

# 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

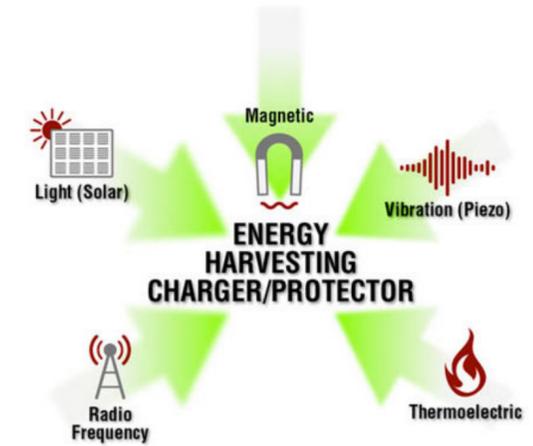
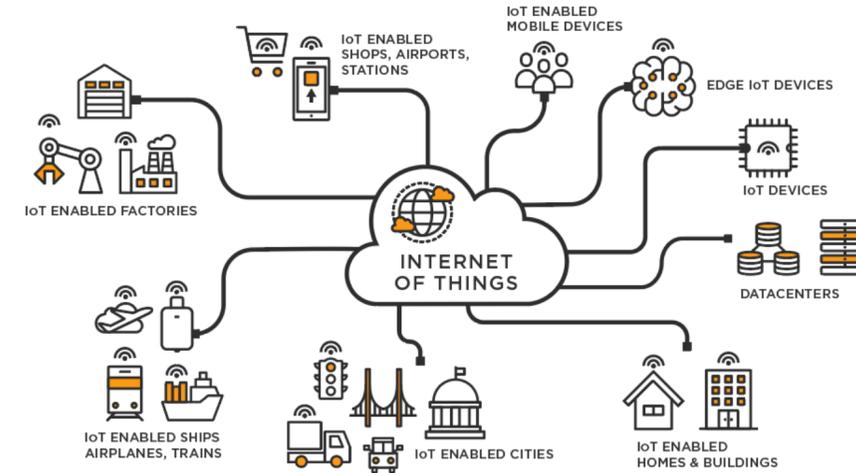
**Tutor: IGOR NERI**

**Co-tutor: FRANCESCO COTTONE**

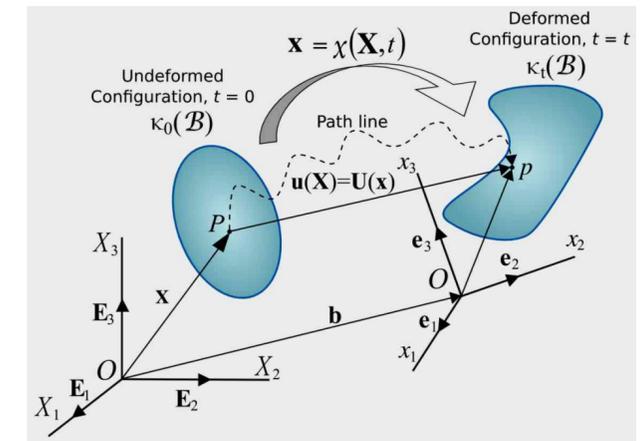
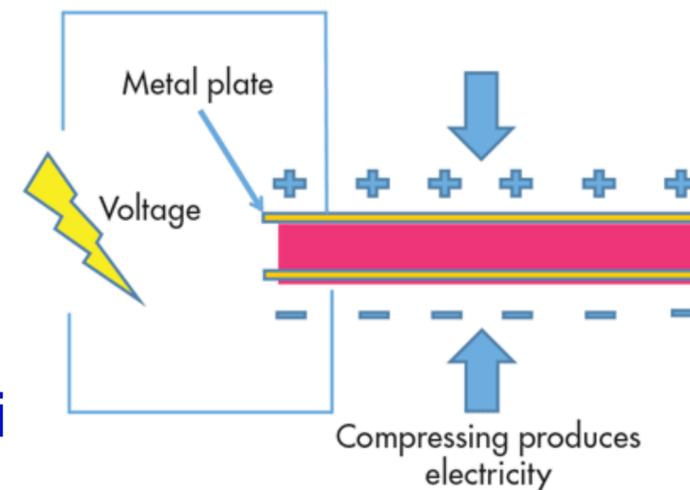
# Studio preliminare al progetto di dottorato

Studio introduttivo sui vari aspetti del progetto di ricerca

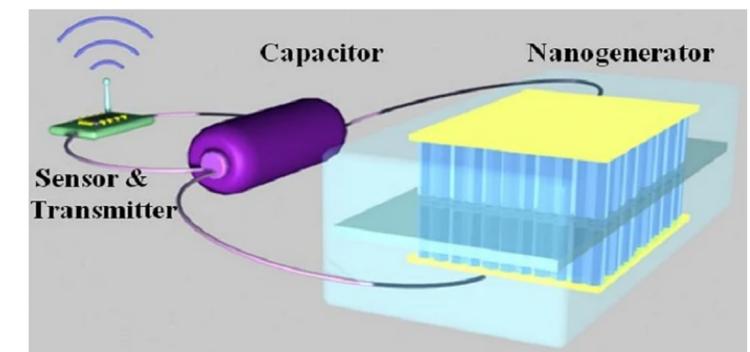
- 1 Internet of Thing (IoT) + Energy Harvesting
  - architettura, caratteristiche, applicazioni
  - tipologie di dispositivi dell'IoT  $\longrightarrow$  potenza + durata
  - sorgenti energetiche dell'energy harvesting



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



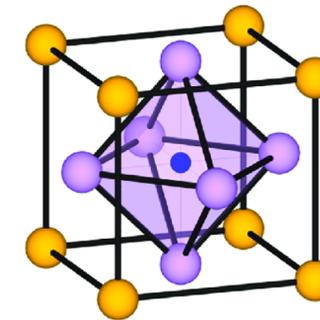
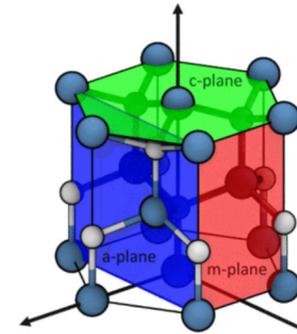
- 4 Nanogeneratori piezoelettrici (PENGs)
  - caratteristiche, tipologie, range di utilizzo nelle applicazioni
  - immagazzinamento dell'energia (storage)



# Classificazione dei materiali piezoelettrici

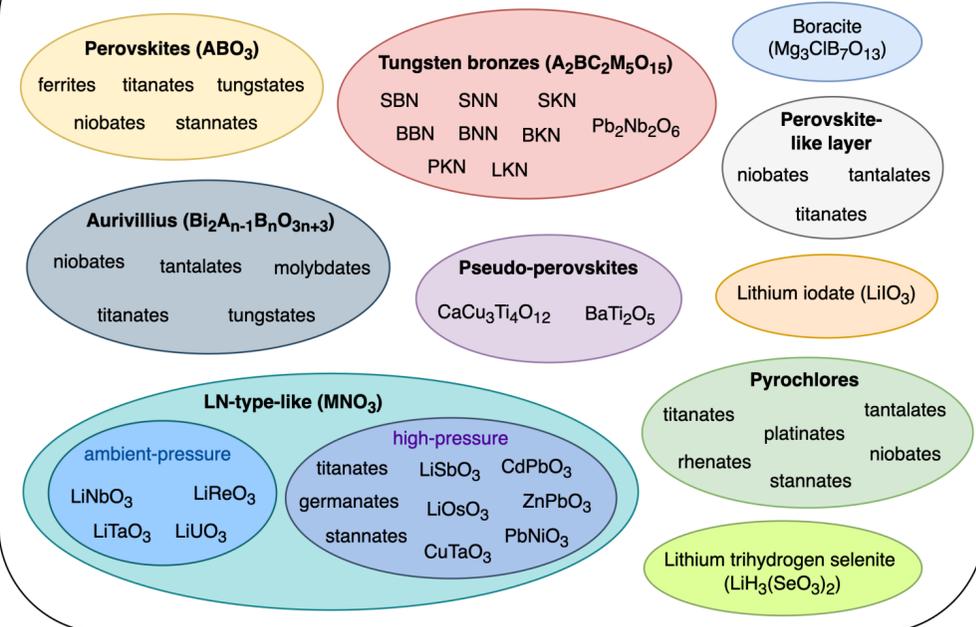
Lavoro di review sullo stato dell'arte attuale dell'energy harvesting meccanico con materiali piezoelettrici

- 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...)



## FERROELECTRIC OXIDES

artificial crystals and ceramics

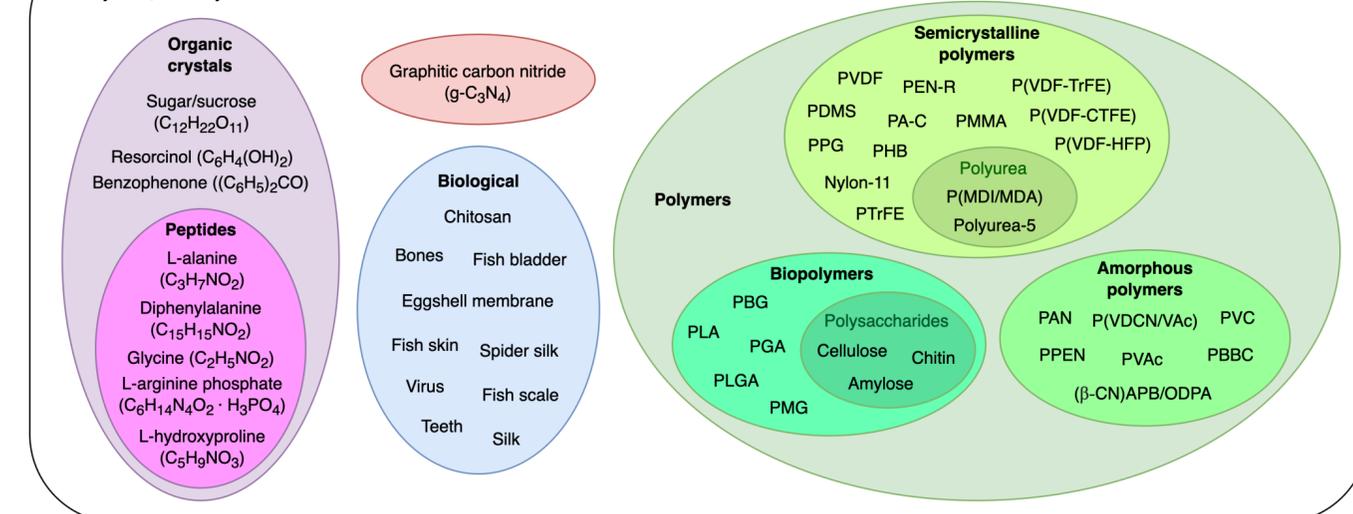


Selezione di materiali con caratteristiche di biocompatibilità (green), facile reperibilità e lead-free

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

## ORGANIC MATERIALS

crystals, semicrystalline films and tissue

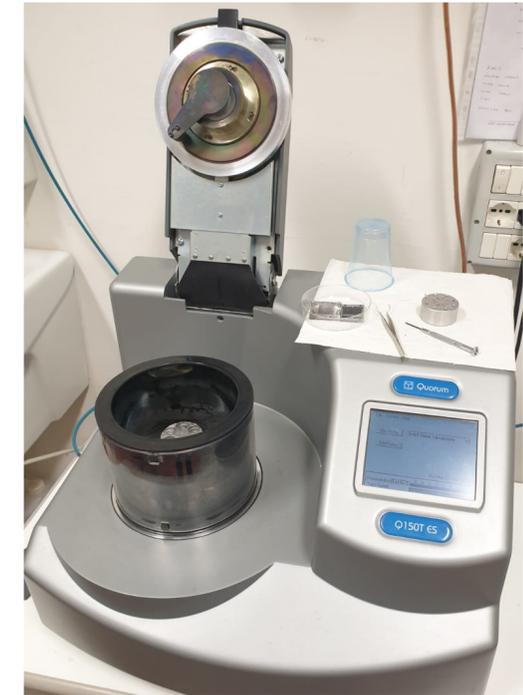
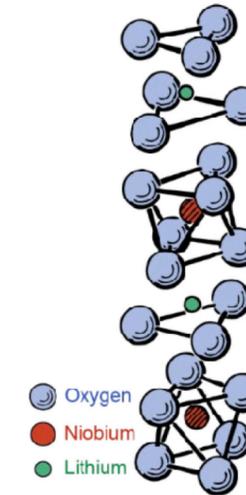
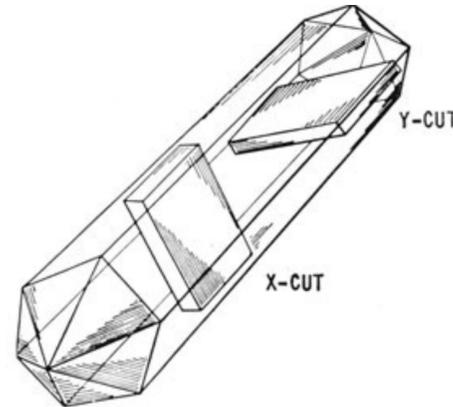


# Fabbricazione del campione piezoelettrico

**1** Campione di niobato di litio  $\text{LiNbO}_3$   
 frammento di cristallo tagliato **x-cut**  
 (spessore  $L = 0.5 \text{ mm}$ )

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

**candidato** → tecniche di caratterizzazione delle proprietà del materiale



**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

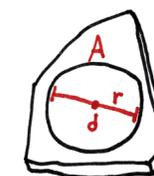
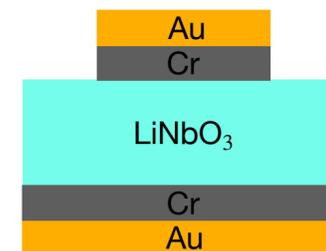
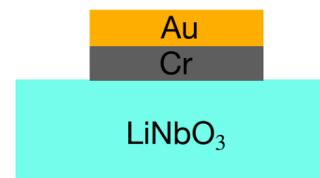
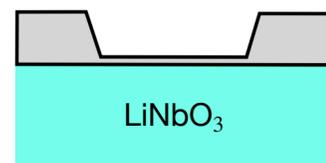
spessore totale  
102 nm

Step #1: materiale piezo

Step #2: applicazione maschera

Step #3: sputtering Cr/Au (sopra)

Step #4: sputtering Cr/Au (sotto)

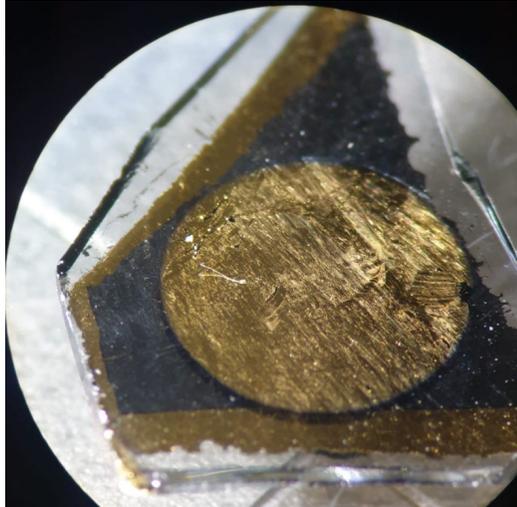
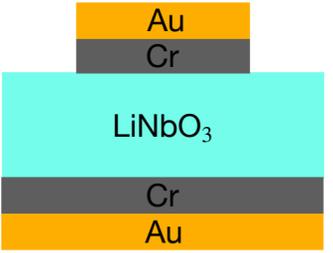


$d = 6 \text{ mm}$   
 $A = 0.28 \text{ cm}^2$

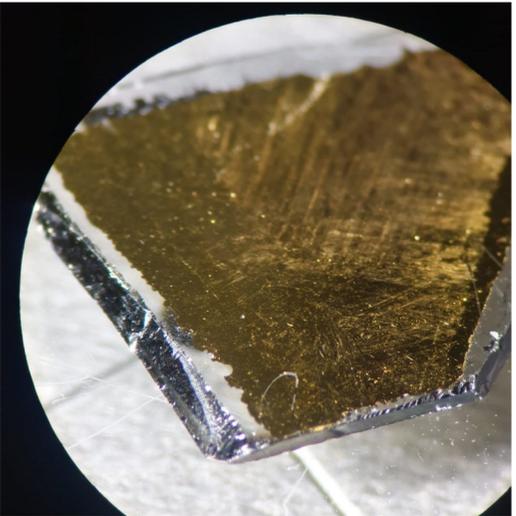


# Caratterizzazione del dispositivo (1): microscopio ottico + elettronico

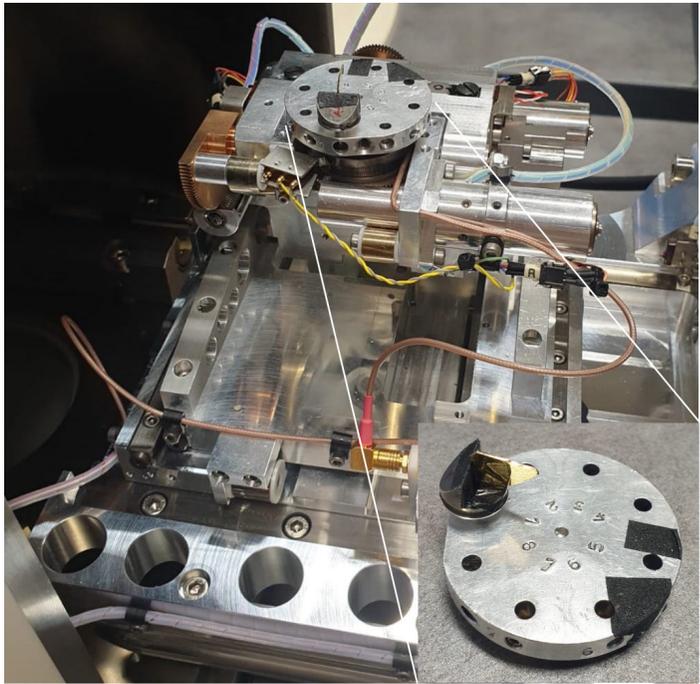
## 1 Caratterizzazione attraverso il microscopio ottico



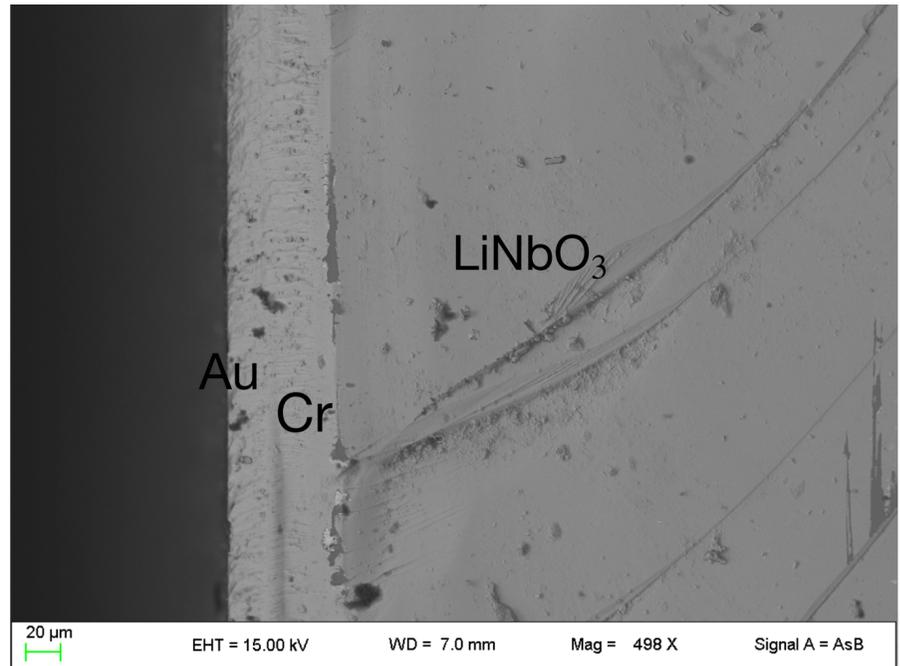
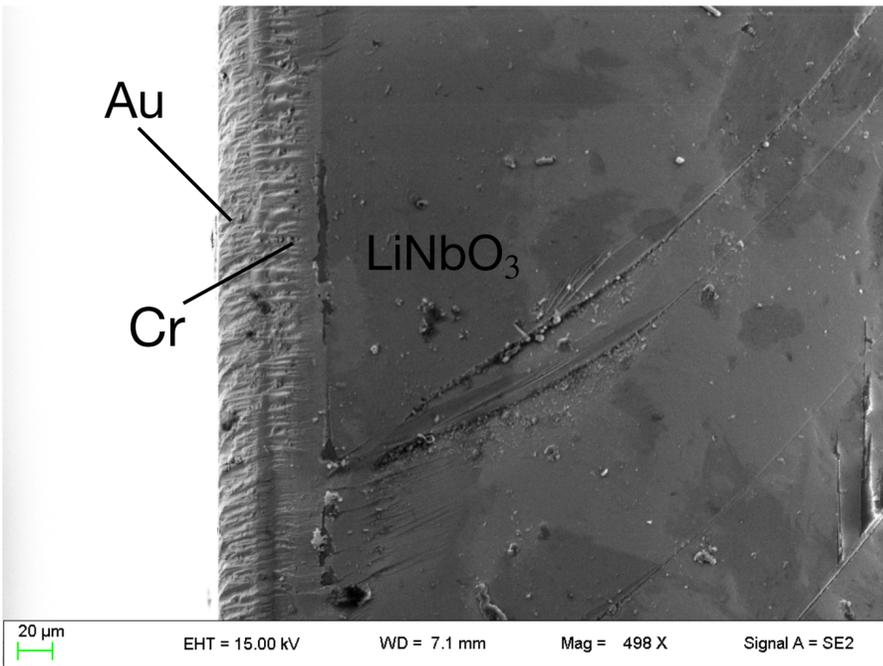
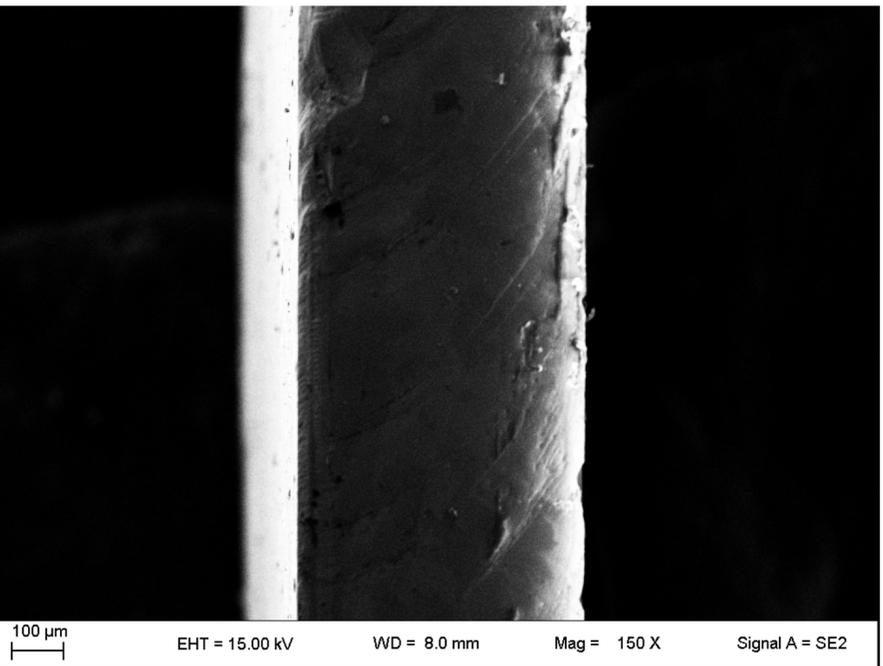
fronte



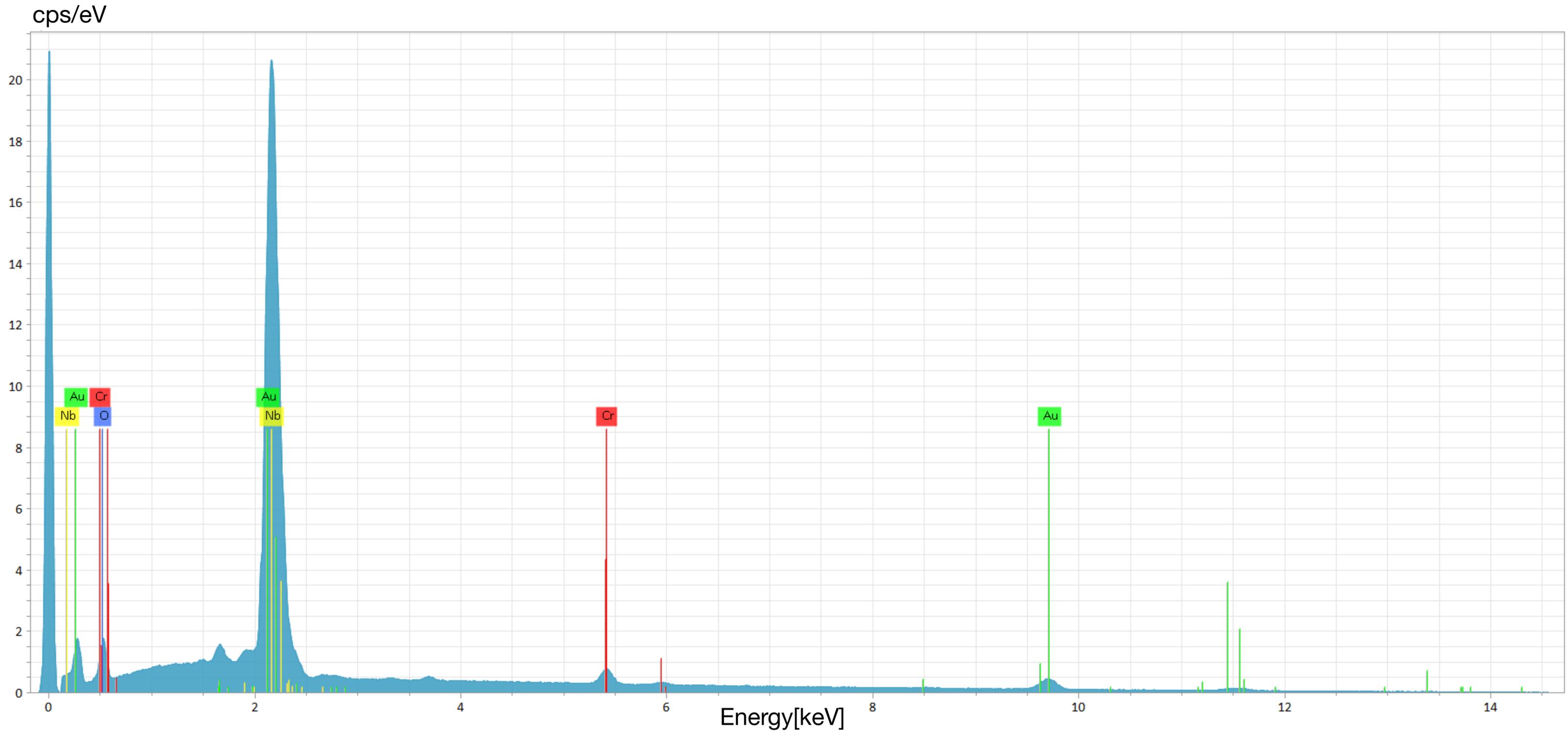
retro



## 2 Caratterizzazione attraverso il SEM (Scanning Electron Microscope)



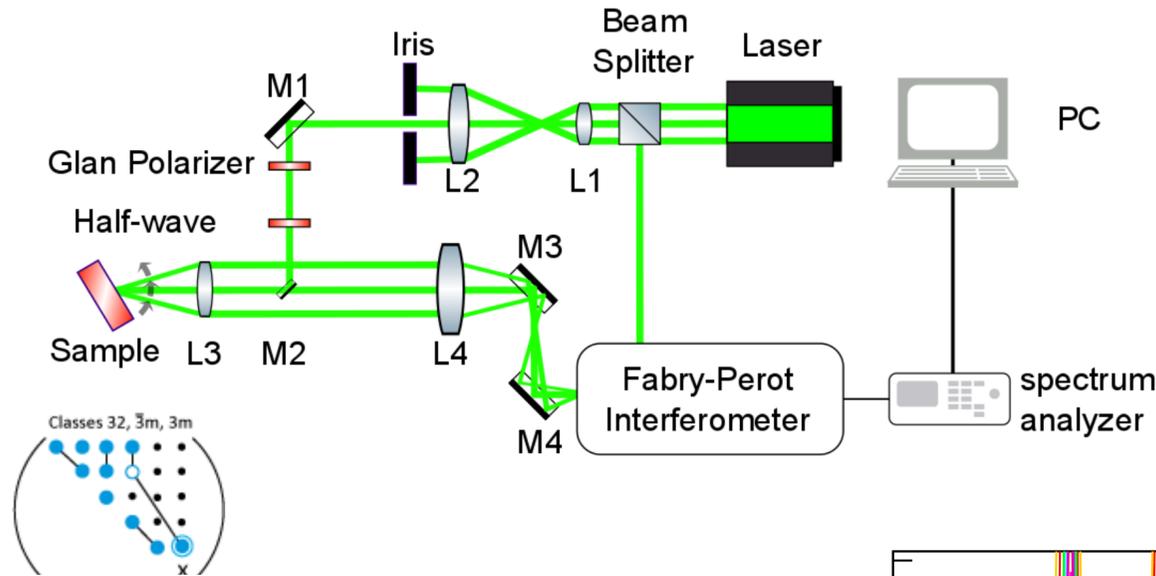
# Caratterizzazione del dispositivo (2): composizione chimica al SEM



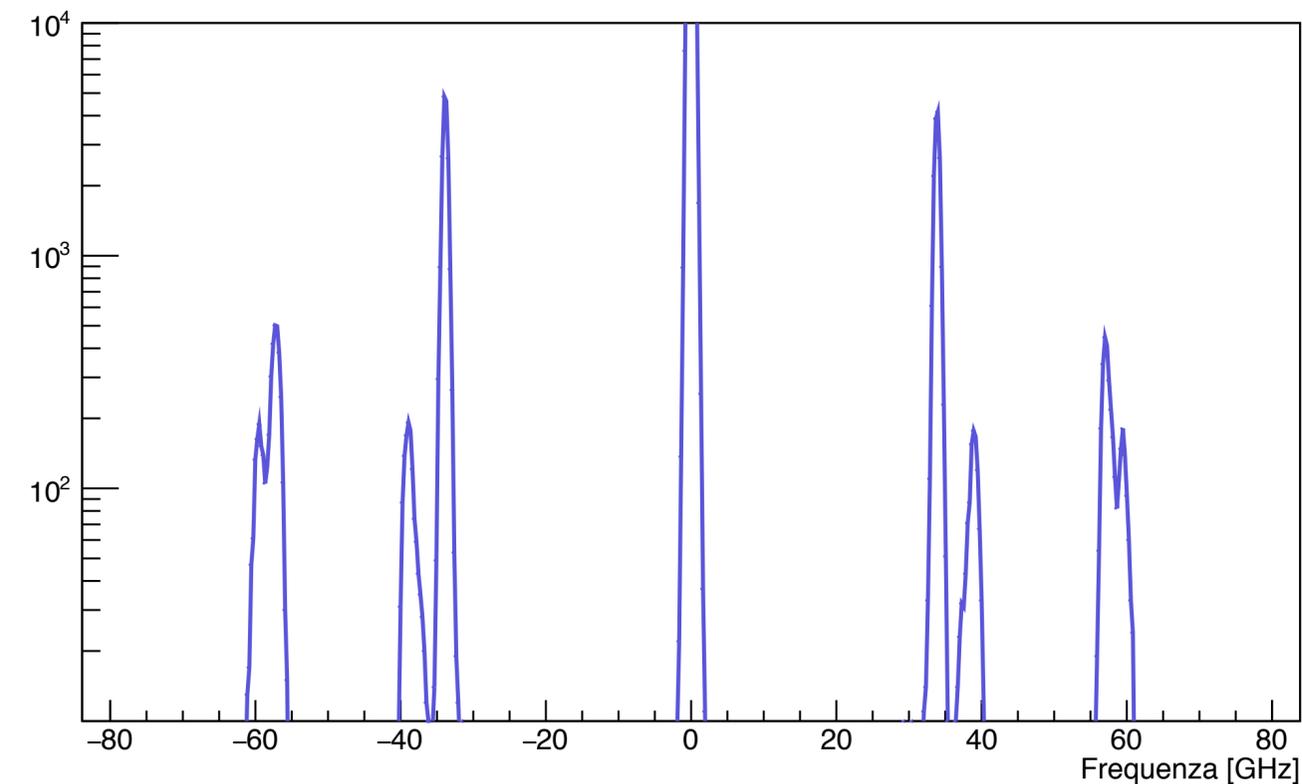
# Caratterizzazione del dispositivo (3): spettroscopia Brillouin + Raman

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

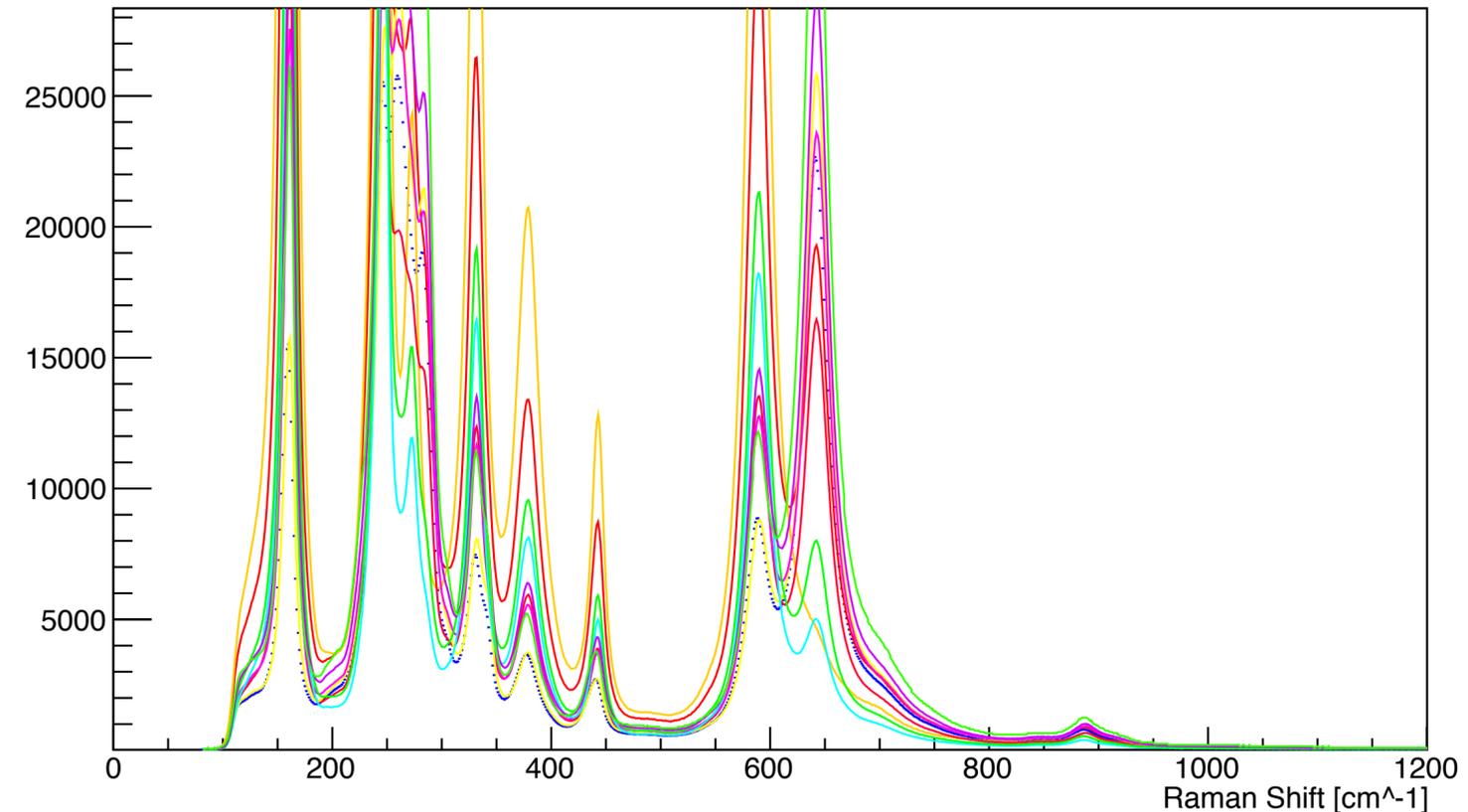


$$C_{11(L_x)} = \rho V_x^2 \simeq 195$$

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

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

[GPa]



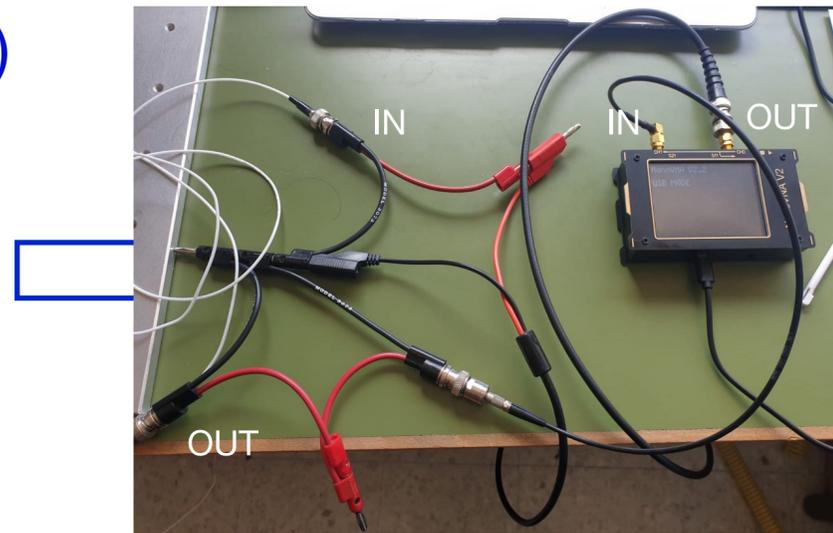
# Caratterizzazione del dispositivo (4): analisi in frequenza

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

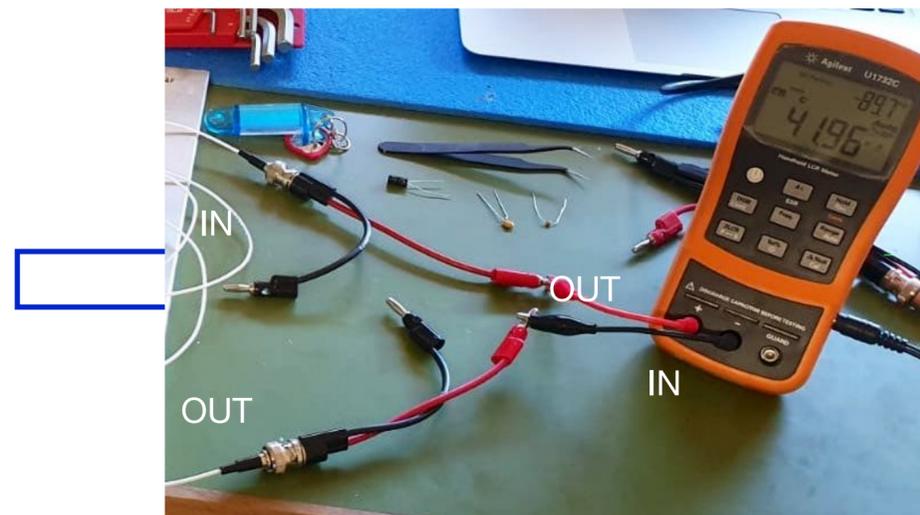


sine sweeping

## 2 Misuratore RLC palmare (Agilent U1732C)

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

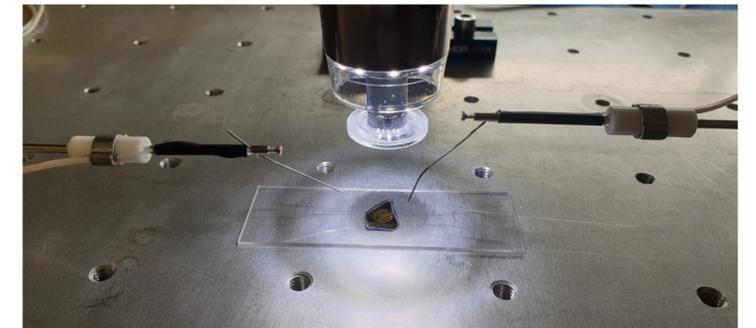
comportamento a **basse** frequenze  
100 Hz - 10 kHz



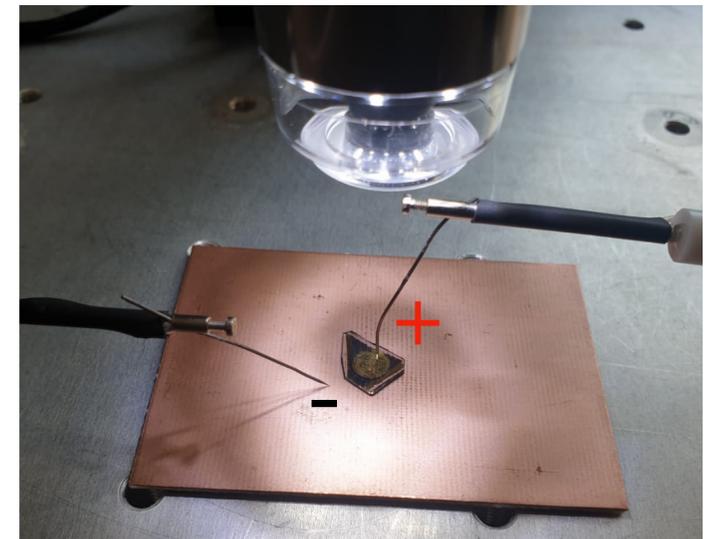
segnale in corrente alternata

## 3 Punte conduttive

- asta: rame stagnato
- punta: tungsteno



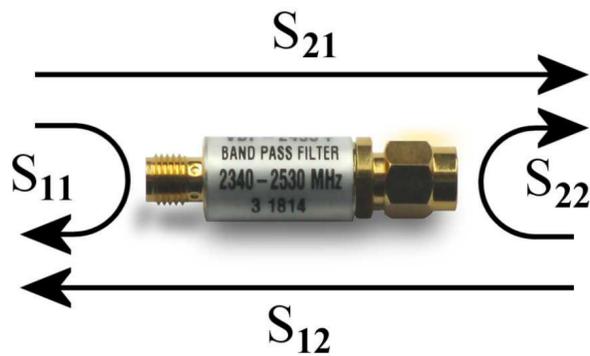
contatto con il DUT (device under test)



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

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

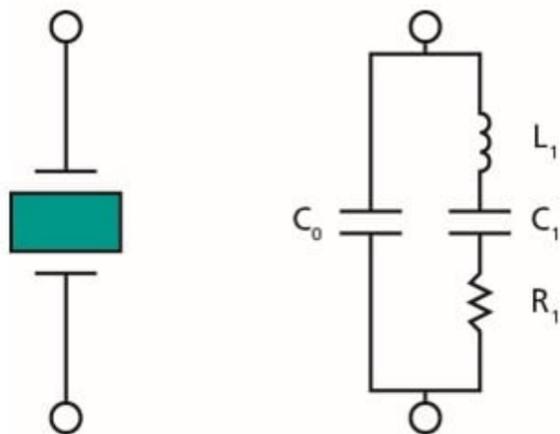
## 1 Teoria dei parametri di scattering



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

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

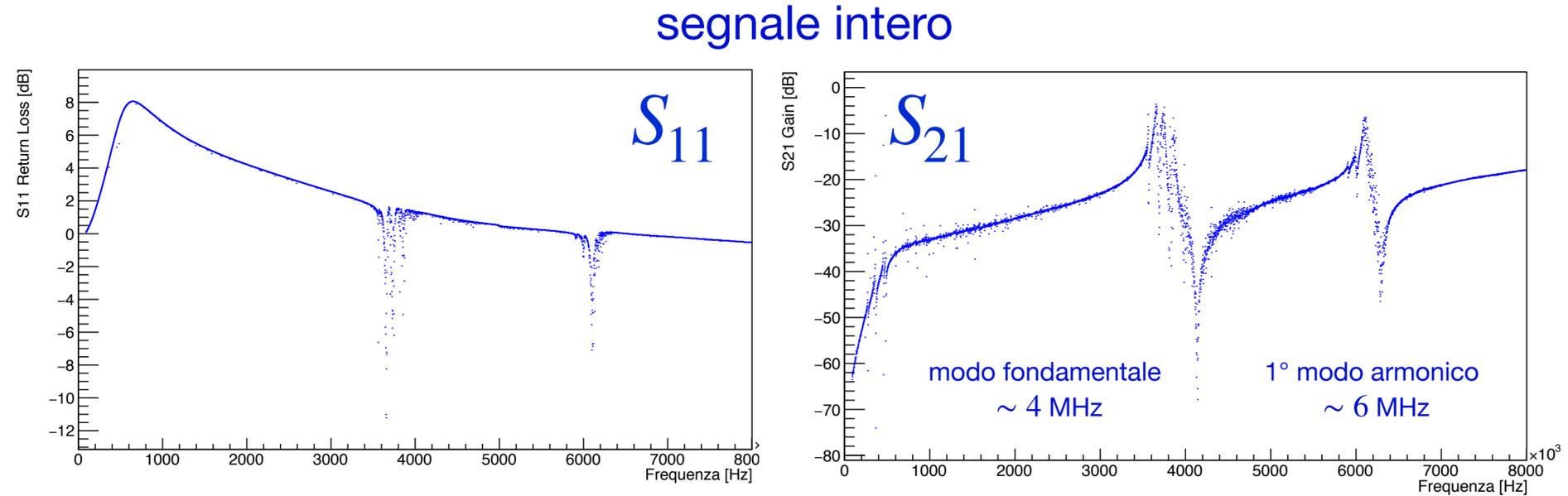
## 2 Modello di Butterworth - Van Dyke



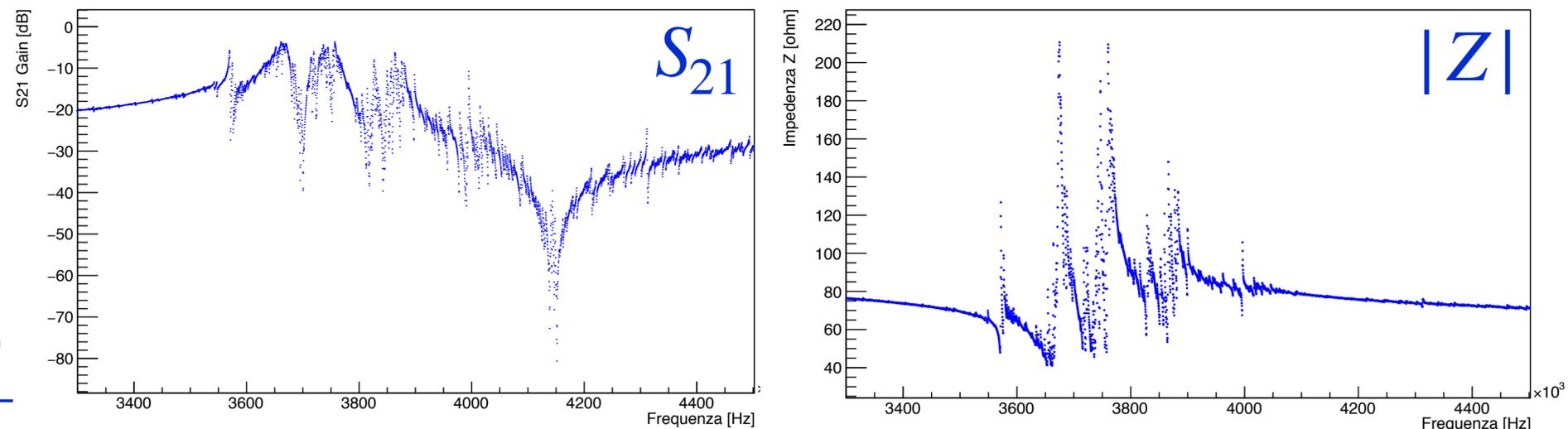
dispositivo come un circuito RLC

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

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



### 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

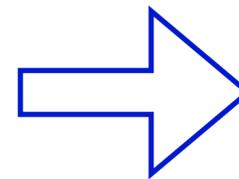
Frequenza (Hz)	Capacità (pF)
100 Hz	$39 \pm 10$
120 Hz	$40 \pm 10$
1 kHz	$41.8 \pm 1.2$
10 kHz	$41.9 \pm 0.6$

## 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	$78 \pm 24$
120 Hz	$80 \pm 24$
1 kHz	$83.5 \pm 6.6$
10 kHz	$83.8 \pm 5.5$



**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  $d_{ij} \left[ \frac{pC}{N} \right]$

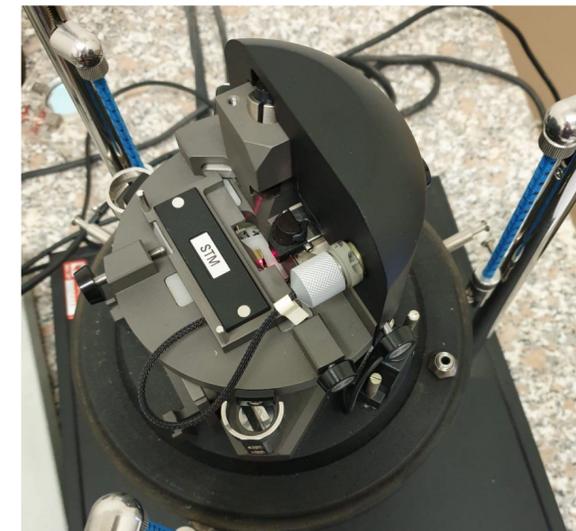
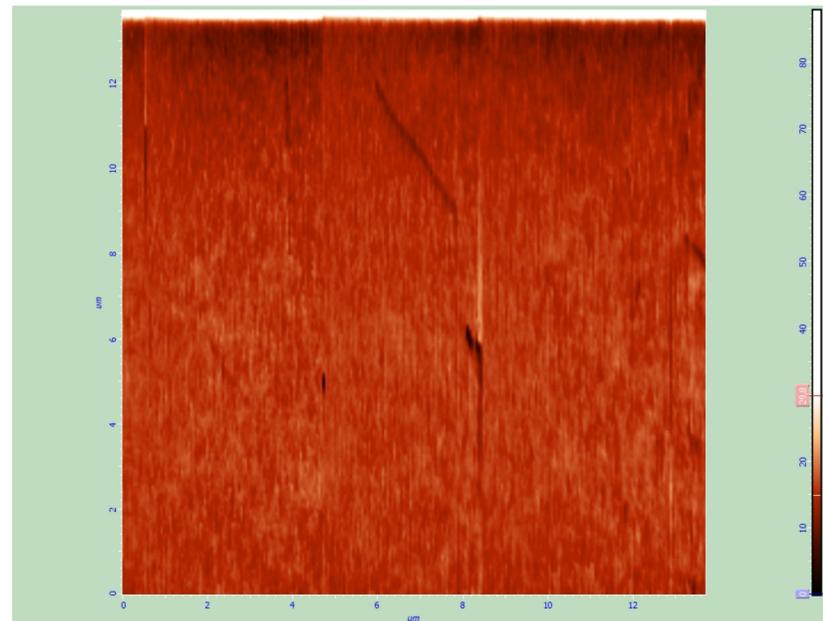
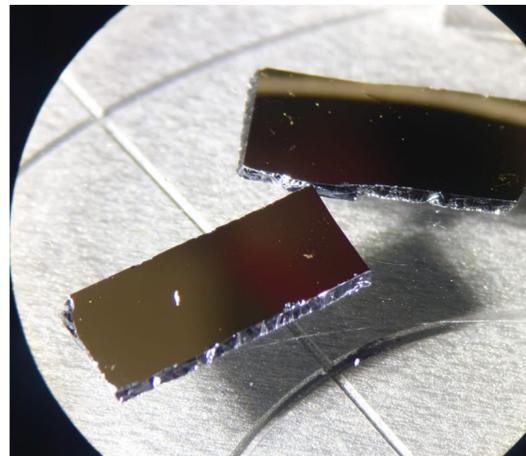
① Studio teorico del funzionamento del microscopio  $\longrightarrow$  effetto piezo inverso

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

- contact topography
- semi-contact topography

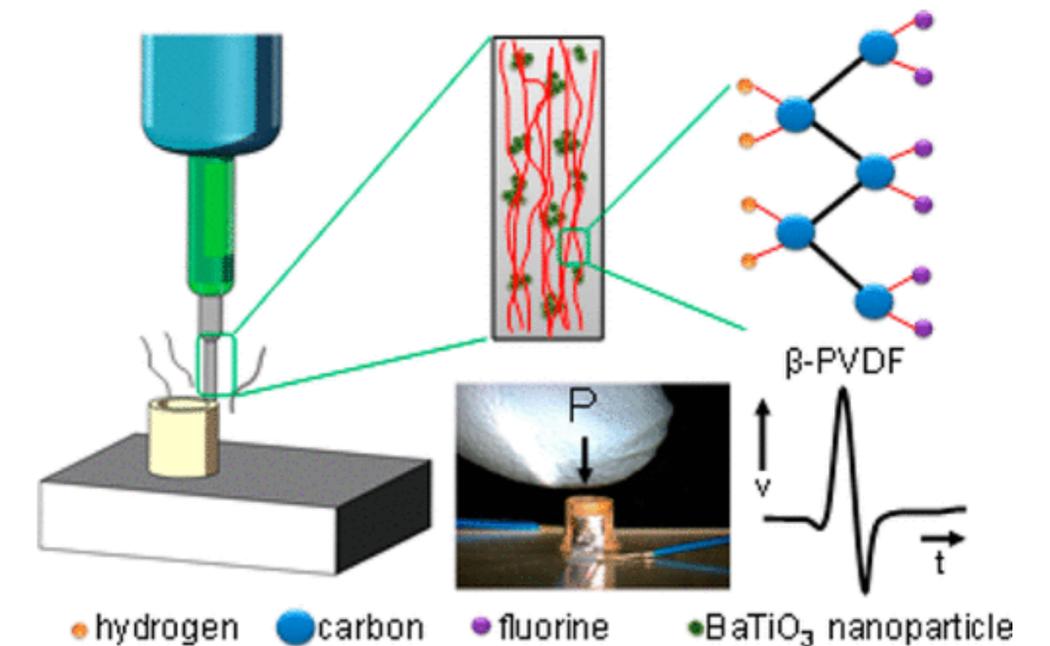
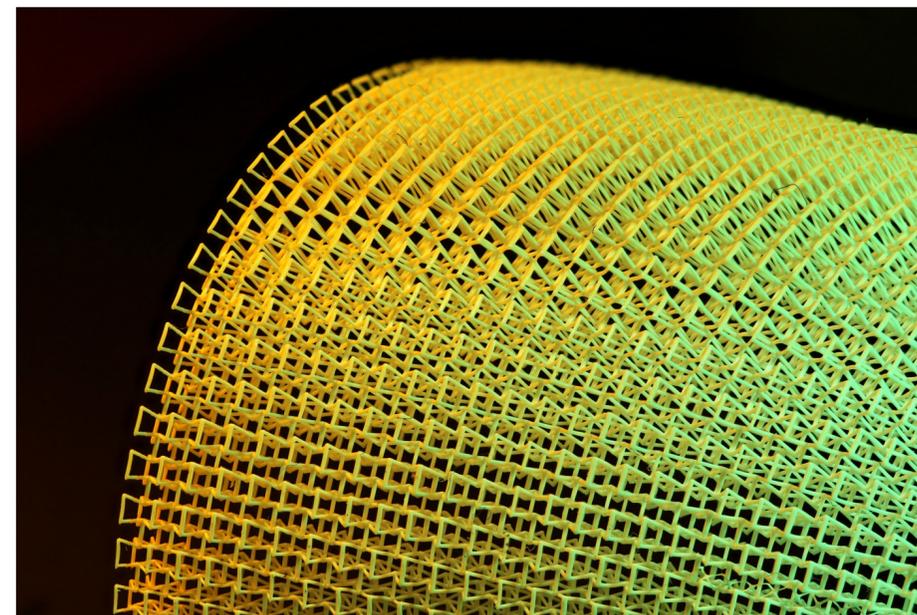
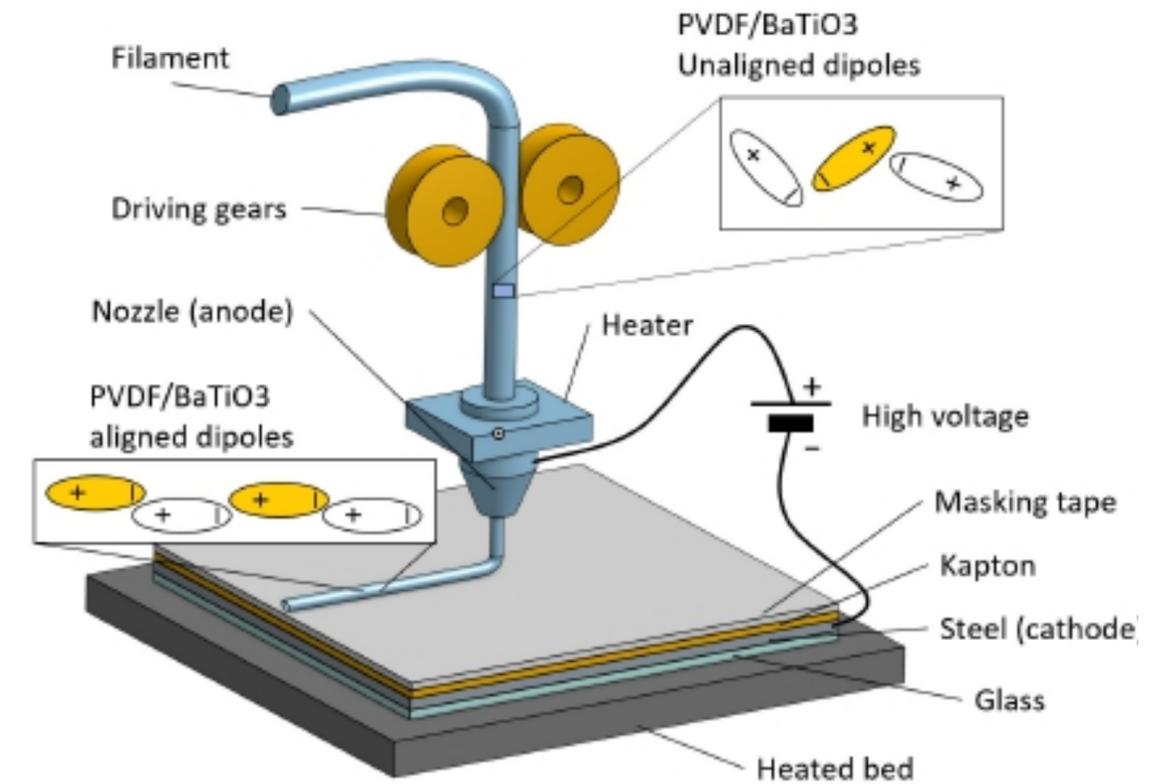
③ Uso delle funzioni  $\longrightarrow$  analisi statistica e di Fourier delle immagini  $\begin{cases} \text{rugosità della superficie} \\ \text{altezza media del campione} \\ \text{distanza tra due punti} \end{cases}$

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

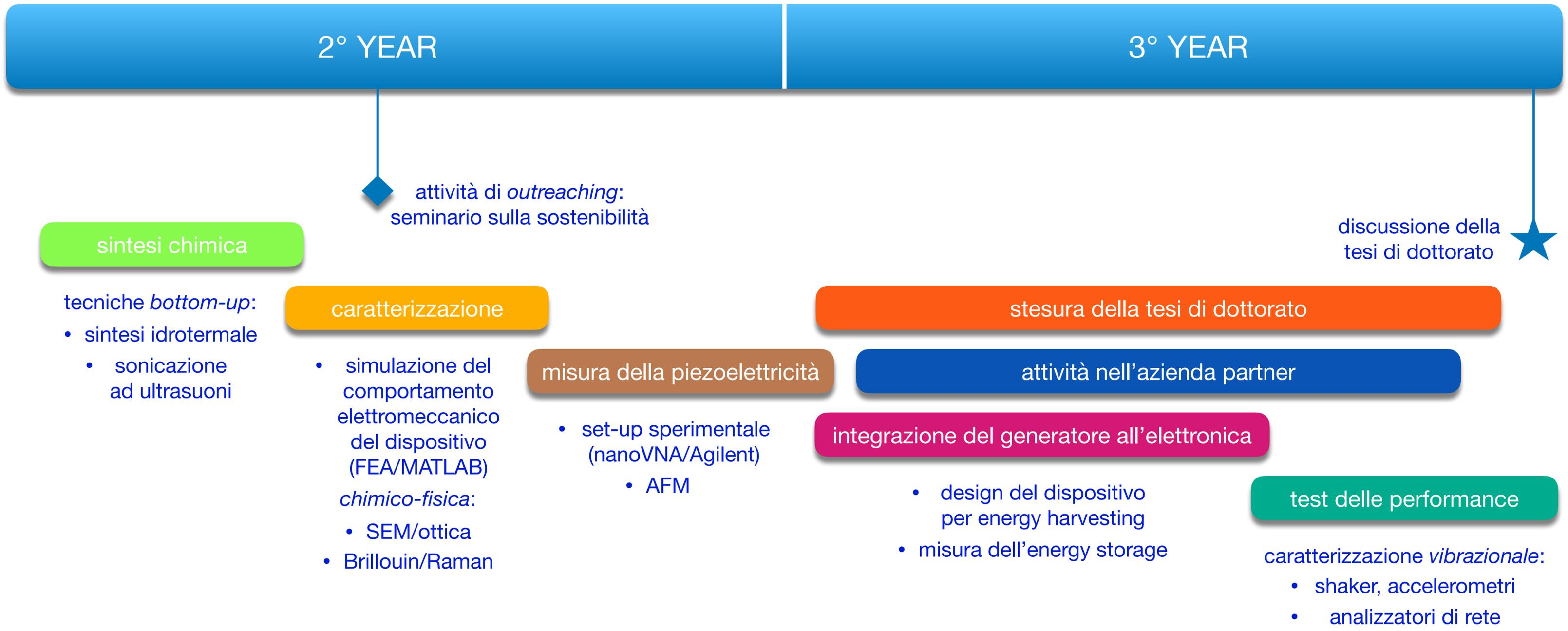


# Selezione di materiali piezoelettrici innovativi per l'energy harvesting

- 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 <sup>1</sup>, Francesco Cottone <sup>1</sup>, Alessandro Di Michele <sup>1</sup>, Luca Gammaitoni <sup>1</sup>,  
Maurizio Mattarelli <sup>1</sup>, Gabriele Perna <sup>1</sup>, Miquel López-Suárez <sup>2</sup>, Salvatore Baglio <sup>3</sup>, Carlo Trigona <sup>3</sup>  
and Igor Neri <sup>1,\*</sup>

*Grazie per l'attenzione!*