso invece di polimeri disciolti in soluzione (PVDF e/o suoi copolimeri), si proverà ad ottenere la cristallizzazione della fase polare controllando l'evaporazione di opportuni solventi polari e conducendo diversi trattamenti di annealing sul polimero essiccato. Successivamente, si proveranno metodi post-stampa di allineamento dei dipoli, eventualmente ottenuti, attraverso trattamenti tipo corona.

6 Conclusioni

Ad oggi, sebbene l'impiego di dispositivi piroelettrici appaia una soluzione molto promettente per il recupero di energia termica, i generatori piroelettrici sono ancora in fase di studio e lontani dalla prototipazione ed i metodi di fabbricazione proposti si basano su processi con scarsa capacità di scalabilità industriale. Tuttavia, le particolari caratteristiche dei processi di stampa convenzionali, li rendono potenzialmente compatibili con la realizzazione di generatori piroelettrici in forma di film sottili con notevoli vantaggi, in termini di versatilità (geometrie arbitrarie, larghe aree), basso costo e potenziale rapida scalabilità industriale, anche se allo stato non risultano esempi dell'uso delle tecnologie di stampa in quest'ambito applicativo. D'altronde, la realizzazione di film stampati aventi funzionalità piroelettriche, adeguate in termini pratici, appare un obiettivo particolarmente sfidante, in quanto le tecniche di stampa possono risultare poco efficaci nell'imporre specifiche orientazioni microstrutturali durante il processo di film-forming di materiali policristallini. Invece, affinché un film piroelettrico possa essere utilizzato efficacemente come generatore elettrico, necessita che la sua polarizzazione spontanea risulti significativa e possibilmente orientata nella direzione ortogonale agli elettrodi. Di conseguenza, ci si aspetta che le potenziali prestazioni dei film piroelettrici che si produrranno per stampa possano risultare limitate.

L'obiettivo della ricerca quindi è quello di esplorare la possibilità di impiegare le tecniche di stampa come processo produttivo alternativo, rapido, versatile ed a basso costo, per la potenziale fabbricazione industriale di film e dispositivi piroelettrici, verificandone l'efficacia e la fattibilità. A tal fine, ribadendo il carattere principalmente esplorativo di questa ricerca, si punterà, alla fine del triennio, primariamente ad ottenere la funzionalità di almeno un dispositivo stampato, le cui prestazioni mirino a quelle di dispositivi similari riportati in letteratura, realizzati però mediante tecniche di fabbricazione più specifiche, sofisticate e consolidate della stampa.

Nel corso della prima annualità di progetto, a partire dalla conoscenza dei principi di funzionamento dei generatori piroelettrici, sono state definite l'architettura e le specifiche generali dei dispositivi piroelettrici da provare a realizzare tramite processi di stampa. Sulla base delle specifiche caratteristiche delle principali tecniche convenzionali di stampa, sono state quindi identificate ed approfondite le tecniche di stampa ritenute più idonee in termini di qualità dei film stampati, spessori realizzabili, economicità e capacità industriale, per la potenziale realizzazione di microgeneratori piroelettrici elementari a basso costo. In particolare, tra queste sono state selezionate la stampa rotocalco e la serigrafia da sperimentarsi nei successivi anni di progetto. Sono state quindi considerate le possibili problematiche relative alla funzionalità di film piroelettrici prodotti per stampa, esaminando gli aspetti critici connessi ai processi di stampa, ed indicando il possibile approccio da sperimentare per provare a mitigarne le criticità.

7 Riferimenti bibliografici

1. Y. Chen, Y. Zhang, F. Yuan, F. Ding, O. G. Schmidt, "A flexible PMN-PT ribbon-based piezoelectric-pyroelectric hybrid generator for human-activity energy harvesting and monitoring", *Advanced Electronic Materials*, 3 (2017), pp. 1600540-7.
2. A. Sultana, M. M. Alam, T. R. Middy, D. Mandal, "A pyroelectric generator as a self-powered temperature sensor for sustainable thermal energy harvesting from waste heat and human body", *Applied Energy*, 221 (2018), pp. 299-307.
3. Z. Zhang, B. Hanrahan, C. Shi, A. Khaligh, "Management and storage of energy converted via a pyroelectric heat engine", *Applied Energy*, 230 (2018), pp. 1326-1331.
4. 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), pp.2833-2838.
5. W. Poprawski, Z. Gnutek, J. Radojewski, R. Poprawski, "Pyroelectric and dielectric energy conversion – a new view of the old problem", *Applied Thermal Engineering*, 90 (2015), pp. 858-868.
6. H. Zhang, Y. Xie, X. Li, Z. Huang, S. Zhang, Y. Su, B. Wu, L. He, W. Yang, Y. Lin, "Flexible pyroelectric generators for scavenging ambient thermal energy and as self-powered thermosensors", *Energy*, 101 (2016), pp. 202-210.
7. P. Costa, J. Nunes-Pereira, N. Pereira, N. Castro, S. Goncalves, S. Lanceros-Mendez, "Recent progress on piezoelectric, pyroelectric, and magnetoelectric polymer-based energy-harvesting devices", *Energy Technology*, 7 (2019) pp. 1800852-19.
8. 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), pp. 3836-3856.
9. 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), pp. 229-245.

10. N. Han, J. C. Ho, "One-dimensional nanomaterials for energy applications", *Nanocrystalline materials*, (2014), pp. 75-120. Elsevier, Waltham MA USA.
11. R. A. Kishore, S. Priya, "A review on low-grade thermal energy harvesting: materials, methods and devices", *Materials*, 11 (2018), pp. 1-45.
12. 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), pp. 235-247.
13. H. Karim, M. R. Sarker, S. Shahriar, M. A. I. Shuvo, D. Delfin, D. Hodges, T.-L. Tseng, D. Roberson, N. Love, Y. Lin, "Feasibility study of thermal energy harvesting using lead free pyroelectrics", *Smart Materials & Structures*, 25 (2016), pp. 055022-8.
14. M. H. Raouadi, O. Touayar, "Harvesting wind energy with pyroelectric nanogenerator PNG using the vortex generator mechanism", *Sensors and Actuators A*, 273 (2018), pp. 42-48.
15. 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), pp. 1-25.
16. F.C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009), pp. 394-412.
17. W. Wu, "Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review", *Nanoscale*, 9 (2017), pp. 7342-7372.
18. M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, M. Tesoro, R. Ricciardi, R. Diana, P. Morvillo, G. Nobile, A. Imperato, G. Sico, C. Minarini, "Gravure-printed PEDOT:PSS on flexible PEN substrate as ITO-free anode for polymer solar cells", *Polymer Composites*, 36 (2015), pp. 1104-1109.
19. G. Sico, M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, A. Imperato, G. Nobile, C. Minarini, "Effects of the ink concentration on multi-layer gravure-printed PEDOT:PSS", *Organic Electronic*, 28 (2016), pp. 257-262.
20. M. Montanino, G. Sico, C. T. Prontera, A. De Girolamo Del Mauro, S. Aprano, M. G. Maglione, C. Minarini, "Gravure printed PEDOT:PSS as anode for flexible ITO-free organic light emitting diodes", *Express Polymer Letters*, 11 (2017), pp. 518-523.
21. G. Sico, M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, C. Minarini, "Improving the gravure printed PEDOT:PSS electrode by gravure printing DMSO post-treatment", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018), pp. 11730-11737.
22. G. Sico, M. Montanino, C. T. Prontera, A. De Girolamo Del Mauro, C. Minarini, "Gravure printing for thin film ceramics manufacturing from nanoparticles", *Ceramics International*, 44 (2018), pp. 19526-19534.
23. C.-C. Hsiao, S.-W. Huang, R.-C. Chang, "Temperature field analysis for ZnO thin-film pyroelectric devices with partially covered electrode", *Sensors and Materials*, 24 (2012), pp.421-441.
24. J. Kim, J. H. Lee, H. Ryu, J.-H. Lee, U. Khan, H. Kim, S. S. Kwak, S.-W. Kim, "High-performance piezoelectric, pyroelectric, and triboelectric nanogenerators based on P(VDF-TrFE) with controlled crystallinity and dipole alignment", *Advanced Functional Materials*, 27 (2017), pp. 1700702-8.
25. H. Wang, Y. Xu, X. Yu, R. Xing, J. Liu, Y. Han, "Structure and morphology control in thin films of conjugated polymers for an improved charge transport", *Polymers*, 5 (2013), pp.1272-1324.
26. Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, S. C. B. Mannsfeld, "Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films", *Energy & Environmental Science*, 7 (2014), pp. 2145-2159.
27. Y. Diao, Y. Zhou, T. Kurosawa, L. Shaw, C. Wang, S. Park, Y. Guo, J. A. Reinspach, K. Gu, X. Gu, B. C. K. Tee, C. Pang, H. Yan, D. Zhao, M. F. Toney, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, " Flow-enhanced solution printing of all-polymer solar cells", *Nature Communications*, 6 (2015), pp. 1-10.

28. C. Wan, C. R. Bowen, "Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017), pp. 3091-3128.
29. Y. J. Ko, B. K. Yun, J. H. Jung, "A $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.3PbTiO_3 -based pyroelectric generator and temperature sensor", *Journal of the Korean Physical Society*, 66 (2015), pp. 713-716.
30. M. Sharma, R. Vaish, V. S. Chauhan, "Development of figures of merit for pyroelectric energy-harvesting devices, *Energy Technology*, 4 (2016) pp. 1-9.
31. A. van der Ziel, "Solar power generation with the pyroelectric effect", *Journal of Applied Physics*, 45 (1974), p. 4128.
32. R. F. Pierret, R. L. Gunshor, and M. E. Cornell, "Charge injection in metal-ZnO-SiO₂-Si structures", *Journal of Applied Physics*, 50 (1979), pp. 8112-8124.
33. J. Cheng and K. M. Poduska, "Frequency-Dependent Impedance Responses of ZnO Using UV Light", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8 (2019), pp. N1-N4.
34. D. Zabek, J. Taylor, E. Le Boulbar, C. R. Bowen, "Micropatterning of flexible and free standing polyvinylidene difluoride (PVDF) films for enhanced pyroelectric energy transformation", *Advanced Energy Materials*, 5 (2015), pp. 1401891-10.
35. H. Ryu, S.-W. Kim, "Emerging pyroelectric nanogenerators to convert thermal energy into electrical energy", *Small*, 2019, pp. 1903469-21.
36. S. Pandya, G. Velarde, L. Zhang, J. D. Wilbur, A. Smith, B. Hanrahan, C. Dames, L. W. Martin, "New approach to waste-heat energy harvesting: pyroelectric energy conversion", *NPG Asia Materials*, 11 (2019), pp. 1-26.
37. S. Lee, N. Singh, P. E. Phelan, C.-J. Wu, "Harvesting CPU waste heat through pyroelectric materials", *ASME 2015 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems*, San Francisco CA USA, ASME, 2015, pp. 1-9.
38. G. Sebal, E. Lefeuvre, D. Guyomar, "Pyroelectric energy conversion: optimization principles", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 55 (2008), pp. 538-549.
39. D. Zabek, J. Taylor, C. R. Bowen, "Performance of thin film polyvinylidene fluoride (PVDF) for pyroelectric energy harvesting", *Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy*, State College PA USA, IEEE, 2014, pp. 1-4.
40. Q. Huang, Y. Zhu, "Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: a review of materials, processes, and applications", *Advanced Materials Technologies*, (2019), pp. 1800546-41.
41. C.-M. Wu, M.-H. Chou, T. F. Chala, Y. Shimamura, R.-I. Murakami, "Infrared-driven poly(vinylidene difluoride)/tungsten oxide pyroelectric generator for non-contact energy harvesting", *Composites Science and Technology*, 178 (2019), pp. 26-32.
42. D. Zabek, J. Taylor, C. R. Bowen, "Characterization and modeling of meshed electrodes on free standing polyvinylidene difluoride (PVDF) films for enhanced pyroelectric energy harvesting", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 63 (2016), pp. 1681-1689.
43. C.-C. Hsiao, S.-Y. Yum, "Rapid deposition process for zinc oxide film applications in pyroelectric devices", *Smart Materials and Structures*, 21 (2012), pp. 105012-7.
44. S. J. Kim, S. Yoon, H. J. Kim, "Review of solution-processed oxide thin-film transistors", *Japanese Journal of Applied Physics*, 53 (2014), pp. 02BA02-10.
45. R. R. Søndergaard, M. Hosel, F. C. Krebs, "Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51 (2013), pp. 16-34.

46. R. Abbel, Y. Galagan, P. Groen, "Roll-to-roll fabrication of solution processed electronics", *Advanced Energy Materials*, (2018), pp. 1701190-30.
47. M. Orrill, S. LeBlanc, "Printed thermoelectric materials and devices: fabrication techniques, advantages, and challenges", *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (2017), pp. 44256-15.
48. P. Rong, S. Ren, Q. Yu, "Fabrications and applications of ZnO nanomaterials in flexible functional devices - a review", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49 (2019), pp. 336-349.
49. W. Scheideler, V. Subramanian, "Printed flexible and transparent electronics: enhancing low-temperature processed metal oxides with 0D and 1D nanomaterials", *Nanotechnology*, 30 (2019), pp. 272001-15.
50. S. Jo, S. Choo, F. Kim, S. H. Heo, J. S. Son, "Ink processing for thermoelectric materials and power-generating devices", *Advanced Materials*, (2018), pp. 1804930-16.
51. S. Khan, L. Lorenzelli, R. Dahiya, "Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review", *IEEE Sensors Journal*, 15 (2015), pp. 3164 – 3185.
52. Y. Choi, G.H. Kim, W.H. Jeong, H.J. Kim, B.D. Chin, J.-W. Yu, "Characteristics of gravure printed InGaZnO thin films as an active channel layer in thin film transistors", *Thin Solid Films*, 518 (2010), pp. 6249–6252.
53. W. J. Scheideler, J. Jang, M. A. U. Karim, R. Kitsomboonloha, A. Zeumault, V. Subramanian, "Gravure-printed sol-gels on flexible glass: a scalable route to additively patterned transparent conductors", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015), pp. 12679–12687.
54. G. Grau, J. Cen, H. Kang, R. Kitsomboonloha, W. J. Scheideler, V. Subramanian, "Gravure-printed electronics: recent progress in tooling development, understanding of printing physics, and realization of printed devices", *Flexible and Printed Electronics*, 1 (2016), pp. 1–23.
55. J. Stamm, D. Daume, T. Hatwing, M. Oschmann, J. Schafer, H. M. Sauer, E. Dorsam, "Dynamic interferometric imaging of the thickness distribution of evaporating thin liquid films", *Journal of Coatings Technology and Research*, 16 (2019), pp. 1663–1671.
56. M. A. Kamarudin, S. R. Sahamir, R. S. Datta, B. D. Long, M. F. M. Sabri, S. M. Said, "A review on fabrication of polymer-based thermoelectric materials and fabrication methods", *The Scientific World Journal*, 2013 (2013), pp. 1-17.
57. G. Hernandez-Sosa, N. Bornemann, I. Ringle, M. Agari, E. Dörsam, N. Mechau, U. Lemmer, "Rheological and drying considerations for uniformly gravure-printed layers: towards large area flexible organic light-emitting diodes", *Advanced Functional Materials*, 23 (2013), pp. 3164–3171.
58. J.-W. Liu, H.-W. Liang, S.-H. Yu, "Macroscopic-scale assembled nanowire thin films and their functionalities", *Chemical Reviews*, 112 (2012), pp. 4770-4799.
59. E. Hendarito, Y. B. Gianchandani, "Size sorting of floating spheres based on Marangoni forces in evaporating droplets", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 23 (2013), pp. 075016-7.
60. Y. Y. Tarasevich, I. V. Vodolazskaya, L. V. Sakharova, "Mathematical modeling of pattern formation caused by drying of colloidal film under a mask", *The European Physical Journal E*, 39 (2016), pp. 1-6.
61. R. Dorey, "Microstructure–property relationships: How the microstructure of the film affects its properties", *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, 2012, pp. 85-112, William Andrew, Waltham USA.