



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



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Studio e messa a punto su scala laboratorio
dei processi di stampa per la produzione di
film piroelettrici
su substrati selezionati.

G. Sico, M. Montanino, R. Miscioscia, F. Loffredo, C. Borriello

STUDIO E MESSA A PUNTO SU SCALA LABORATORIO DEI PROCESSI DI STAMPA PER LA PRODUZIONE DI FILM
PIROELETTRICI SU SUBSTRATI SELEZIONATI

G. Sico, M. Montanino, R. Miscioscia, F. Loffredo, C. Borriello (ENEA)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: "Materiali di frontiera per usi energetici"

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

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

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

Responsabile del Work package: Amelia Montone (ENEA)

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 REQUISITI DELLA STAMPA ROTOCALCO E PRINCIPALI PARAMETRI DI PROCESSO	5
3 MESSA A PUNTO DEL PROCESSO DI STAMPA ROTOCALCO DI FILM DI PVDF	7
4 MESSA A PUNTO DEL PROCESSO DI STAMPA ROTOCALCO DI FILM DI ZNO	13
5 SVILUPPO SET-UP DI MISURA E METODO PER LA CARATTERIZZAZIONE PIROELETTRICA DEI FILM STAMPATI	17
5.1 PRECISIONE E STABILITÀ DEI VALORI DI TEMPERATURA IMPOSTATI.....	17
5.2 RIPRODUCIBILITÀ DELLA MISURA.....	20
5.3 METODO DI MISURA	24
6 CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE DEI FILM STAMPATI	24
7 CONCLUSIONI.....	27
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	28

Sommario

L'impiego di dispositivi piroelettrici per il recupero di cascami termici è una delle più recenti soluzioni proposte nell'ambito dell'energy harvesting. Tuttavia, dato lo stato attuale della scienza e della tecnica, i generatori piroelettrici sono ancora lontani dalla prototipazione sebbene siano considerati promettenti in termini di prospettive di crescita e impiego. Le particolari caratteristiche fisiche e di funzionamento di detti dispositivi generatori li rendono potenzialmente compatibili con le convenzionali tecniche di stampa poiché esse consentono la deposizione di materiali in forma di film sottile e a basso costo. Ciononostante, ad oggi, non risultano esempi d'uso delle tecnologie di stampa in questo specifico ambito applicativo. D'altronde, la realizzazione di film stampati aventi adeguate funzionalità piroelettriche appare un obiettivo particolarmente sfidante, perché le tecniche di stampa possono risultare poco efficaci nella deposizione di strati aventi definite orientazioni microstrutturali durante il processo di film-forming di materiali policristallini, da cui invece dipendono le potenziali prestazioni dei film piroelettrici.

Oggetto di questa ricerca esplorativa è dunque quello di investigare la possibilità di utilizzare le tecniche di stampa come processo produttivo innovativo, versatile ed a basso costo per la potenziale fabbricazione industriale di futuri dispositivi piroelettrici, verificandone l'efficienza e la fattibilità.

In questo report, sono riportati i principali risultati sperimentali riguardanti la preparazione e la caratterizzazione di film piroelettrici stampati su scala laboratorio mediante tecnica rotocalco. L'attività sperimentale si è concentrata sulla messa a punto dei principali parametri del processo di stampa di film di PVDF e ZnO alla ricerca delle migliori condizioni per raggiungere un'elevata qualità di stampa (in termini di omogeneità e bassa difettosità) e per cercare di ottenere funzionalità piroelettriche dei film stampati. Tale analisi è stata condotta attraverso la caratterizzazione morfologica e strutturale dei film realizzati e mediante verifica della funzionalità, mettendo a punto una metodica ed un set-up sperimentale ad hoc per i film preparati. I risultati ottenuti da questa iniziale campagna di prove hanno dimostrato che i film di PVDF stampati hanno comportamenti correlati a processi di generazione di corrente piroelettrica.

1 Introduzione

L'impiego di dispositivi piroelettrici per il recupero dell'energia termica rappresenta una delle soluzioni più recenti e poco investigate nell'attuale panorama scientifico e tecnologico. Attualmente, i generatori piroelettrici sono lontani dalla prototipazione ed i metodi proposti per la loro fabbricazione si basano su processi industrialmente poco scalabili [1]. Le particolari caratteristiche fisiche dei dispositivi generatori piroelettrici appaiono potenzialmente compatibili con i convenzionali processi di stampa data la possibilità di realizzare film sottili. Obiettivo di questa ricerca è quello di investigare la possibilità di applicazione delle tecniche di stampa come processo produttivo alternativo a basso costo per la fabbricazione di futuri dispositivi piroelettrici, verificandone l'efficienza e la fattibilità di impiego. Infatti, tecniche di lavorazione di materiali da soluzione come la stampa, che per loro natura processano e realizzano materiali policristallini, possono non garantire un efficace controllo della microstruttura del film durante la sua formazione [2-5], da cui, invece, dipendono fortemente le potenziali prestazioni dei dispositivi piroelettrici. In particolare, il grado di allineamento di dipoli elettrici nei materiali attivi riveste un ruolo cruciale, poiché quanto maggiore risulterà quest'allineamento, tanto maggiore sarà l'output del generatore [6].

Oggetto della ricerca svolta durante il secondo anno di progetto, è stato quello di provare a mettere a punto, su scala laboratorio, la preparazione di campioni di film di PVDF e ZnO aventi funzionalità piroelettriche mediante stampa rotocalco. Tra le tecniche industriali di stampa esaminate durante la precedente annualità, si è scelto di concentrare l'attività sperimentale sulla stampa rotocalco perché considerata la più promettente per la potenziale realizzazione di microgeneratori piroelettrici elementari a basso costo, essendo capace di combinare un'elevata velocità di produzione su larga area con un'alta qualità di stampa, in termini di ripetibilità, definizione e registro (a livello del micron), uniformità di spessore e rugosità dei film stampati [7, 8]. Per ogni materiale piroelettrico selezionato (PVDF e ZnO), sono state quindi effettuate numerose campagne di stampa, allo scopo di individuare le migliori condizioni per raggiungere un'adeguata qualità di stampa, tenendo conto delle peculiari caratteristiche dei materiali attivi individuati e di funzionamento dei dispositivi piroelettrici. In particolare, sulla base dei risultati ottenuti nel WP1 (LA 1.5), sono stati preparati opportuni inchiostri, contenenti i materiali attivi scelti, adattandone le caratteristiche (concentrazione, viscosità, tensione superficiale) alla specifica tecnica di stampa considerata; parallelamente, sono stati regolati i parametri di stampa (incisione dei cilindri di stampa, velocità, pressione), in maniera tale da ottenere una soddisfacente qualità dei film in termini di omogeneità e bassa difettosità, e di asciugatura dei film, allo scopo di provare ad imporre cineticamente un livello significativo di polarizzazione dei film policristallini stampati attraverso l'evaporazione del solvente. I campioni stampati sono stati quindi sottoposti a caratterizzazione morfologica e strutturale e a verifica della funzionalità, attraverso una metodica ed un set-up sperimentale sviluppato ad hoc.

2 Requisiti della stampa rotocalco e principali parametri di processo

La preparazione dei film stampati contenenti i materiali piroelettrici allo studio è stata effettuata facendo uso della stampante IGT modello G1-5, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici (figura 1). La stampa rotocalco è caratterizzata dal trasferimento diretto di un inchiostro a bassa viscosità ($1-100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) dalle celle micro-incise di un cilindro cromato ad un substrato per mezzo della pressione di un contro-cilindro [9, 10]. Il processo di stampa può essere idealmente scomposto in una sequenza di sotto-processi, quali: l'inchiostrazione e doctoring del cilindro inciso, il trasferimento dell'inchiostro sul supporto di stampa, lo

spreading e l'asciugatura del film di inchiostro [11]. La fluido-dinamica del processo è essenzialmente governata dal bilancio tra le forze viscosive e le tensioni superficiali, dove le ultime sono le forze spingenti [11, 12]. Pertanto, il materiale attivo da depositare sul substrato deve essere disciolto o disperso in un opportuno sistema solvente, arrivando a formare un inchiostro con specifiche caratteristiche in termini di viscosità e tensione superficiale. In particolare, affinché l'inchiostro possieda adeguate caratteristiche di bagnabilità, la sua tensione superficiale deve risultare inferiore all'energia superficiale del cilindro inciso cromato (42 mN/m) e del substrato di stampa. A tal proposito, trattamenti superficiali fisici o chimici di substrati a bassa energia superficiale vengono tipicamente impiegati nell'industria per migliorarne la bagnabilità e/o adesione del film di inchiostro. In questo progetto, sono stati impiegati come substrati di stampa un foglio di alluminio di spessore 20 μm e ITO (Indium-Doped Tin Oxide) dello spessore di 130 nm (resistività superficiale di 60 Ω/sq) depositato su PET di spessore 125 μm , considerati potenziali elettrodi di dispositivo; mentre il foglio di alluminio possiede già un'elevata energia superficiale (42mN/m), i substrati di ITO sono stati sottoposti ad un trattamento Corona prima della stampa per incrementare la loro bassa energia (< 30 mN/m [13]).

I bassi valori di viscosità e di tensione superficiale dell'inchiostro costituiscono quindi un requisito fondamentale per la sua stampabilità mediante tecnica rotocalco. Nondimeno, tali caratteristiche non assicurano da sole una buona qualità del film stampato finale, in quanto questa risulta fortemente dipendente anche dall'opportuna combinazione di tutti gli altri parametri di processo coinvolti, come la geometria e densità delle celle incise, la pressione e la velocità di stampa, e le condizioni di asciugatura.

L'incisione del cilindro determina e distribuisce il volume di inchiostro da depositare, determinando l'omogeneità e la coprenza (interconnessione) dello strato stampato sul substrato, proprietà che risultano qualità fondamentali nella stampa di film funzionali [14]. Per la sperimentazione, si è fatto ricorso ad incisioni di tipo elettroniche, che sono le più usate nell'industria. Questo tipo di incisioni sono realizzate da una punta di diamante e variano di larghezza, profondità ed angolo del piano, formando un tronco di piramide a base quadrata o romboide; l'angolo del piano e quello della punta di incisione determinano il volume della cella e la sua capacità di scarico dell'inchiostro: quanto minore sarà l'angolo della punta, maggiore sarà la profondità possibile per la celletta e quindi maggiore sarà il suo volume. Per gli scopi di progetto, sono state utilizzate incisioni tipicamente impiegate per realizzare i cosiddetti "fondi pieni", ovvero, caratterizzate da bassa lineatura (densità di celle per cm), angolo 0 del piano e punta 120°, al fine di garantire adeguate coprenza del substrato e spessore al film di inchiostro.

La pressione influenza la fase di trasferimento dell'inchiostro dalle celle al substrato; tipicamente, pressioni elevate (compatibili con la resistenza del substrato) sono da preferirsi per migliorare il rilascio di inchiostro, diminuendo l'area di possibili vuoti, ma anche per aumentare la rimozione dell'inchiostro in eccesso [10].

La velocità di stampa consente di regolare l'equilibrio tra le forze viscosive e la tensione superficiale, dal momento che le tensioni di taglio aumentano all'aumentare della velocità; generalmente, un'elevata velocità di stampa comporta una migliore risoluzione di stampa [10].

Infine, la fase di asciugatura del film di inchiostro, in cui il solvente di processo viene rimosso, è particolarmente delicata per la qualità del film prodotto, determinando l'aspetto e la microstruttura del film finale. A tal proposito, allo scopo di sopperire all'incapacità della stampa di imporre specifiche orientazioni microstrutturali durante il processo di film-forming, l'attività sperimentale è stata indirizzata sul provare ad imporre cineticamente un livello significativo di polarizzazione dei film policristallini stampati, proprio sfruttando l'evaporazione del solvente, come riportato nel seguito.

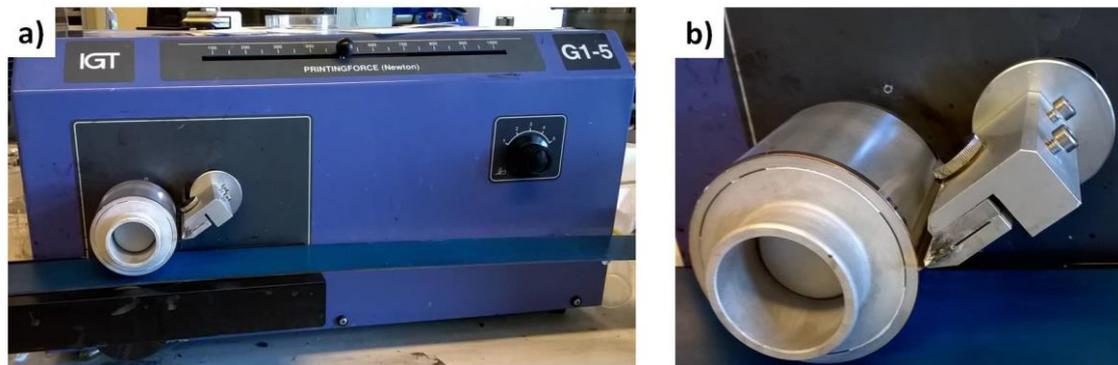


Figura 1. a) Stampante rotocalco da laboratorio utilizzata (IGT modello G1-5); b) dettaglio.

3 Messa a punto del processo di stampa rotocalco di film di PVDF

In base a quanto discusso nel precedente paragrafo, le caratteristiche di bassa tensione superficiale e viscosità di un inchiostro costituiscono un prerequisito fondamentale per garantirne la "stampabilità". Tali caratteristiche sono sostanzialmente determinate dal sistema solvente.

Come noto, una volta disciolto, il PVDF tende poi a cristallizzare nella sua fase non-polare α , che è la più stabile termodinamicamente [11]. Tuttavia, è stato osservato che, utilizzando alcuni solventi polari e basse temperature di asciugatura, è possibile ottenere la cristallizzazione delle sue fasi polari elettroattive β e γ di interesse [15, 16]. Pertanto, in base ai risultati ottenuti nel WP1 (LA 1.5), si è scelto di utilizzare un solvente misto, a basso costo e impatto ambientale, costituito da dimetilsolfossido (DMSO) e acetone in proporzione 50:50 in peso. Il DMSO è un solvente caratterizzato da un'elevata polarità, ma anche da un'elevata temperatura di evaporazione (189°C), largamente impiegato nel settore degli inchiostri; mentre l'acetone è stato scelto come co-solvente di processo per un duplice motivo: sebbene meno polare del DMSO, possiede una tensione superficiale (25 mN/m) inferiore a quella del DMSO (43 mN/m), in grado quindi di favorire la bagnabilità dell'inchiostro, e può consentire l'asciugatura del film di inchiostro in tempi rapidi anche a basse temperature (la sua temperatura di evaporazione è di 56°C), necessarie ad evitare la cristallizzazione della fase α indesiderata.

Si è proceduto quindi a preparare alcuni inchiostri di PVDF variandone la concentrazione (in range tipici per la stampa rotocalco: solido < 20wt%), allo scopo di poterne valutare la viscosità (figura 2) con l'ausilio di un viscosimetro (A&D SV-10). Come si può osservare, tutti gli inchiostri preparati rientrano nel range tipico di viscosità di un inchiostro rotocalco (1-100 mPa*s), anche a temperatura ambiente, assicurandone la condizione di potenziale stampabilità. Con questi inchiostri sono state realizzate le prime campagne di stampa su substrato di alluminio, utilizzando un cilindro con caratteristiche di incisione (40 linee/cm, punta 120°, profondità 72 μm e angolo 0) adatte ad ottenere un elevato scarico di inchiostro, e variando la forza (da 300 a 700 N) e la velocità (da 12 a 60 m/min) di stampa (figura 3). Una volta stampati, i campioni sono stati asciugati in stufa alla temperatura di 50°C per un'ora. Questa temperatura è stata individuata come il miglior compromesso tra il tempo di asciugatura e lo sviluppo di fasi polari del PVDF, dopo aver effettuato una serie di caratterizzazioni preliminari mediante spettroscopia Raman su film realizzati mediante bar coating (risultati ottenuti nel WP1 LA 1.5). Superando i 60°C, infatti, inizia ad accrescersi la frazione di fase non-polare α a scapito delle altre fasi polari [17].

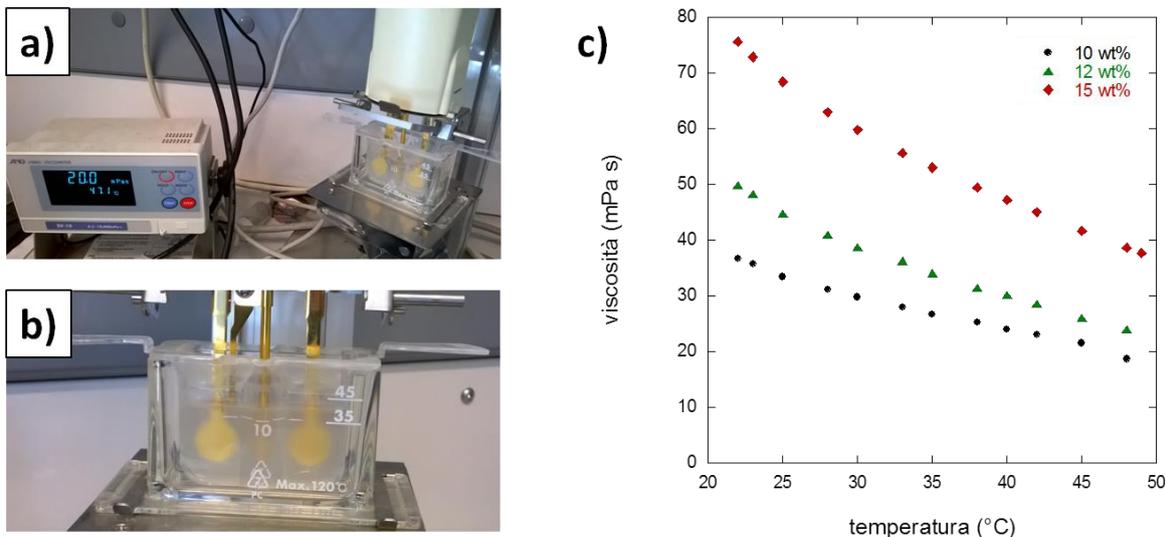


Figura 2. a) Viscosimetro utilizzato; b) dettaglio del viscosimetro; c) viscosità in funzione della temperatura per gli inchiostri di PVDF preparati al variare della diluizione.



Figura 3. Prove di stampa del PVDF su alluminio.

Indipendentemente dalle condizioni di stampa, gli inchiostri a maggior contenuto di secco ($\geq 12\text{wt}\%$), complice l'elevato peso molecolare del PVDF impiegato ($M_w \sim 180000$), hanno dato luogo ad una stampa di tipo "secca", caratterizzata da presenza di vuoti e difetti (figura 4): nonostante i valori di viscosità degli inchiostri provati siano idonei ad essere processati con tecnica rotocalco, la concentrazione di polimero ad alto peso molecolare può presumibilmente comportare il verificarsi di effetti di viscoelasticità che non consentono un corretto riempimento delle microcelle incise e successivo trasferimento di inchiostro sul substrato nelle condizioni operative investigate. Invece, la stampa dell'inchiostro al 10wt% è risultata uniforme e priva di difetti macroscopici. In particolare, le migliori condizioni di stampa trovate in termini di omogeneità, coprenza e risoluzione (figura 5) sono state 500 N e 36 m/min.

Allo scopo poi di valutare anche la possibilità di realizzare film di PVDF con spessori maggiori, sono state effettuate prove di stampa multistrato, utilizzando lo stesso inchiostro al 10wt%. A valle delle prove effettuate, le migliori condizioni di stampa trovate sono risultate essere le medesime utilizzate per realizzare monostrati.



Figura 4. Esempi di difetti di stampa ottenuti: vuoti, scarsa coprenza, stampa a “retino”.



Figura 5. Esempio di stampa ottimale di PVDF su alluminio e dettaglio di stampa.

Una volta raggiunta una soddisfacente qualità macroscopica di stampa, si è proceduto quindi a valutarne la qualità microscopica mediante caratterizzazione morfologica e strutturale. Con l'ausilio di un profilometro ottico ad interferometria, sono stati misurati per il monostrato stampato uno spessore medio di PVDF di $0,51 \pm 0,11 \mu\text{m}$ (variazione di circa 22%) ed una rugosità superficiale quadratica media di $0,14 \pm 0,05 \mu\text{m}$ (variazione di circa il 10% dello spessore). Le elevate variazioni riscontrate sono state attribuite essenzialmente all'elevata rugosità iniziale del substrato di alluminio ($0,20 \pm 0,02 \mu\text{m}$), che, essendo tipicamente prodotto con processi di laminazione, presenta una notevole serie di righe superficiali (figura 6a), influenzando in maniera conformale la superficie dei film stampati (figura 6b); inoltre, la rugosità risulta aumentare ($0,21 \pm 0,05 \mu\text{m}$) sovrapponendovi un ulteriore strato stampato (figura 6c).

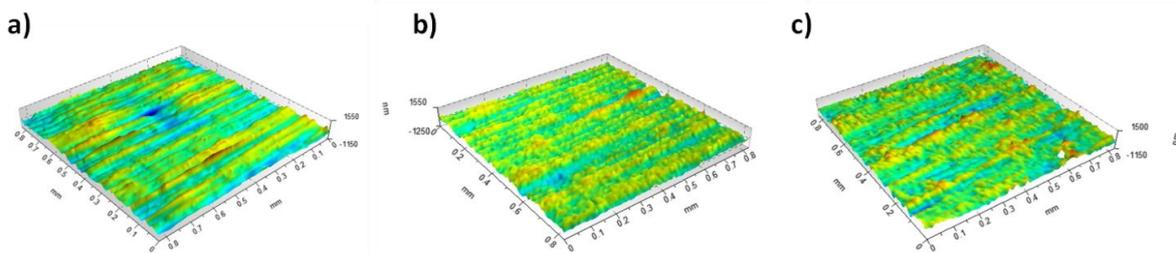


Figura 6. Topografia superficiale: a) substrato di alluminio; b) monostrato stampato di PVDF; c) bi-strato stampato di PVDF.

La caratterizzazione strutturale è stata effettuata mediante analisi ai raggi X (figura 7) e di spettroscopia Raman (figura 8). Dal diffrattogramma di figura 7 si osserva un picco dominante a $2\theta=20.4^\circ$ attribuito soprattutto alla fase β (200/110) ma che si sovrappone al picco in posizione $2\theta = 20.2^\circ$ della fase γ [18]; la spalla sulla sinistra di tale picco è la somma di contributi delle fasi α e γ [19]. L'analisi degli spettri Raman dei film di PVDF stampati per rotocalco (figura 8A) conferma quanto osservato mediante diffrazione dei raggi X. Il campione si presenta, infatti, come una miscela delle fasi cristalline α , β e γ di cui è possibile evidenziare alcune bande caratteristiche centrate a 514cm^{-1} (CF_2 *bending*, forma β), 799cm^{-1} (CH_2 *rocking*, forma α) e 812cm^{-1} (CH_2 *wagging*, forma γ) [16, 20-23]. Per uno studio più approfondito, il rapporto relativo tra le intensità di ciascuna di queste bande caratteristiche e quella della banda centrata a 840cm^{-1} , che è comune ad entrambe le forme polari del PVDF (β e γ), è stato stimato per tutti i campioni. In questo modo è stato possibile ricavare delle indicazioni sul contenuto relativo delle diverse fasi e di come tale contenuto varia in funzione dei parametri di processo utilizzati. Dalle figure 8B e 9 si evidenzia che per questi campioni è presente un'elevata frazione di fase polare (β e γ), dimostrando l'efficacia del metodo proposto basato sulla cristallizzazione da soluzione mediante evaporazione di solvente polare a bassa temperatura. Dalla figura 9 si evince anche che il contenuto relativo di fase β , avente un momento di dipolo di gran lunga superiore a quello della fase γ [24-26], risulta aumentare con il numero di strati stampati sovrapposti.

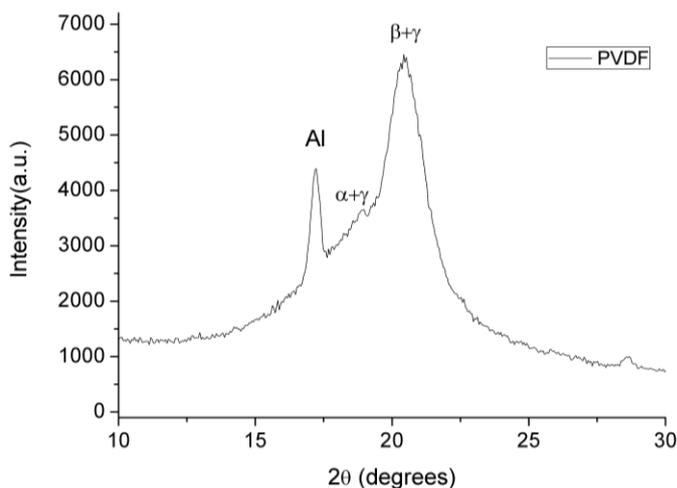


Figura 7. Spettro a raggi X di un film di PVDF multistrato depositato su substrato di alluminio mediante stampa a rotocalco

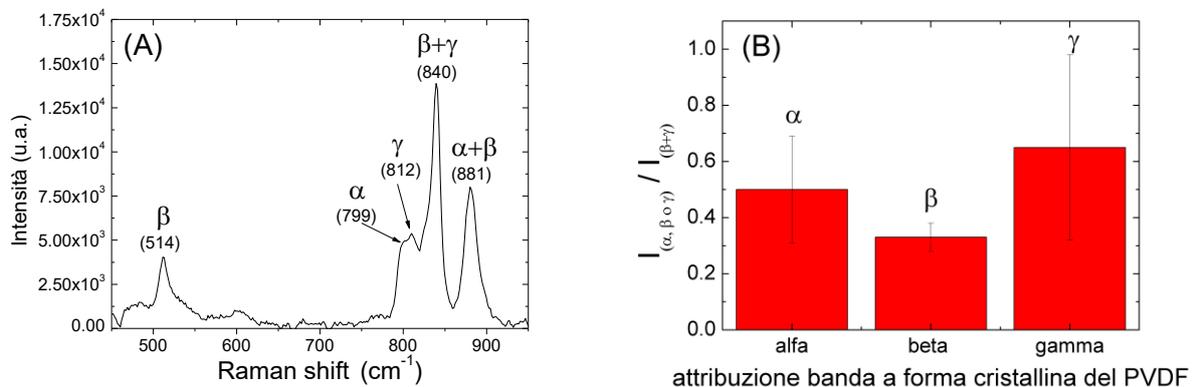


Figura 8. (A) Tipico spettro Raman di un film di PVDF ottenuto mediante stampa a rotocalco di un inchiostro a base di PVDF disciolto in una miscela di DMSO/acetone (50:50). In evidenza le bande attribuite alle diverse forme cristalline del PVDF.; (B) Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 799cm⁻¹ (forma α), 514 cm⁻¹ (forma β), 812 cm⁻¹ (forma γ) e la banda posizionata a 840cm⁻¹ (attribuita alle forme polari β e γ) misurati per questa tipologia di film.

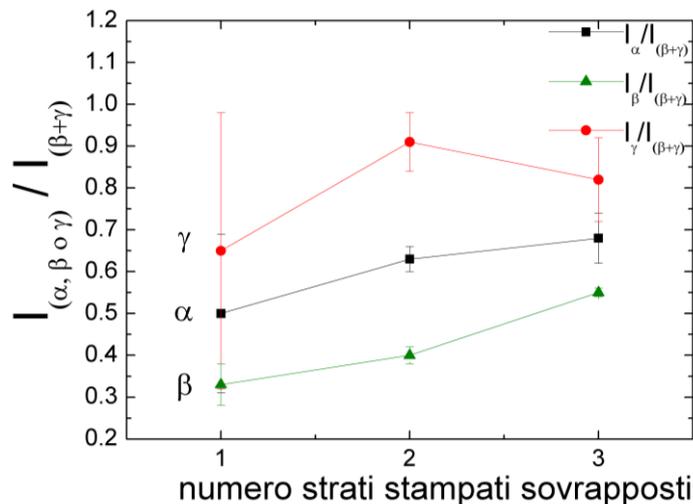


Figura 9. Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 799cm⁻¹ (forma α), 514 cm⁻¹ (forma β), 812 cm⁻¹ (forma γ) e la banda posizionata a 840cm⁻¹ (attribuita alle forme polari β e γ) misurati in film di PVDF ottenuti per rotocalco al variare del numero di strati stampati sovrapposti.

In considerazione dell'elevata rugosità riscontrata sui film stampati su alluminio, si è proceduto a valutare la stampa su substrato di ITO-PET, che si presenta notevolmente più liscio ed uniforme (rugosità media misurata 10 nm \pm 3,6 nm). Per migliorarne la bagnabilità, i substrati di ITO-PET sono stati sottoposti ad un pretrattamento Corona alla potenza di 120W prima di effettuare la stampa. Sono state quindi effettuate campagne di stampa (figura 10), allo scopo di individuare il miglior inchiostro e le migliori condizioni di stampa per realizzare film mono- e multistrato. Anche in questo caso, i migliori parametri trovati sono stati: inchiostro al 10wt%, forza di stampa 500 N e velocità 36 m/min.

Sfruttando la trasparenza del substrato di ITO-PET, sono state effettuate anche misure di trasmittanza ottica sui campioni stampati, allo scopo di valutare l'omogeneità dei film sull'intera area di stampa. In figura 11, è riportato a titolo di esempio l'andamento della trasmittanza al variare della lunghezza d'onda per un campione di PVDF stampato, effettuando un campionamento con aree circolari (diametro 2 cm) su di un'area di stampa di 4 cm x 4 cm, utilizzando uno spettrofotometro UV-visibile (Lambda 900, Perkin Elmer). Come è possibile osservare, le curve si presentano molto simili e pressoché sovrapposte, dimostrando una notevole omogeneità del film stampato; prendendo come riferimento la lunghezza d'onda di 550 nm, la trasmittanza risulta $T_{550} = 87,1 \pm 1,2$, presentando quindi una variazione < 2%. Risultati analoghi sono stati ottenuti per tutti i film di PVDF stampati e campionati.

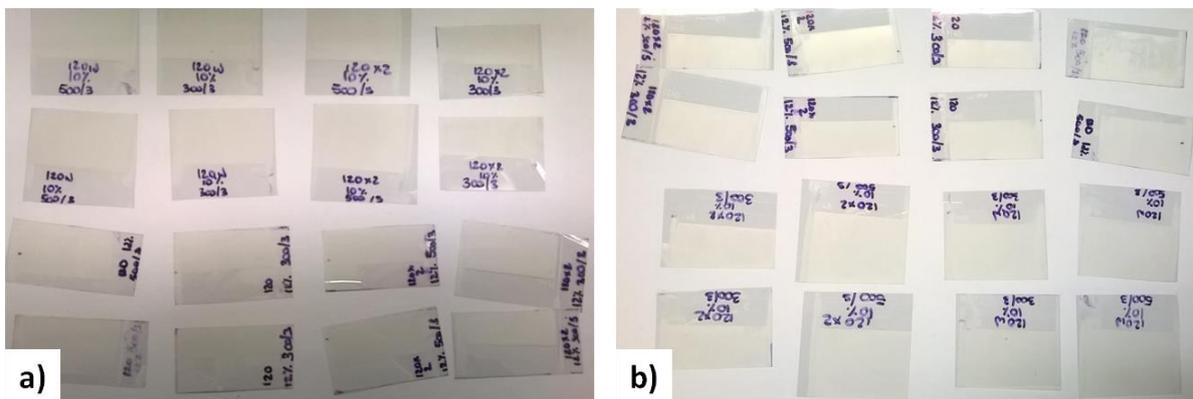


Figura 10. Prove di stampa del PVDF su ITO-PET.

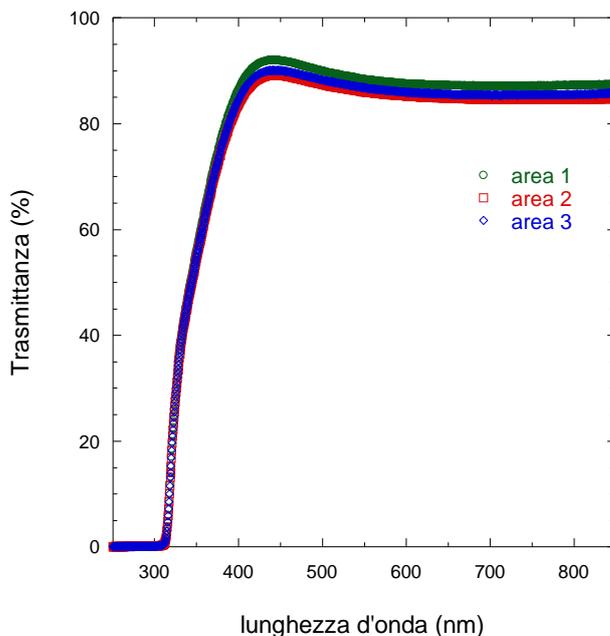


Figura 11. Trasmittanza ottica, campionata su diverse aree, di film di PVDF stampato al variare della lunghezza d'onda.

La caratterizzazione microscopica ha rivelato uno spessore di $0,41 \pm 0,04 \mu\text{m}$ (variazione del 10%) ed una rugosità superficiale quadratica media di $52,5 \pm 5,6 \text{ nm}$ (variazione dell'1% dello spessore) per il film monostrato di PVDF, dimostrando quindi una buona qualità del film stampato utilizzando un substrato piatto e regolare (figura 12). Sebbene le irregolarità aumentino all'aumentare del numero di strati, la qualità di stampa raggiunta ha consentito la sovrapposizione anche di 5 strati di film, ottenendo uno spessore di $1,66 \pm 0,25 \mu\text{m}$ (variazione del 15%) ed una rugosità di $0,19 \pm 0,07 \mu\text{m}$ (variazione del 4 % dello spessore), con variazioni più che accettabili.

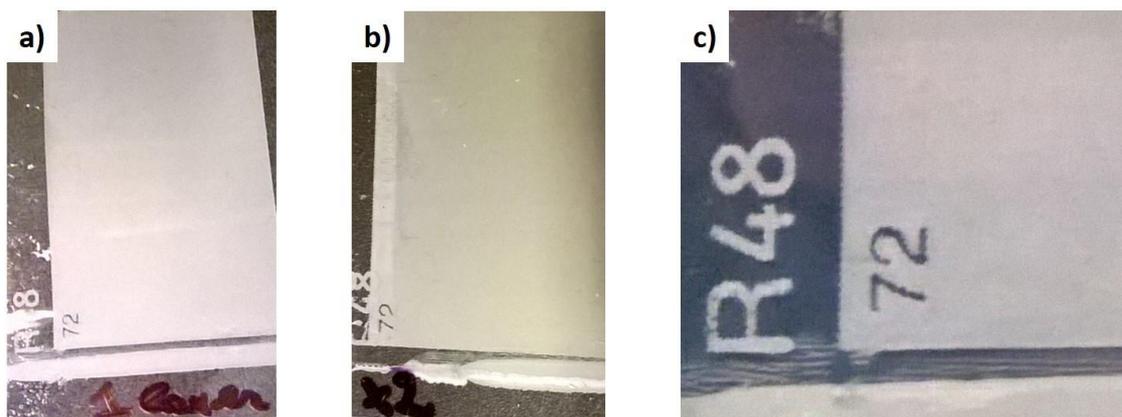


Figura 12. Esempio di stampa ottimale di PVDF su ITO-PET: a) monostrato; b) bi-strato; c) dettaglio di stampa del monostrato.

4 Messa a punto del processo di stampa rotocalco di film di ZnO

Le prove di stampa per la realizzazione di film di ZnO sono state effettuate utilizzando sospensioni sia di nanoparticelle che di nanofili di ZnO. A differenza del PVDF, in questo caso nell'inchiostro sono già presenti cristalli polari dispersi in soluzione.

Per quanto riguarda le nanoparticelle, sono state provate dispersioni a base di butil acetato, che avendo una bassa tensione superficiale (25 mN/m) garantisce una più che adeguata bagnabilità dell'inchiostro. Si è proceduto quindi ad effettuare prove di stampa alla ricerca delle diluizioni e dei parametri di processo per raggiungere una soddisfacente qualità di stampa. Le prove sono state effettuate su substrati di ITO-PET, pretrattato Corona alla potenza di 120W . Una volta stampati, i campioni sono stati asciugati in stufa alla temperatura di 100°C per un'ora. Dopo campagna di stampe, la miglior qualità, in termini di assenza di difetti macroscopici (vuoti, righe, aggregati) è stata raggiunta stampando un inchiostro al 13wt% di ZnO a 500 N e alla velocità di 60 m/min , utilizzando un cilindro avente le seguenti caratteristiche: 70 linee/cm , punta 120° , profondità $45 \mu\text{m}$ e angolo 0 . Tuttavia, uno strato così stampato presenta uno spessore troppo esiguo ($177 \pm 12 \text{ nm}$) per poter essere provato in dispositivo, potendo andare soggetto a problematiche di corto-circuito; pertanto, si è proceduto a valutare la stampa multistrato. Utilizzando gli stessi parametri, sono stati realizzati film sovrapponendo fino a 5 strati (figura 13), raggiungendo uno spessore di $0,70 \pm 0,12 \mu\text{m}$ (variazione del 17%) ed una rugosità di $176 \pm 24 \text{ nm}$ (variazione dell'3% dello spessore). Anche per questo campione, le misure di trasmittanza ottica (figura 14) hanno mostrato una notevole omogeneità sull'area di stampa, ottenendo una $T_{550} = 85,0 \pm 0,6$ (variazione $< 1\%$). Anche la caratterizzazione microscopica, effettuate con

L'ausilio di un microscopio a scansione elettronica (Leo 1530 Gemini by Zeiss), ha confermato la buona qualità dei film ottenuti, mostrando una distribuzione densa ed uniforme di nanoparticelle sul substrato (figura 15).

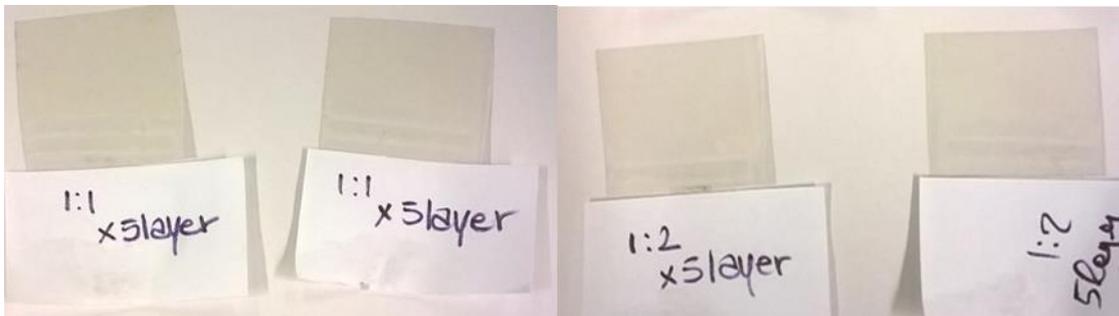


Figura 13. Prove di stampa di ZnO nanoparticellare su ITO-PET.

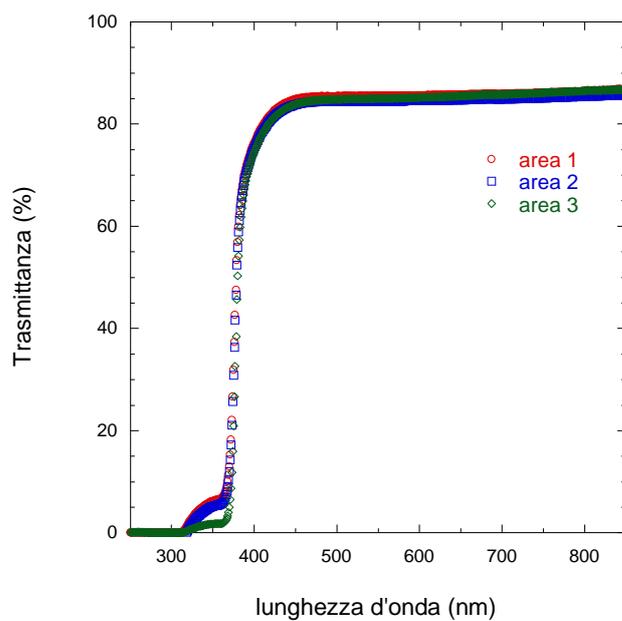


Figura 14. Trasmittanza ottica al variare della lunghezza d'onda di film di ZnO stampato.

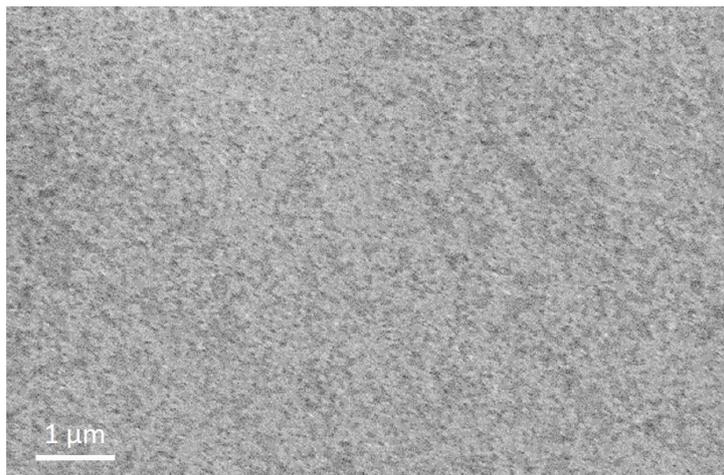


Figura 15. Micrografia al SEM di nanoparticelle di ZnO stampate su ITO-PET.

Per quanto riguarda i nanofili di ZnO, sono state provate principalmente sospensioni a base acquosa, le quali hanno mostrato la miglior dispersione dei nanofili utilizzati, come da risultati ottenuti nel WP1 (LA 1.5). Dal momento che le caratteristiche del solvente determinano il prerequisito di stampabilità dell'inchiostro, dopo alcune prove preliminari è stato necessario aggiungere alla sospensione alcol etilico come co-solvente, per diminuire l'elevata tensione superficiale della soluzione a base d'acqua (72 mN/m), e carbossimetilcellulosa (CMC) come legante, avendo osservato una scarsa adesione del film di inchiostro al substrato, ed eventuale addensante. Si è proceduto quindi ad effettuare prove di stampa su substrato di ITO-PET pre-trattato Corona a 120W, variando il contenuto solido, le percentuali dei componenti dell'inchiostro ed i parametri di stampa. In particolare, parallelamente al raggiungimento di un'adeguata qualità macroscopica di stampa, la scelta di tutti i parametri coinvolti è stata guidata dal tentare di orientare l'asse polare dei nanofili possibilmente in maniera ortogonale al substrato (condizione che massimizzerebbe la risposta piroelettrica dello strato) durante l'evaporazione del solvente: l'aumento di viscosità della soluzione durante evaporazione, comporta l'instaurarsi di un sforzo di taglio nel film liquido di inchiostro che potrebbe allineare i nanofili, se ben dispersi, nella direzione del flusso evaporativo (condizione nella quale offrono la minor resistenza al flusso viscoso) [27]; a questo scopo, compatibilmente con i materiali e le attrezzature a disposizione, sono state investigate condizioni capaci di generare un elevato flusso evaporativo viscoso nel film liquido di inchiostro: ovvero, elevato contenuto solido di nanofili, uso di un addensante ed alte temperature di asciugatura. Dopo diverse prove, la migliore combinazione dei parametri di processo trovata è stata: inchiostro al 40wt% di ZnO con 5wt% di CMC (rispetto allo ZnO) in una miscela acqua/etanolo 90/10wt%, stampato a 500 N e 60 m/min, utilizzando un cilindro 40 linee/cm, punta 120°, profondità 72 μm e angolo 0, ed asciugatura a 100°C per 1h. A differenza delle nanoparticelle, è stato necessario incrementare notevolmente il contenuto solido dell'inchiostro per tentare di raggiungere un'adeguata coprenza macroscopica del substrato, superando i valori tipicamente usati nella stampa rotocalco (solido < 20wt%). Tuttavia, uno strato così stampato, sebbene uniforme e caratterizzato da una buona dispersione dei nanofili, come visibile da micrografia SEM (figura 16a), presenta una non completa coprenza del substrato ed uno spessore troppo esiguo (204 ± 28 nm) per poter essere provato in dispositivo, a causa del rischio di corto-circuito. Pertanto, non potendo incrementare oltre il contenuto solido dell'inchiostro di partenza, poiché ciò induce un aumento dei difetti riscontrati nei prodotti stampati (sono stati osservati vuoti e righe di stampa causate da non corrette fasi di inchiostrazione, trasferimento inchiostro e formazione di aggregati), è stato necessario effettuare prove di stampa multistrato. Utilizzando gli stessi parametri, sono stati realizzati film sovrapponendo 5 strati, raggiungendo

uno spessore di $0,84 \pm 0,16 \mu\text{m}$ (variazione del 19%) ed una rugosità superficiale di $0,15 \pm 0,07 \mu\text{m}$ (variazione del 8 % dello spessore). Tuttavia, come si può osservare dalla micrografia SEM di figura 16b, sebbene la coprenza ottenuta possa essere considerata soddisfacente e si sia inoltre mantenuta una buona dispersione dei nanofili, l'orientamento di questi ultimi appare piuttosto casuale. Ci si attende che questa morfologia possa dar luogo a scarse prestazioni piroelettriche dal momento che queste ultime dipendono fondamentalmente dall'orientamento dei singoli nanofili cristallini rispetto agli elettrodi: se detti domini cristallini sono orientati in modo casuale, non vi è alcuna polarizzazione macroscopica netta, determinando l'assenza di proprietà piroelettriche del film [28]. Pertanto, le eventuali condizioni di processo da ricercare per tentare un eventuale effetto orientante indotto dall'evaporazione del solvente appaiono attualmente fuori dai limiti imposti dal raggiungimento di una buona qualità di stampa attraverso i materiali e le attrezzature impiegati. Infatti, sarebbe probabilmente necessario incrementare ulteriormente il contenuto solido di nanofili nell'inchiostro da stampare in maniera tale che, durante la fase finale dell'evaporazione del solvente, quando si sviluppa l'azione delle forze capillari laterali attrattive dovute alla deformazione della superficie del liquido [29, 30], non vi sia sufficiente volume libero tra i nanofili per cui questi possano schiacciarsi verso il substrato. D'altro canto, come già detto, incrementare ulteriormente il contenuto solido dell'inchiostro comporta numerosi difetti macroscopici di stampa. Per questo motivo, si è scelto un processo multistrato che tuttavia può a sua volta comportare un appiattimento dei nanofili sul substrato, essenzialmente a causa dell'effetto della pressione che si esercita ad ogni nuovo strato stampato sul precedente.

Una possibile strada da sperimentare potrebbe essere quella di tentare metodi post-stampa impieganti solventi per provare a densificare gli strati stampati reiterando il potenziale effetto di orientazione indotto dall'evaporazione del solvente oppure attraverso meccanismi di sintering [31]. Infine, si potrebbe anche provare ad utilizzare nanofili con un rapporto di forma più elevato (più lunghi) di quelli usati, potendo risultare più sensibili ai flussi viscosi durante evaporazione del solvente di processo.

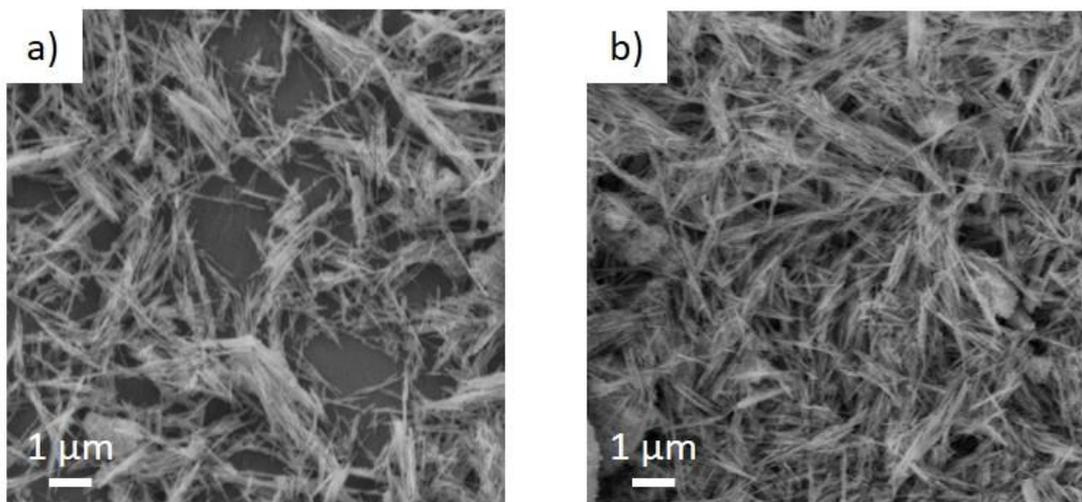


Figura 16. Micrografia al SEM di nanofili di ZnO stampati su ITO-PET: a) monostrato; b) multistrato.

5 Sviluppo set-up di misura e metodo per la caratterizzazione piroelettrica dei film stampati

Allo scopo di analizzare le eventuali proprietà piroelettriche dei film realizzati per stampa è stato sviluppato un set-up sperimentale (figura 17) in grado di imporre una variazione di temperatura controllata ad un dispositivo piroelettrico planare, misurando la temperatura del dispositivo ad istanti di tempo prestabiliti e registrando l'andamento nel tempo della corrente di corto-circuito termicamente stimolata.

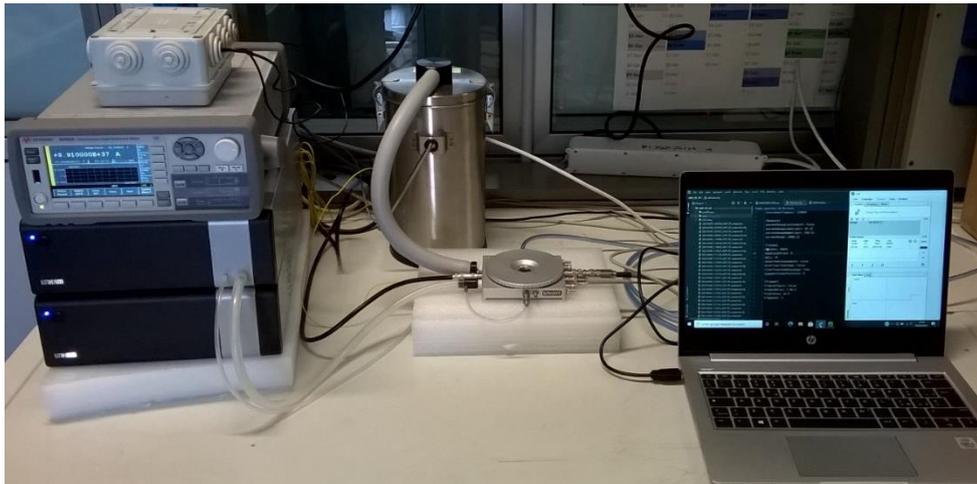


Figura 17. Set-up allestito per la caratterizzazione piroelettrica di film stampati.

In particolare, il sistema di misura allestito è composto da:

- camera di test, per imporre e controllare il gradiente termico;
- controllore termico, per imporre ai campioni rapide variazioni di temperatura;
- contenitore termostato contenente azoto liquido, per esercitare il controllo termico;
- elettrometro, per misurare valori di corrente tipici;
- rete di pull-up, per connettere l'uscita "trigger" del controllore termico all'elettrometro e consentire, così, la sincronizzazione delle misure elettriche con l'avvio della ricetta contenente il profilo di temperatura richiesto;
- software di controllo su PC per programmare le ricette da eseguire sui campioni attraverso il controllore termico connesso al termo-chuck;
- software di acquisizione su PC, per registrare le variazioni di temperatura e corrente nel tempo durante la misura.

Di seguito, sono riportati in dettaglio le caratteristiche della strumentazione impiegata ed i metodi utilizzati per la valutazione dei parametri piroelettrici dei campioni preparati.

5.1 Precisione e stabilità dei valori di temperatura impostati

Per le prove sui dispositivi realizzati con materiali piroelettrici, si è utilizzata una camera di test Linkam HFS600E-PB4 (figura 18) munita di quattro connettori BNC, quattro micromanipolatori e altrettante punte di misura per collegare il campione al sistema di caratterizzazione elettrica esterno. La camera è connessa ad

un controllore termico Linkam T96 programmato attraverso un apposito software “Link” fornito dal produttore e raffreddato attraverso un sistema ad azoto liquido LNP96. L’ambiente di misura è in flusso di gas azoto secco. Il sistema può lavorare in un intervallo di temperatura compreso nel range da -195°C a 600°C con velocità di riscaldamento fino a 150°C/min stabilità termica dichiarata di 0.1°C su campioni aventi diametro massimo 22mm ed eventualmente ispezionabili attraverso una finestra ottica in quarzo.

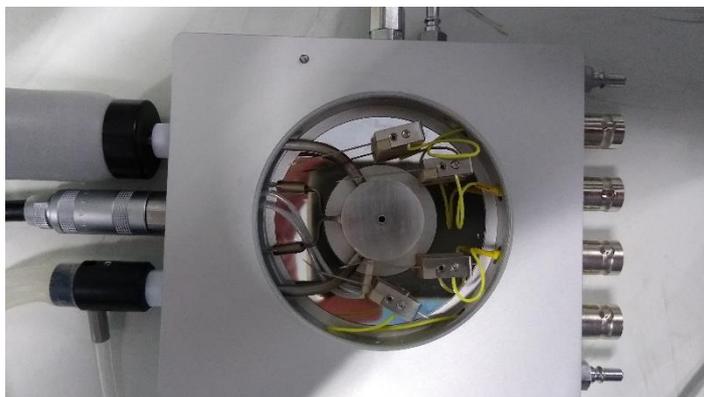


Figura 18: Camera di test Linkam HFS600E-PB4 vista dall’alto

La precisione della regolazione della temperatura dello stage portacampioni (thermo-chuck) del sistema è stata verificata impostando quattro ricette che replicano le condizioni usuali di test, come descritto nel seguito. Si tratta di rampe di temperatura da +20 a +40°C (e viceversa) effettuate con quattro differenti velocità (50, 100, 125 e 150°C/min).

La figura 19, riporta la temperatura misurata dal sistema Linkam (attraverso il suo sensore di temperatura PT100) in funzione del tempo nelle quattro ricette sopra descritte. I profili tempo-temperatura mostrati sono, dal punto di vista delle temperature raggiunte e della pendenza della curva della temperatura, simili a quelli che saranno poi usati durante la caratterizzazione dei dispositivi piroelettrici. Dai grafici in figura 19, si nota che i setpoint termici vengono raggiunti ed efficacemente mantenuti nel tempo indipendentemente dalla pendenza delle rampe termiche e che questo valore viene controllato con una precisione migliore di +/-1°C, precisione che migliora via via che il controllore compensa le sovraelongazioni successive alla fine delle rampe ed evolve verso una condizione di regime.

Altro parametro fondamentale è la stabilità della temperatura intorno al valore di riferimento. Nell’esperimento riportato, le maggiori oscillazioni sono visibili quando il sistema regola intorno alla temperatura di 20°C così come si riporta, a titolo di esempio, nella figura 20. Come si può osservare, le oscillazioni intorno al valore medio di riferimento, sono contenute nell’ordine di +/-0.1°C così come da specifica del produttore.

Precisione e entità della pendenza del grafico della temperatura sono parametri fondamentali per le misure poiché la corrente piroelettrica dipende proporzionalmente dalla derivata prima della temperatura stessa rispetto al tempo. Per questo motivo, sono state stimate dalle stesse curve riportate in figura 19, la pendenza degli andamenti temporali della temperatura riportandoli graficamente in funzione dell’istante di tempo a cui si riferisce la misura così come mostrato dalla figura 21.

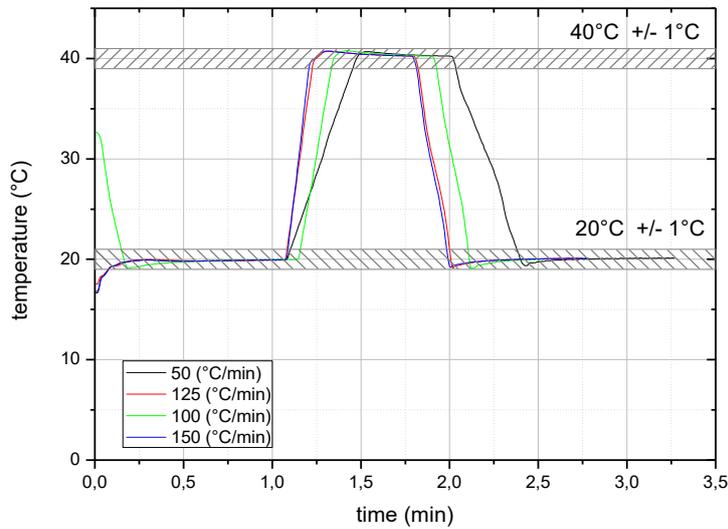


Figura 19: Rampe di temperatura effettuate per il test della precisione del sistema di misura per dispositivi piroelettrici

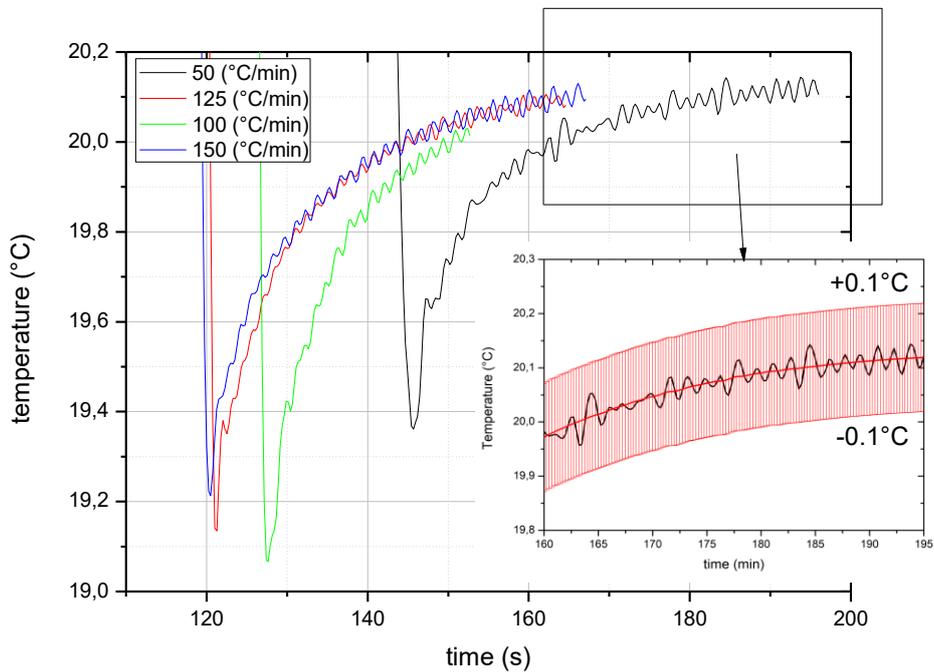


Figura 20: Transitorio e approssimazione alla condizione di regime dopo la rampa di raffreddamento dai 40°C ai 20°C. Nell'inset si vede la curva della temperatura (in nero) messa a confronto con la media mobile alla quale è stato aggiunto una fascia d'errore di ampiezza +/-0.1°C

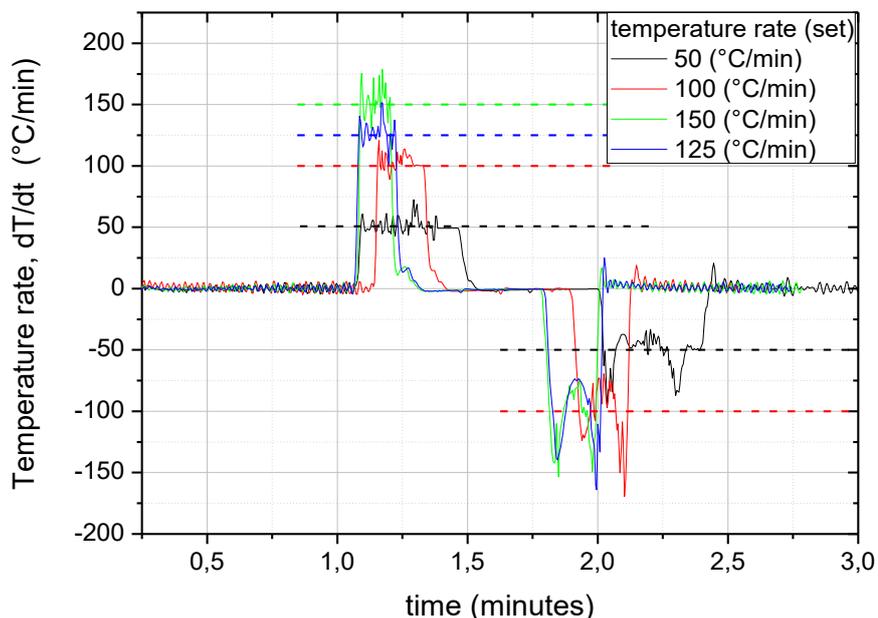


Figura 21: derivata prima della temperatura riportata in funzione del tempo

Da quanto si osserva dal grafico in figura 21, durante la rampa di temperatura crescente, la derivata della temperatura (dT/dt) segue e tende ad uguagliare effettivamente il tasso di crescita fissato in ricetta nel controllore Linkam a meno di oscillazioni anche considerevoli dovute al processo di controllo. Gli scostamenti appaiono aumentare di entità al crescere della pendenza fissata.

Per quanto riguarda la rampa decrescente, si vede che dT/dt può avere anche grosse derive rispetto ai valori di riferimento in particolar modo in corrispondenza degli istanti in cui la pompa inizia a far circolare l'azoto di raffreddamento nel supporto del campione (chuck). Superata (in modulo) la pendenza di $-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, non è possibile parlare di pendenza costante e si assiste ad una saturazione di dT/dt prevista da specifica tecnica del controllore. Per questi motivi, durante la fase di caratterizzazione, è stato ritenuto opportuno limitare la valutazione dei coefficienti piroelettrici basandosi sulle misure effettuate in rampa termica crescente fino a $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.2 Riproducibilità della misura

Il sistema di misura basato sulla camera di test Linkam HFS600 è completato da un elettrometro Keysight B2985A connesso secondo lo schema riportato in figura 22.

La parte non mostrata in figura 22, è il collegamento dell'uscita di sincronismo del controllore Linkam T96 con una rete di pull-up avente livelli di uscita TTL a sua volta connessa all'ingresso voltmetrico dell'elettrometro. Questo collegamento consente la sincronizzazione delle misure di corrente con l'inizio della ricetta termica.

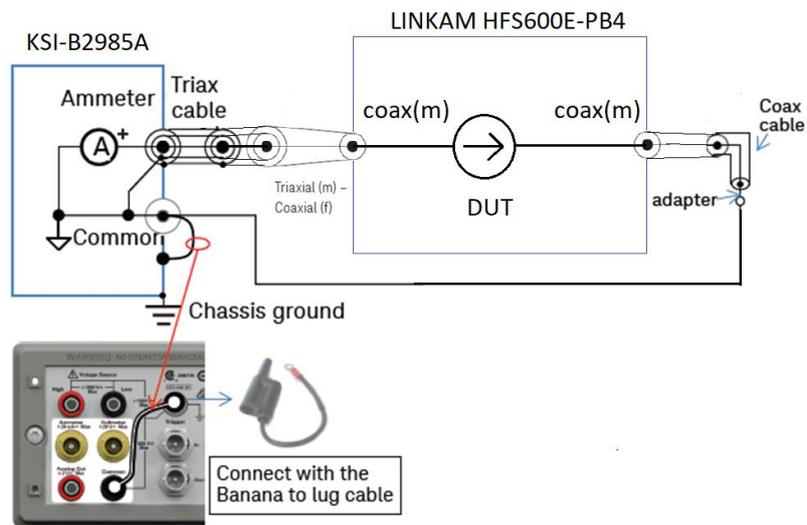


Figura 22: Schema elettrico della connessione dell'elettrometro alla camera di test.

L'elettrometro è controllato da un computer attraverso un software scritto in linguaggio Python (Python + pyplot + pyvisa) che inizia l'acquisizione dei campioni di corrente in funzione del tempo nel momento in cui l'ingresso voltmetrico cambia stato. Lo strumento di misura dispone anche di un ingresso per termocoppia K adoperato per acquisire la temperatura sulla superficie del campione e che risulta quindi sincronizzato con quello della corrente essendo entrambe le grandezze misurate utilizzando un singolo strumento.

In un esperimento in cui si ripete per più volte la misura di una corrente elettrica nel tempo in risposta agli stessi stimoli termici, la ripetibilità dei valori di corrente, valutata in termini di scostamento del valore misurato da un valore medio viene ad essere falsata dal fatto che il campione stesso può modificare il proprio comportamento elettrico nel tempo oltre che in ragione del rumore elettrico ambientale e delle fluttuazioni termiche interne alla camera di test che potrebbero portare a variazioni di temperatura imprevedibili. Se tuttavia si considera come tipico caso da esempio una caratterizzazione effettuata su un dispositivo di area quadrata avente lato di 1cm, dielettrico in PVDF realizzato su substrato in PET/ITO e controlettrodo realizzato mediante uno spray per schermatura EMI/RFI in rame ricoperto d'argento, si possono ottenere i dati grezzi di figura 23.

In merito a questa figura, il sistema di misura ha lavorato con media su NPLC (Number of Power Line Cycles) pari a 10 per ridurre il rumore sulla linea di alimentazione e in una portata di 2nA con periodo di campionamento di 450ms. Il sistema ha misurato una corrente massima pari a meno del 5% del fondo scala e quindi la componente di rumore è rilevante nella misura. Tuttavia, come da figura 23, le correnti che si andranno a stimare saranno dell'ordine della decina o delle centinaia di pA che sono normalmente apprezzabili dall'elettrometro Keysight B2985A la cui parte amperometrica è costituita da un Femto/Picoammetro a 6,5 cifre con intervallo di misura da 0.01 fA a 20 mA.

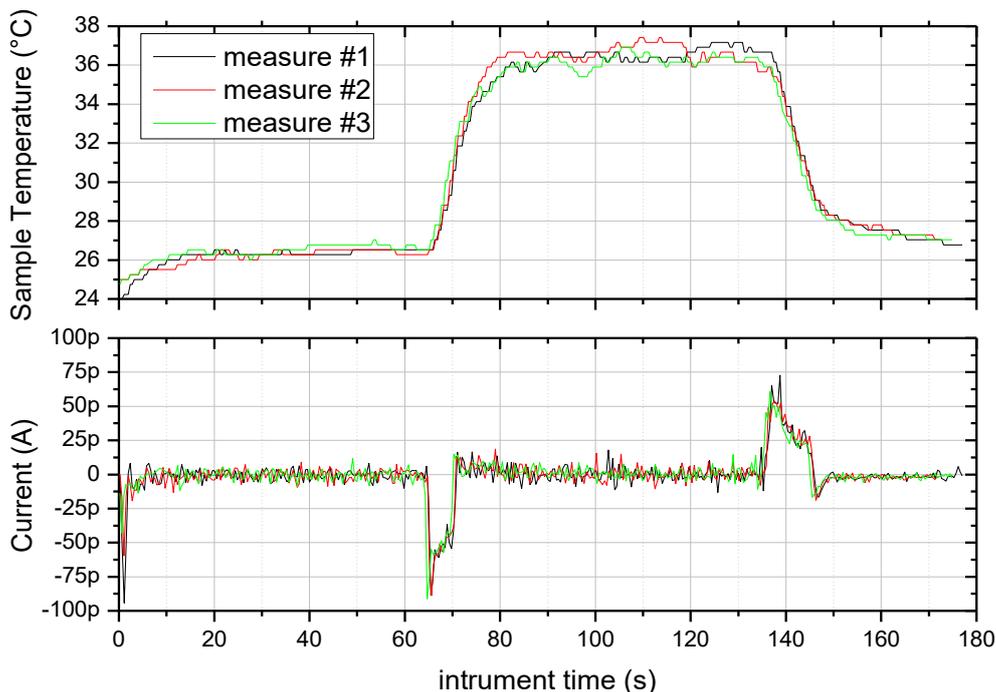


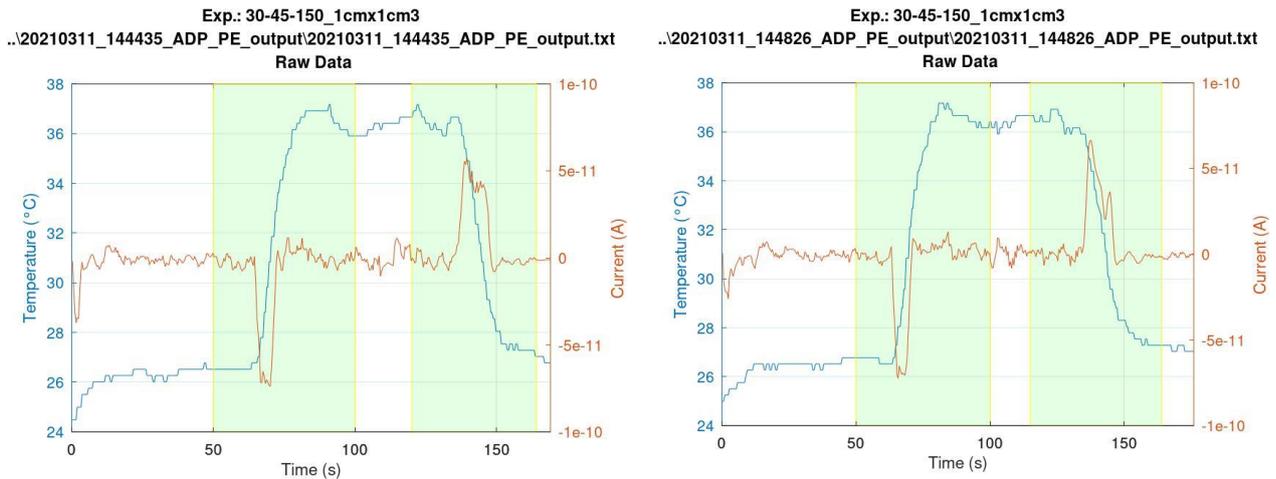
Figura 23: Ripetibilità di una misura di dispositivo piroelettrico. Le misure sono state effettuate con rampe termiche tra 30°C e 45°C con un rate di temperatura di 150°C/s in una scala fissa di 2nA con NPLC (media dei valori acquisiti su cicli della corrente di rete) pari a 10 e tempo medio di campionamento 450ms.

È possibile, quindi, andare a rielaborare i dati in figura 23 valutando di quanto la misura di corrente sia apprezzabile rispetto al fondo della misura nella condizione raffigurata, considerata tipica e non ottimizzata visto anche il fondoscala di corrente impiegato. Se si valuta, quindi, la deviazione standard della corrente misurata nell’intervallo 15s-60s che può essere considerato come linea di base contenente il fondo di rumore dello strumento, è possibile andare a stimare il rapporto tra i picchi di corrente dovuti alle rampe di temperatura crescenti e decrescenti e la deviazione standard stessa intesa come ampiezza del segnale di fondo (rumore). Si fa questa considerazione prevedendo che lo scopo dell’esperienza sia determinare il rapporto tra la corrente del dispositivo durante le rampe termiche (tipicamente il suo massimo) e la derivata prima dT/dt . In queste ipotesi, il rapporto tra la corrente piroelettrica ed il “fondo” dello strumento, può essere espresso nella tabella 1 per entrambe le rampe nella misura considerata. Le percentuali I_{dev}/I_{up} e I_{dev}/I_{dn} rappresentano il rapporto tra il fondo elettrico della registrazione temporale della misura valutato in condizioni di assenza di segnale e il segnale utile nella stima del coefficiente piroelettrico (rispettivamente nella rampa crescente e nella rampa decrescente).

Tabella 1: confronto del livello del segnale misurato con il valore del rumore nella misura

Misura n.	Corrente max. (rampa crescente)	Corrente max. (rampa decrescente)	Deviazione standard segnale di fondo tra 15s e 60s		
	I_{up}	I_{dn}	I_{dev}	I_{dev}/I_{up}	I_{dev}/I_{dn}
#	pA	pA	pA	%	%
1	-94,3	72,7	3,5	4,9	3,8
2	-88,9	53,7	4,0	7,5	4,5
3	-91,3	60,7	3,6	6,0	4,0

I dati in tabella 1 mostrano che dette quantità, nella misura considerata, non superano l'8% e, pertanto, si ritiene possibile la determinazione del coefficiente piroelettrico a partire dalle serie temporali così riportate. Risultati simili sono stati ottenuti su altre serie temporali relative alle ricette impiegate su altri dispositivi. Per verificare invece la ripetibilità di una misura, consideriamo due tipiche acquisizioni fatte successivamente sullo stesso dispositivo nelle medesime condizioni di rampe termiche (figura 24). I dati relativi alla corrente sono stati filtrati mediante un filtro digitale 1D di opportuna durata per ridurre la rumorosità del segnale.



a.

b.

Figura 24: Confronto tra due misure ripetute sul medesimo dispositivo tra temperature nominali: 30°C e 45°C con pendenza delle rampe termiche 150°C/min. La temperatura riportata è stata misurata con una termocoppia K appoggiata sulla superficie del substrato. Il segnale della corrente è elaborato con un filtro digitale 1-D per ridurre il rumore; il dispositivo ha dielettrico in PVDF e area 1cm x 1cm.

A questo punto è possibile andare a quantificare lo scostamento delle correnti piroelettriche rilevate tra la prima e seconda misura così come riportato in tabella 2.

Tabella 2: confronto tra le correnti piroelettriche in due misure successive

	Massima corrente piroelettrica (pA)		Differenza tra
	Misura #1	Misura #2	Misura #1 e Misura #2 (%)
Rampa Crescente	-73,8	-72,4	1,9
Rampa Decrescente	57,4	66,4	-13,6

In questa particolare misura, la variazione nella corrente piroelettrica tra la prima e la seconda misura è contenuta entro il 15% del valore della prima misura ma denuncia anche il fatto che il sistema di controllo della temperatura dello stage ha migliori prestazioni durante la rampa crescente mentre invece subisce derive durante la fase di raffreddamento Test su altri dispositivi piroelettrici analoghi in condizioni termiche similari hanno mostrato valori di corrente ripetibili con scostamenti comunque contenuti nella soglia del 20% al netto di malfunzionamenti ed errori casuali. Un ragionamento analogo può essere ripetuto sui dati grezzi delle misure in figura 23 calcolando la media e valutando la differenza dei valori di corrente piroelettrica dalla media stessa così come riportato in tabella 3.

Tabella 3: valori delle massime correnti piroelettriche registrate su tre misure successive nelle medesime condizioni (M1, M2, M3). Per ciascuna misura sono valutate le differenze rispetto alla media S1 = M1 - Media, S2 = M2 - Media, S3 = M3 - Media. Le stesse differenze sono riportate in forma di percentuale relativa alla media (S1%, S2%, S3%).

	M1	M2	M3	Media	S1	S2	S3	S1%	S2%	S3%
	pA	pA	pA	pA	pA	pA	pA	%	%	%
Rampa Crescente	-88,6	-86,2	-89,4	-88,07	-0,53	1,87	-1,33	0,61	-2,12	1,51
Rampa decrescente	72,7	53,8	60	62,17	10,53	-8,37	-2,17	16,94	-13,46	-3,49

I valori in tabella 3 evidenziano comunque la ripetibilità della misura nonostante le derive a cui vanno incontro i campioni e le problematiche di fluttuazione termica e disturbi elettronici sopra citati. Migliori risultati potranno essere ottenuti mediante filtraggio delle serie temporali, cosa che può essere fatta durante l'analisi dei dati delle misure.

5.3 Metodo di misura

Da quanto sopra esposto, la caratterizzazione funzionale dei film stampati, inseriti in un dispositivo tipo condensatore piano di area nota A , è stata effettuata imponendo ai dispositivi rampe termiche controllate di pendenze nominali: 50, 100, 125 e 150°C/min tra setpoint di temperatura fissati nell'intervallo tra 30 e 45°C e misurando la corrente di cortocircuito I_p durante la rampa di riscaldamento unitamente al gradiente dT/dt misurato sulla superficie del campione attraverso una termocoppia aggiuntiva. Nota l'area attiva del dispositivo, sulla base dei segnali misurati, è possibile ricavare il coefficiente piroelettrico p , secondo la formula [32]:

$$I_p = p \cdot A \cdot \frac{dT}{dt} \tag{1}$$

6 Caratterizzazione funzionale dei film stampati

I film ottenuti nelle migliori condizioni di stampa trovate, di cui ai paragrafi 3 e 4, sono stati testati in dispositivo mediante il set-up sperimentale dedicato ed il metodo di cui al paragrafo 5. In tabella 4, sono riportate le caratteristiche dei dispositivi esaminati. La configurazione del dispositivo di test adottata è quella del condensatore a facce piane e parallele, dove il film stampato di materiale piroelettrico è frapposto tra due elettrodi (armature). Il substrato conduttivo di stampa (ITO-PET) costituisce l'elettrodo inferiore mentre quello superiore è stato realizzato utilizzando una vernice spray conduttiva a base di rame ricoperto d'argento, la cui area, definita mediante una maschera ad ombra, rappresenta l'area attiva individuata per i test. È opportuno ricordare che, affinché un film di materiale piroelettrico stampato possa funzionare come generatore elettrico in questa configurazione, è necessario che la sua polarizzazione spontanea risulti significativa e possibilmente orientata nella direzione ortogonale agli elettrodi [33]: quanto maggiore risulterà quest'allineamento, tanto maggiore sarà l'output del generatore [34].

Tabella 4. Specifiche dei generatori piroelettrici testati.

	Generatore a base di PVDF	Generatore a base di ZnO
Struttura	PET-ITO / PVDF / Cu	PET-ITO / ZnO / Cu
Area attiva	1 x 1 cm ²	0,5 x 0,5 cm ²
Materiale attivo stampato	PVDF	ZnO
Spessore strato attivo	1,66 ± 0,25 μm	0,84 ± 0,16 μm

Le misure elettriche sono state effettuate in camera di test misurando la temperatura della superficie del substrato del campione attraverso una termocoppia K collegata all'elettrometro. Le ricette termiche utilizzate consistono di una linea di base a 30°C dalla quale il controllore parte per eseguire una rampa crescente fino a 45°C di temperatura nominale con diversi tassi di crescita impostati (50, 100, 125, 150°C/min). La figura 25 mostra un esempio di acquisizione effettuata su dispositivi con dielettrico in PVDF di area 1cm x 1cm.

Esempio di acquisizione

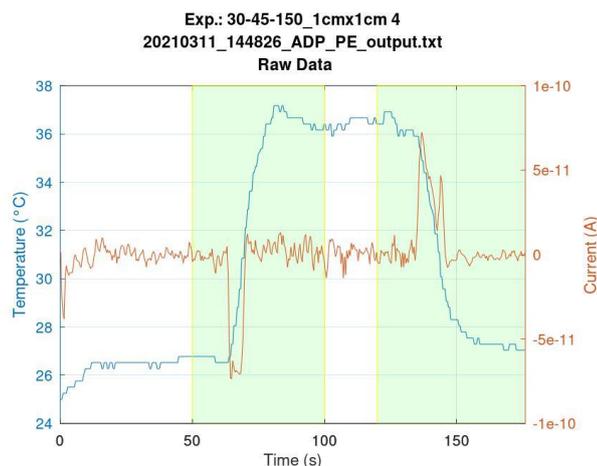


Figura 25: Grafico della temperatura e della corrente elettrica misurate in funzione del tempo per un dispositivo con dielettrico in PVDF.

Da quanto si può osservare dalla figura 25, limitando le considerazioni alla rampa crescente, all’inizio e durante il tratto a pendenza maggiore di quest’ultima, si nota che la corrente elettrica misurata nel circuito dell’elettrometro sale rapidamente ad un valore che si mantiene pressoché costante per poi annullarsi quando il transitorio termico va ad estinguersi. Viceversa, durante la rampa termica decrescente, si assiste alla comparsa di una corrente analoga ma con segno opposto, cioè positivo. Questa fenomenologia appare compatibile con fenomeni di piroelettricità. Per questo motivo, sono state elaborate le curve per estrarre i valori di picco delle correnti erogate da dispositivi analoghi. I risultati sono stati riassunti in tabella 5.

Così come atteso dal modello teorico, i dati in tabella 5 evidenziano che la corrente piroelettrica cresce al crescere della velocità impostata per la variazione di temperatura. Il coefficiente piroelettrico “p” mostrato in tabella, è ottenuto come media dei coefficienti piroelettrici ricavati dalle correnti I_p e dai massimi delle pendenze delle rampe termiche in ciascuna (prova ripetuta 3 volte) rapportati ai rate di temperatura valutati nella medesima prova. Tuttavia, ci si rende conto che il rate termico misurato potrebbe essere stato

sottostimato in corrispondenza dei 150°C/min così come dimostra anche la relativa colonna (“Rate misurato” e “I_p”) in tabella 5. E’ possibile che ciò sia dovuto all’inerzia termica della termocoppia stessa e alla qualità del suo scambio termico con la superficie del campione. Si nota infatti che mentre la corrente piroelettrica cresce al crescere del rate nominale tra 125 e 150°C/min, altrettanto non fa il rate misurato.

Per quanto riguarda i dispositivi con dielettrico in ZnO, è stata ripetuta la stessa caratterizzazione elettrica vista per i dispositivi in PVDF, tuttavia l’intensità delle correnti registrate è risultata confrontabile col livello del rumore nella misura e anche l’andamento delle curve registrate in funzione del tempo ha spesso mostrato correnti con comportamenti di natura non facilmente riconducibili alla piroelettricità, tipicamente con andamento proporzionale alla temperatura stessa. Inoltre, dette curve non evidenziano una chiara parte a corrente costante che dovrebbe essere rilevabile durante la rampa crescente (risp. decrescente) e che appare essere uno dei fattori distintivi per il fenomeno di piroelettricità. A titolo di esempio, si riporta una delle serie temporali più significative e chiare tra quelle registrate (figura 26).

Tabella 5: Valori delle correnti piroelettriche (I_p) misurate per diversi rate nominali sui dispositivi in PVDF; in tabella sono anche riportati i rate di temperatura misurati con la termocoppia e una media del coefficiente piroelettrico (p).

Valori medi per le misure di corrente piroelettrica				
Tipologia dispositivo	Rate nominale dT/dt (°C/min)	Rate misurato dT/dt (°C/min)	I _p (pA)	p (nC m ⁻² K ⁻¹)
PET-ITO / PVDF / Cu	50	43,2+/-3,6	-23,7 +/-2,4	-523+/-100
	100	58,2+/-8,4	-42,6+/-5,6	
	125	64,8+/-13,8	-48,2+/-6,9	
	150	63,6+/-3,1	-60,1+/-8,7	

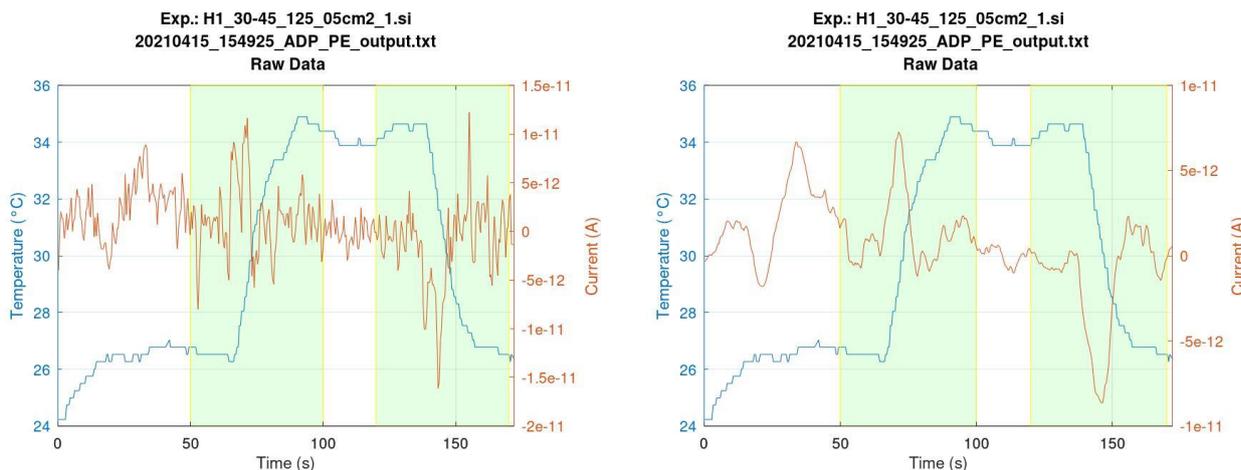


Figura 26: curve corrente-tempo e temperatura-tempo per un dispositivo con dielettrico in ZnO sollecitato attraverso una rampa termica di 125°C/min di pendenza nominale tra i 30 e i 45°C: a) versione non filtrata; b) gli stessi dati filtrati attraverso una media mobile su 13 punti.

Riguardo i dati di figura 26a, si nota che i livelli di corrente registrati sono riconoscibili ma immersi in un rumore di ampiezza dell’ordine dei 10 pA con variazioni spurie nell’ordine della corrente che si va a stimare.

Per mitigare il problema, le stesse misure sono state filtrate con un filtro a media di ordine 13 ottenendo la versione in figura 26b. La figura 26b evidenzia due picchi di corrente in corrispondenza delle rampe crescenti e decrescenti di temperatura. Tuttavia, il picco corrispondente alla rampa crescente è paragonabile in termini di ampiezza al suo predecessore intorno ai 40 s che non appare correlato con eventi termici particolari. Per questi motivi, in mancanza di una chiara evidenza di generazione di natura piroelettrica, non è possibile affermare con certezza una prestazione per questi dispositivi.

Analogamente, non sono state riportate misure sui campioni realizzati stampando ZnO particellare, in quanto la loro caratterizzazione non ha mostrato alcuna risposta piroelettrica apprezzabile oltre il rumore elettrico di fondo. È ragionevole ritenere che per questo specifico campione l'orientamento delle nanoparticelle sia fortemente casuale, non generando alcuna polarizzazione macroscopica netta in nessuna direzione, comportando l'assenza di proprietà piroelettriche del film.

In conclusione, i risultati ottenuti mostrano che i film di PVDF preparati con i metodi di cui al paragrafo 3 esibiscono proprietà piroelettriche, provando quindi la presenza sia di polarizzazione spontanea che di un certo grado di allineamento dei dipoli nei film stampati; tale evidenza è significativa considerando che si tratta del primo esempio di film con funzionalità piroelettriche realizzati mediante stampa rotocalco. D'altro canto, le prestazioni misurate risultano basse se confrontate con lo stato dell'arte di dispositivi simili, prodotti però con tecniche più specifiche e consolidate della stampa [1]. In un film policristallino le proprietà piroelettriche dipendono in maniera fondamentale dall'orientamento dei singoli cristalli; per quanto i film preparati siano composti di cristalli polari il loro allineamento nella specifica direzione ortogonale agli elettrodi risulta, come atteso, limitato: imporre e/o controllare quest'allineamento durante il processo di film-forming risulta infatti particolarmente critico in processi da soluzione come la stampa. Cionondimeno, i primi risultati ottenuti incoraggiano a provare, nella successiva annualità di progetto, metodi e soluzioni compatibili con i processi di stampa allo studio per tentare di incrementare il grado di allineamento di dipolo dei film stampati.

7 Conclusioni

Ad oggi, i generatori piroelettrici sono ancora in fase di studio e lontani dalla prototipazione. Tuttavia, le loro particolari caratteristiche di funzionamento li rendono potenzialmente compatibili con le convenzionali tecniche di stampa per la loro fabbricazione in forma di film sottili a basso costo; allo stato, non risultano esempi in letteratura dell'uso delle tecniche di stampa per la deposizione di film con funzionalità piroelettriche. D'altra parte, la realizzazione di film stampati piroelettrici aventi prestazioni adeguate all'utilizzo in campo, appare un obiettivo particolarmente sfidante da raggiungere, in quanto le tecniche di stampa possono risultare poco efficaci nell'imporre specifiche orientazioni microstrutturali durante il processo di film-forming di materiali policristallini, da cui invece dipendono le potenziali prestazioni dei film piroelettrici. Pertanto, l'obiettivo di questa ricerca è quello di investigare la possibilità di impiegare le tecniche di stampa come processo produttivo innovativo ed a basso costo per la potenziale fabbricazione industriale di film e dispositivi piroelettrici, verificandone l'efficienza e la fattibilità.

Nel corso della seconda annualità di progetto, l'attività svolta ha riguardato lo studio e la messa a punto su scala laboratorio del processo di stampa rotocalco di film di PVDF e ZnO, alla ricerca delle migliori condizioni per generare una buona qualità di stampa ed al contempo per tentare di promuovere un livello significativo di polarizzazione spontanea dei film, attraverso la fase di evaporazione dei solventi di processo. Dopo aver effettuato diverse campagne di stampa, sono state trovate le opportune combinazioni dei vari parametri di processo coinvolti per raggiungere una soddisfacente qualità, in termini di omogeneità e bassa difettosità,

dei film stampati; inoltre, è stata rilevata la formazione di un'elevata frazione di fasi polari negli strati stampati di PVDF, mentre nei film a base di ZnO prodotti sono state osservate orientazioni cristalline prevalentemente casuali. I film così preparati sono stati poi sottoposti a caratterizzazione funzionale mediante metodica e set-up sperimentale sviluppati ad-hoc. Le misure effettuate hanno positivamente mostrato che i film di PVDF stampati posseggono caratteristiche piroelettriche, dimostrando la presenza sia di polarizzazione spontanea che di un certo grado di allineamento dei dipoli nei film preparati con la metodologia proposta, basata sulla cristallizzazione da soluzione mediante evaporazione di solvente polare a bassa temperatura. Tale risultato è rilevante, dal momento che si tratta del primo esempio di film con funzionalità piroelettriche realizzati mediante stampa rotocalco. Per quanto riguarda i film stampati a base di ZnO, invece, i segnali elettrici misurati sono risultati dello stesso ordine di grandezza del rumore elettrico di fondo, non consentendo di rilevare in maniera chiara fenomeni di generazione piroelettrica; in questo caso, il metodo di controllo della microstruttura attraverso l'evaporazione del solvente non si è rivelato sufficientemente efficace, utilizzando le attrezzature ed i materiali a disposizione.

Pertanto, sulla base dei risultati ottenuti in questa prima campagna di prove, oggetto della successiva annualità di progetto sarà quello di provare a incrementare le prestazioni dei film piroelettrici di PVDF stampati, risultati più promettenti rispetto a quelli a base di ZnO. In particolare, si procederà innanzitutto a migliorare ulteriormente la qualità di stampa, ottimizzando il contenuto solido e la viscosità dell'inchiostro di partenza; si proveranno inoltre inchiostri additivati con nanofiller cristallini piezoelettrici per poter incrementare ulteriormente lo sviluppo di fasi elettroattive del PVDF, verificandone l'eventuale azione di stimolo per l'allineamento di dipolo; si proverà, infine, ad effettuare il trattamento corona tra uno strato stampato ed il successivo durante la realizzazione di film multistrato per verificare la possibilità di promuovere un meccanismo di allineamento dei dipoli lungo lo spessore del multistrato.

In sintesi, in tabella 6 sono raccolti alcuni dei principali risultati ottenuti, individuati come indicatori per la valutazione dei risultati di progetto.

Tabella 6. Indicatori per la valutazione di progetto.

Indicatore	Risultato atteso	Risultato ottenuto
Omogeneità dei film stampati	variazione di trasmittanza ottica <10% sull'area di stampa	variazione < 2% per il PVDF stampato su ITO-PET
Uniformità di spessore dei film stampati	variazione < 20%	variazione ≤ 15% stampando fino a 5 strati di PVDF su ITO-PET
Difettosità dei film stampati	rugosità < 10% dello spessore	variazione ≤ 4% dello spessore stampando fino a 5 strati di PVDF su ITO-PET
Funzionalità dei film stampati	$I_p^{PVDF} < 1 \text{ nA}$ e/o $I_p^{ZnO} < 0,1 \text{ nA}$	$I_{max}^{PVDF} = 0,06 \text{ nA}$ su area 1cm x 1cm
Riproducibilità misura	scostamento dalla media dei valori misurati di corrente sul medesimo campione < 20%; stabilità della temperatura di ± 1°C sul valore di riferimento	scostamento media sul medesimo campione < 15%; stabilità temperatura < ± 1°C sul valore di riferimento

8 Riferimenti bibliografici

1. H. Ryu, S.-W. Kim, "Emerging pyroelectric nanogenerators to convert thermal energy into electrical energy", *Small*, 2019, pp. 1903469-21.

2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. S. Guillemin, V. Consonni, E. Appert, E. Puyoo, L-Rapenne, H. Roussel, "Critical nucleation effects on the structural relationship between ZnO seed layer and nanowires", *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012), pp. 25106–25111.
6. 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.
7. W. Wu, "Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review", *Nanoscale*, 9 (2017), pp. 7342-7372.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. J. S. Kim, R. H. Friend, and F. Cacialli, "Surface energy and polarity of treated indium–tin–oxide anodes for polymer light emitting diodes studied by contact-angle measurements", *Journal of Applied Physics*, 86 (1999), pp. 2774-2778.
14. 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.
15. M. Mai, V. Fridkin, B. Martin, A. Leschhorn, H. Kliem, "The thickness dependence of the phase transition temperature in PVDF", *Physica B*, 421 (2013) pp.23-27.
16. S. Satapathy, S. Pawar, P. K. Gupta, K. B. R. Varma, "Effect of annealing on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent" , *Bulletin of Materials Science*, 34 (2011), pp. 727–733.
17. X. Li, Y. Wang, T. He, Q. Hu, Y. Yang, "Preparation of PVDF flexible piezoelectric film with high β -phase content by matching solvent dipole moment and crystallization temperature", *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 30 (2019), pp. 20174-20180.
18. S. K. Mahadeva, J. Berring, K. Walus, B. Stoeber, "Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly (vinyledene fluoride) thin films using corona poling", *Journal of physics D: applied physics*, 46 (2013), pp. 285305.
19. X. Cai, T. Lei, D. Sund, L. Lind, "A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR", *RSC Advances*, 7 (2017), pp. 15382-15389.

20. Ma, Q. Zhang , K. Lin, L. Zhou, Z. Ni, "Piezoelectric and optoelectronic properties of electrospinning hybrid PVDF and ZnO nanofibers", *Materials Research Express*, 5 (2018), pp. 035057.
21. I. S. Elashmawi, L. H. Gaabour "Raman, morphology and electrical behavior of nanocomposites based on PEO/PVDF with multi-walled carbon nanotubes", *Results in Physics*, 5 (2015), pp. 105-110.
22. Y. A. Barnakov, O. Paul, A. Joaquim, A. Falconer, R. Mu, V. Y. Barnakov, D. Dikin, V. P. Petranovskii, A. Zavalin, A. Ueda, F. Williams, "Light intensity-induced phase transitions in Graphene oxide doped polyvinylidene fluoride", *Optical Materials Express*, 8 (2018), pp. 2579-2585.
23. C. J. L. Constantino, A. E. Job, R. D. Simoes, J. A. Giacometti, V. Zucolotto, O. N. Oliveira, G. Gozzi, D. L. Chinaglia, "Phase Transition in Poly(vinylidene fluoride) Investigated with Micro-Raman Spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, 59 (2005), pp. 275-279.
24. 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.
25. 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.
26. P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications", *Progress in Polymer Science*, 39 (2014), pp. 683-706.
27. A. F. Routh, "Drying of thin colloidal films", *Reports on Progress in Physics*, 76 (2013), pp. 046603.
28. 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.
29. P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, "Capillary forces between colloidal particles", *Langmuir*, 10 (1994), pp. 23–26.
30. P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, "Capillary forces and structuring in layers of colloid particles", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 6 (2001), pp. 383–401.
31. G. Sico, M. Montanino, M. Ventre, V. Mollo, C. T. Prontera, C. Minarini, G. Magnani, "Pressureless sintering of ZnO thin film on plastic substrate via vapor annealing process at near-room temperature", *Scripta Materialia*, 164 (2019), pp. 48-51.
32. 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.
33. 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.
34. 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.