

FIRST YEAR SUM UP

Materiali piezoelettrici innovativi micro- e nano-strutturati per applicazioni di energy harvesting



Gabriele Perna
Dottorando in Fisica - XXXVII ciclo



A.D. 1308
unipg
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI PERUGIA

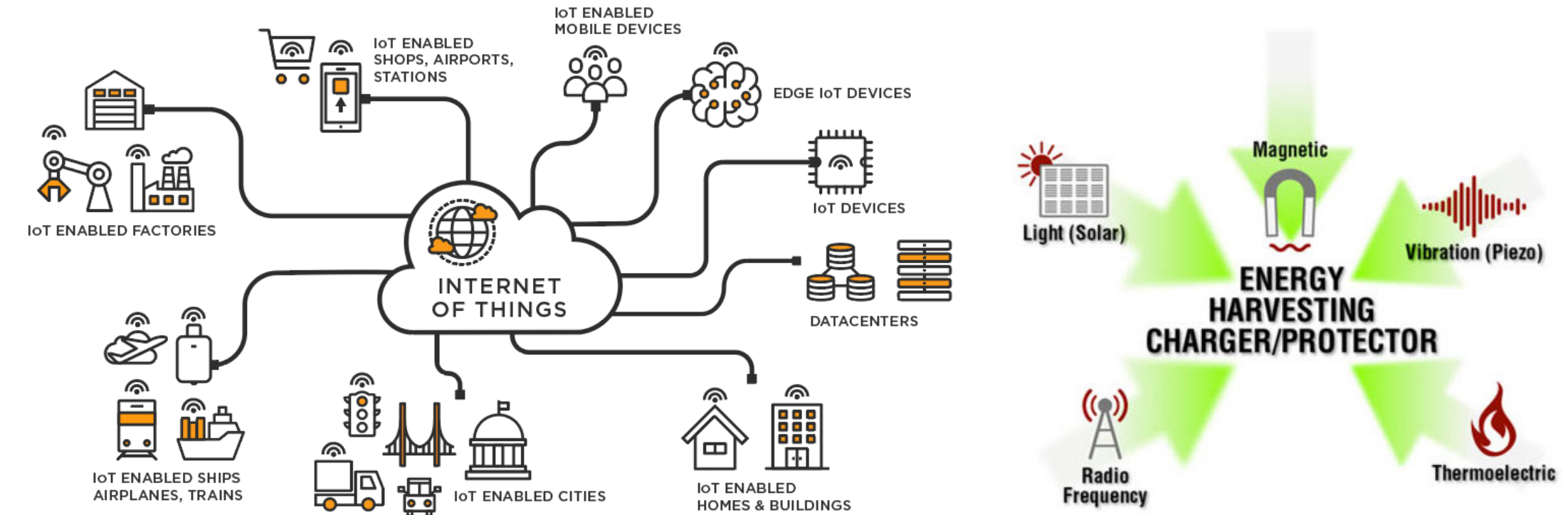
Tutor: IGOR NERI

Co-tutor: FRANCESCO COTTONE

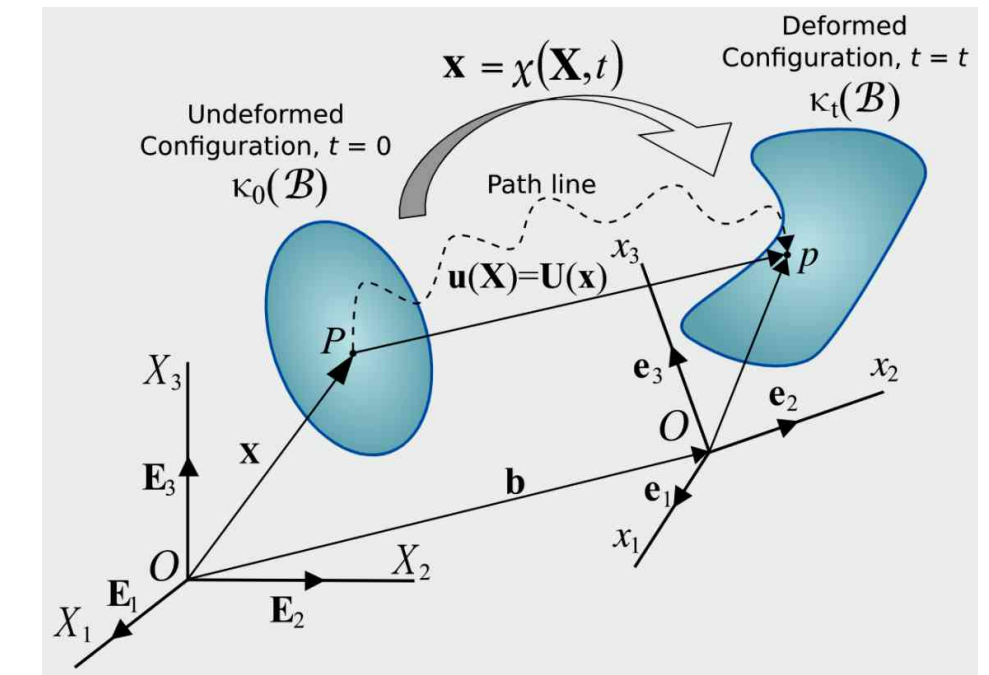
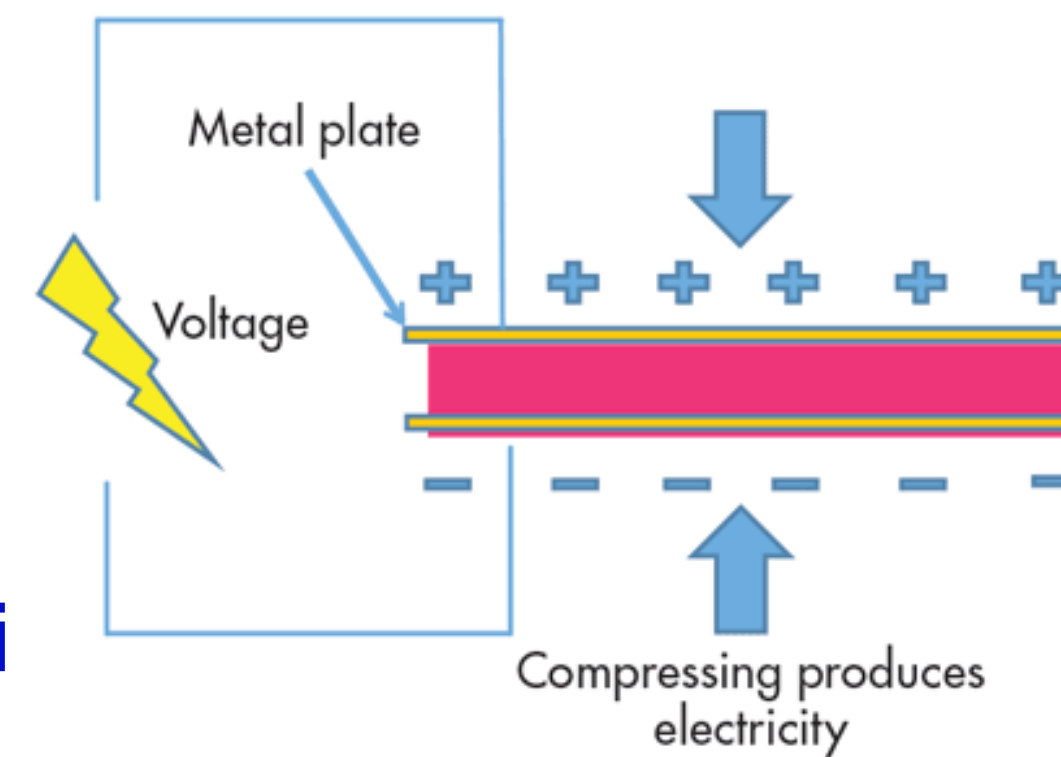
Studio preliminare al progetto di dottorato

Studio introduttivo sui vari aspetti del progetto di ricerca

- 1 Internet of Thing (IoT) + Energy Harvesting
 - architettura, caratteristiche, applicazioni
 - tipologie di dispositivi dell'IoT \longrightarrow potenza + durata
 - sorgenti energetiche dell'energy harvesting

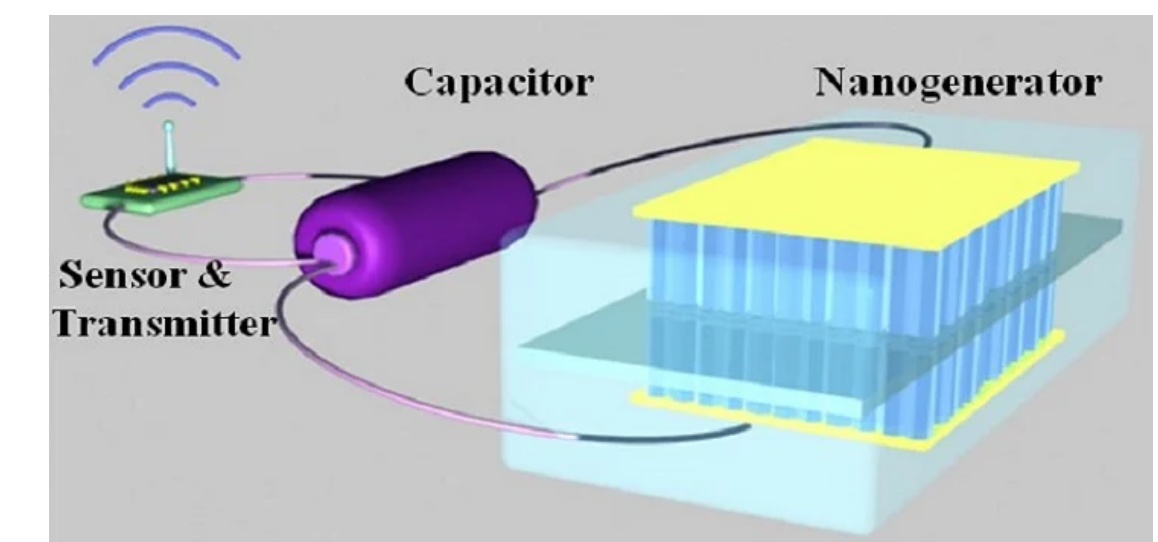


- 2 Teoria dell'elasticità
 - tensori di stress σ , di strain ϵ e la loro relazione (legge di Hooke generalizzata)
 - equazioni piezoelettriche (effetto diretto e inverso)
 - gruppi puntuali piezoelettrici e ferroelettrici



- 3 Fenomeno della piezoelettricità
 - energy harvesting piezoelettrico
 - design per dispositivi IoT basati su materiali piezoelettrici

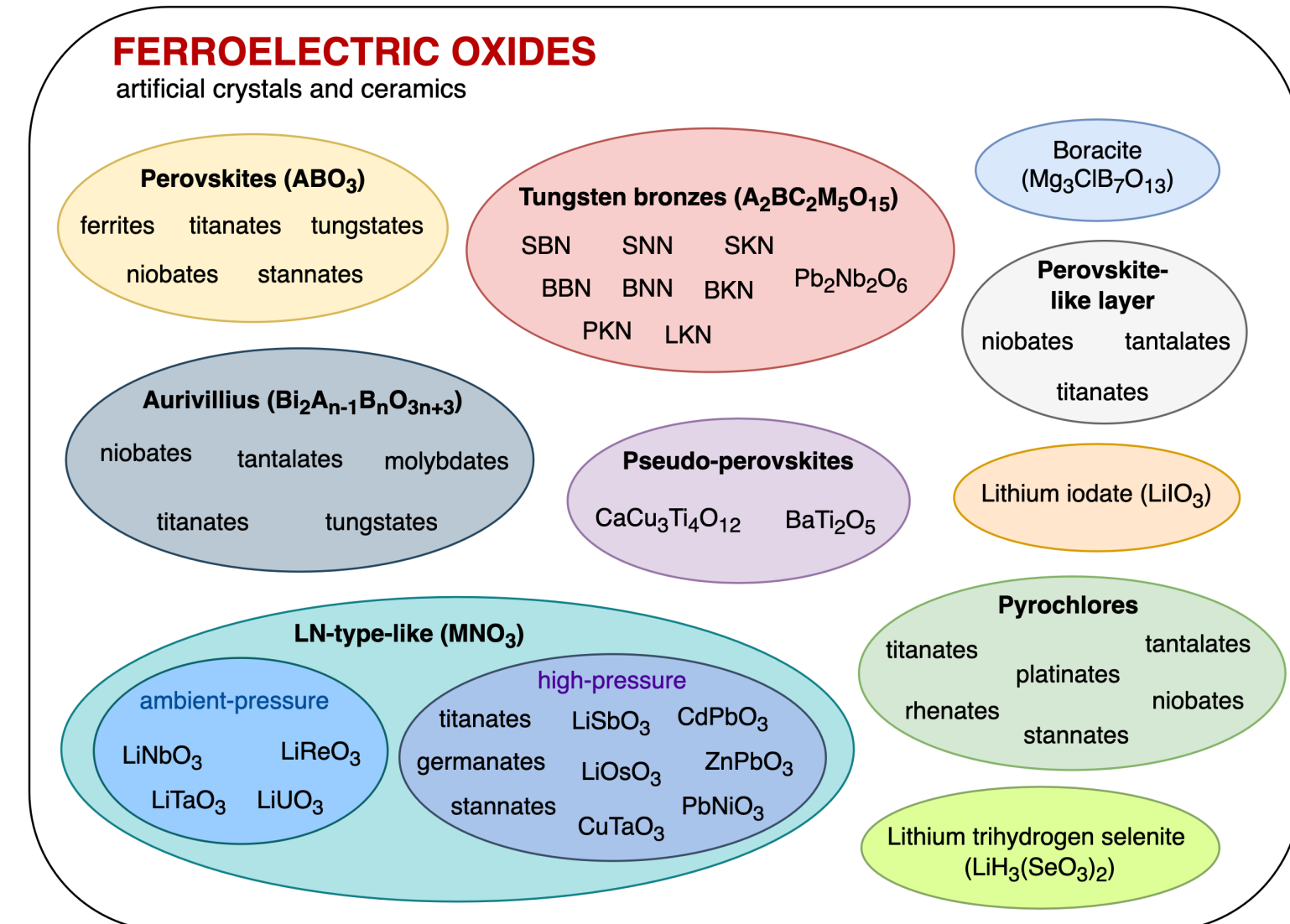
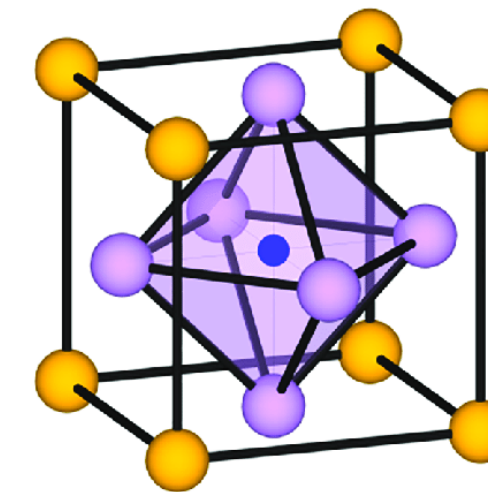
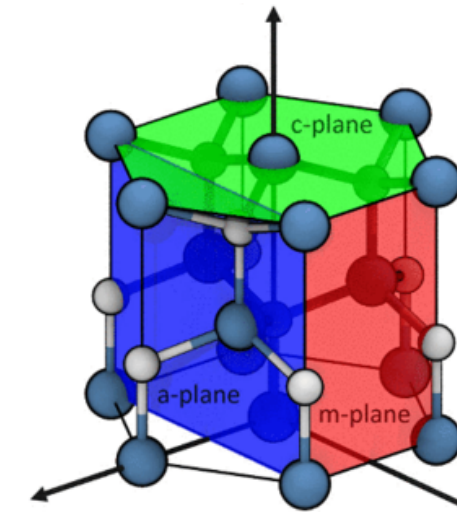
- 4 Nanogeneratori piezoelettrici (PENGs)
 - caratteristiche, tipologie, range di utilizzo nelle applicazioni
 - immagazzinamento dell'energia (storage)



Classificazione dei materiali piezoelettrici

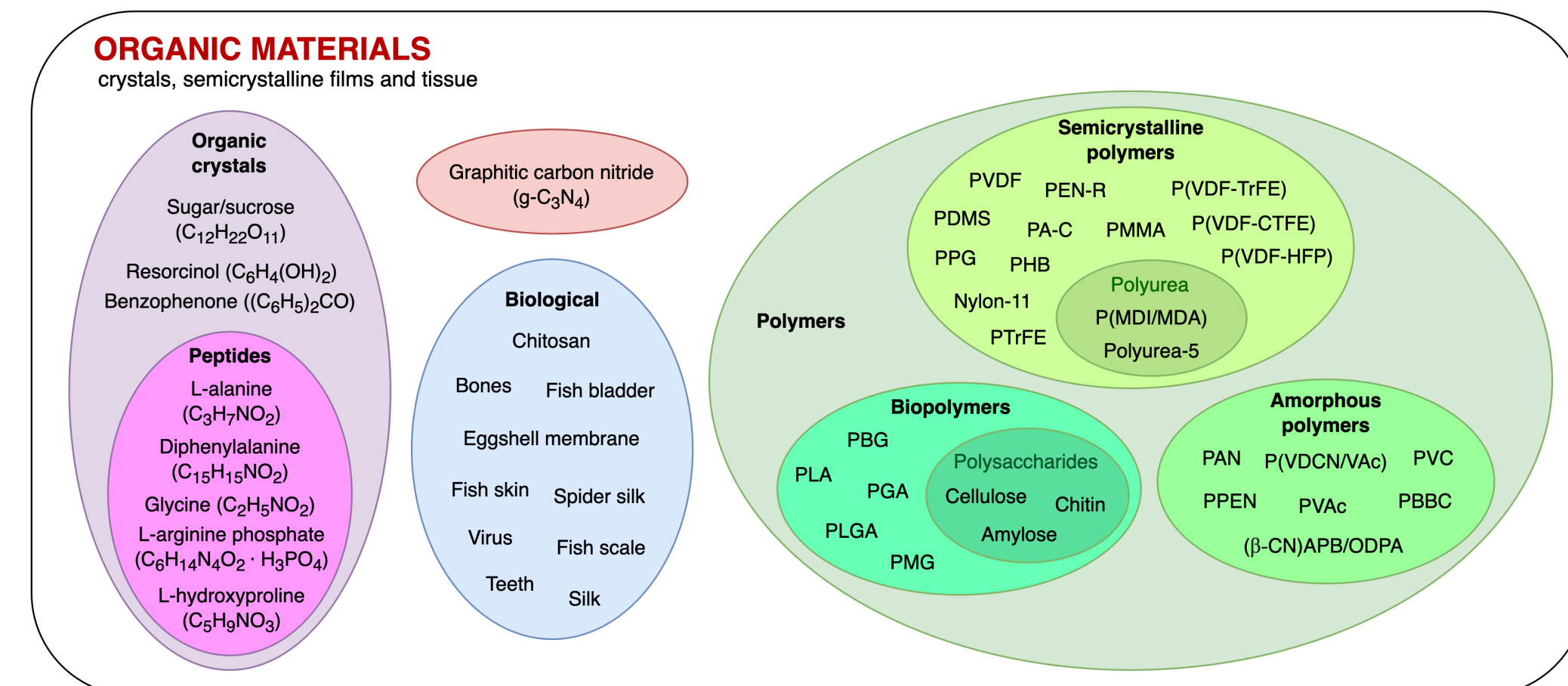
Lavoro di review sullo stato dell'arte attuale dell'energy harvesting meccanico con materiali piezoelettrici

- 1 Ricerca della piezoelettricità nei materiali
- 2 Studio delle strutture cristalline e delle proprietà fisiche dei materiali (ferroelettricità e paraelettricità)
- 3 Classificazione dei materiali in **famiglie**
 - ossidi ferroelettrici (perovskiti, bronzo-tungsteni, ilmeniti...)
 - ossidi non ferroelettrici (quarzo, silleniti, langasiti...)
 - semiconduttori e metalli (wurtziti, zinoblende, minerali...)
 - materiali organici (peptidi, polimeri semicristallini e amorfi...)
 - sali (tartrati, sali ferroelettrici e paraelettrici...)



Selezione di materiali con caratteristiche di biocompatibilità (green), facile reperibilità e lead-free

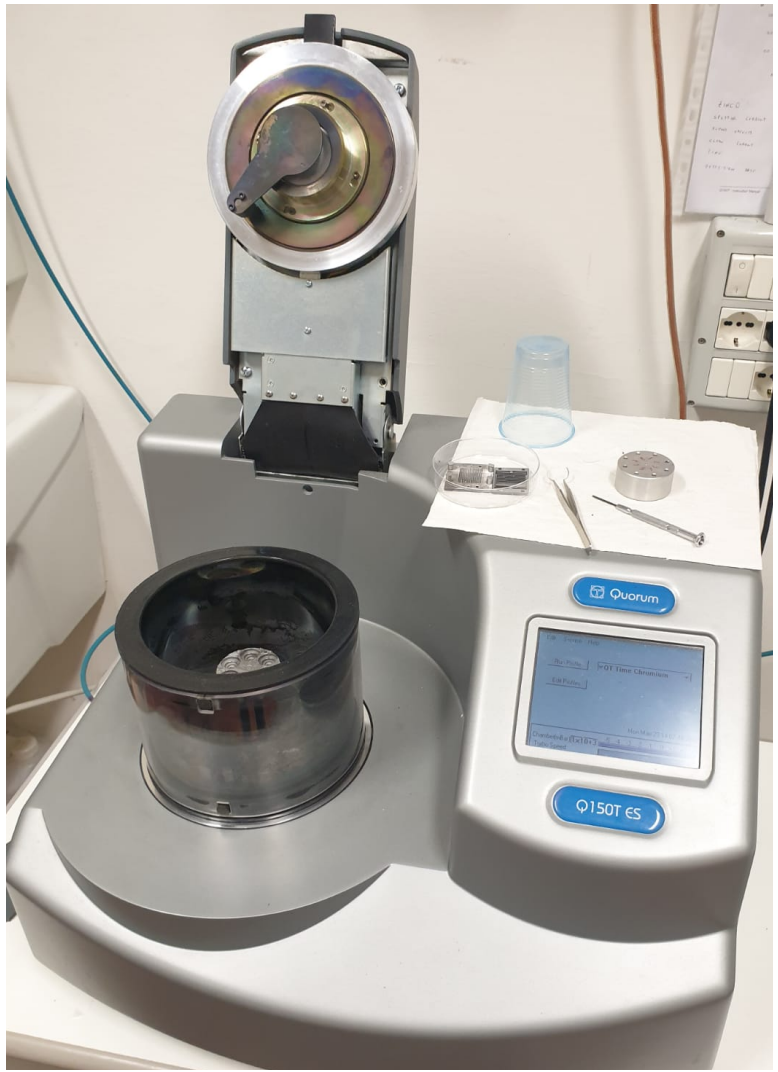
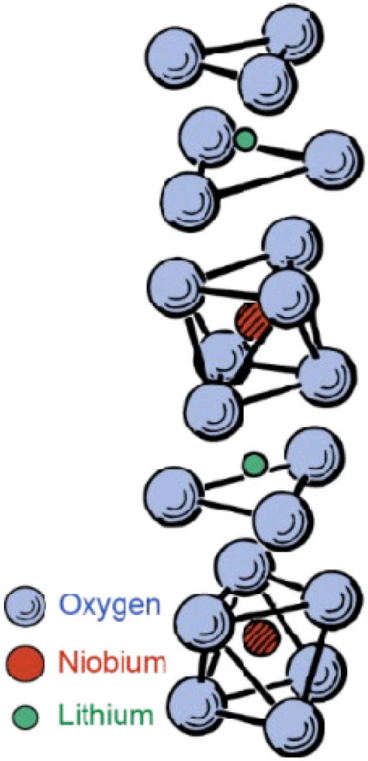
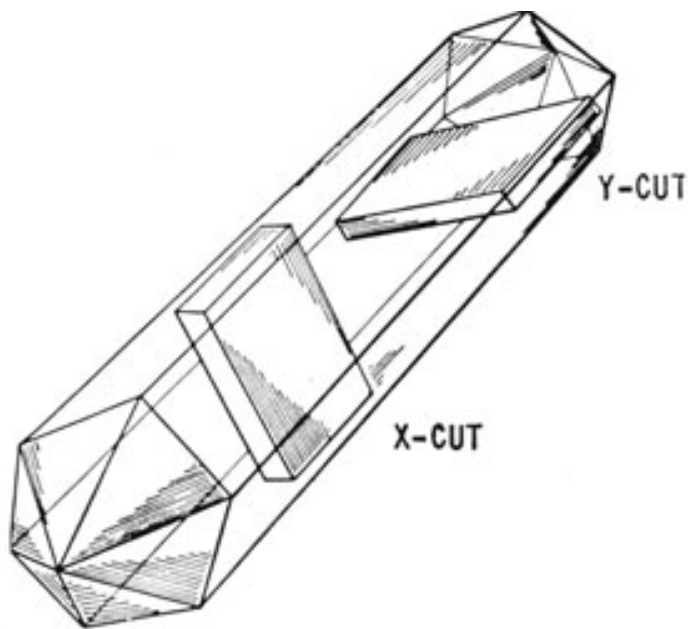
Clementi, G.; Cottone, F.; Di Michele, A.; Gammaitoni, L.; Mattarelli, M.; **Perna, G.**; Suarez-Lopez, M.; Baglio, S.; Trigona, C.; Neri, I.; *Review on Innovative Piezoelectric Materials for Mechanical Energy Harvesting*, MDPI Energies



Fabbricazione del campione piezoelettrico

1 Campione di niobato di litio LiNbO_3
 frammento di cristallo tagliato **x-cut**
 (spessore $L = 0.5 \text{ mm}$)

- biocompatibile
- duttile nella lavorazione
- basso costo
- innovativo
- conoscenza "parziale" in letteratura



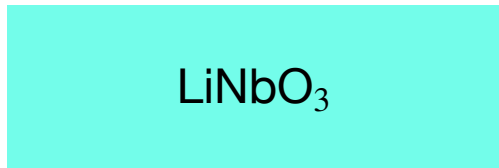
spessore totale
102 nm

2 Fase di pulizia del cristallo → eliminazione delle impurità (acetone/etanolo/acqua)

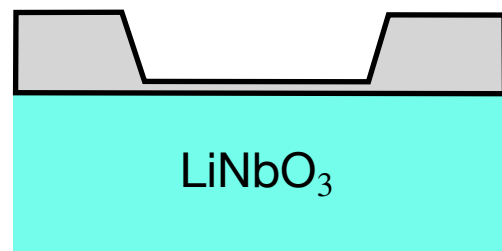
3 Deposizione degli elettrodi Cr-Au
 tecnica di sputtering con maschera

deposizione del cromo di 60 s → 27 nm
 deposizione dell'oro di 100 s → 75 nm

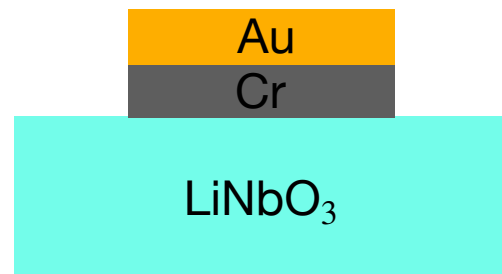
Step #1: materiale piezo



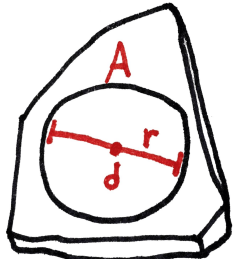
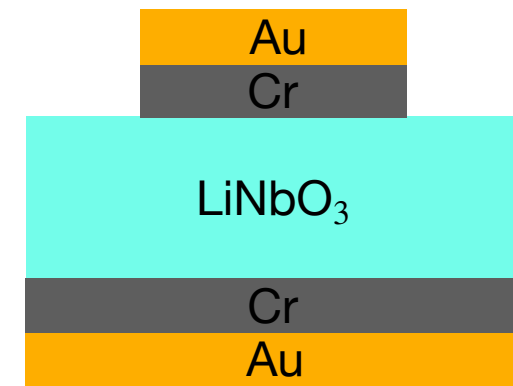
Step #2: applicazione maschera



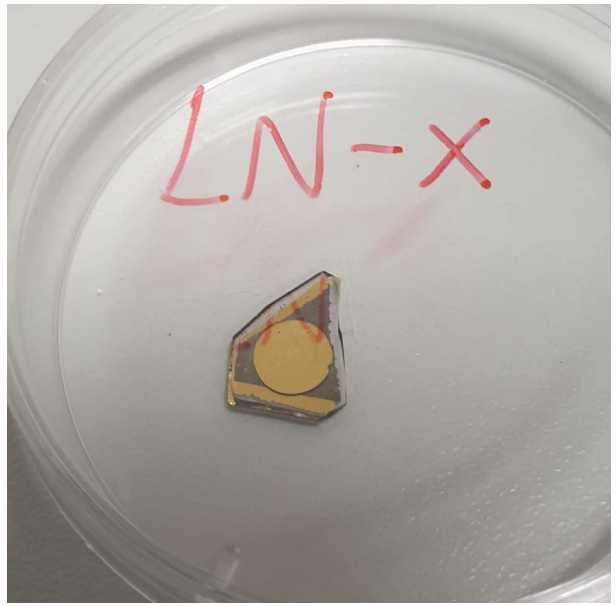
Step #3: sputtering Cr/Au (sopra)



Step #4: sputtering Cr/Au (sotto)

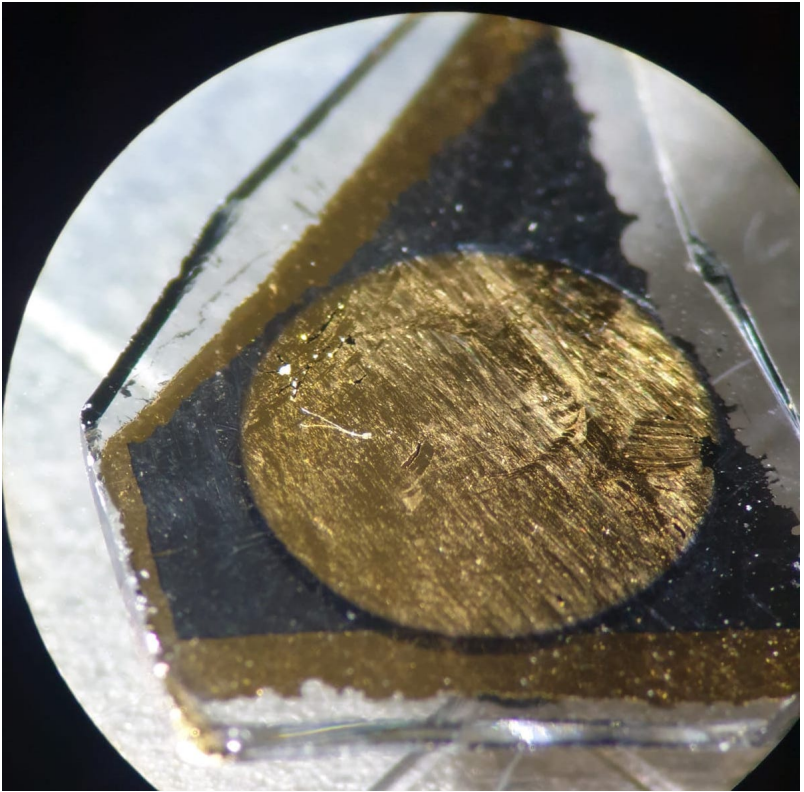
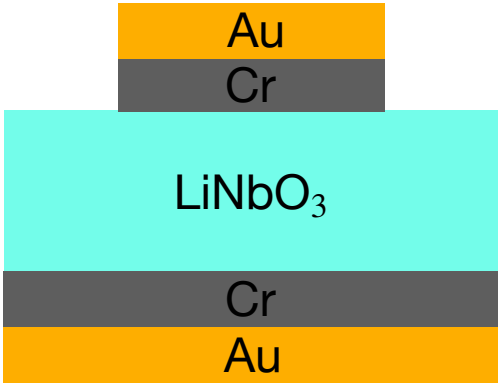


$d = 6 \text{ mm}$
 $A = 0.28 \text{ cm}^2$

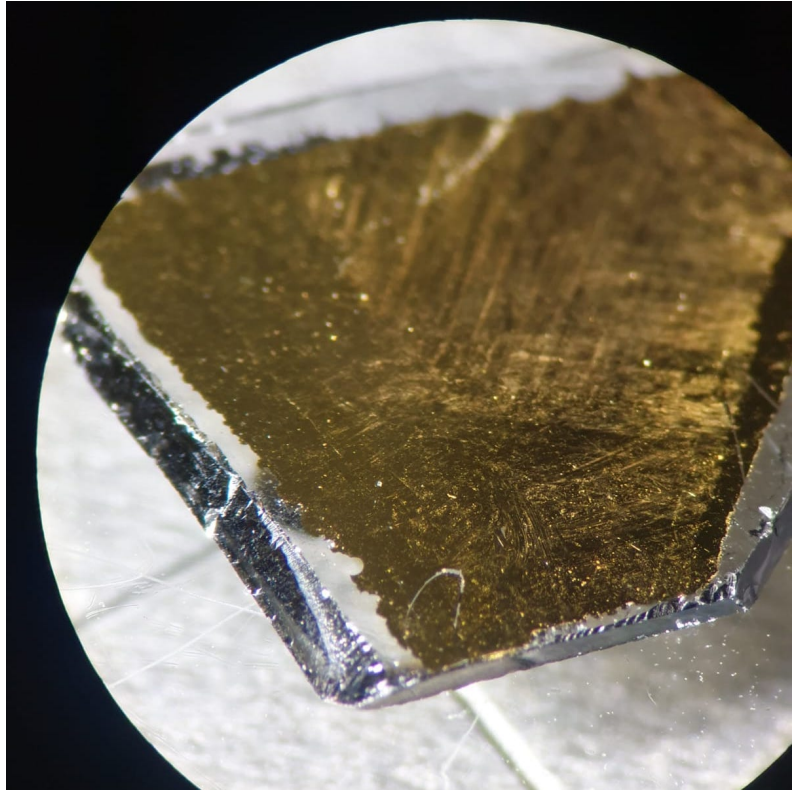


Caratterizzazione del dispositivo (1): microscopio ottico + elettronico

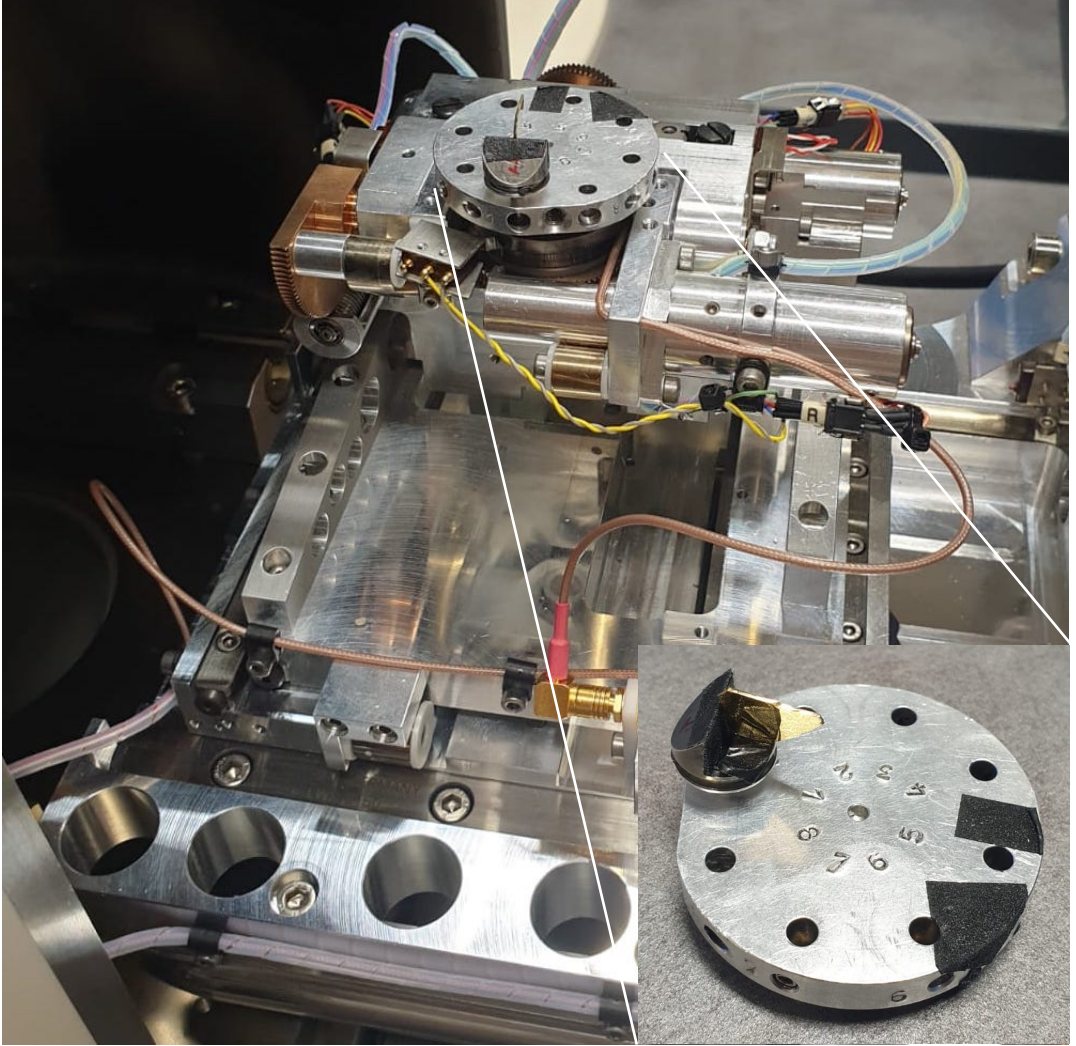
1 Caratterizzazione attraverso il microscopio ottico



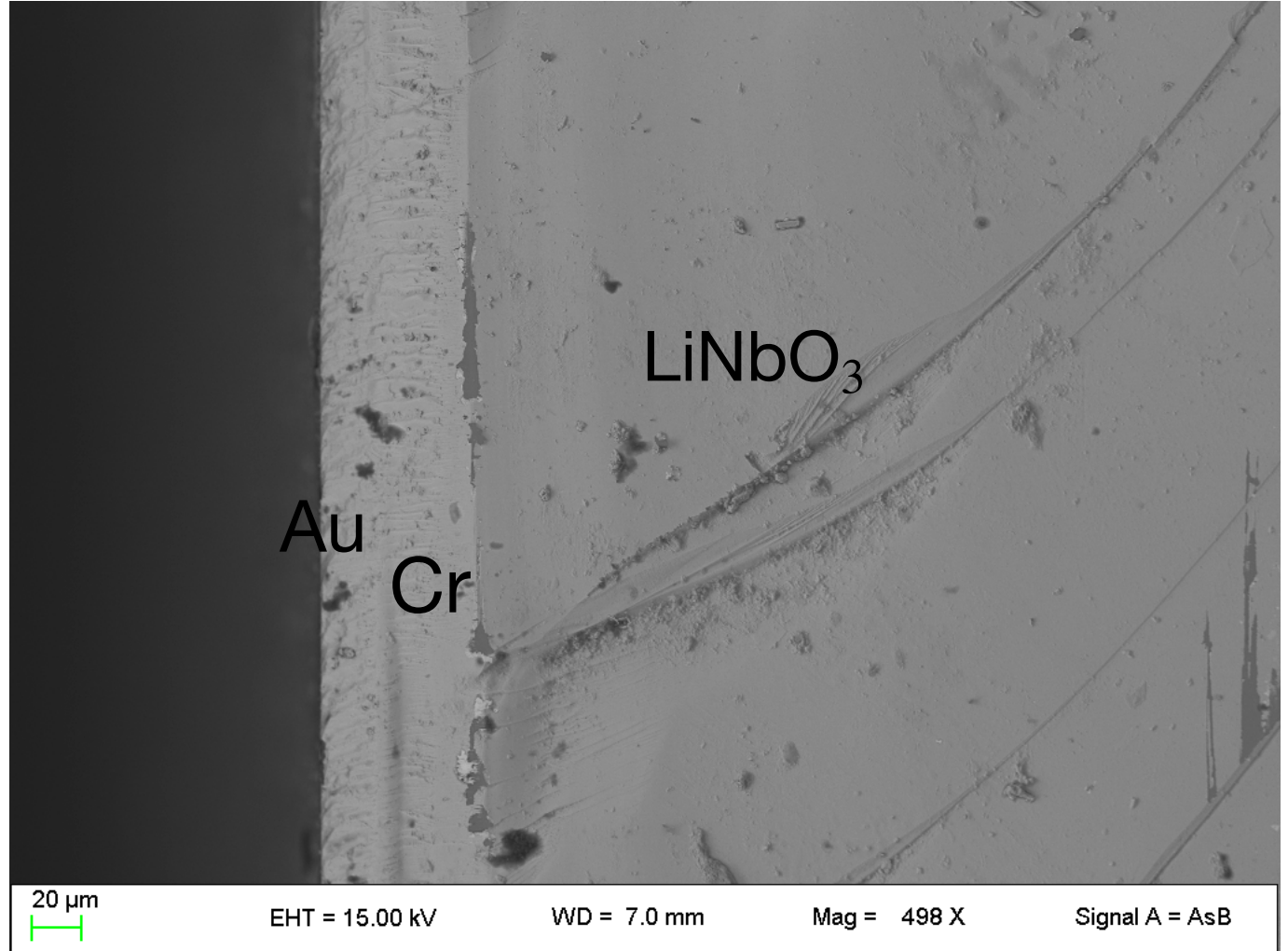
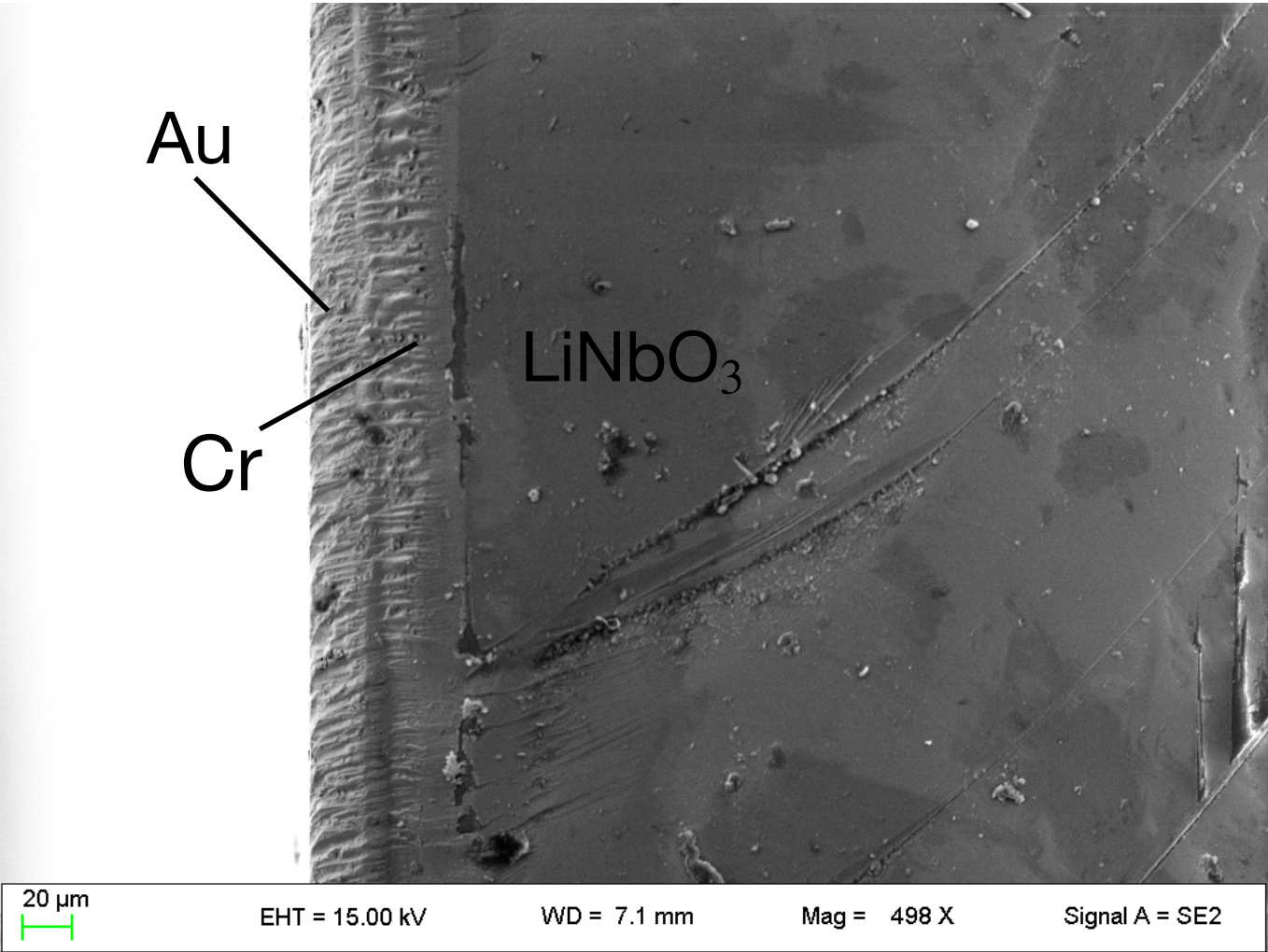
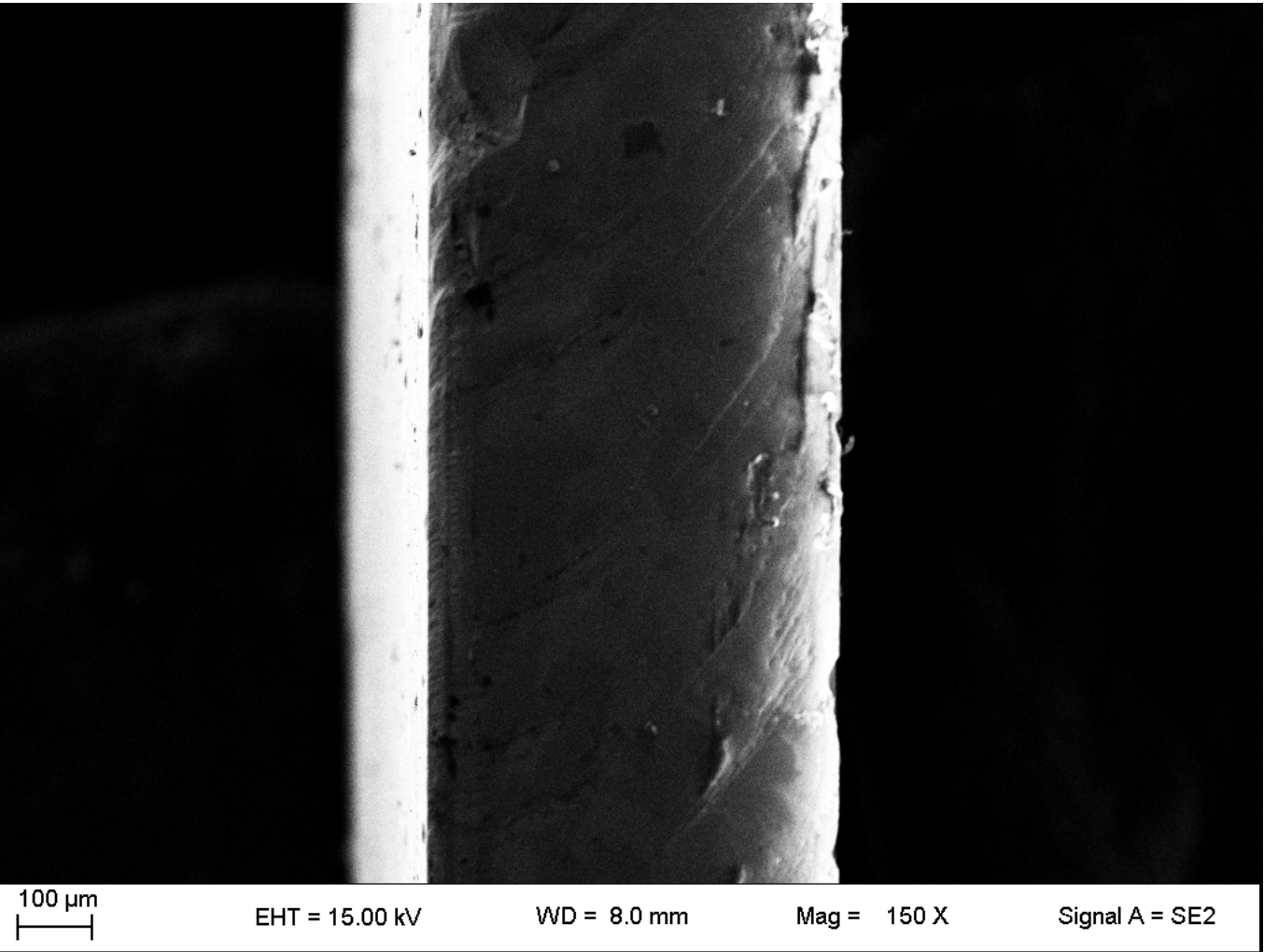
fronte



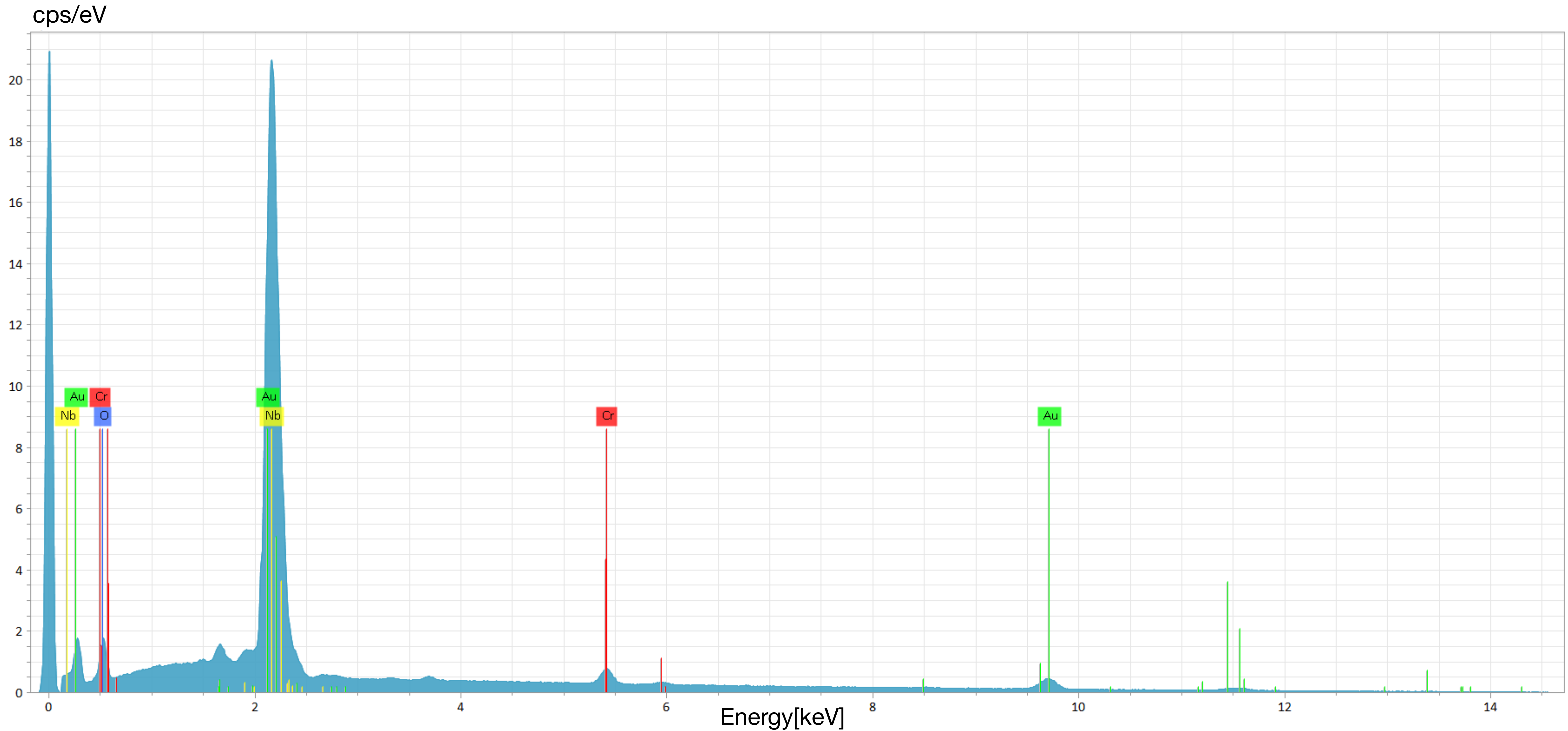
retro



2 Caratterizzazione attraverso il SEM (Scanning Electron Microscope)



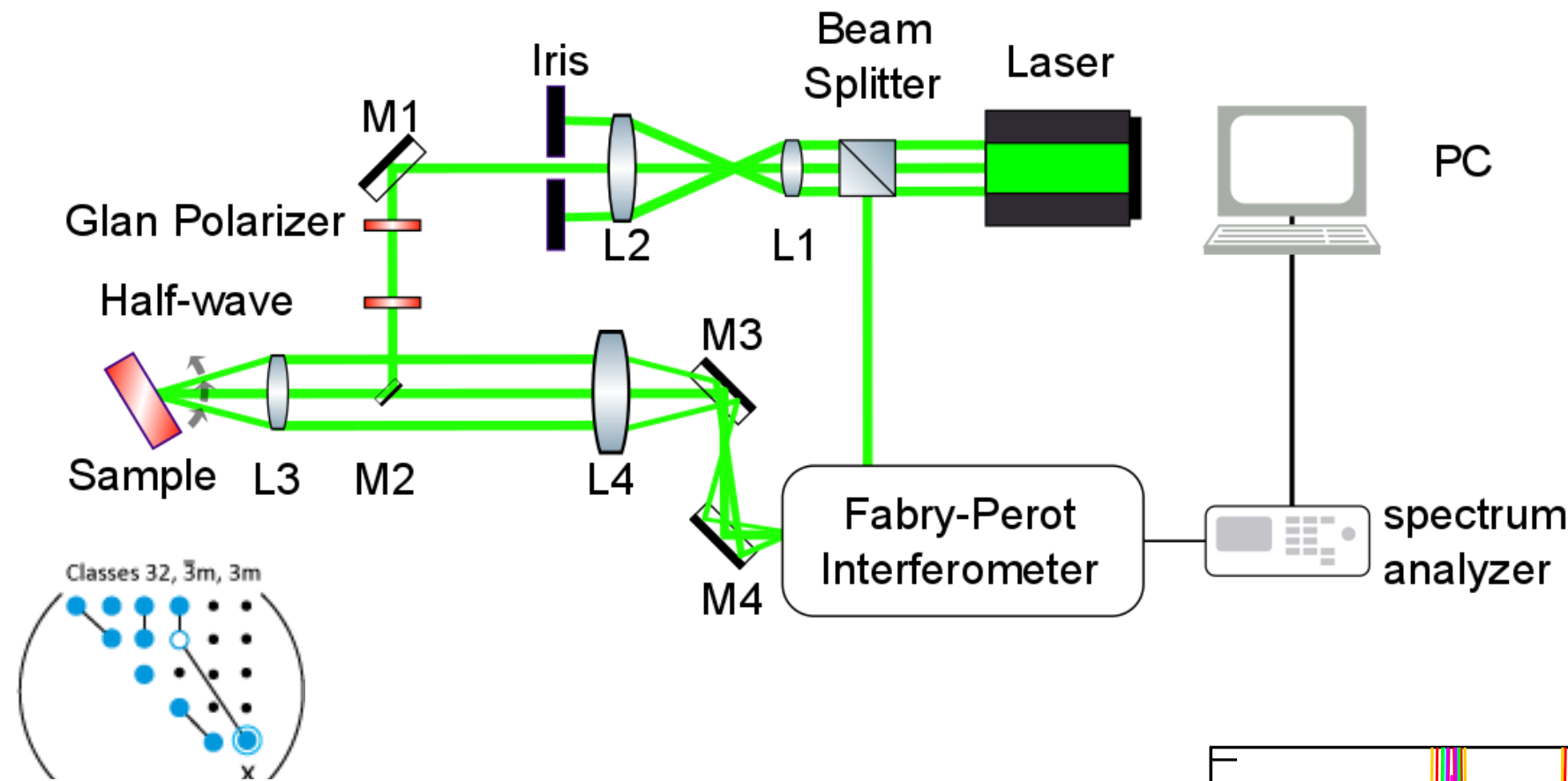
Caratterizzazione del dispositivo (2): composizione chimica al SEM



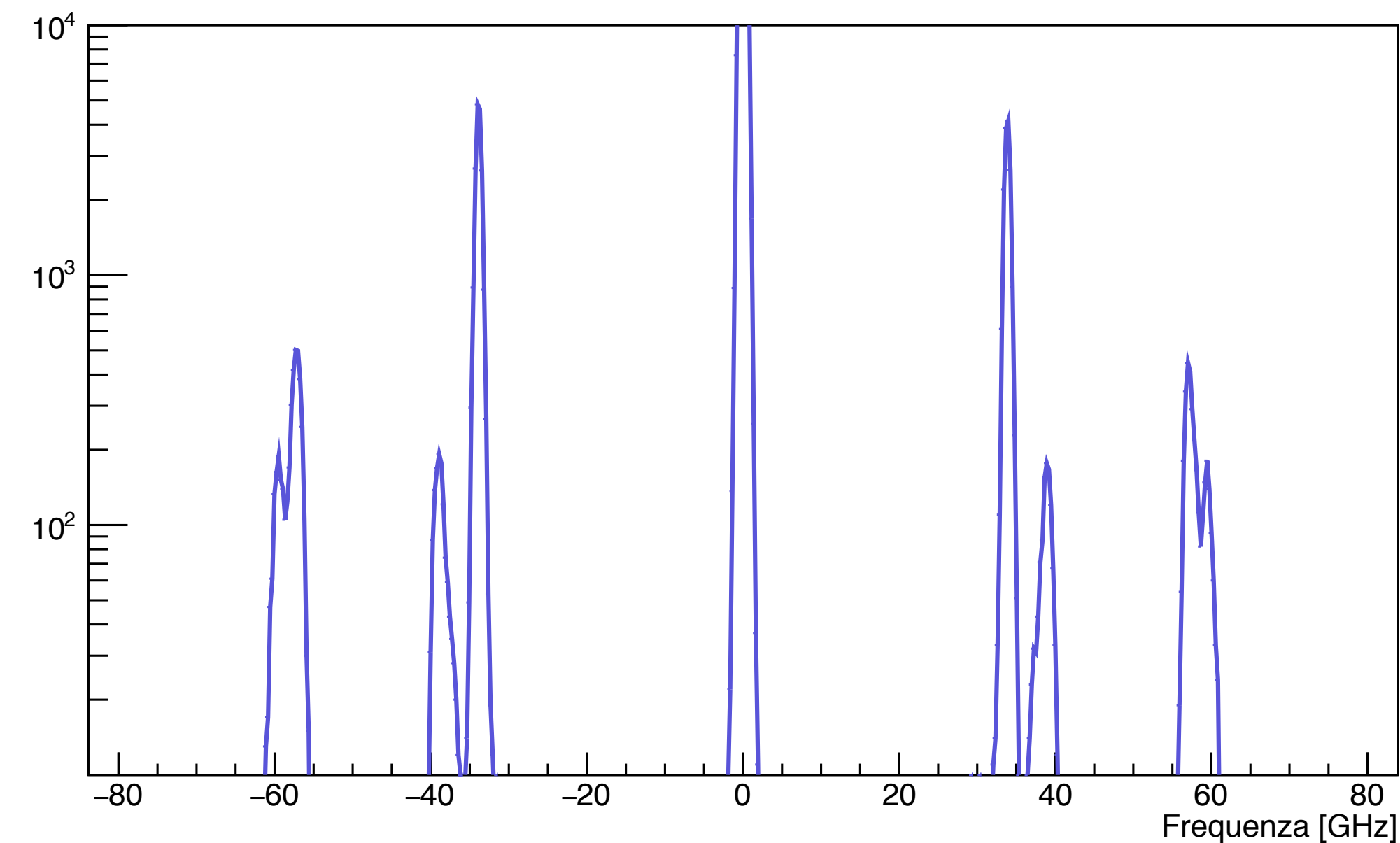
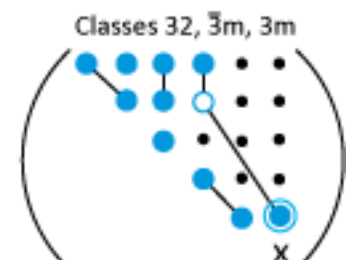
Caratterizzazione del dispositivo (3): spettroscopia Brillouin + Raman

Uso della spettroscopia Brillouin e Raman per la misura del comportamento meccanico del materiale

- 1** Spettroscopia Brillouin
 scattering anelastico di fotoni
 con fononi a bassa energia
 comportamento **elastico** del
 materiale (**su larga scala**)
 costanti del tensore elastico C_{ij}



- 2** Spettroscopia Raman
 scattering anelastico di fotoni
 che coinvolge modi vibrazionali
 molecolari ad alte frequenze
 orientamento cristallografico
 del campione

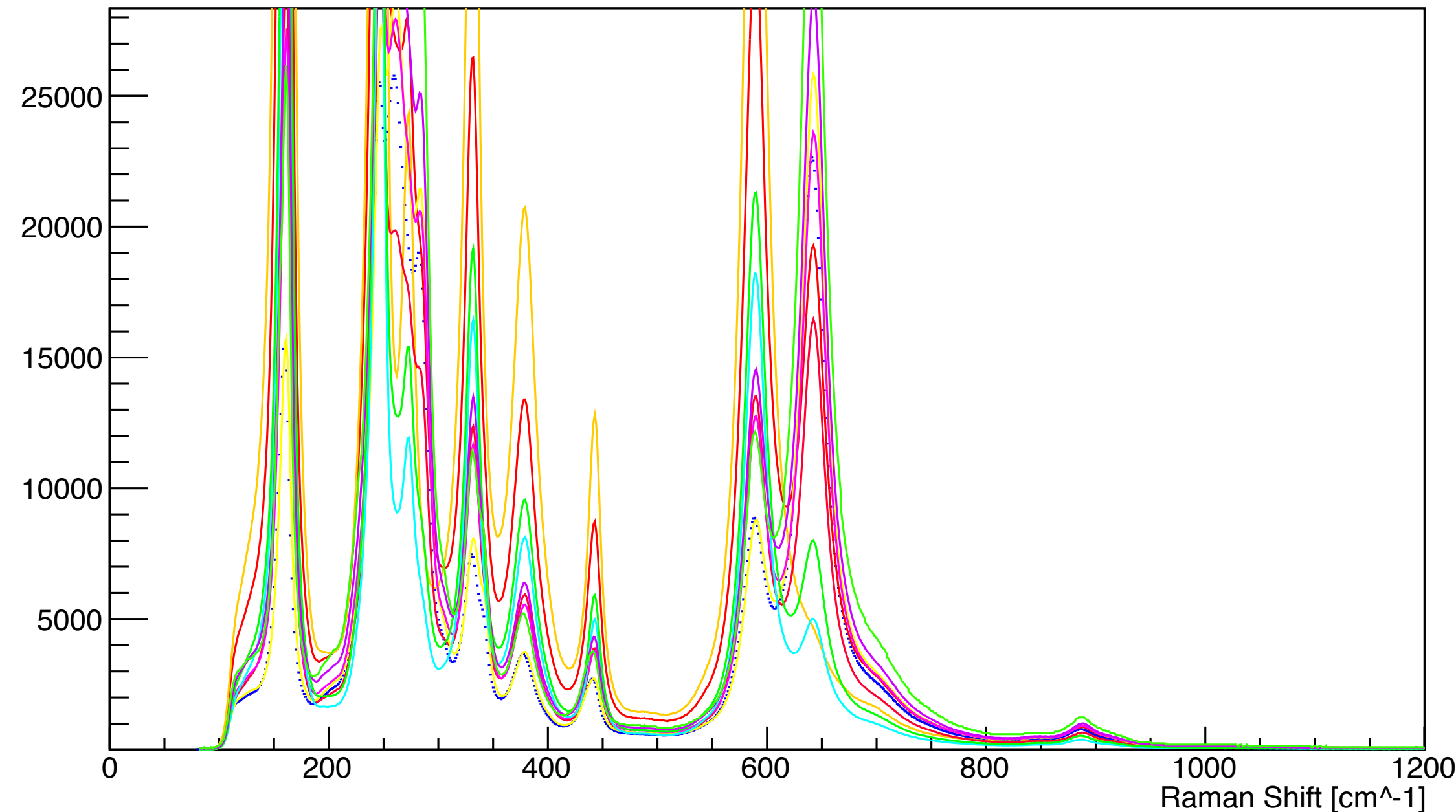


$$C_{11(L_x)} = \rho V_x^2 \simeq 195$$

$$C_{44(T_y)} = \rho V_y^2 \simeq 70$$

$$C_{66(T_z)} = \rho V_z^2 \simeq 94$$

[GPa]



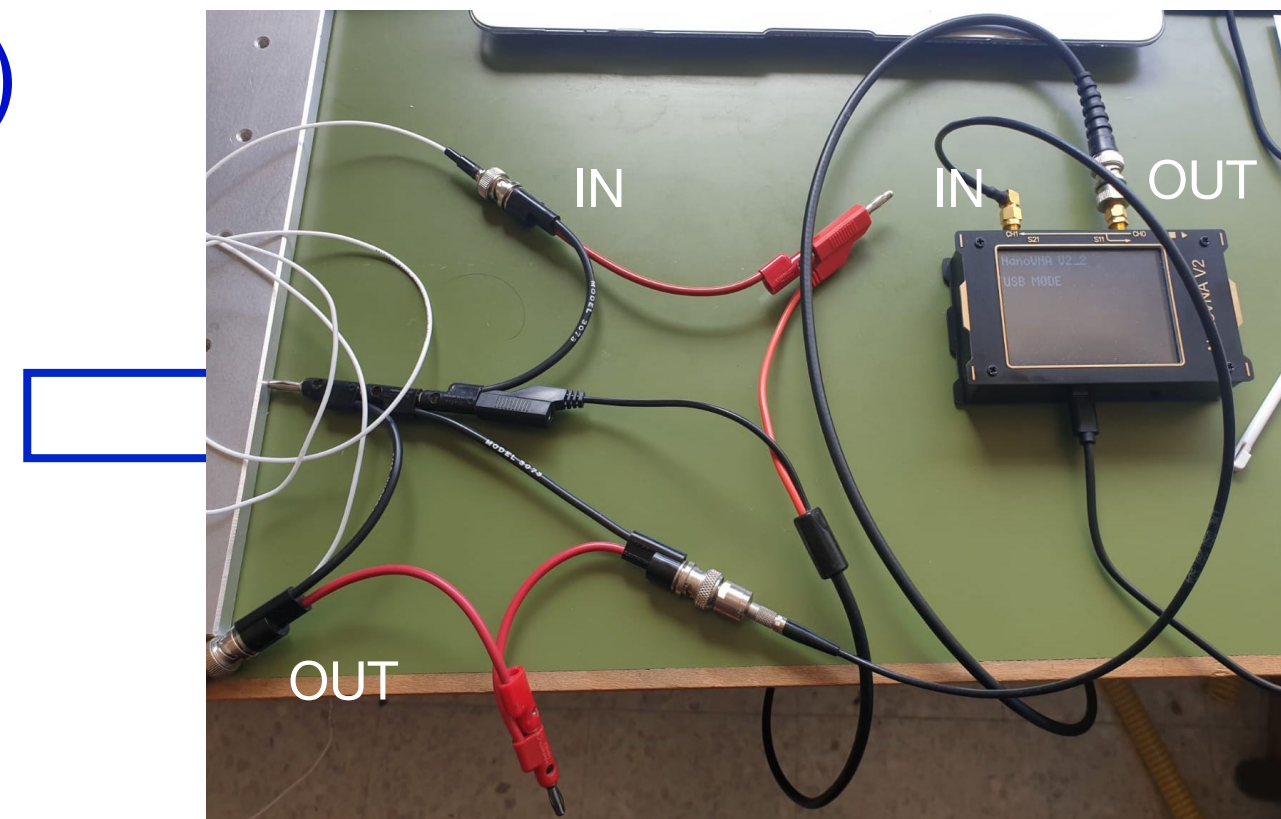
Caratterizzazione del dispositivo (4): analisi in frequenza

Implementazione di un sistema di misura **indiretta** dei coefficienti e costanti piezoelettriche del dispositivo

1 Analizzatore di rete vettoriale (nanoVNA V2)

analisi nel dominio delle frequenze dei segnali in ingresso e in uscita dal dispositivo

comportamento ad **alte** frequenze
50 kHz - 3 GHz

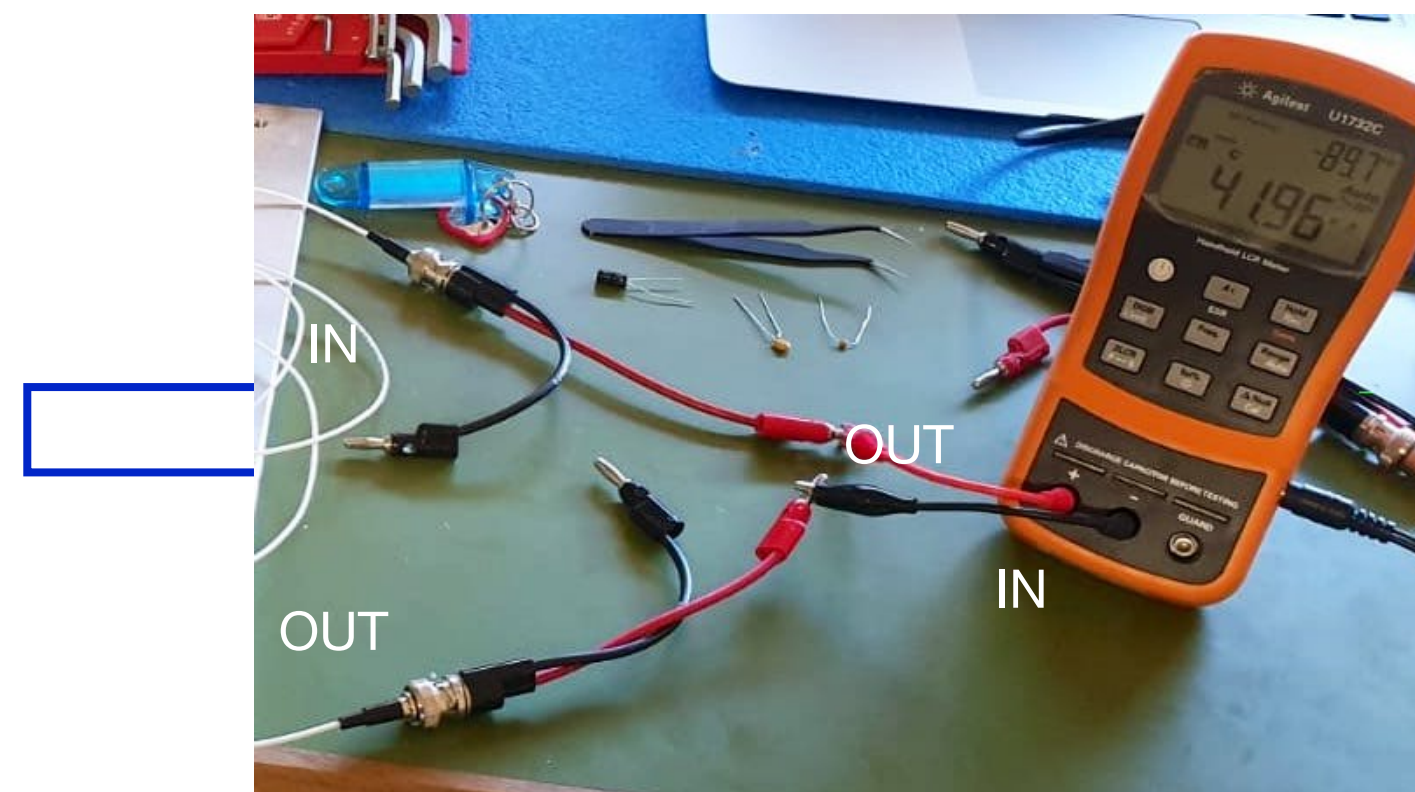


sine sweeping

2 Misuratore RLC palmare (Agilent U1732C)

misura in frequenza delle componenti di un circuito:
impedenza (Z)
induttanza (L)
capacità (C)
resistenza (R)

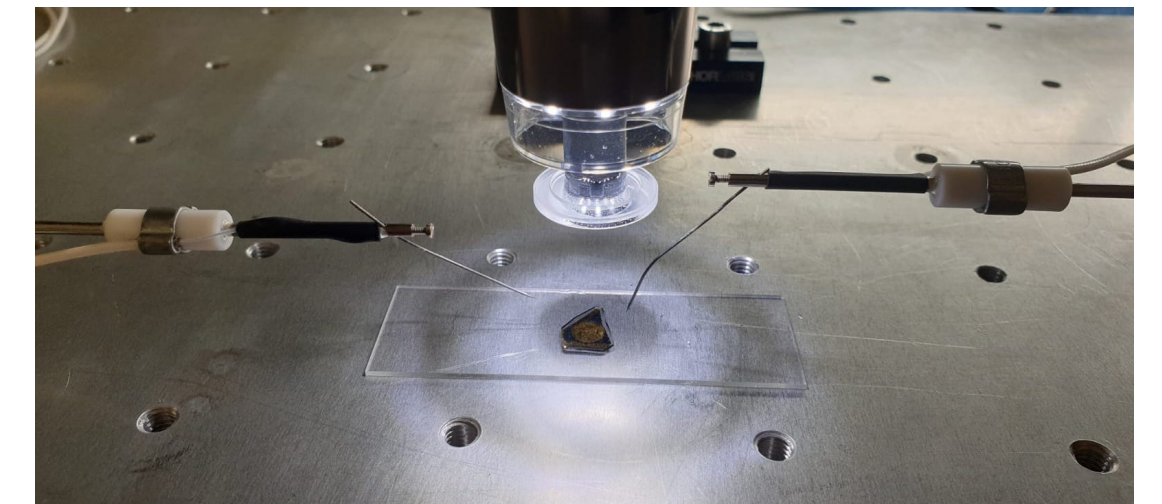
comportamento a **basse** frequenze
100 Hz - 10 kHz



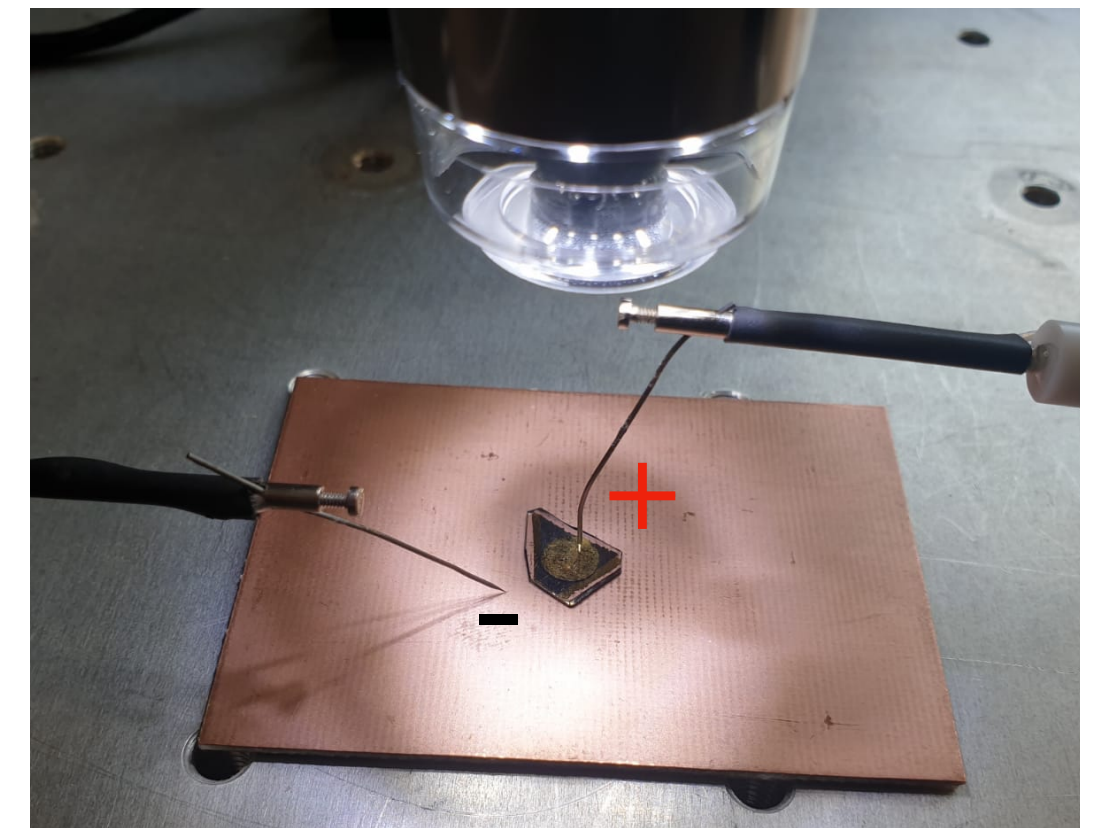
segnale in corrente alternata

3 Punte conduttive

- asta: rame stagnato
- punta: tungsteno



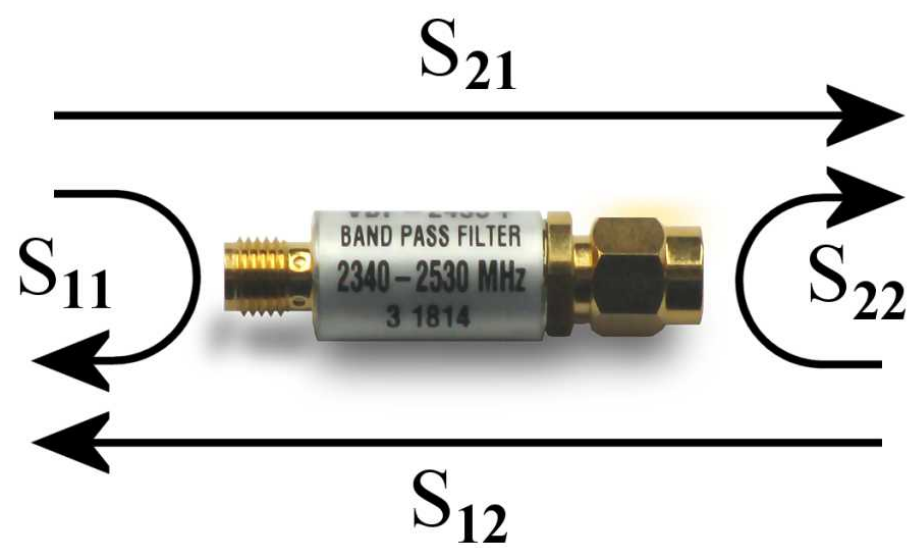
contatto con il DUT (device under test)



Caratterizzazione del dispositivo (5): misura della risonanza e antirisonanza

Misura della frequenza di risonanza del dispositivo attraverso l'analizzatore di rete (nanoVNA)

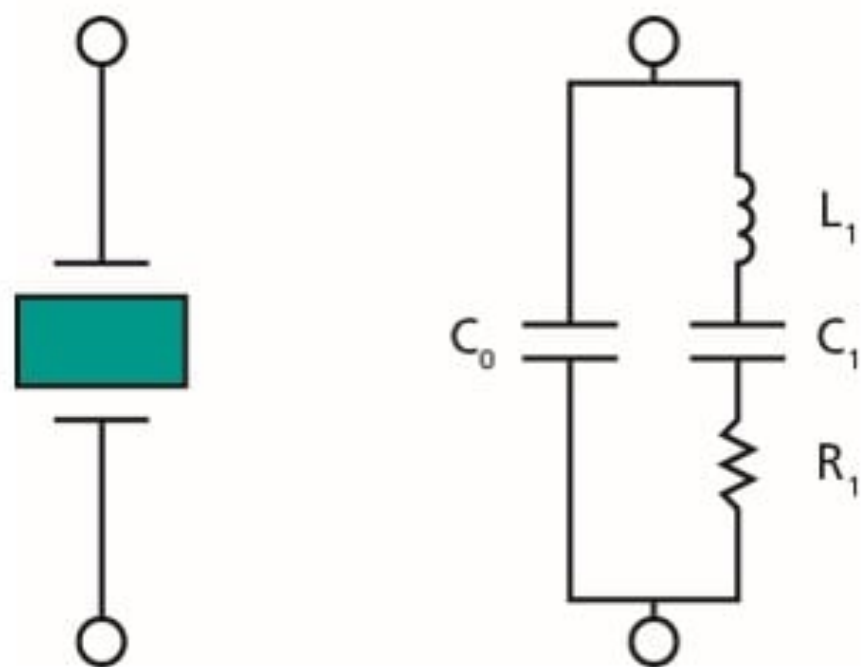
1 Teoria dei parametri di scattering



risposta in frequenza associata alla riflessione (\$S_{11}\$) e trasmissione (\$S_{21}\$) del segnale elettrico applicato

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad \text{2-port network}$$

2 Modello di Butterworth - Van Dyke

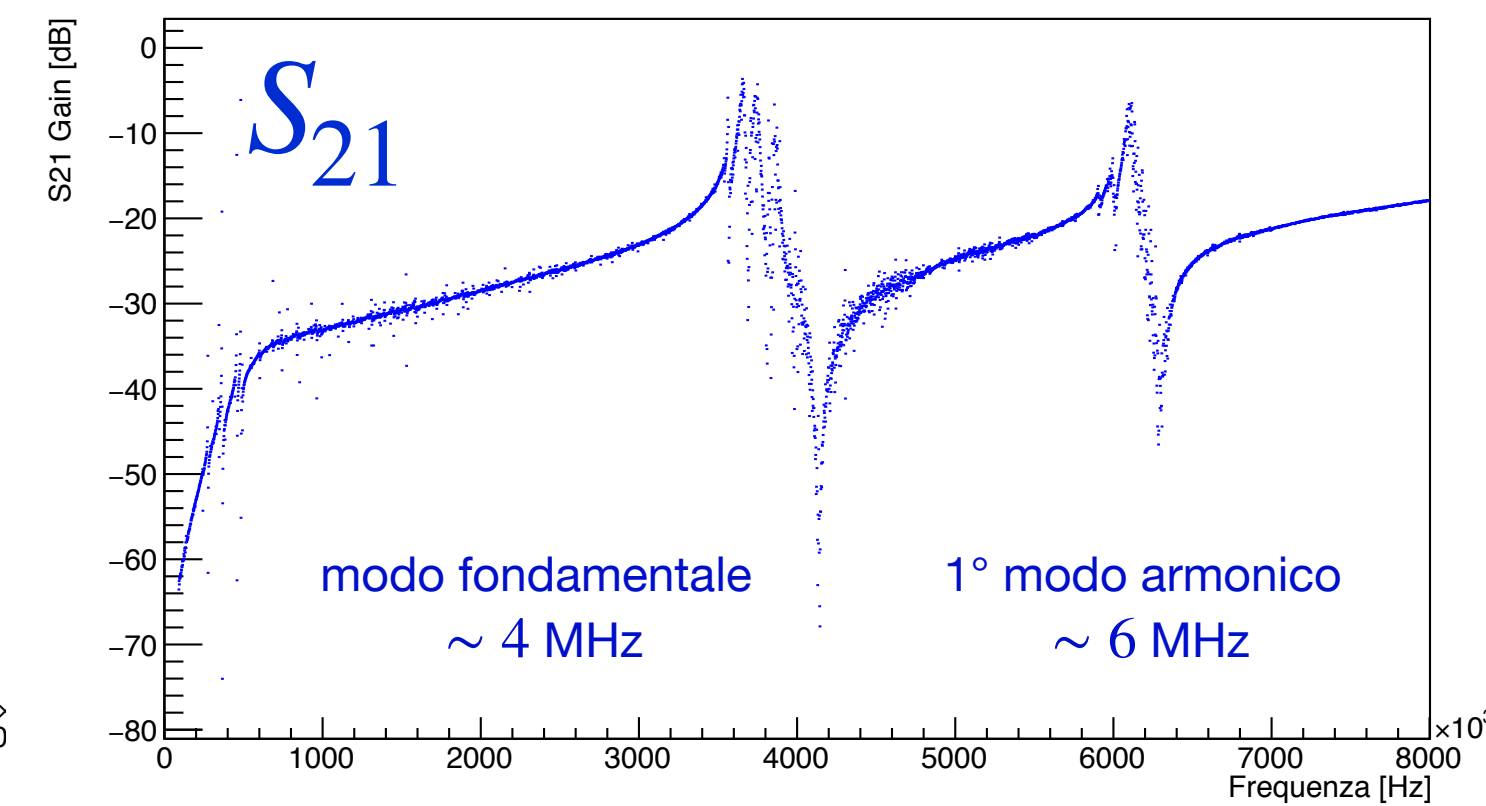
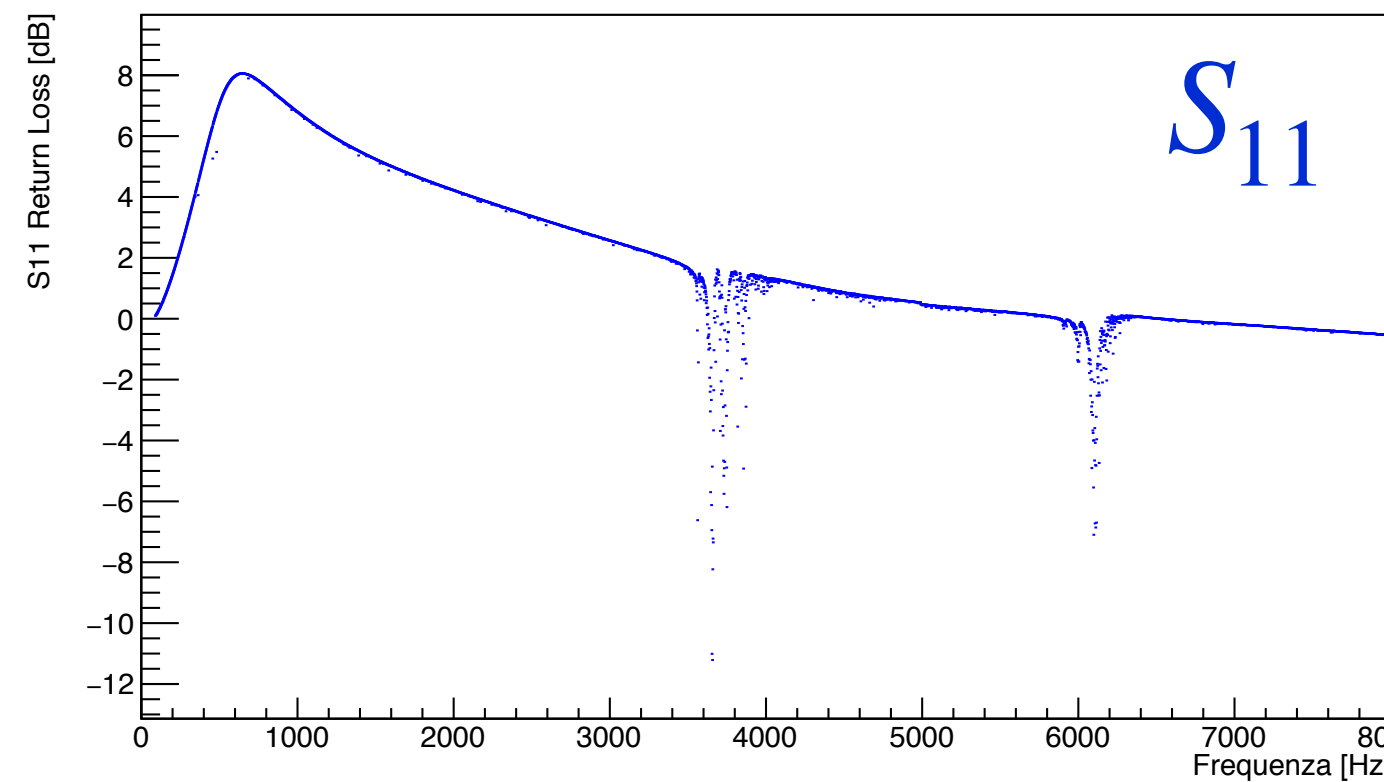


dispositivo come un circuito RLC

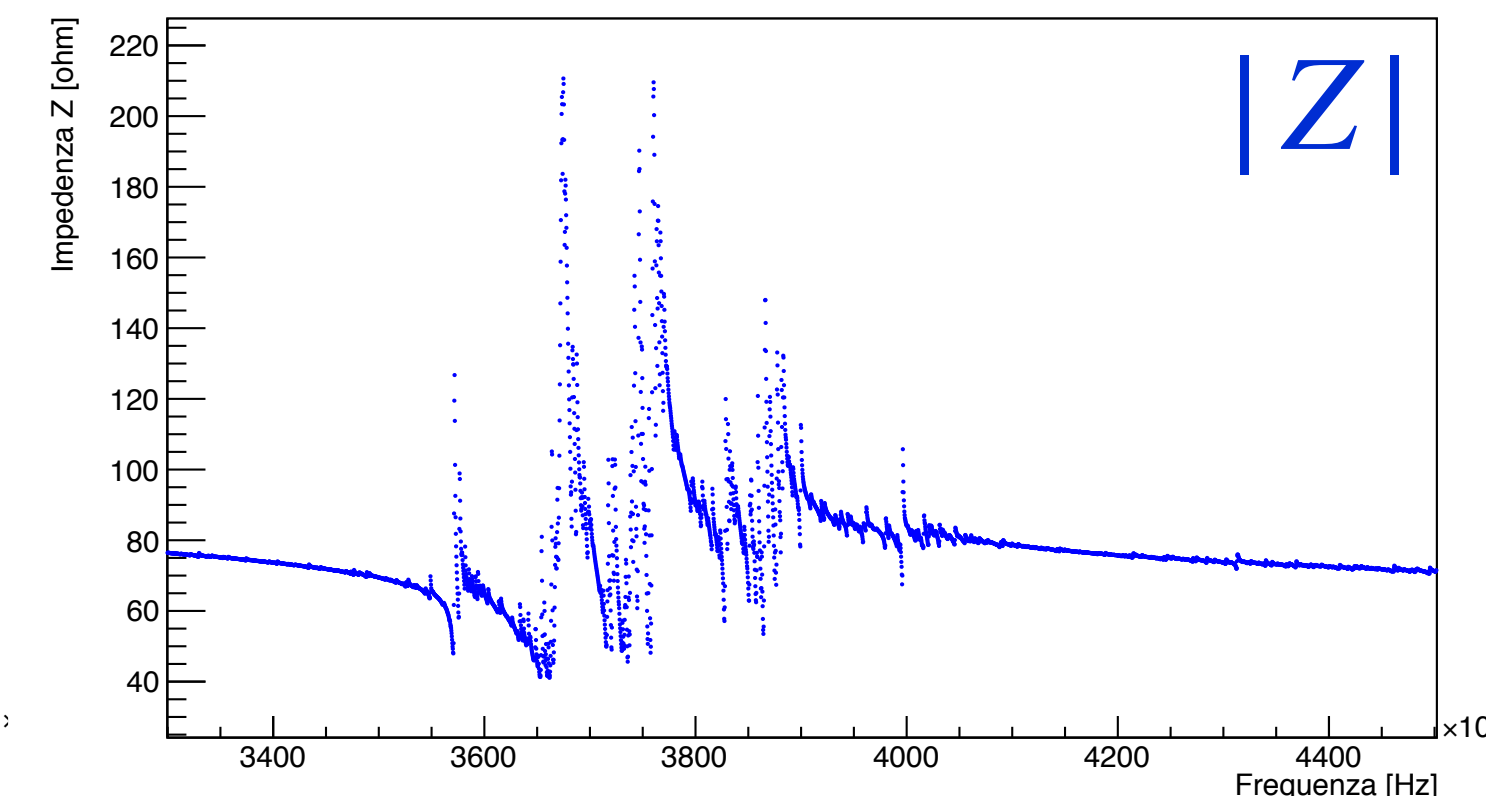
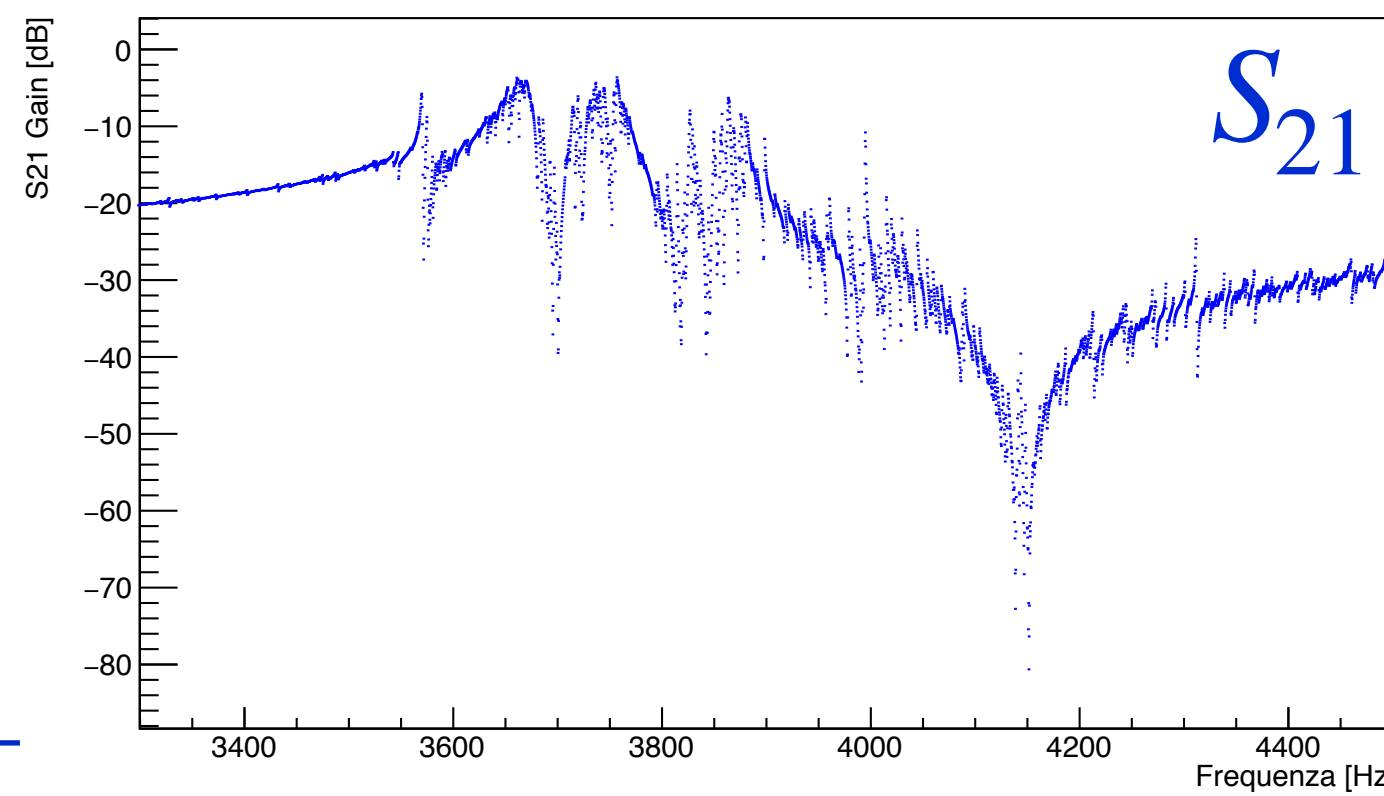
- static arm (\$C_0\$)
- motional arm (\$L_1, C_1, R_1\$)

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}} \quad f_p = f_s \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0}}$$

segnale intero



zoom sul modo fondamentale



$f_s \approx 3.758 \text{ MHz}$

$f_p \approx 4.153 \text{ MHz}$

stima del fattore di accoppiamento elettromeccanico $k^2 = \frac{\pi f_s}{2 f_p} \tan\left(\frac{\pi \Delta f}{2 f_p}\right) \approx 0.37 \%$

Caratterizzazione del dispositivo (6): misura della capacità e permittività elettrica

Misura diretta della capacità e **indiretta** della permittività del dispositivo attraverso il misuratore RLC (Agilent)

1 Capacità a basse frequenze

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{L} \simeq 42 \text{ pF} \quad \text{valore calcolato}$$

misure su 4 frequenze: 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz

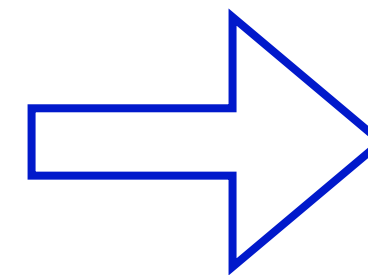
Frequenza (Hz)	Capacità (pF)
100 Hz	39 ± 10
120 Hz	40 ± 10
1 kHz	41.8 ± 1.2
10 kHz	41.9 ± 0.6

2 Permittività elettrica a basse frequenze

$$\varepsilon_r = \frac{CL}{\varepsilon_0 A} \simeq 84 \quad \text{valore teorico}$$

comportamento “costante” a frequenze inferiori alla risonanza

Frequenza (Hz)	Permittività
100 Hz	78 ± 24
120 Hz	80 ± 24
1 kHz	83.5 ± 6.6
10 kHz	83.8 ± 5.5



NEXT: Misura della capacità e della permittività elettrica estesa ad alte frequenze

Caratterizzazione del dispositivo (7): training all'AFM (work in progress)

Preparazione all'utilizzo dell'AFM (Atomic Force Microscope) per misure quasi-statiche della piezoelettricità

OBIETTIVO applicazione di una tensione elevata al dispositivo sotto l'AFM \longrightarrow spostamento della punta dell'AFM per deformazione piezoelettrica del cristallo \longrightarrow coefficiente piezoelettrico $d_{ij} \left[\frac{pC}{N} \right]$

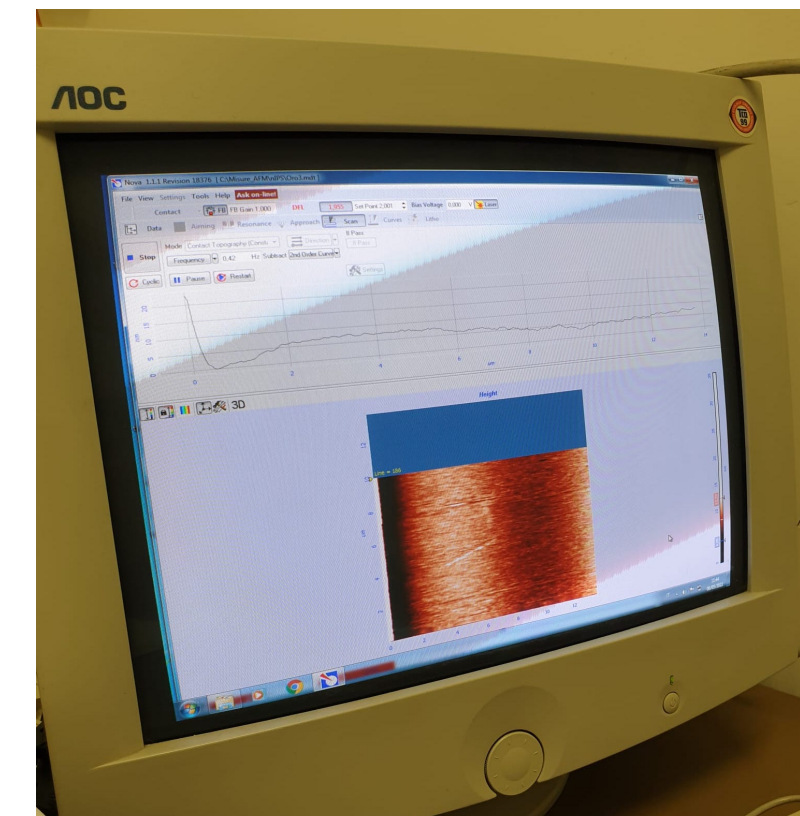
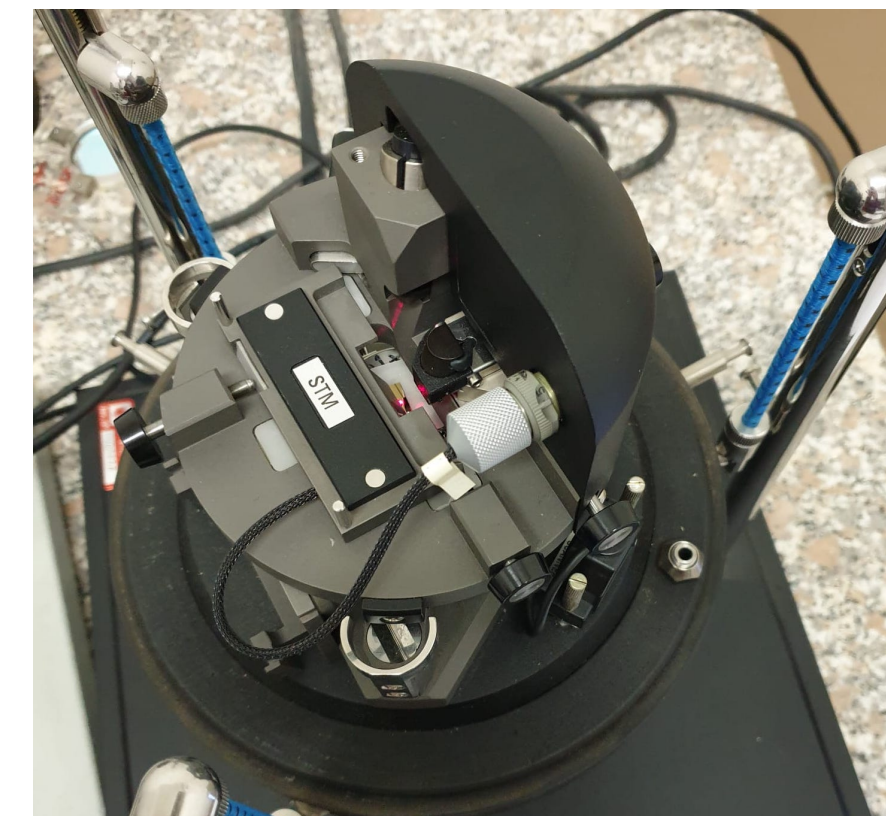
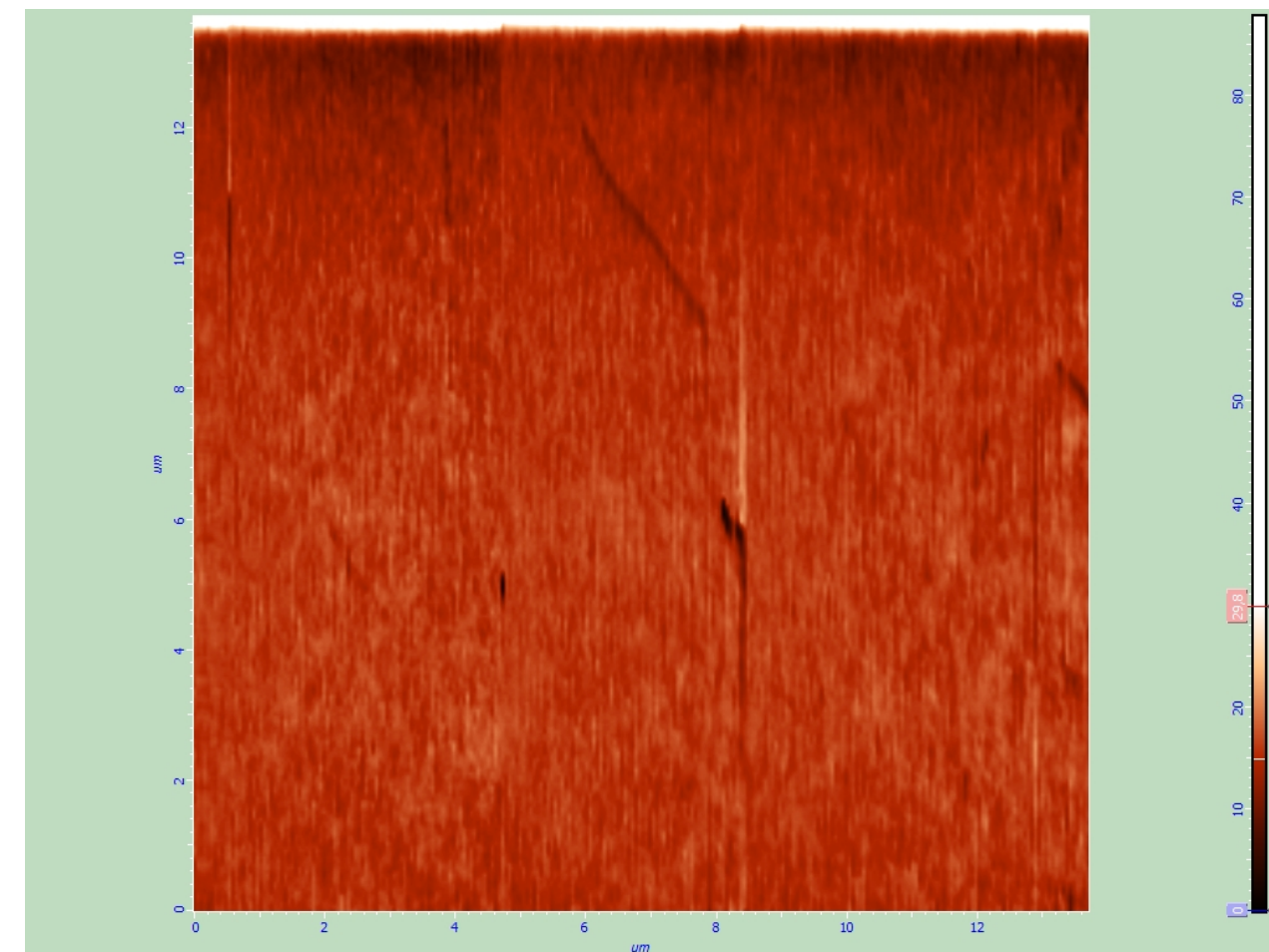
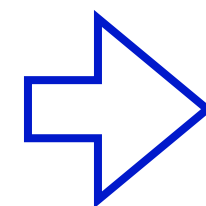
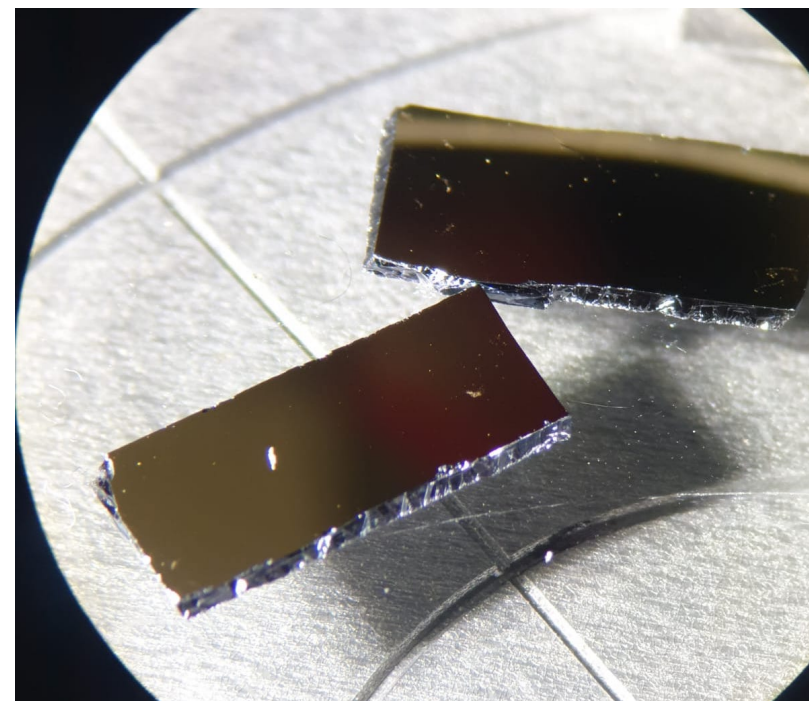
① Studio teorico del funzionamento del microscopio \longrightarrow effetto piezo inverso

② Metodologia della procedura d'uso \longrightarrow **topografia** delle superfici

- contact topography
- semi-contact topography

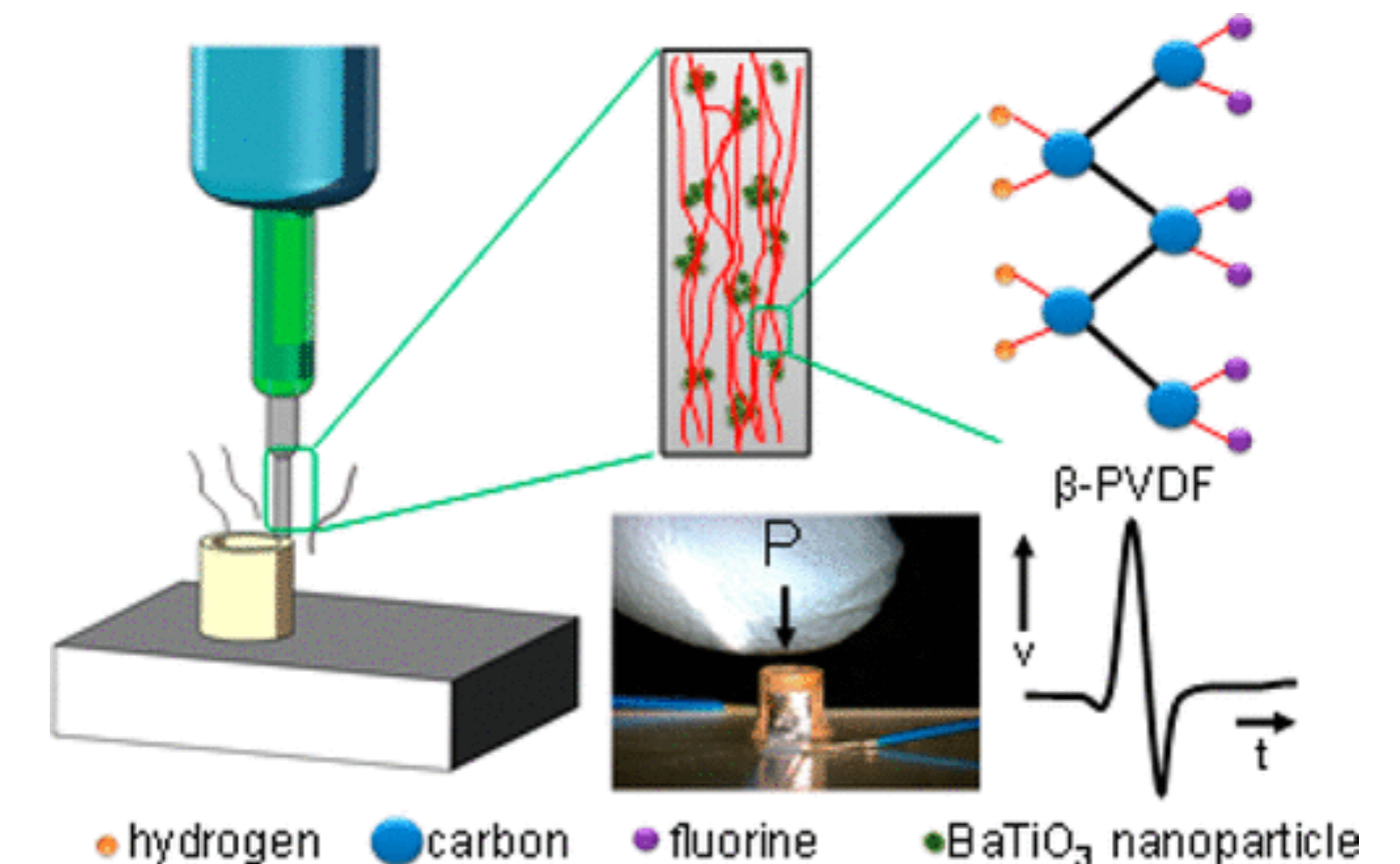
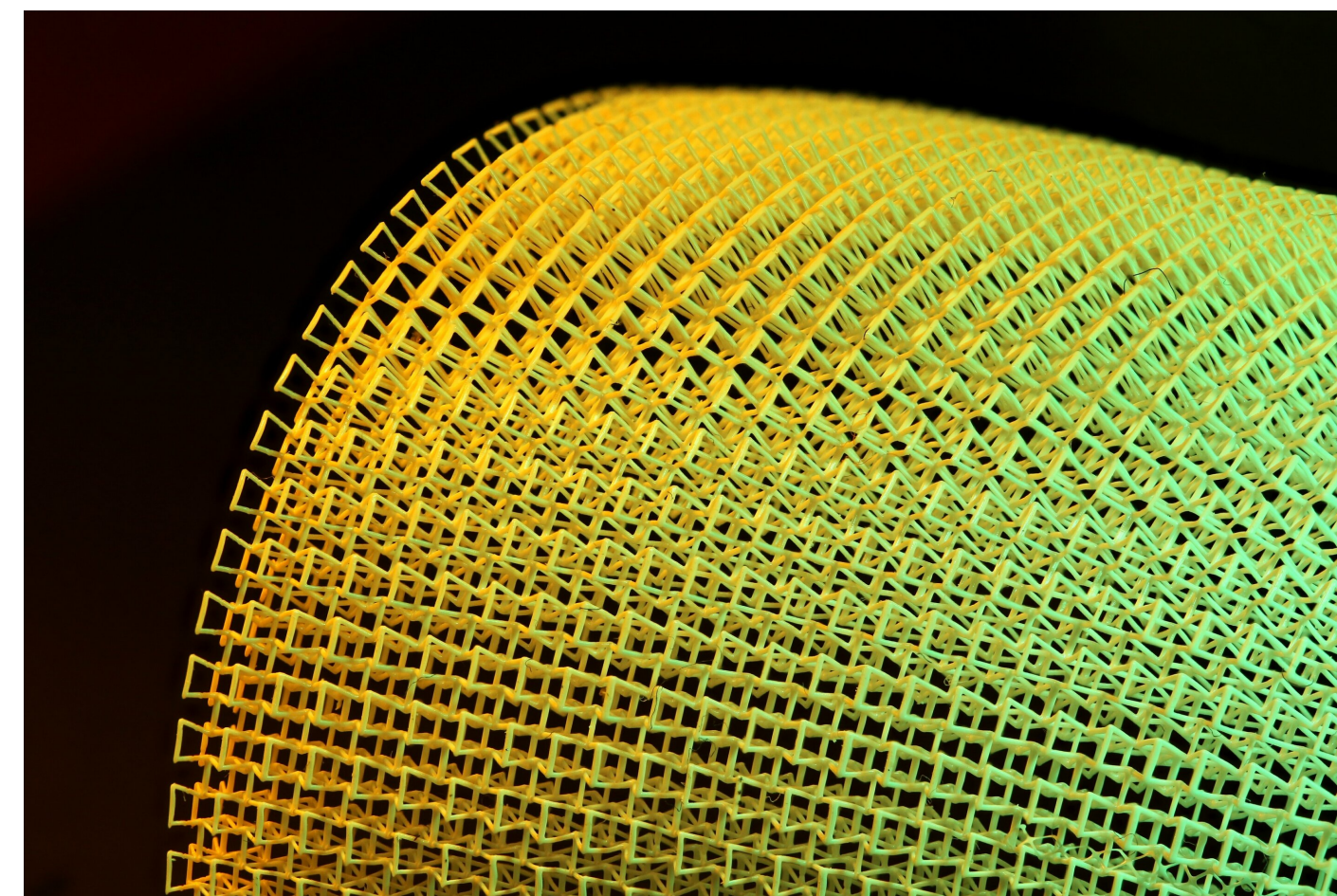
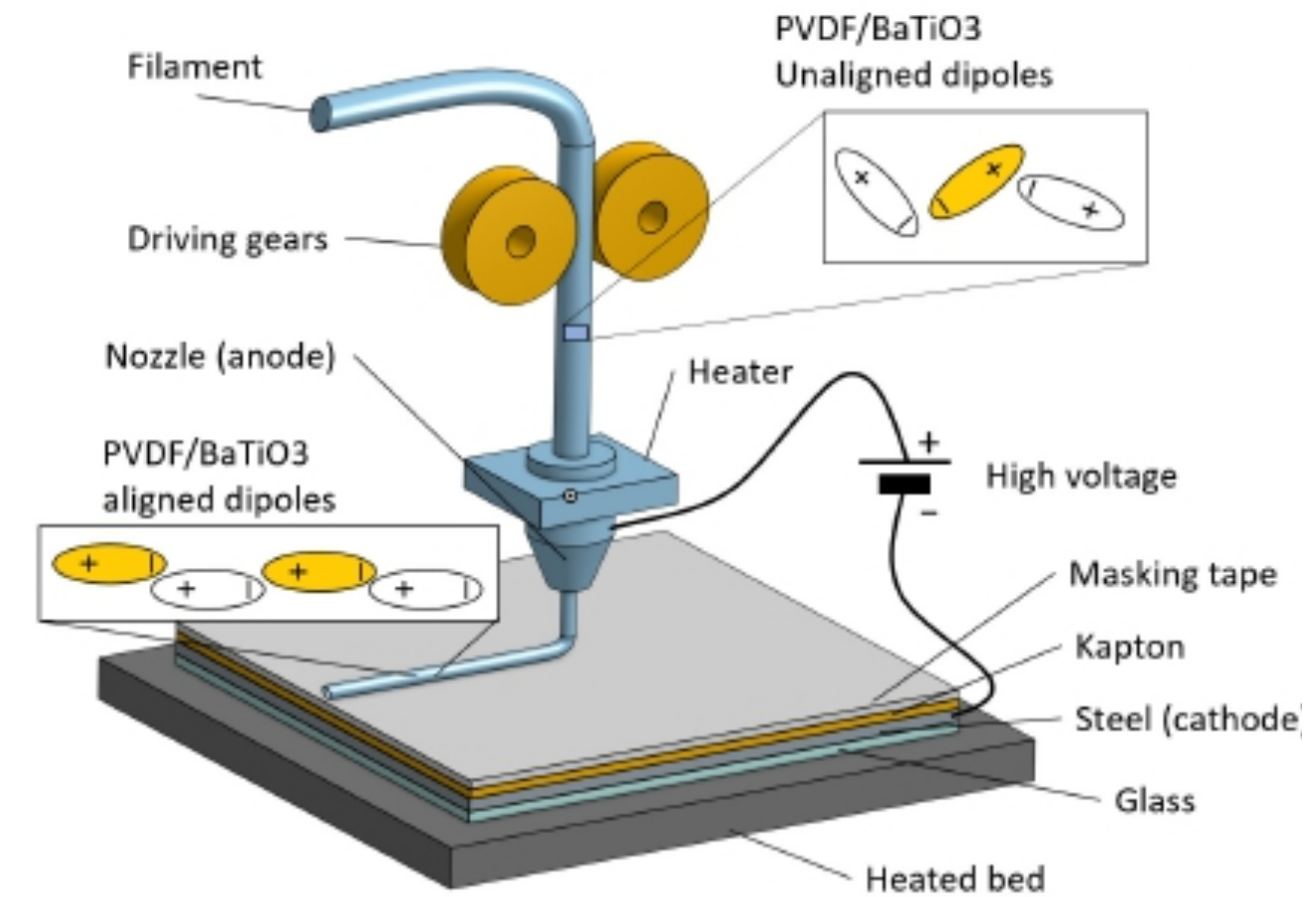
③ Uso delle funzioni \longrightarrow analisi statistica e di Fourier delle immagini $\begin{cases} \text{rugosità della superficie} \\ \text{altezza media del campione} \\ \text{distanza tra due punti} \end{cases}$

Prova con griglia di calibrazione e su campioni Si-Cr-Au

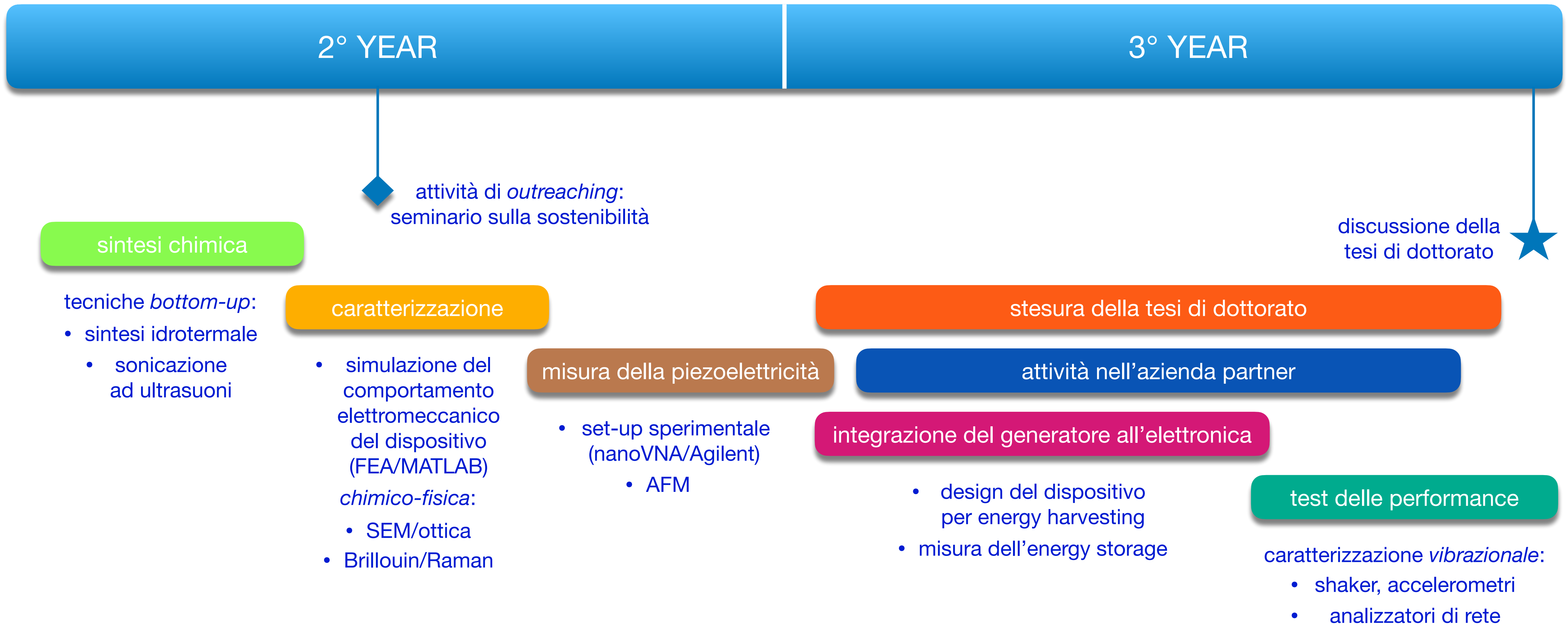


Selezione di materiali piezoelettrici innovativi per l'energy harvesting

- Polimeri: PVDF, PVDC, PAN, PVC
- Polimeri cellulari: cellular propylene
- Ceramiche nanocomposite stampate in 3D: PVDF + nanoparticelle di titanati di bario
 - Micro/nano fibre di PVDF
 - Elastomeri
- Strutture *esotiche* non realizzabili con processi di fabbricazione tradizionale



Timeline PhD



Corsi seguiti, esami sostenuti e prodotti della ricerca

Corsi ed esami della didattica

EFT I - Modulo teorico - prof. Buttazzo ✓

EFT II - Modulo spintronica - prof. Tataara

Physics at Collider - prof. Gallinaro ✓

Uncertainty and Probability - prof. D'Agostino

Teaching and Learning Physics at University ✓
- prof. Organtini

Nanosystems I - Nanomagnetismi molecolari - prof. Chiesa/Garlatti

Nanosystems II - Spettroscopia Raman - prof. Ripanti

Nanosystems III - Caratterizzazione spettroscopica - prof. Pedio

Multimessenger Physics I - Onde gravitazionali - prof. Punturo

Multimessenger Physics II - Astrofisica gamma - prof. Tosti

Introduction to Space Physics - prof. Tommassetti

Prodotti della ricerca

pubblicazione di un
review paper su
Energies MDPI, 26
agosto 2022



Review

Review on Innovative Piezoelectric Materials for Mechanical Energy Harvesting

Giacomo Clementi ¹, Francesco Cottone ¹, Alessandro Di Michele ¹, Luca Gammaitoni ¹,
Maurizio Mattarelli ¹, Gabriele Perna ¹, Miquel López-Suárez ², Salvatore Baglio ³, Carlo Trigona ³
and Igor Neri ^{1,*}

Grazie per l'attenzione!