



Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Proprietà termodinamiche di vetri calcogenuri

Relatore

Prof. Giulio Monaco

Correlatore

Dr. Gabriele Ciotti

Laureanda

Noemi Fuso

Anno Accademico 2025/2026

Indice

1	Introduzione	1
1.1	La transizione vetrosa	1
1.2	Potential Energy Landscape (PEL)	2
1.3	Annealing e dinamiche di rilassamento strutturale α e β	3
2	Apparato e tecniche sperimentali	5
2.1	Calorimetro a scansione differenziale veloce: <i>Flash DSC 2+</i>	5
2.2	Il sensore MultiSTAR UFS 2	6
2.3	Il montaggio del campione	7
2.4	Il segnale calorimetrico	8
3	Acquisizione ed analisi dei dati	10
3.1	Correzione simmetrica e roto-traslazione	10
3.2	Stima dei tempi caratteristici e dell'energia di attivazione della dinamica di rilassamento	14
3.2.1	Influenza della scelta degli intervalli di temperatura	21
3.3	Calcolo delle T_g e nuova stima dei tempi di rilassamento	22
3.4	Confronto tra le due stime dei tempi di rilassamento	29
4	Conclusioni	30
	Bibliografia	32

Capitolo 1

Introduzione

I vetri sono materiali fuori dall'equilibrio termodinamico, perciò le loro proprietà dipendono dal modo in cui sono stati ottenuti: sono solidi amorfi, con una struttura atomica e molecolare disordinata, privi cioè della periodicità tipica dei solidi cristallini. Quando il materiale nella sua fase liquida viene raffreddato abbastanza velocemente da evitarne la cristallizzazione, può raggiungere lo stato vetroso mediante un processo noto come *transizione vetrosa*.

Il vetro ottenuto è caratterizzato da una sua *temperatura di transizione vetrosa* (T_g), convenzionalmente definita come la temperatura alla quale la viscosità (η) raggiunge il valore di $10^{12} Pa \cdot s$ o, equivalentemente, la temperatura alla quale il tempo di rilassamento della dinamica molecolare (τ) raggiunge il valore di 100s. Ciò significa che per temperature superiori a T_g , il materiale si comporta come un liquido sotto-raffreddato, mentre sufficientemente al di sotto di T_g (per esempio a temperatura ambiente nel caso del vetro qui studiato) bisognerebbe attendere un tempo molto lungo rispetto al tempo di osservazione possibile in laboratorio, tale da poter essere assunto infinito, per poter osservare una riorganizzazione molecolare verso una configurazione più stabile.

Nello specifico, in questo lavoro di tesi è stato studiato il comportamento del *tri-seleniuro di di-arsenico* (As_2Se_3) appartenente alla classe dei vetri calcogenuri, in generale composti da elementi calcogeni (S, Se e Te) con l'aggiunta di elementi come Ge, As, Sb, Ga, ecc.

1.1 La transizione vetrosa

Diversamente da quanto suggerito dal termine, la transizione vetrosa non rappresenta una vera e propria transizione di fase del primo ordine, e le grandezze estensive coinvolte non presentano alcuna discontinuità.

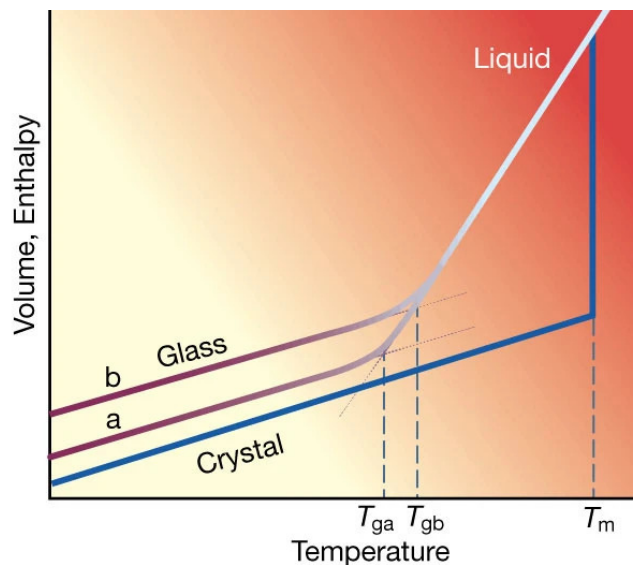


Figura 1.1: Entalpia/volume in funzione della temperatura, da [1]

La Figura 1.1 mostra l'andamento di una grandezza estensiva di riferimento, come il volume V o l'entalpia H , in funzione della temperatura: per comprendere la natura del fenomeno è rilevante discutere anche l'andamento delle derivate prime di tali grandezze rispetto alla temperatura, ossia il *coefficiente di espansione termica a pressione costante* $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_p$ e la *capacità termica a pressione costante* $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. Nel caso della cristallizzazione (transizione di fase al primo ordine) entalpia e volume subiscono una variazione discontinua quando viene raggiunta la *temperatura di fusione* T_m . Al contrario, nel caso in cui occorra una transizione vetrosa, entalpia e volume variano in modo continuo e sono α_p e C_p a mostrare una brusca variazione in prossimità della T_g . In particolare, si osserva che due diversi vetri 'a' e 'b', preparati in modi diversi, presentano temperature di transizione vetrosa $T_{g,a}$ e $T_{g,b}$ diverse. La dipendenza della T_g dal *cooling rate* (velocità di raffreddamento del liquido per portarlo nello stato vetroso) è la seguente: T_g aumenta all'aumentare del cooling rate in quanto per cooling rates più bassi il materiale ha più tempo a disposizione per la riorganizzazione molecolare e può dunque raggiungere temperature più basse prima di cadere fuori dall'equilibrio. Al contrario, se il cooling rate è elevato la variazione di temperatura nell'unità di tempo è talmente rapida rispetto al τ che il materiale lascia la configurazione di equilibrio già a temperature elevate e la sua struttura interna rimane "congelata" in tale stato.

Introducendo la pressione p e l'energia interna U del sistema possiamo definire correttamente l'entalpia $H = pV + U$ come l'energia totale immagazzinata dal sistema che tiene conto sia dell'energia interna di legame e di interazione tra gli atomi e le molecole, sia del lavoro necessario per mantenere il sistema ad una data pressione costante. Poiché la fase cristallina rappresenta la configurazione di equilibrio termodinamico del sistema, qualsiasi transizione vetrosa porta il materiale a un livello entalpico superiore rispetto a quello che avrebbe nel relativo cristallo (nella maggior parte dei casi). A seconda del modo con cui tale transizione viene raggiunta il sistema può immagazzinare più o meno energia: cooling rates elevati sono associati a vetri con livelli entalpici più alti, e dunque più instabili, mentre raffreddamenti lenti conducono a stati vetrosi più stabili, cioè con entalpia minore. In quest'ultimo caso il sistema ha sufficiente tempo per cedere più energia all'ambiente sotto forma di calore, mediante *processi di rilassamento strutturale*.

1.2 Potential Energy Landscape (PEL)

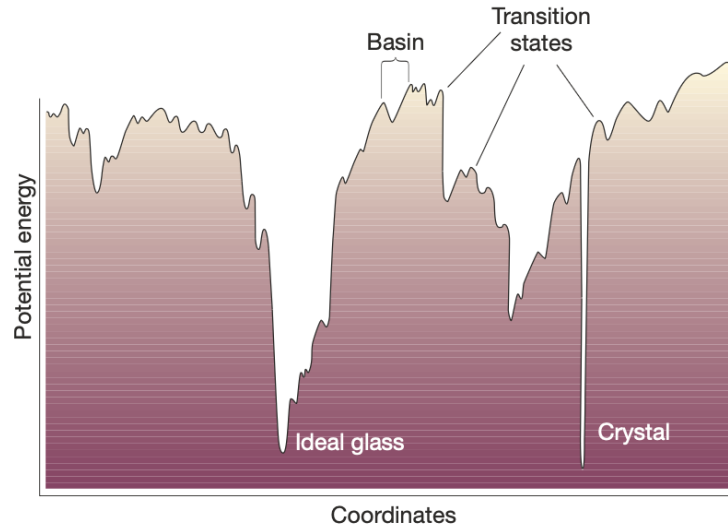


Figura 1.2: Rappresentazione 2D del Potential Energy Landscape, da [1]

Nel 1969 Martin Goldstein propose una trattazione topografica della transizione vetrosa [2] e delle dinamiche di rilassamento strutturale del sistema studiando l'ipersuperficie $\Phi(r_1, \dots, r_N)$ dell'energia potenziale ($3(N-1)$ dimensionale, dove i gradi di libertà traslazionali sono congelati) in funzione delle coordinate collettive del sistema, nota come Potential Energy Landscape (PEL). La Figura 1.2 mostra una mappa qualitativa 2D del PEL in cui si osservano numerosi minimi (o bacini di attrazione) e

punti di sella (*saddle points*). Il minimo più profondo è quello in cui si trova il sistema quando è all'equilibrio in fase cristallina, gli altri minimi corrispondono a tutti i possibili stati amorfi in cui il sistema può rimanere intrappolato. Per temperature sufficientemente alte l'energia termica $k_B T$ permette al sistema di esplorare liberamente il PEL, muovendosi tra un minimo e l'altro e superando anche le barriere di potenziale più elevate: in queste condizioni il sistema si trova ancora in fase liquida. Raffreddando il liquido la T_g viene raggiunta e avviene la transizione vetrosa. Se il raffreddamento è abbastanza lento il sistema ha il tempo di superare barriere di potenziale più elevate e raggiungere minimi più profondi (avrà cioè immagazzinato una minor quantità di energia). Al contrario, raffreddamenti più veloci congelano il sistema nello stato vetroso in minimi corrispondenti ad un'energia potenziale maggiore. Il PEL permette anche di comprendere le dinamiche di rilassamento strutturale: i minimi più profondi sono detti meta-bacini e la loro superficie è scabra, composta da minimi locali, meno profondi.

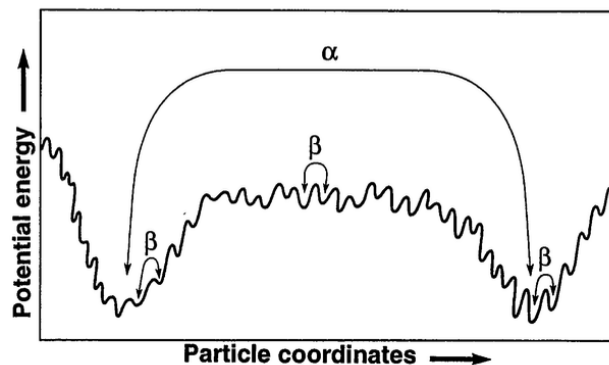


Figura 1.3: Dinamiche di rilassamento primario e secondario in termini di spostamento del sistema tra i minimi del PEL, da [3]

La Figura 1.3 mostra le due diverse dinamiche di rilassamento a cui è soggetto un materiale nello stato vetroso: il rilassamento primario α può essere interpretato come un ri-arrangiamento globale della rete vetrosa, attraverso il quale il sistema supera barriere energetiche più alte passando da un meta-bacino ad un altro; Il rilassamento secondario β avviene invece al di sotto della T_g ed è un processo locale in cui il sistema si muove tra un sotto-minimo e un altro dello stesso meta-bacino portandosi progressivamente verso configurazioni più stabili.

1.3 Annealing e dinamiche di rilassamento strutturale α e β

Essendo un materiale fuori dall'equilibrio il vetro tenderà a rilassare verso una configurazione più stabile. Tuttavia, i gradi di libertà traslazionali e rotazionali delle molecole nello stato vetroso profondo (a temperature sufficientemente al di sotto della T_g) sono congelati. Fornendo energia termica possiamo sbloccarli gradualmente e riconoscere due meccanismi di rilassamento: il rilassamento primario α e il rilassamento secondario β , anche detto *rilassamento Johari-Goldstein*.

Il **rilassamento primario** α coinvolge globalmente la rete vetrosa ed occorre in prossimità della T_g , quando, cioè, l'energia termica è sufficientemente elevata per sbloccare i gradi di libertà rotazionali e traslazionali su larga scala. Per passare nella configurazione di equilibrio, il vetro deve assorbire calore per poi rilassare fino al momento in cui la capacità termica raggiunge il valore tipico della fase liquida: il processo è dunque *endotermico*.

Sperimentalmente si osserva che i liquidi viscosi vicino a T_g presentano una dinamica di rilassamento che non è quella descritta da un esponenziale semplice, come nel caso dei liquidi al di sopra del punto di fusione T_m . La risposta temporale di una generica funzione risposta (quale può essere la variazione entalpica del sistema) può essere descritta da un *esponenziale stretchato* o funzione di Kohlrausch-Williams-Watts (KWW).

$$F(t) = F_0 \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \quad \text{con } \beta \leq 1$$

Nell'equazione sopra, τ è il tempo caratteristico di rilassamento strutturale mentre il parametro β quantifica la deviazione dal comportamento esponenziale puro ($\beta = 1$). Questo è dovuto alla sovrapposizione di diversi modi che cooperano alla dinamica di rilassamento strutturale.

Il **rilassamento secondario** β avviene, invece, anche molto al di sotto di T_g : le molecole utilizzano la mobilità residua per compiere dei ri-arrangiamenti locali, cedendo calore e portando il sistema, localmente, ad un livello entalpico inferiore.

Naturalmente, più il vetro di partenza è stabile maggiore è il calore che è necessario assorbire affinché il suo calore specifico (o, equivalentemente, la sua capacità termica) sia portato al valore, più elevato, di quello della fase liquida. Inoltre, mediante un processo detto di **annealing**, il sistema viene portato ad una temperatura vicino alla T_g , in modo da dare tempo al network atomico di rilassare utilizzando l'energia termica fornita. Più il vetro è stato fatto rilassare, più risulterà stabile e dunque maggiore sarà il calore da assorbire per passare in fase liquida.

Quanto discusso mette in evidenza come la storia termica del materiale influenzi il comportamento delle dinamiche di rilassamento perciò è importante definire una nuova quantità: la **Fictive Temperature** T_f , discussa in [4]. La T_f corrisponde alla temperatura fittizia che idealmente dovrebbe possedere il liquido per trovarsi in equilibrio se la sua struttura interna corrispondesse a quella “congelata” dello stato vetroso. All'equilibrio in fase liquida la $T_f = T$, con T la temperatura reale a cui si trova il liquido. La T_f da informazioni sulla stabilità del vetro in quanto più rilassata è la sua struttura interna (possiede minore entalpia) più la T_f è bassa.

Capitolo 2

Apparato e tecniche sperimentali

2.1 Calorimetro a scansione differenziale veloce: *Flash DSC 2+*

Lo strumento utilizzato per le misure è il calorimetro a scansione differenziale veloce Flash DSC 2+ (Mettler Toledo, CH), una cui foto è quella riportata in 2.1.

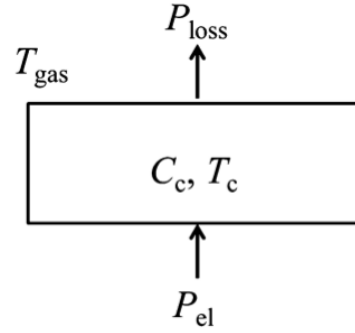
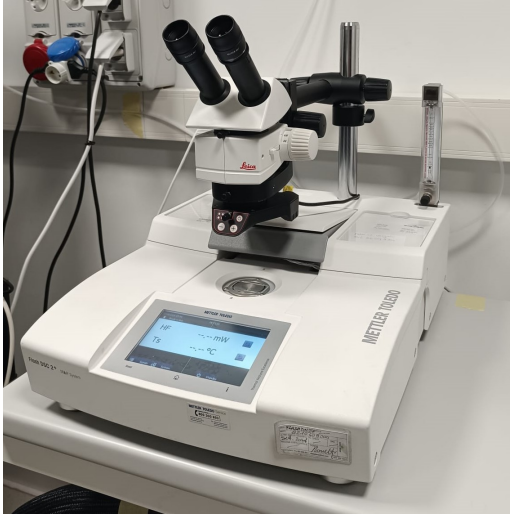


Figura 2.1: A sinistra: foto del Flash DSC 2+ utilizzato in questo lavoro. A destra: schema semplificato del dispositivo, da [5].

Un calorimetro può essere modellizzato come un corpo con una sua capacità termica C_c a temperatura T_c , circondato da un gas a temperatura T_{gas} . Un riscaldatore fornisce al calorimetro la potenza elettrica P_{el} (o flusso di calore in entrata) e la differenza di temperatura tra il calorimetro e l'ambiente circostante genera un flusso di calore in uscita (o potenza dissipata) P_{loss} . Per l'equivalenza tra potenza e flusso di calore (*heat flow*) imponiamo, da questo punto in poi, la notazione:

$$P_{el} \equiv \phi_0(T) \quad P_{loss} \equiv \phi_{loss}(T)$$

L'equazione di bilancio termico per il calorimetro a vuoto diventa perciò:

$$\phi_0 - \phi_{loss} = C_c \cdot \frac{dT}{dt}$$

ove dT/dt rappresenta il rate a cui facciamo variare la temperatura. Affinché tale rate venga mantenuto viene aumentata o abbassata la potenza elettrica fornita in ingresso.

Il calorimetro utilizzato è definito a **scansione differenziale** in quanto misura la differenza di *heat flow* tra il campione ed un riferimento (*reference*). All'atto pratico il segnale misurato corrisponde a quanto flusso di calore è necessario fornire in più o in meno al campione rispetto al riferimento per mantenerli entrambi, istante per istante, alla stessa temperatura.

Uno dei vantaggi di questa tecnica di misurazione è la possibilità di raggiungere rate di riscaldamento e raffreddamento più elevati rispetto alla classica *DSC*, permettendoci di ottenere materiali diversi (come vetri ad alto livello entalpico ottenuti con un raffreddamento molto veloce) e di investigare con maggiore accuratezza processi quali la riorganizzazione molecolare e il rilassamento strutturale dei materiali.

Il calorimetro dispone di due tipi di sensori: il sensore per le alte temperature *UFH 2* e quello standard *UFS 2*: quest'ultimo è quello che è stato utilizzato ai fini di questo lavoro. La tabella 2.2 riporta le specifiche tecniche più importanti del calorimetro nel caso di utilizzo del chip *UFS 2*, fornite dal costruttore [6]. È evidente che la temperatura più bassa fino a cui il campione può essere portato, non può essere più bassa della temperatura ambiente a cui si trova il laboratorio al momento delle misure¹.

Flash DSC 2+ specifications		
Temperature data		
Temperature range	Air cooling	RT to 1000 °C (UFH 1) / RT to 500 °C (UFS 2)
	IntraCooler (1-stage)	–35 to 1000 °C (UFH 1) / –35 to 450 °C (UFS 2)
	IntraCooler (2-stage)	–95 to 1000 °C (UFH 1) / –95 to 420 °C (UFS 2)
Cooling rates (typical)		UFH 1: 6 to 2'400'000 K/min (or 0.1 to 40'000 K/s) UFS 2: 6 to 240'000 K/min (or 0.1 to 4'000 K/s)
Heating rates (typical)		UFH 1: 6 to 3'000'000 K/min (or 0.1 to 50'000 K/s) UFS 2: 6 to 2'400'000 K/min (or 0.1 to 40'000 K/s)
Sensor data		
Sensor membrane material	Silicon/silicon nitride (UFH 1) / silicon nitride (UFS 2)	
Number of thermocouples	4 (UFH 1), 16 (UFS 2)	
Signal time constant	Approx. 0.2 ms (UFH 1); approx. 1.2 ms (UFS 2)	
Applied sample mass range UFS 2	Approx. 5 to 400 ng (org. materials, polymers); 100 to 10'000 ng (metals)	
Flash DSC sensor		
Sensor types	UFH 1 (high-temperature) or UFS 2 (standard)	
P _{max} heat flow signal	±20 mW	
Noise heat flow signal	rms < 0.5 µW (typical)	
Isothermal drift heat flow signal	< 5 µW/h (typical)	
Signal detection		
Sampling rate	Max. 10 kHz (10'000 points per second)	
Resolution of temperature signal	7.5 mK (UFH 1), 2.5 mK (UFS 2)	
Noise temperature signal	rms < 0.01 K (typical)	

Figura 2.2: Alcune specifiche tecniche del Flash DSC 2+, da [6]

2.2 Il sensore MultiSTAR UFS 2

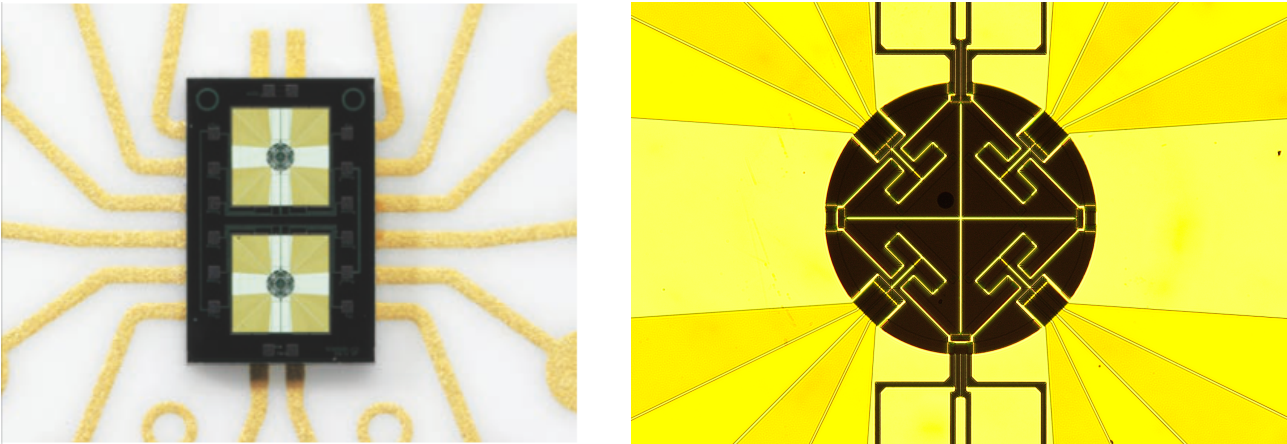


Figura 2.3: A sinistra: il chip MultiSTAR UFS 2 in cui si possono riconoscere la zona del campione e del riferimento, da [6]. A destra: foto autoprodotta al microscopio in cui si riconosce la regione attiva (in nero) del riferimento

¹Per ovviare a questo problema, il calorimetro può essere collegato ad un chiller esterno che permette di raggiungere temperature fino a -90°C . Misure a tali temperature esulano dagli scopi di questo lavoro.

Per le misure è stato utilizzato il **MultiSTAR UFS 2 sensor** composto da un microchip incorporato in un supporto ceramico. Esso è basato sulla *tecnologia MEMS* (Micro-Electro-Mechanical-Systems). Il chip è composto da una sottilissima membrana in nitruro di silicio suddivisa in due aree: la *sample side*, ossia la regione nella quale si trova l'area attiva ($500\ \mu\text{m}$) del campione e la *reference side*. Ai lati dell'area attiva sono integrati dei micro circuiti resistivi che fungono da riscaldatori. La differenza di temperatura tra il campione e il riferimento è letta da 16 termocoppie posizionate a stella intorno alle due aree attive (8 per il sample side e 8 per il riferimento): esse permettono una risoluzione sul valore della temperatura misurato di $2.5\ \text{mK}$, come dichiarato dal costruttore. La Figura 2.3 mostra la struttura del chip e l'area attiva del *reference side*.

Il chip viene inserito all'interno dell'apposita cella; questa viene mantenuta in un'atmosfera controllata mediante l'iniezione di flusso di azoto, ed il flusso volumetrico impostato per l'esperimento è stato di circa $30\ \text{cm}^3/\text{min}$. Tale passaggio è fondamentale in quanto l'azoto assicura un'atmosfera inerte, che previene l'ossidazione dei campioni, nonché la formazione di umidità a basse temperature che potrebbe compromettere le misure. Inoltre, avere un'atmosfera controllata garantisce una maggiore riproducibilità dei risultati.

Prima dell'inserimento del campione, il chip deve essere pre-trattato in due fasi:

1. Procedura di *conditioning*: consiste in una serie di cicli di riscaldamento e raffreddamento molto veloci per eliminare eventuali stress interni ed impurità accumulati dalla membrana del chip nel tempo.
2. Correzione delle termocoppie: serve per correggere l'eventuale asimmetria tra la membrana del sample side e quella del riferimento. Ciò comporta una differenza non nulla dell'heat flow misurato quando il sample side è vuoto che viene sottratta alle curve successive per correggerne il valore.

2.3 Il montaggio del campione

Il campione di As_2Se_3 è stato ottenuto frantumando un campione *bulk* macroscopico. Il chip utilizzato richiede campioni la cui massa è dell'ordine dei nanogrammi, per cui è necessario l'utilizzo del microscopio per individuare un frammento sufficientemente piccolo. Il campione è stato poi posizionato all'interno dell'area attiva del chip mediante l'utilizzo di un pennello dotato di un singolo pelo. La Figura 2.4 mostra il campione montato sull'area attiva del chip utilizzato.

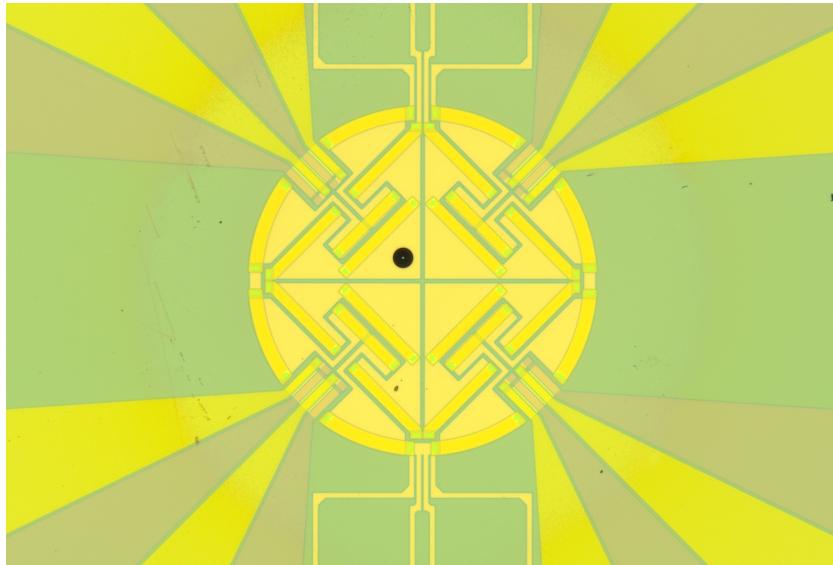


Figura 2.4: Campione di As_2Se_3 utilizzato, posizionato all'interno della relativa area attiva del chip. Foto autoprodotta al microscopio.

Poiché, come dichiarato dal fornitore, il diametro dell'area attiva è pari a $0.5\ \text{mm}$, è stata utilizzata questa informazione per effettuare una stima qualitativa dall'immagine del diametro del campione:

esso è dell'ordine di $d \approx 30 \mu m$.

La scelta del campione delle giuste dimensioni è risultata fondamentale, in quanto rate di raffreddamento/riscaldamento elevati sono raggiungibili solo per campioni molto piccoli a causa dell'inerzia termica dovuta a masse maggiori. Inoltre, è necessario che lo spessore del campione sia piccolo per evitare gradienti termici che causerebbero variazioni di temperatura all'interno del campione stesso. Sperimentalmente tale problematica non può essere eliminata del tutto, ma può essere limitata mediante la scelta di campioni sufficientemente sottili. Questo effetto può essere considerato applicando una correzione, detta di *thermal lag*, al segnale: questa compensa il "ritardo" termico dovuto al fatto che il campione ha bisogno di un tempo finito per "trasmettere" una variazione di temperatura. Tale analisi non viene discussa in questo lavoro in quanto le dimensioni del campione sono tali da permetter di trascurare questo effetto.

2.4 Il segnale calorimetrico

Per impostare le misure calorimetriche è necessario progettare un protocollo termico, detto metodo, sulla *method window* del software *STAR^e*. Un metodo si compone generalmente di tre fasi:

1. **Preparazione:** consiste in uno o due cicli di riscaldamento (e successivi raffreddamenti) per eliminare completamente le tracce della storia termica pregressa del vetro, portandolo sufficientemente al di sopra di T_g ;
2. **Preparazione del vetro:** è la fase in cui il vetro viene effettivamente preparato mediante un raffreddamento ad una certa velocità ed un eventuale curva isoterma per effettuare il processo di annealing;
3. **Probing :** è composto dai segmenti di riscaldamento e raffreddamento con cui viene scansionata la risposta termica del materiale in funzione della sua precedente preparazione. Generalmente vengono inseriti due cicli identici, l'ultimo dei quali funge da riferimento.

Avviando le misurazioni il calorimetro registra il valore della temperatura del campione T_S [°C], della referencia T_R [°C], e dell' *heat flow* differenziale [mW]. I diversi cicli termici utilizzati e relative conseguenze verranno discusse nel capitolo successivo. Bisogna porre l'attenzione sul fatto che gli scambi termici che avvengono nel calorimetro non sono processi perfettamente adiabatici: ciò significa che parte del calore assorbito dal riscaldatore verrà dissipata all'esterno introducendo il termine dissipativo Φ_{loss} nelle equazioni di bilancio termico. A causa del fatto che le membrane del *sample side* e del *reference side* non sono perfettamente identiche, e che il campione scambia esso stesso calore con l'ambiente, tale perdita di calore presenterà una certa asimmetria che si traduce in un termine aggiuntivo ϕ_{loss}^{diff} nell'equazione di bilancio del segnale differenziale. Le equazioni di bilancio termico sono dunque le seguenti:

- **REFERENCE SIDE:** $C_0(T) \frac{dT}{dt} = \phi_0(T) - \phi_{loss}^{ref}(T)$
- **SAMPLE SIDE:** $(C_0(T) + m_s c_s(T)) \frac{dT}{dt} = \phi_0(T) + \phi_{diff}(T) - \phi_{loss}^s(T)$

E sottraendo membro a membro otteniamo il bilancio termico del segnale differenziale:

$$m_s c_s(T) \frac{dT}{dt} = \phi_{diff}(T) - \phi_{loss}^{diff}(T)$$

Nelle equazioni sopra il pedice C_0 è la capacità termica della membrana e $\phi_0(T)$ il flusso di calore fornito alla membrana vuota, m_s e c_s , rispettivamente, la massa e il calore specifico del campione e $\phi_{diff}(T)$ la differenza del flusso di calore tra campione e reference side. L'equazione mostra come l'ampiezza del segnale sia proporzionale alla massa del campione e dunque a campioni più massivi corrispondono segnali di intensità maggiore, per i quali le fluttuazioni statistiche dei dati hanno un impatto minore. Tuttavia, per campioni troppo grandi si incorrerebbe nelle problematiche già discusse nella sezione precedente. La Figura 2.5 mostra un tipico segnale acquisito durante la scansione di riscaldamento.

Osservando il segnale si riconosce il picco endotermico detto *Enthalpy Recovery Peak* associato alla dinamica di rilassamento primario in fase di riscaldamento del campione vetroso: esso verrà discusso nel capitolo seguente.

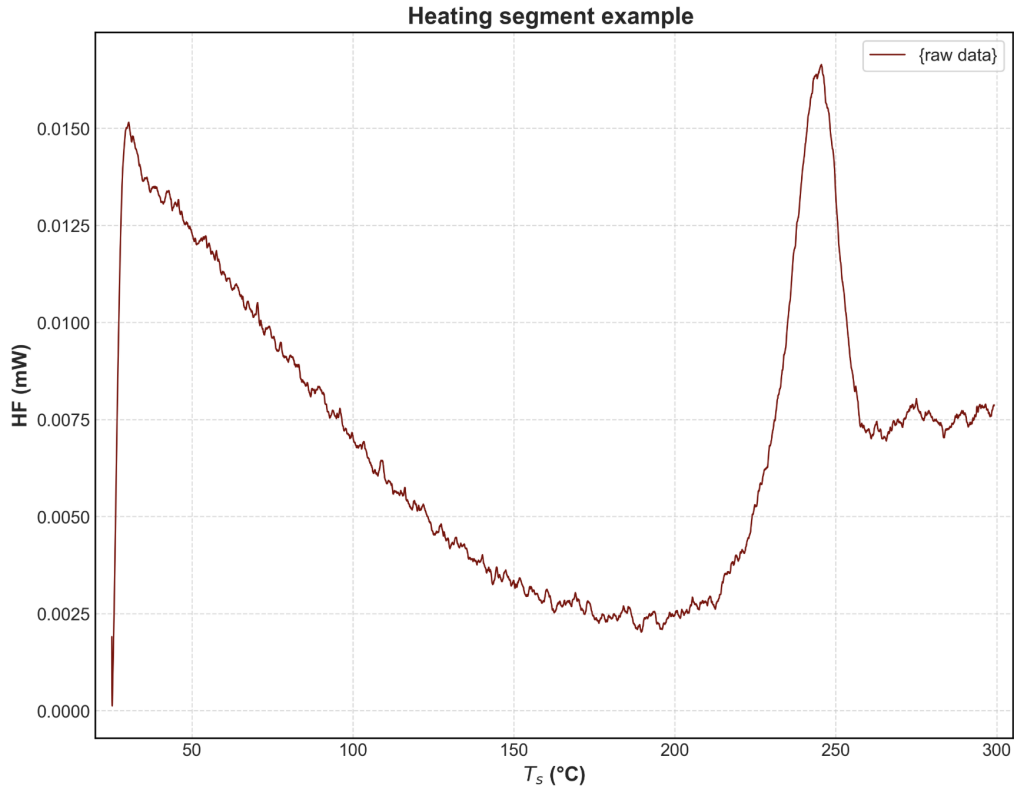


Figura 2.5: Esempio del segnale calorimetro in heating. Grafico ottenuto dai dati acquisiti

È necessario porre l'attenzione sulla baseline del segnale: possiamo osservare come alle basse temperature e in fase liquida il segnale mostri una curvatura anomala che non ci aspetteremmo fisicamente. Infatti, vicino alla temperatura ambiente nello stato di vetro profondo, la capacità termica del materiale varia così lentamente in funzione della temperatura da poter essere assunta costante. Anche nella fase liquida, oltre il picco endotermico, ci aspettiamo un segnale piatto se valutato su un range di temperature poco ampio come quello a disposizione. Il *drift* e la curvatura della baseline del segnale sono dovuti proprio al termine dissipativo $\phi_{loss}^{diff}(T)$ causato dalla non adiabaticità dei processi di scambio di calore. Nella realtà i chip non sono tutti uguali, perciò le forme delle baseline di ognuno di essi sono diverse.

Pertanto la forma della baseline può variare durante le misure, sebbene si mantenga lo stesso chip e lo stesso campione: modifiche nella forma, posizione o composizione del campione comportano variazioni nel contatto termico tra il campione e la membrana del chip e, di conseguenza, anche nel modo in cui viene scambiato calore con essa. La baseline può subire inoltre delle modifiche dovute ai meccanismi di *ageing* della membrana del chip: essa nel tempo può accumulare stress termici che si rilassano spontaneamente, modificandone la struttura interna. La componente della baseline al segnale dovuta ai processi sopra descritti non restituisce informazioni fisiche sul comportamento del campione durante la transizione vetroso e deve perciò essere compensata mediante tecniche che vengono discusse nel capitolo seguente.

Capitolo 3

Acquisizione ed analisi dei dati

In questo lavoro vengono valutate le curve calorimetriche ottenute sottoponendo il campione di As_2Se_3 a processi di *annealing* a varie temperature e per tempi differenti, al fine di valutare il recupero entalpico dovuto al processo di rilassamento primario α , stimare i tempi caratteristici τ e l'energia di attivazione del processo. La Figura 3.1 mostra uno schema e una breve descrizione del protocollo termico utilizzato per preparare e scansionare il campione. Il quenching-rate scelto per preparare il vetro ($2000K/s$) prima dell'annealing è sufficientemente elevato da permettere di studiare il processo di rilassamento partendo da un vetro ad alto livello entalpico. Le temperature T_a per le quali è stato effettuato l'annealing variano da $150^\circ C$ a $180^\circ C$, a step di 5 K. Questo range è stato scelto poiché consente di operare al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, ma sufficientemente vicini ad essa: per temperature più basse la mobilità molecolare è troppo bassa ai fini del rilassamento, mentre per temperature superiori a T_g il materiale ritorna allo stato di liquido sotto-raffreddato. Si è scelto inoltre di non superare i $180^\circ C$ per limitare la sublimazione del selenio contenuto nel campione.

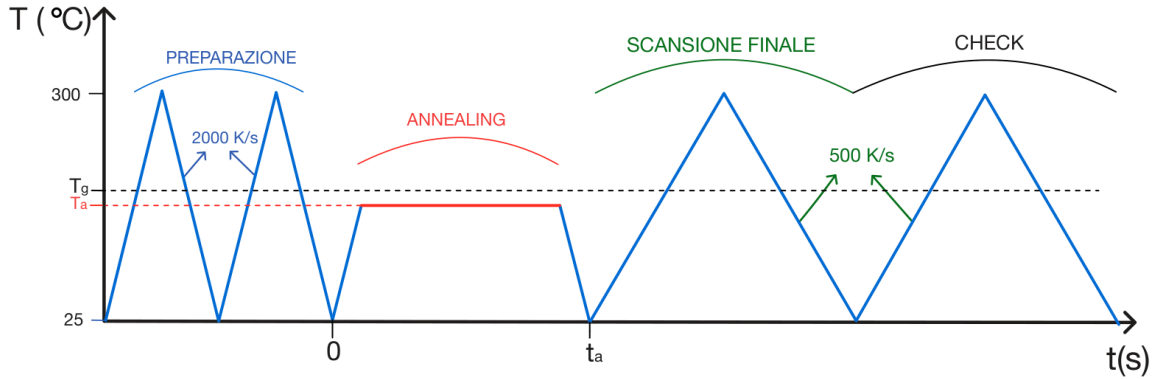


Figura 3.1: Schema del protocollo termico utilizzato. Dopo una serie di scan di preparazione a 2000 K/s , il campione viene portato (sempre a 2000 K/s) alla temperatura di annealing T_a alla quale viene mantenuto per un tempo t_a . A questo punto il campione viene esaminato tramite gli scan di probing e check, effettuati ad un rate di 500 K/s .

Un punto fondamentale dell'analisi dati di questo lavoro riguarda le tecniche utilizzate per compensare il termine $\phi_{loss}^{diff}(T)$ del segnale e correggere la forma della baseline. In questo lavoro si mostra un confronto tra la tecnica della **correzione simmetrica** e la **roto-traslazione** delle curve.

3.1 Correzione simmetrica e roto-traslazione

Per isolare il contributo puramente fisico del segnale calorimetrico il primo approccio utilizzato è quello della *correzione simmetrica*, come descritto in [7]: tale metodo si basa sull'assunzione che la componente dissipativa ϕ_{loss}^{diff} dipenda solamente dalla temperatura e sia indipendente dal verso di scansione. Per cui effettuando due scansioni consecutive, una di riscaldamento e una di raffreddamento allo stesso rate $r_h = r_c = 500\text{ K/s}$ si può calcolare la curva simmetrica data dalla media (o semisomma) delle due. Nelle zone a temperature sufficientemente basse e sufficientemente alte, tali per cui siamo

lontani dalla zona di transizione vetrosa (in cui, per sua natura, il segnale tra heating e cooling è asimmetrico) la curva media ci permette di isolare il solo contributo dissipativo al flusso di calore, valutarne l'andamento per poi sottrarlo dal segnale di partenza. Si assume dunque che nei range di temperatura descritti il contributo legato al calore specifico del campione sia uguale in valore assoluto in fase di riscaldamento e raffreddamento. L'andamento del contributo dissipativo è stato valutato mediante un fit polinomiale sulla curva media, effettuato su intervalli di temperatura i cui estremi sono scelti arbitrariamente, purché sufficientemente lontani dalla regione di transizione vetrosa. Scelto il polinomio il cui andamento presenta migliore aderenza alla curva media si procede a sottrarlo al segnale originario. Le curve così ottenute dovrebbero contenere il solo contributo fisico del segnale differenziale. Un esempio di tale metodo è visibile nei seguenti grafici.

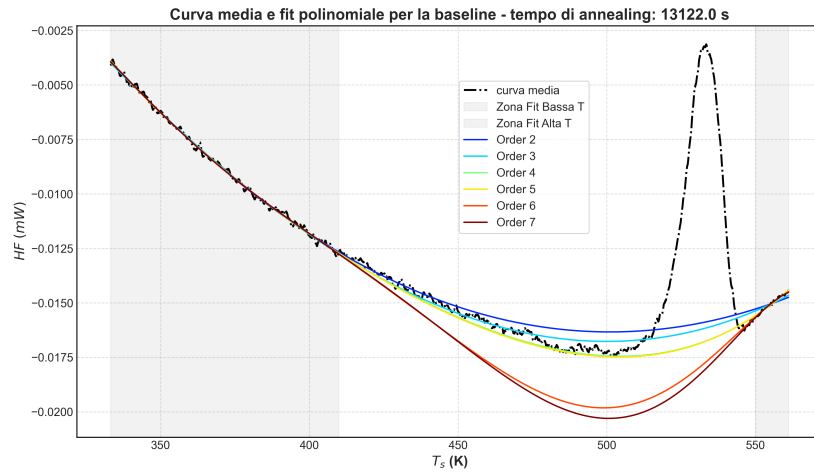


Figura 3.2: Esempio di fit polinomiale sugli intervalli in grigio della curva media, per uno scan effettuato dopo un processo di annealing a $T = 150^\circ\text{C}$ per 13122s. Polinomi di diversi gradi sono indicati con colori differenti.

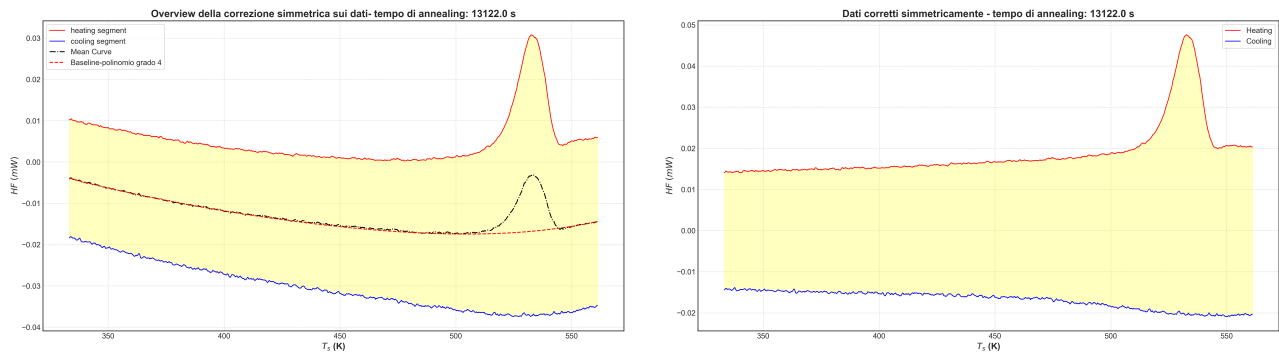


Figura 3.3: Esempio di correzione simmetrica per campione annealato a $T = 150^\circ\text{C}$ per 13122s. In alto: la curva media tra heating e cooling e il polinomio di grado 4 scelto per valutare l'andamento della baseline. In basso: I segmenti in heating e cooling dopo la correzione simmetrica.

Nelle Figure 3.2 e 3.3 è mostrato un esempio di correzione simmetrica: il segnale in questione è relativo ad un vetro annealato a temperatura pari a $T = 150^\circ\text{C}$ per il tempo indicato nel titolo. La curva in nero è la curva data dalla media tra i segmenti di heating e cooling. Nella prima immagine sono mostrati i polinomi di diverso grado con cui si può scegliere di interpolare la baseline nelle regioni in grigio. Nel caso specifico si osserva che il polinomio di grado 4 è quello che meglio descrive l'andamento dei dati, come confermato dalla seconda immagine.

Sebbene tale metodo sia lo standard per la correzione dei segnali calorimetrici di questo tipo, esso presenta delle criticità dovute principalmente alla sua arbitrarietà. In primo luogo i limiti dei due intervalli (a basse e ad alte temperature) in cui effettuare il fit sono scelti arbitrariamente e a volte, variandoli, la scelta del polinomio da utilizzare cambia, modificando dunque la correzione dei segnali. Inoltre, come si osserva nei grafici sopra, il chip utilizzato per l'esperimento presenta una curvatura

di baseline molto accentuata che ne rende più difficile la correzione. Infatti, per alcune curve si è reso necessario l'utilizzo di polinomi di grado 5 o 6 che corrispondono a correzioni rispettivamente con 6 e 7 parametri, la cui correlazione si propaga sugli errori delle grandezze fisiche che si possono ricavare dal segnale calorimetrico; Per tale motivo, nel caso di incertezza sul grado di polinomio da scegliere è stato scelto quello di grado inferiore.

Per ovviare a tali problematiche si è scelto di correggere la baseline del segnale anche con la tecnica della *roto-traslazione* delle curve rispetto ad una curva di riferimento, come descritto in [8]. La procedura è la seguente:

1. **sottrazione tra curva effettiva e curva di check:** Per prima cosa, ad ogni curva in riscaldamento è stata sottratta la propria curva di check: questo passaggio permette di isolare il contributo fisico del segnale, eliminando in buona approssimazione il contributo dissipativo. Si può assumere infatti che per le due scansioni la baseline non vari, in quanto effettuate consecutivamente ed allo stesso rate. Ciò significa assumere che il contributo dissipativo al segnale $\phi_{loss}^{diff} = \phi_{loss}^{sample} - \phi_{loss}^{reference}$ sia nullo in quanto presente in egual misura nella curva relativa al probing e nella sua rispettiva curva di check. Tale assunzione è stata verificata, sovrapponendo a tutti i segnali le relative curve di check per verificarne la corrispondenza nelle regioni lontane dalla zona di transizione vetrosa.
2. **roto-traslazione rispetto alla curva di riferimento:** per ogni set di misure relative ad una certa temperatura di annealing è stata scelta come curva di riferimento per la roto-traslazione quella ottenuta mediando i diversi scan a disposizione relativi a $t_a = 0s$. Il primo punto di questa curva funge da punto di pivot per la roto-traslazione. Essa consiste nel correggere la curva mediante la seguente trasformazione:

$$\phi_{h-check}^{R-T} = R(\theta)\phi_{h-check} + \Delta\phi_{shift} \quad \text{con } R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

e nel minimizzarne la differenza rispetto alla curva di riferimento mediante l'algoritmo dei *minimi quadrati* trovando i parametri ottimali θ^* e $\Delta\phi_{shift}^*$ rispetto ai quali ottenere la curva roto-traslata correttamente.

Nell'equazione 3.1 $\phi_{h-check}^{R-T}$ è il flusso di calore roto-traslato, $R(\theta)$ è la matrice di rotazione in funzione del parametro θ , $\phi_{h-check}$ il flusso di calore prima della roto-traslazione e $\Delta\phi_{shift}^*$ lo shift da applicare. Si sottolinea che la minimizzazione dei residui va effettuata, come nel caso dell'interpolazione per la correzione simmetrica, negli intervalli di temperature che escludono la regione di transizione, nei quali, cioè, ci aspettiamo che le curve siano sovrapponibili.

Il grafico 3.4 mostra le tutte le curve acquisite in seguito all'annealing a $T_a = 150^\circ C$ prima della correzione della baseline, mentre i grafici 3.5 e 3.6 mostrano le stesse curve in seguito alla correzione con i due metodi sopra discussi. Un'ulteriore discussione sulla baseline del segnale è necessaria: come

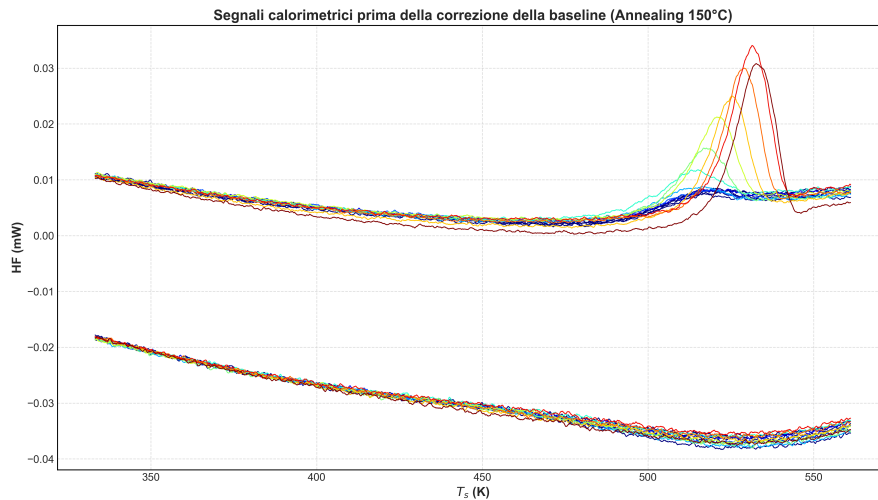


Figura 3.4: Curve relative ad annealing a $T_a = 150^\circ C$ per vari tempi di annealing t_a , prima della correzione della baseline.

già anticipato nel capitolo precedente, ogni scansione contiene una curva in riscaldamento e una in raffreddamento che fungono da check per verificare lo stato del campione dopo i vari trattamenti termici subiti. In tutte le scansioni effettuate le curve di check sono state ottenute scansionando con la stesso rate $r_h = r_c = 500K/s$. Quando il campione vetroso supera la T_g e viene portato a temperature elevate, esso perde la “memoria” della precedente storia termica, per cui ci aspetta che tutte le curve di check siano sovrapponibili, a meno della inevitabile dispersione statistica dei dati.

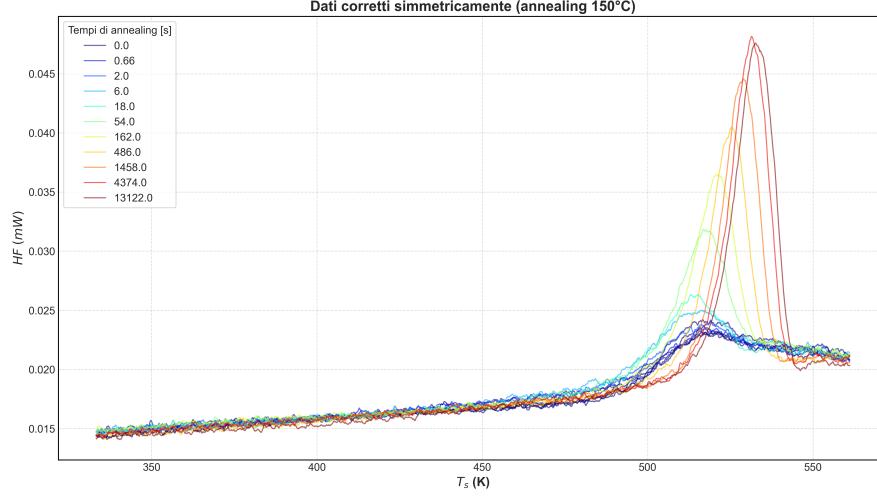


Figura 3.5: Correzione simmetrica delle curve relative ad annealing a $T_a = 150^\circ C$

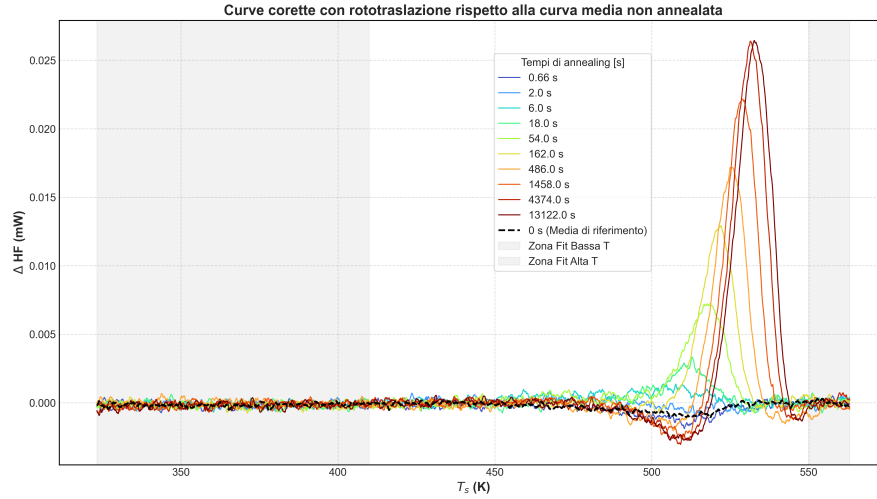


Figura 3.6: Correzione mediante roto-traslazione delle curve relative ad annealing a $T_a = 150^\circ C$.

In Figura 3.7 si mostra la sovrapposizione tra tutte le curve di check per annealing ad effettuato a temperatura $T_a = 150^\circ C$ per vari tempi e in Figura 3.8 le stesse curve nel caso di annealing a $T_a = 180^\circ C$.

Come si osserva, le curve di check non sono del tutto sovrapponibili: si osserva infatti un cambio di baseline che si può apprezzare meglio negli zoom. Si è ipotizzato che tale fenomeno possa dipendere da due fattori: in primo luogo le misure, sullo stesso campione e sullo stesso chip, sono state effettuate in giornate differenti, durante le quali processi di rilassamento degli stress accumulati potrebbero essere avvenuti per la membrana del chip. Un'ulteriore contributo al cambiamento della baseline potrebbe essere dovuto a variazioni di massa del campione causate dall'evaporazione di parte del selenio quando il campione viene portato a temperature elevate. Tale problematica verrà discussa in seguito. L'analisi successiva sulla stima dell'energia di attivazione del processo di rilassamento per le curve corrette nei due diversi modi, ci permetterà di fare un confronto sui due metodi e valutare quale dei due è preferibile nel caso specifico in esame.

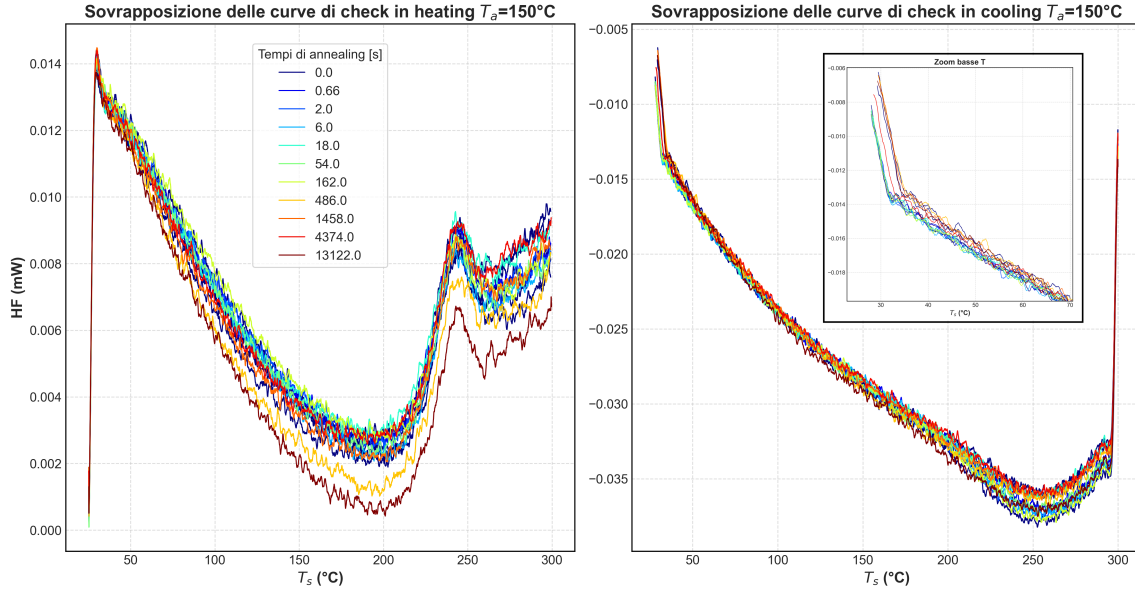


Figura 3.7: Sovrapposizione curve di check in seguito a trattamento termico di annealing a $T_a = 150^\circ\text{C}$

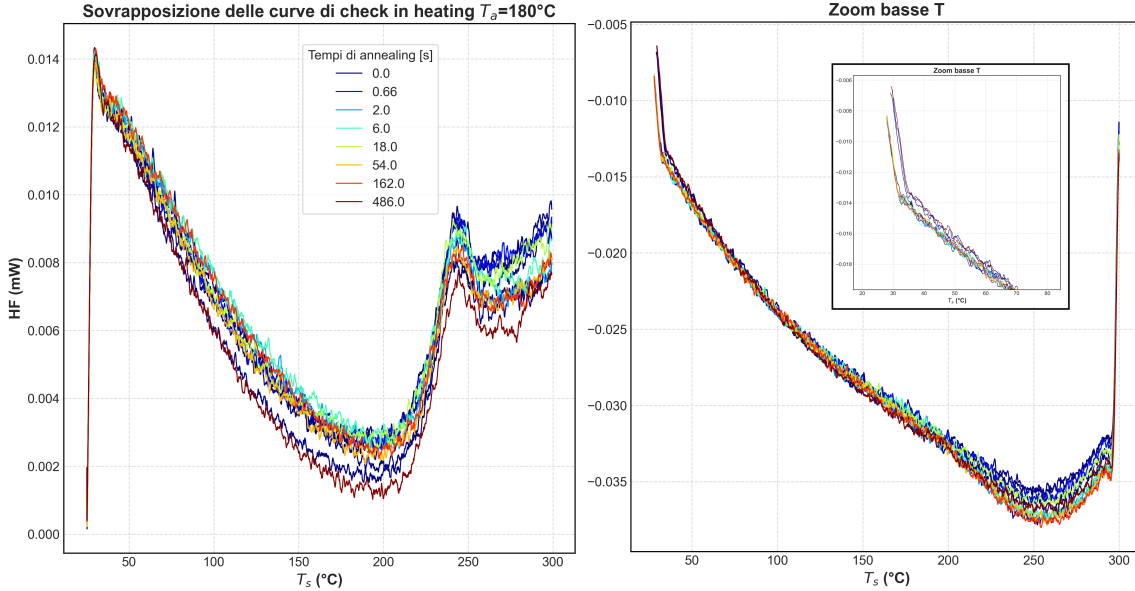
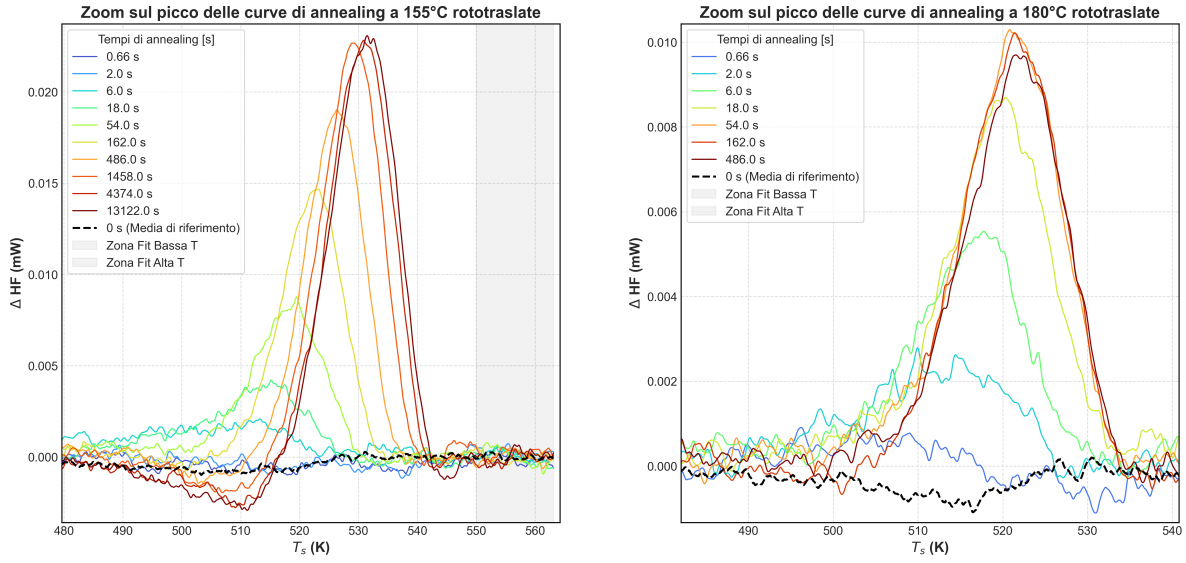


Figura 3.8: Sovrapposizione curve di check in seguito a trattamento termico di annealing a $T_a = 180^\circ\text{C}$

3.2 Stima dei tempi caratteristici e dell'energia di attivazione della dinamica di rilassamento

Le misure di annealing a varie temperature e per tempi differenti sono riassunte in tabella 3.9. Osservando le curve 3.10 si può apprezzare come a vetri progressivamente più rilassati (annealati per più tempo) corrispondano picchi endotermici, detti *enthalpy recovery peak*, di altezza maggiore: durante la trasformazione isoterma a temperatura T_a il campione ha infatti il tempo di evolvere verso stati ad entalpia minore. Durante il successivo riscaldamento, vetri più rilassati dovranno assorbire più calore per passare in fase liquida. Dopo un certo tempo di annealing prolungato, i picchi smettono di crescere e arrivano a saturazione: il campione ha rilasciato la massima entalpia possibile compatibilmente con la temperatura T_a a cui è stato tenuto. Si nota inoltre che per annealing a temperature più alte (più vicine alla T_g) il tempo necessario per arrivare a saturazione è minore poiché il campione ha maggiore energia termica a disposizione a cui corrisponde una maggiore mobilità molecolare. Attraverso il calcolo dell'area sottesa al segnale è stato possibile valutare le variazioni entalpiche dei processi di rilassamento ΔH rispetto allo stato iniziale (esso corrisponde alla curva con $t_a = 0\text{s}$).

T_a	150 °C	155 °C	160 °C	165 °C	170 °C	175 °C	180 °C
tempi di annealing t_a [s]							
	0	0	0	0	0	0	0
	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
	2	2	2	2	2	2	2
	6	6	6	6	6	6	6
	18	18	18	18	18	18	18
	54	54	54	54	54	54	54
	162	162	162	162	162	162	162
	486	486	486	486	486	486	486
	1458	1458	1458	1458	1458		
	4374	4374	4374	4374	4374		
	13122	13122	13122				

Figura 3.9: Tabella riassuntiva delle misure di annealing effettuate sull' As_2Se_3 .Figura 3.10: zoom sui picchi endotermici delle curve roto-traslate, per osservare gli effetti dell'annealing a $T = 150^\circ C$ e $T = 180^\circ C$.

Dividendo il flusso di calore per il rate a cui è stato acquisito il segnale $r_h = 500 K/s$ sono stati ottenuti i valori della capacità termica a pressione costante per ogni temperatura. $C_p = \phi_h / r_h$. Ricordando poi la definizione di C_p :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.2)$$

possiamo definire la variazione entalpica, in seguito ad un processo di annealing a temperatura generica T_a , per un tempo generico t_a come:

$$\Delta H_{T_a, t_a} = \int_{T_{min}}^{T_{max}} (C_{p, sample} - C_{p, ref}) dT \quad (3.3)$$

L'ulteriore differenza rispetto allo stato appena preparato sarà allora:

$$\Delta H_{finale} = \Delta H_{T_a, t_a} - \Delta H_{T_a, 0} \quad (3.4)$$

Il grafico 3.11 mostra l'andamento dell'area tra le curve di heating e cooling di check in funzione del tempo cumulativo di annealing: tale quantità è proporzionale alla capacità termica del campione e mostra delle fluttuazioni. Si è ipotizzato che quest'ultime possano dipendere da piccole variazioni nella capacità termica della membrana tra sample e reference side al variare della temperatura che non vengono correttamente compensate. Tuttavia, per verificare tale ipotesi sarebbe necessaria un'ulteriore indagine, effettuando delle misurazioni aggiuntive anche in assenza del campione. Si osserva in figura 3.12 un esempio per $T_a = 180^\circ C$ di come i dati risentano di tale fluttuazioni, perciò si è scelto di

normalizzare le variazioni entalpiche ΔH_{finale} rispetto all'area compresa tra le curve di heating e cooling delle rispettive curve di check. Tutte le variazioni di entalpia normalizzate sono state poi ri-moltiplicate per l'area compresa tra le curve di heating e cooling di check della prima scansione relativa a $t_a = 0s$, per riottenere le grandezze in unità assolute. Si nota infatti che tale normalizzazione migliora l'andamento dei dati che, come verrà spiegato in seguito, dovrebbero essere ben descritti da un esponenziale stretchato.

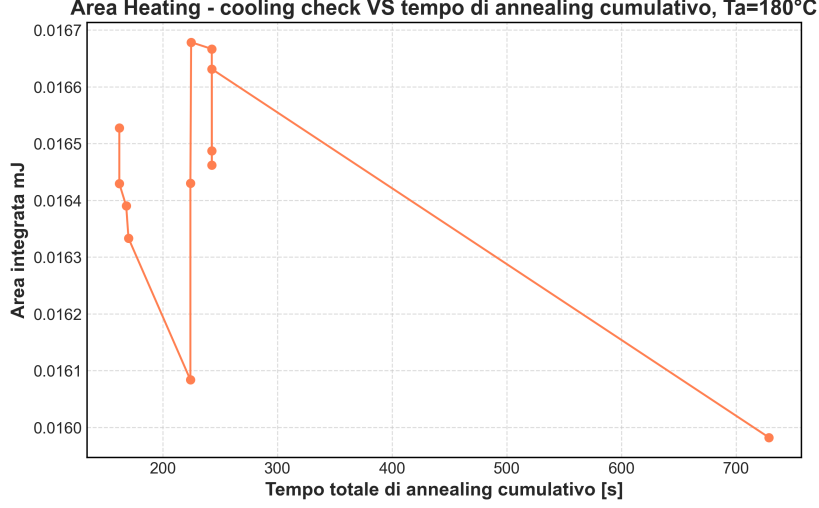


Figura 3.11: Area della curva di check in funzione del tempo di annealing cumulativo per le misure effettuate a $T_a = 180^\circ C$. Non è presente un trend che indichi una diretta perdita di massa del campione, anche a temperature vicine a T_g .

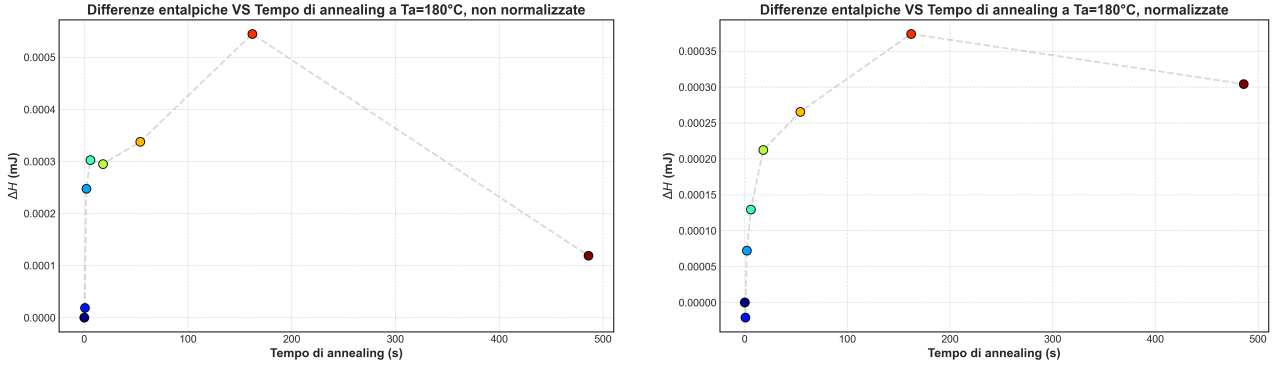


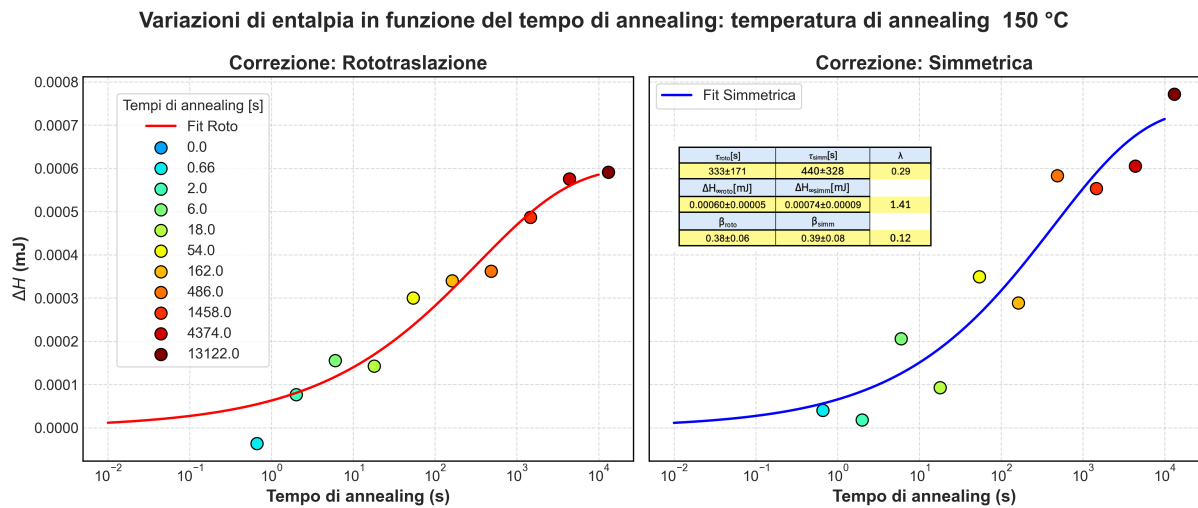
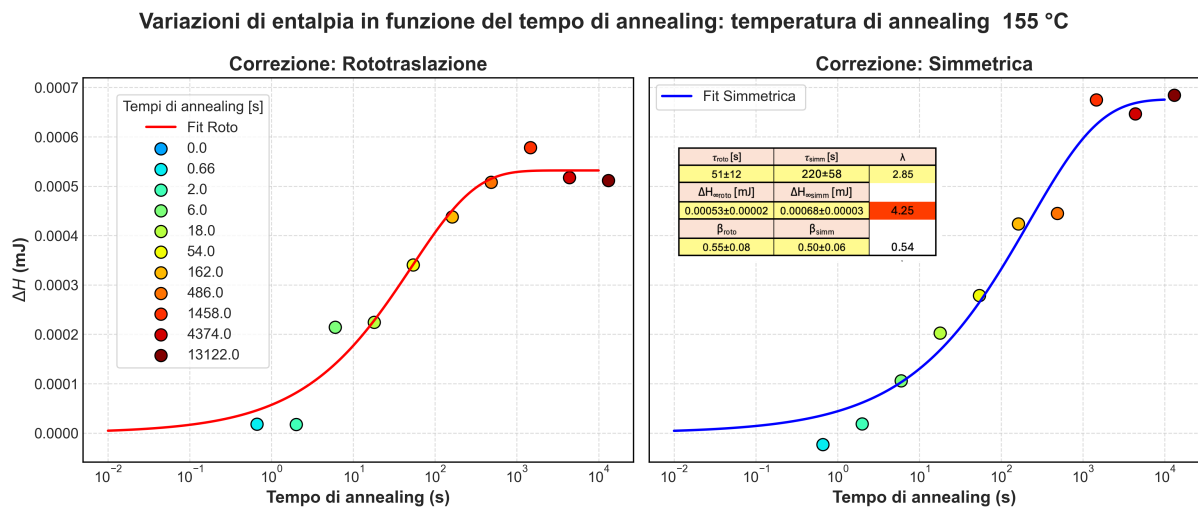
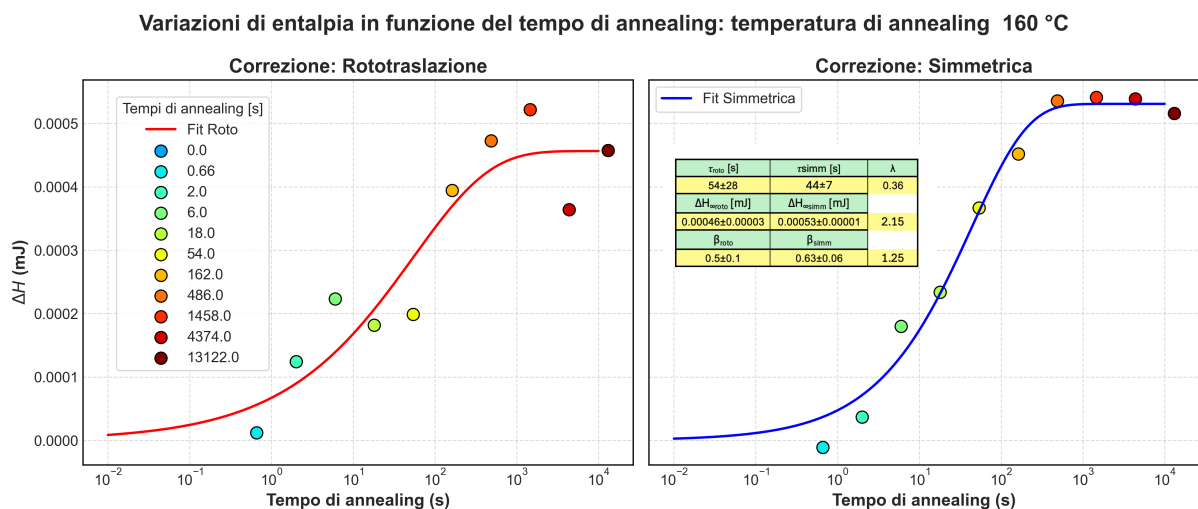
Figura 3.12: Esempio di miglioramento dell'andamento dei dati dopo la normalizzazione.

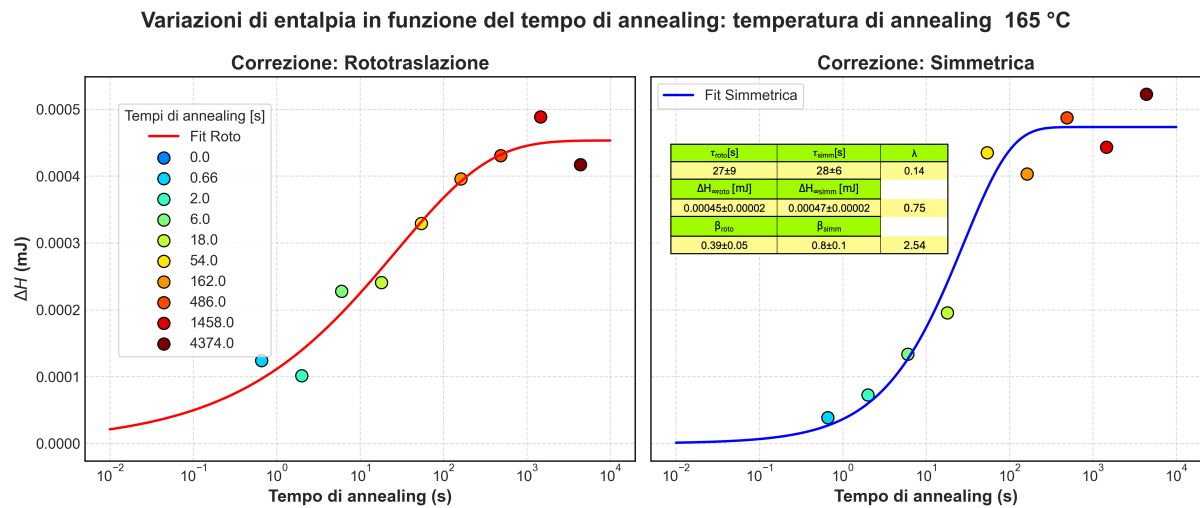
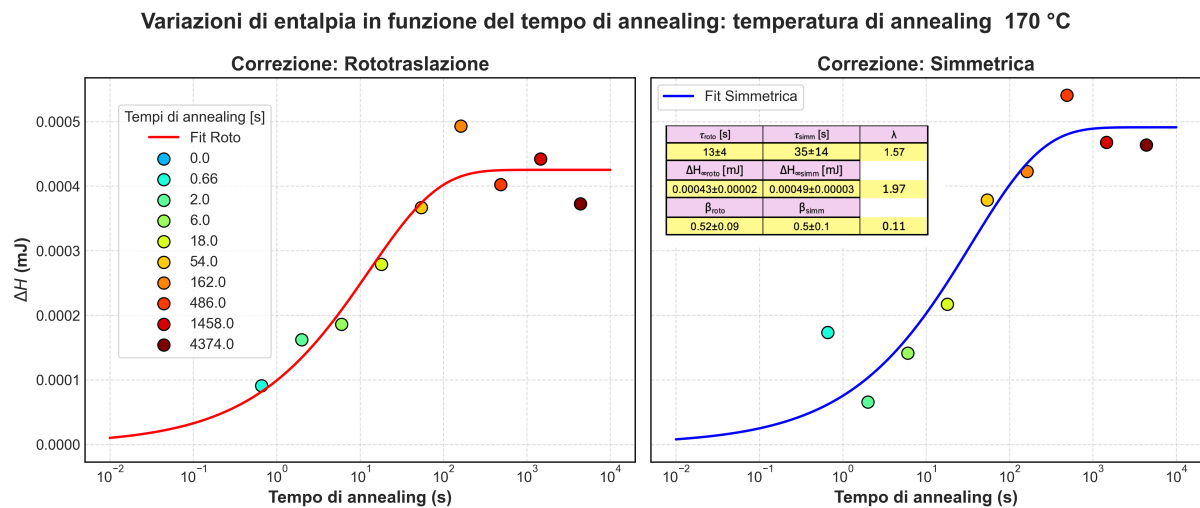
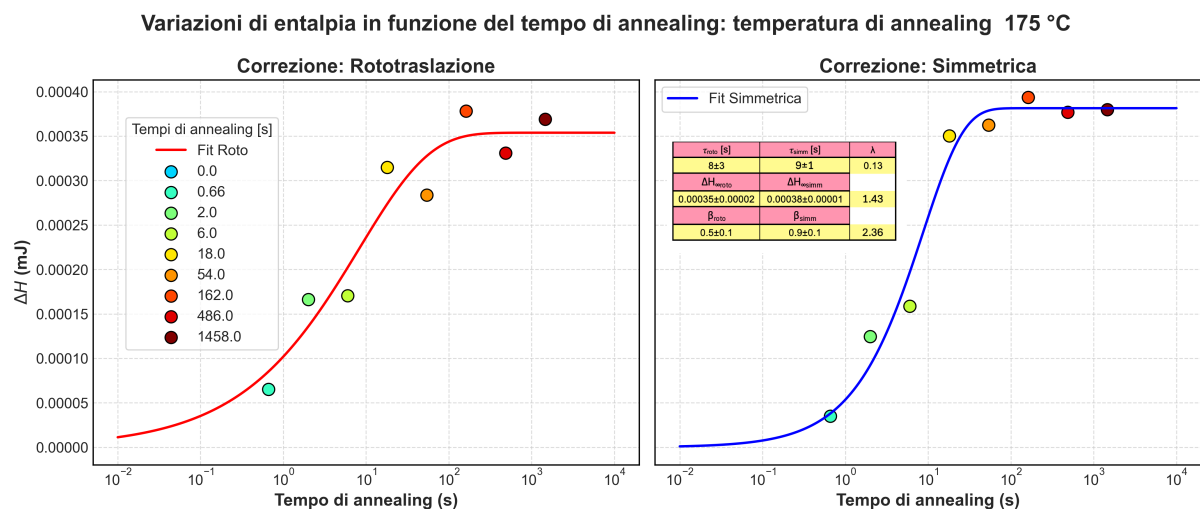
Ci si aspetta che, fissata la temperatura di annealing, la dipendenza di ΔH_{finale} dal tempo di annealing sia ben descritta dalla funzione di Kohlrausch–Williams–Watts (KWW):

$$\Delta H_{finale} = \Delta H_{\infty} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}} \right) \quad (3.5)$$

dove ΔH_{∞} è la massima variazione di entalpia rispetto allo stato iniziale che il campione può recuperare, τ è il tempo di rilassamento caratteristico del processo e β è il parametro che quantifica la deviazione dall'andamento esponenziale semplice. Le variazioni di entalpia sono state calcolate sia per le curve corrette simmetricamente che per quelle roto-traslate. Per ogni temperatura T_a è stato eseguito il fit dei punti con la funzione 3.5 e sono stati confrontati i valori dei parametri ottenuti con relativi errori. Questi ultimi sono stati ricavati dalla matrice di covarianza.

I grafici seguenti mostrano i fit e i relativi parametri e un confronto tra i valori ottenuti per i punti ricavati dalle curve corrette simmetricamente e per quelli ricavati dalle curve roto-traslate.

Figura 3.13: Variazioni entalpiche in funzione del tempo di annealing per $T_a = 150^\circ C$.Figura 3.14: Variazioni entalpiche in funzione del tempo di annealing per $T_a = 155^\circ C$.Figura 3.15: Variazioni entalpiche in funzione del tempo di annealing per $T_a = 160^\circ C$.

Figura 3.16: Variazioni entalpiche in funzione del tempo di annealing per $T_a = 165^\circ C$.Figura 3.17: Variazioni entalpiche in funzione del tempo di annealing per $T_a = 170^\circ C$.Figura 3.18: Variazioni entalpiche in funzione del tempo di annealing per $T_a = 175^\circ C$.

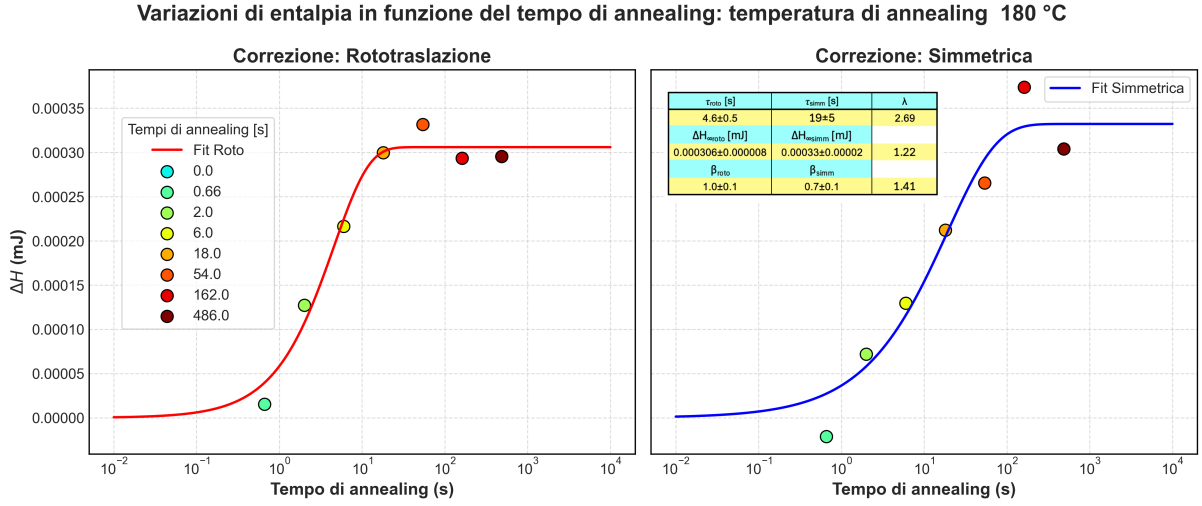


Figura 3.19: Variazioni entalpiche in funzione del tempo di annealing per $T_a = 180^\circ\text{C}$.

Si osserva che, sebbene in alcuni casi i valori dei parametri differiscano per le due correzioni, risultano tutti compatibili entro l'errore, fatta eccezione per il valore di ΔH_∞ per le curve annealate a $T_a = 155^\circ\text{C}$, il cui valore della compatibilità Gaussiana è pari a $\lambda = 4.25$, dove questa è definita come (tra due grandezze a e b):

$$\lambda = \frac{|a - b|}{\sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2}} \quad (3.6)$$

utilizzando la convezione per cui tali grandezze risultano incompatibili se $\lambda > 3$. Si può osservare inoltre che per $T_a = 180^\circ\text{C}$ il valore dei parametri di stretching β calcolato nel caso della roto-traslazione risulta pari a $\beta_{roto} = 1.0 \pm 0.1$; fisicamente ci aspetteremmo per questo tipo di processo $\beta < 1$ ed infatti tale valore è compatibile con 1 entro l'errore. Il valore così elevato del parametro è spiegato dal fatto che a 180°C la cinetica del processo è molto veloce. Infatti, i valori dei tempi di rilassamento, per entrambi i metodi, sono molto bassi: le variazioni di entalpia in funzione del tempo di annealing seguono perciò un andamento che è molto simile a quello di un esponenziale semplice.

La compatibilità di quasi tutti i parametri del fit tra i due metodi di correzione delle curve è indice del fatto che i due metodi forniscono risultati coerenti e che entrambe le correzioni hanno permesso di gestire il cambio di baseline del campione. Tuttavia, per decidere quale dei due metodi sia migliore per trattare i dati in esame è possibile valutare come le correzioni influiscano sull'*activation plot*: esso mostra i tempi di rilassamento in funzione delle diverse temperature di annealing. Poiché le temperature a cui è stato effettuato l'annealing non sono estremamente elevate rispetto a T_g , è possibile assumere che il tempo di rilassamento caratteristico del sistema segua la legge di Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3.7)$$

dove E_a è l'energia di attivazione del processo di rilassamento ed $R \simeq 8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ la costante del gas ideale. Da tale equazione si ricava:

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Ci aspettiamo dunque una dipendenza lineare di $\ln \tau$ rispetto ad $1/T$. Sono stati dunque calcolati i valori di $\ln \tau_{roto}$ e di $\ln \tau_{simmet}$ ottenuti rispettivamente dai dati relativi alle curve roto-traslate e a quelle corrette simmetricamente; gli errori sono stati calcolati per propagazione e risultano essere:

$$\sigma_{\ln \tau_{roto}} = \sigma_{\tau_{roto}} / \tau_{roto} \quad \sigma_{\ln \tau_{simmet}} = \sigma_{\tau_{simmet}} / \tau_{simmet}$$

La Tabella 3.20 a sinistra presenta una panoramica di tali valori che sono stati plottati in funzione di $1000/T$ nel grafico 3.21. Il grafico 3.21 è detto *activation plot* in quanto interpolando linearmente i

1000/T [K ⁻¹]	ln (τ _{roto})	ln (τ _{sim})
2.36	5.8 ± 0.5	6.1 ± 0.7
2.34	3.9 ± 0.2	5.4 ± 0.3
2.31	4.0 ± 0.5	3.8 ± 0.2
2.28	3.3 ± 0.3	3.3 ± 0.2
2.26	2.6 ± 0.3	3.6 ± 0.4
2.23	2.1 ± 0.3	2.2 ± 0.1
2.21	1.5 ± 0.1	3.0 ± 0.3

parametri dei fit lineare	
m _{roto} [kK]	q _{roto}
21.4 ± 1.7	-45.7 ± 3.9
m _{sim} [kK]	q _{sim}
21.3 ± 1.9	-45.1 ± 4.3
m _{lett} [kK]	q _{lett}
39 ± 1	-84 ± 2

Figura 3.20: Punti e parametri del fit lineare utilizzato per stimare l'energia di attivazione nell'*As₂Se₃*.

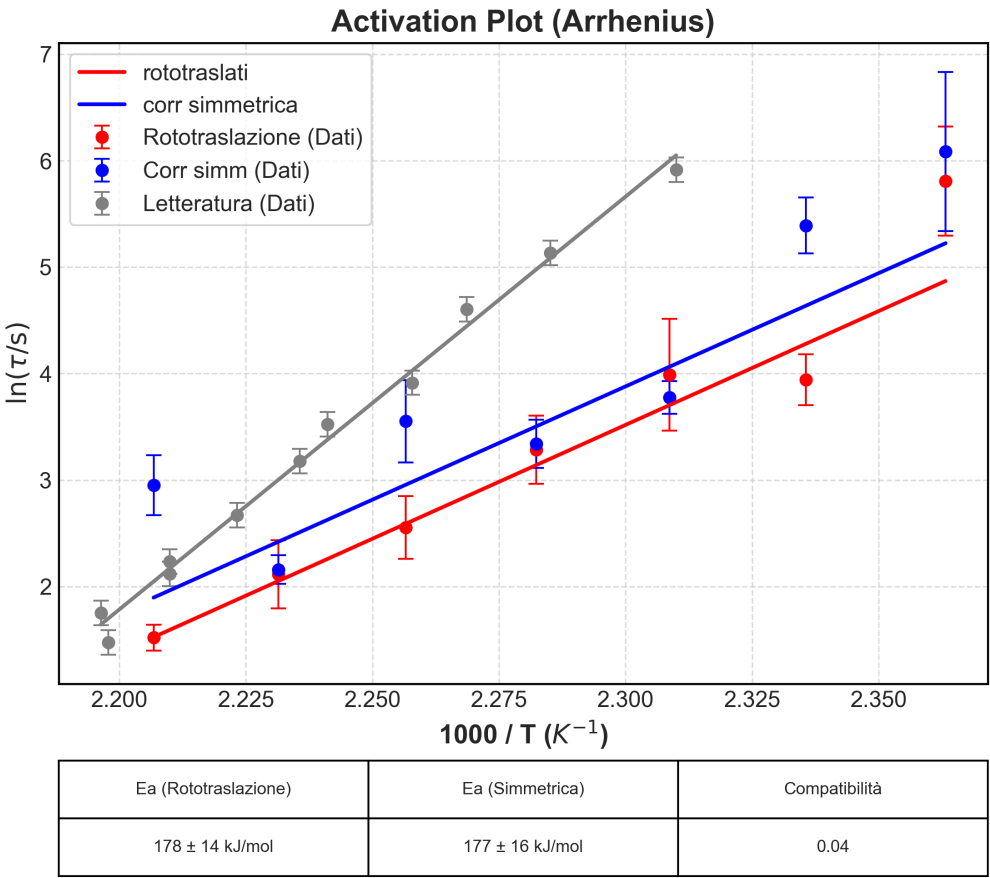


Figura 3.21: Activation plot ricavato dai dati di Tabella 3.20.

dati con la funzione $y = mx + q$ è possibile ricavare il valore dell'anergia di attivazione in kJ/mol e il relativo errore per propagazione, utilizzando le formule

$$E_{a,roto} = m_{roto}R \quad E_{a,sim} = m_{sim}R$$

$$\sigma_{E_{a,roto}} = \sigma_{m,roto}R \quad \sigma_{E_{a,sim}} = \sigma_{m,sim}R$$

dove m_{roto} e m_{sim} sono rispettivamente il coefficiente angolare della retta interpolante i punti ottenuti a partire dalle curve roto-traslate e dalle curve corrette simmetricamente e $\sigma_{m,roto}$ e $\sigma_{m,sim}$ i rispettivi errori ricavati dalla matrice di covarianza. I parametri ricavati dal fit lineare sono riassunti nella tabella 3.20 a destra.

Come si osserva, i punti ottenuti dalle curve roto-traslate sembrano avere un migliore accordo con l'andamento lineare previsto. Come si osserva in tabella i valori delle due energie di attivazione $E_{a,roto}$

ed $E_{a,simm}$ sono comunque molto simili e compatibili entro l'errore con un ottimo valore di compatibilità. Ciò ci permette di affermare che i due metodi di correzione della baseline conducono a risultati consistenti anche per le stime delle energie di attivazione, sebbene la roto-traslazione ci permetta di calcolare dei valori dei tempi di rilassamento che seguono meglio l'andamento fisico previsto dalla teoria. La roto-traslazione risulta dunque essere una tecnica alternativa allo standard della correzione simmetrica ma ugualmente valida, che ci permette di ovviare al problema della sovrabbondanza dei parametri necessaria per quest'ultima e alla sua arbitrarietà.

3.2.1 Influenza della scelta degli intervalli di temperatura

Un'ulteriore analisi è stata eseguita per verificare come l'arbitrarietà circa la scelta dei limiti dell'intervallo di temperature in cui eseguire il fit polinomiale della curva media nella correzione simmetrica e in cui effettuare la minimizzazione degli scarti dalla curva di riferimento nella roto-traslazione, incida sulle stime dell'energia di attivazione. L'analisi finora presentata, come già esaminato, fissava il limite superiore per le basse temperature pari a $410K$: è stato abbassato il valore di tale estremo a $400K$ con i seguenti risultati.

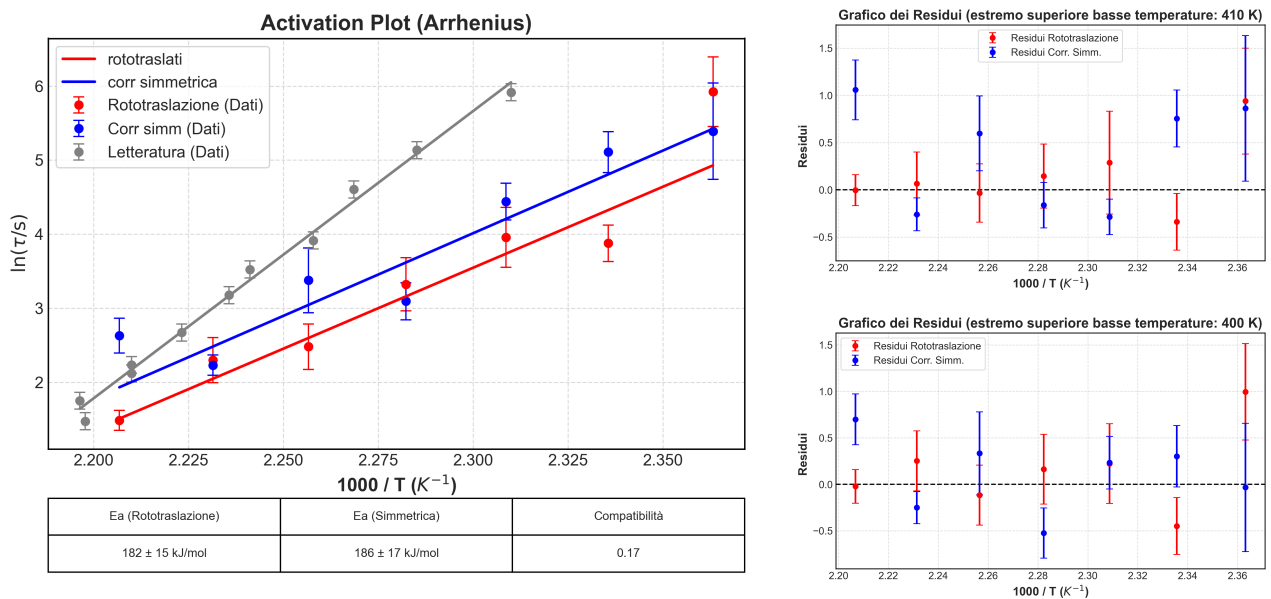


Figura 3.22: Activation plot: estremo superiore dell'intervallo di temperature basse variato a $400K$. Confronto tra i grafici dei residui

Osservando i nuovi fit e comparando i grafici dei residui si osserva che la variazione dell'intervallo di temperature permette di migliorare il fit lineare nel caso della correzione simmetrica: si osserva infatti una deviazione dal modello statistico, solo per tre punti, mentre per il primo fit tutti i residui tranne uno suggerirebbero uno scostamento dal modello lineare ipotizzato. Al contrario, il grafico dei residui per i punti relativi alle curve roto-traslate non subisce variazioni significative in seguito alla modifica dell'intervallo di temperatura: in entrambi i casi gli ultimi due punti si comportano come outlier mentre tutti gli altri seguono il modello lineare entro la loro barra d'errore. Si sottolinea che l'errore associato ai residui è stato calcolato per propagazione, tenendo conto dell'errore sui parametri del fit e dalla loro covarianza:

$$\sigma_{residuo} = \sqrt{\sigma_{\ln\tau}^2 + \left(\frac{1000}{T}\right)^2 \sigma_m^2 + \sigma_q^2 + 2\left(\frac{1000}{T}\right) cov(m, q)}$$

Si può concludere che nell'analisi proposta la roto-traslazione risulti più stabile rispetto alla scelta dell'intervallo di correzione, garantendo una maggiore riproducibilità dei risultati. Nonostante ciò, la correzione simmetrica fornisce comunque dei risultati compatibili a quelli trovati con la roto-traslazione e risulta ugualmente valida, soprattutto nei casi in cui la forma della baseline sia ben descritta da un polinomio di grado 3 o 4. Tali stime sono state confrontate con l'energia di attivazione E_{lett} ottenuta

effettuando un fit lineare sui dati presenti in letteratura scientifica, presi da [9]. I dati originari di viscosità sono stati convertiti in tempi di rilassamento mediante la relazione di Maxwell

$$\eta = G_{\infty} \tau \quad (3.8)$$

dove η è la viscosità, per i cui valori l'autore dichiara un errore di ± 0.05 unità log, τ il tempo di rilassamento e G_{∞} il modulo elastico dell' As_2Se_3 nello stato vetroso; per quest'ultimo è stato utilizzato il valore fornito da [10] pari a $G_{\infty} = 6.70$ GPa. L'energia di attivazione ricavata da tali dati risulta pari a

$$E_{a,letteratura} = 323 \pm 8 \text{ kJ/mol}$$

incompatibile con le stime $E_{a,roto}$ ed $E_{a,simm}$ ottenute. Il valore più alto di $E_{a,letteratura}$ e la discrepanza dalle stime ottenute risiede nella differenza tra le misure effettuate. In [9] viene misurata la viscosità dell' As_2Se_3 all'equilibrio in fase liquida; le viscosità, e dunque i tempi di rilassamento da esse ricavati, dipendono perciò solo dalla temperatura a cui viene effettuata la misurazione. L'energia di attivazione che se ne ricava si riferisce dunque all'energia necessaria per far fluire meccanicamente il liquido, quando esso è all'equilibrio. Al contrario, le misure di questo lavoro prevedono di partire da uno stato vetroso di non equilibrio per arrivare allo stato di equilibrio in fase liquida: i tempi di rilassamento ricavati dipendono perciò, oltre che dalla temperatura, anche dal modo in cui è stato preparato il vetro, in particolare dal quenching rate con cui la struttura molecolare è stata congelata nello stato vetroso fuori dall'equilibrio.

3.3 Calcolo delle T_g e nuova stima dei tempi di rilassamento

Al fine di stimare la temperatura di transizione vetroso è stato utilizzato il *metodo delle tangenti*: esso prevede di prolungare la linea di base dello stato vetroso effettuando un fit lineare dei dati a basse temperature e di tracciare la retta tangente al punto di flesso del picco endotermico. L'intersezione tra queste due rette definisce la *temperatura di onset* T_{on} , che identifica l'inizio della transizione vetroso. La T_{on} è uno dei metodi standard per il calcolo della T_g , perciò di seguito verrà assunta l'equivalenza tra le due $T_g = T_{on}$. Poiché il punto di flesso rappresenta il punto di massima variazione del segnale, per identificarlo è stata calcolata la derivata della curva rispetto alla temperatura $\frac{d\varphi}{dT}$ ed è stato effettuato un fit con una gaussiana asimmetrica, Eq. 3.9, per identificarne il massimo:

$$A \exp \left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right) \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\alpha(x - x_0)}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \quad (3.9)$$

Nell'equazione 3.9 i parametri A, x_0, σ, α regolano rispettivamente l'altezza del picco, il centro della componente gaussiana simmetrica di base, la larghezza e il parametro di asimmetria (*skewness*). In Figura 3.23 è riportato un esempio di applicazione di tale metodo per il caso di annealing a $T_a = 165^\circ C$ e $t_a = 486s$.

Come si osserva, al fine di ridurre il rumore strumentale ad altra frequenza di acquisizione (nel caso specifico $10000K/s$) il segnale originale della derivata è stato filtrato mediante l'algoritmo di Savitzky-Golay, assicurandosi di non distorcere il segnale e di non modificare la posizione del picco. Per identificare la retta tangente al punto di flesso è stato scelto un intervallo di temperature nell'intorno di T_{flesso} entro cui effettuare un fit lineare. La Figura 3.24 mostra un esempio di calcolo della T_{on} . L'intervallo in rosa è quello nel quale è stato effettuato il fit lineare dei punti a basse temperature, mentre nello zoom si può apprezzare l'intervallo scelto per il fit attorno al flesso.

Tale metodo è stato applicato a tutte le curve. Le formule utilizzate per il calcolo di T_g e relativo errore per una curva relativa ad annealing alla generica temperatura T_a per un tempo t_a sono le seguenti:

$$T_{on} = T_g = \frac{q_f - q_{glass}}{m_{glass} - m_f} \quad (3.10)$$

$$\sigma_{T_g} = \frac{1}{|m_{glass} - m_f|} \left[\sigma_{q_{glass}}^2 + \sigma_{q_f}^2 + \left(\frac{q_{glass} - q_f}{m_{glass} - m_f} \right)^2 (\sigma_{m_{glass}}^2 + \sigma_{m_f}^2) - 2 \left(\frac{q_{glass} - q_f}{m_{glass} - m_f} \right) (\text{cov}(m_{glass}, q_{glass}) + \text{cov}(m_f, q_f)) \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

dove $y = m_{glass}x + q_{glass}$ è la retta che interpola i dati a basse temperature e $y = m_fx + q_f$ è la retta che interpola i dati attorno al flessio: gli errori sui parametri di tali fit sono stati ricavati dalla matrice di covarianza.

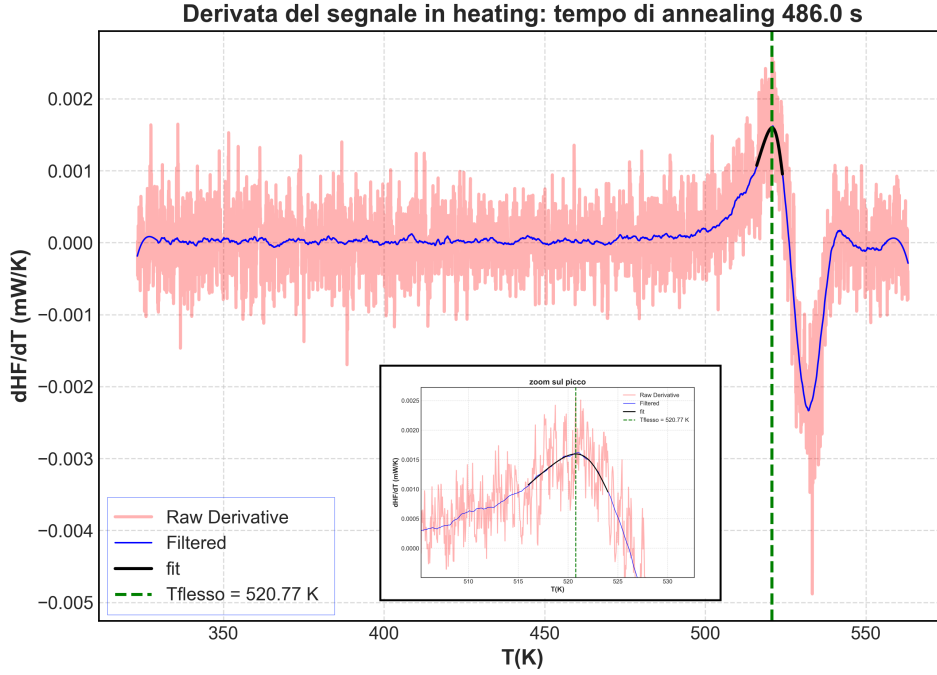


Figura 3.23: Derivata del segnale calorimetrico e fit con gaussiana asimmetrica sul picco. $T_a = 165^\circ\text{C}$, $t_a = 486\text{s}$.

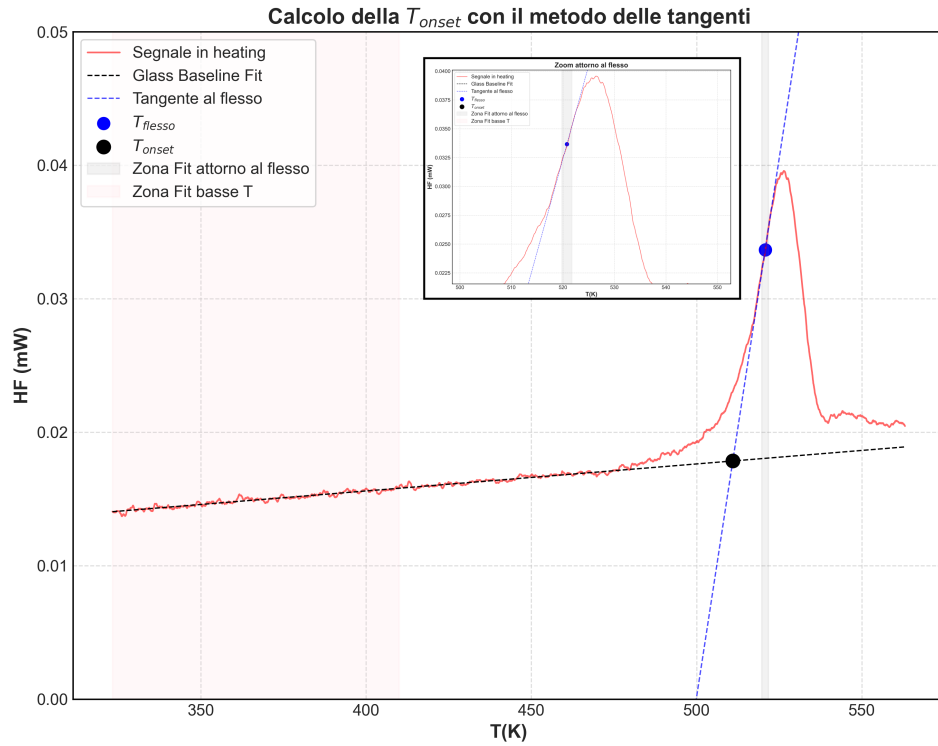
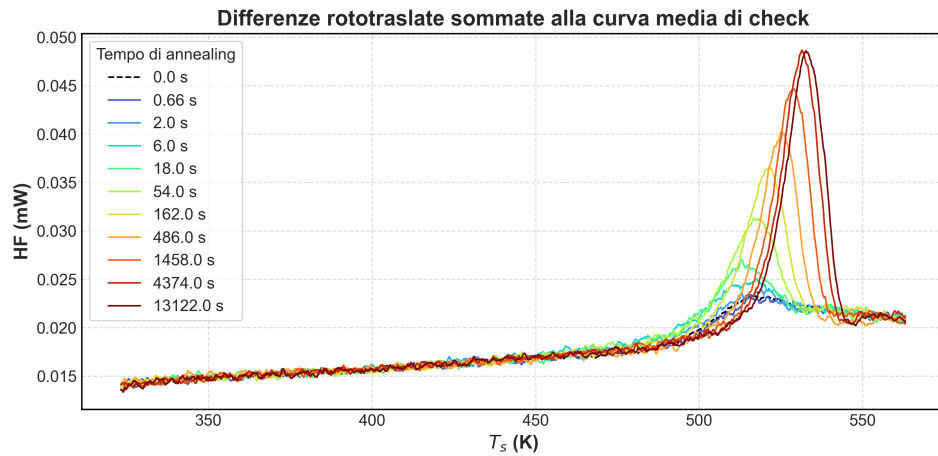
Come nel caso delle variazioni entalpiche, fissata la temperatura di annealing T_a ci si aspetta che la dipendenza di T_g dal tempo di annealing sia ben descritta da un esponenziale stretchato, con l'aggiunta di un parametro di offset T_0 che rappresenta la T_g del vetro iniziale. In questo caso $T_{g,\infty}$ rappresenta la temperatura di transizione vetrosa quando $t_a \rightarrow \infty$ alla temperatura di annealing T_a :

$$T_g(t) = T_{g,\infty} - (T_{g,\infty} - T_0) \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (3.12)$$

Il calcolo delle T_g è stato effettuato sia sulle curve corrette simmetricamente che su quelle roto-traslate. Per farlo, alle curve roto-traslate secondo il procedimento discusso in precedenza è stata sommata la curva ottenuta mediando tutte le curve di controllo a disposizione, opportunamente corrette simmetricamente. Questo passaggio permette di riottenere l'andamento del segnale nell'intervallo di temperature in cui ha inizio la transizione. Un esempio di curve corrette in questo modo è presentato in Figura 3.25.

Il grafico 3.26 permette di apprezzare lo spostamento verso temperature più alte della T_g per tempi di annealing sempre più lunghi nel caso di $T_a = 150^\circ\text{C}$, per le curve corrette simmetricamente. Nel caso della correzione simmetrica, avendo a disposizione più curve relativa e $t_a = 0\text{s}$ si è deciso di calcolare la T_g per ognuna di esse ed effettuarne una media pesata per la stima finale di $T_{g,0\text{s}}$, il cui errore associato è stato calcolato come:

$$\sigma_{T_{g,0\text{s}},\text{finale}} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_{T_{g,0\text{s}},i}^2} \right)^{-1/2}$$

Figura 3.24: Esempio di stima di T_{on} .Figura 3.25: Esempio di curve roto-traslate sommate alla curva media di check per la stima di T_g . $T_a = 150^\circ\text{C}$

Le curve roto-traslate, invece, mostrano una sola curva relativa a $t_a = 0\text{ s}$, che è la media tra le curve non annealate rispetto a cui viene effettuata la roto-traslazione, come descritto in precedenza. La tabella 3.27 riporta i valori della temperatura di transizione vetrosa calcolati a partire dalle curve corrette simmetricamente, per ogni temperatura di annealing T_a al variare del tempo di annealing, mentre la tabella 3.28 riporta gli stessi valori calcolati a partire dalle curve roto-traslate. I grafici 3.35 mostrano invece il fit con l'esponenziale stretchato eseguiti per tutte le T_a e un confronto tra i due metodi di correzione.

Dai grafici si nota chiaramente che i punti relativi ad annealing effettuato per tempi più bassi, si discostano dal modello previsto. Per questi dati, il picco del rilassamento entalpico è basso per cui è maggiormente sensibile al rumore strumentale e la derivata tende perciò ad amplificare tali fluttuazioni. Ciò richiede di filtrare maggiormente la derivata della curva per riuscire ad apprezzarne l'andamento e permettere la convergenza del fit attorno al punto di massimo.

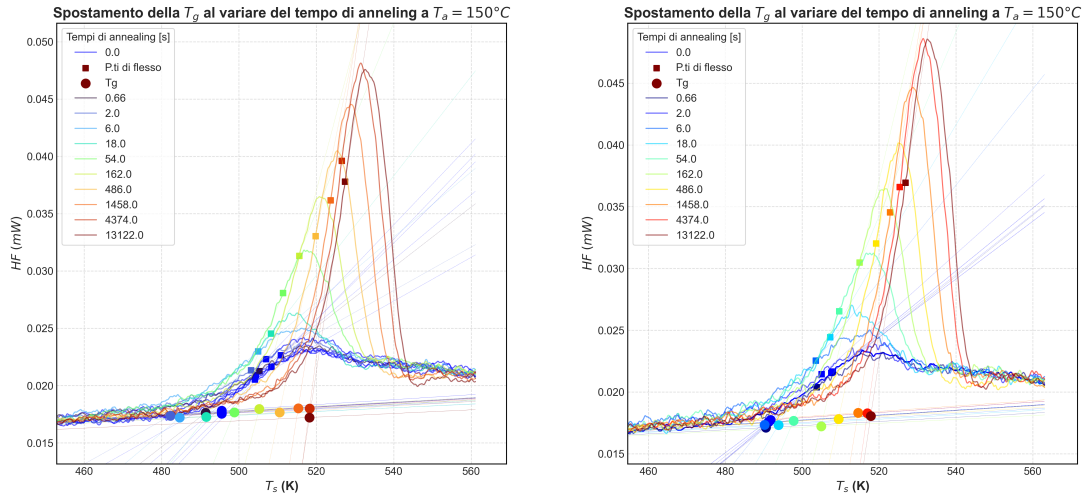


Figura 3.26: Calcolo della T_g a partire da curve corrette simmetricamente (sx) e roto-traslate (dx), relative ad annealing a $T_a = 150^\circ\text{C}$ per vari tempi t_a .

t_a [s]	T_a [°C]						
	150	155	160	165	170	175	180
T_g [K] (correzione simmetrica)							
0	495.52±0.09	497.34±0.08	493.4±0.1	493.7±0.2	494.38±0.09	492.31±0.08	492.81±0.09
0.66	491.4±0.2	492.04±0.07	491.0±0.2	483.4±0.8	490.6±0.4	491.6±0.3	484.9±0.7
2	482.3±0.4	494.5±0.3	485.9±0.2	487.7±0.2	485.1±0.4	490.7±0.3	493.5±0.1
6	484.7±0.6	491.7±0.7	490.9±0.2	494.9±0.1	492.5±0.2	496.89±0.07	495.9±0.2
18	491.6±0.2	494.6±0.4	495.7±0.3	497.8±0.3	499.5±0.1	500.0±0.2	502.27±0.08
54	498.8±0.1	499.6±0.3	501.8±0.2	503.4±0.2	504.0±0.1	503.71±0.06	503.1±0.2
162	505.25±0.03	507.29±0.04	507.4±0.1	508.3±0.2	505.2±0.1	507.6±0.1	500.4±0.4
486	510.48±0.07	512.64±0.09	512.71±0.03	510.6±0.1	508.59±0.05	506.09±0.08	502.6±0.2
1458	515.31±0.03	514.78±0.04	513.72±0.04	512.3±0.1	509.9±0.1	506.6±0.1	
4374	518.24±0.03	516.27±0.04	514.60±0.05	508.89±0.08	509.2±0.1		
13122	518.20±0.04	517.17±0.04	514.71±0.04				

Figura 3.27: T_g e relativi errori per le curve corrette simmetricamente.

t_a [s]	T_a [°C]						
	150	155	160	165	170	175	180
T_g [K] (rototraslazione)							
0	491.2±0.1	494.05±0.05	489.1±0.2	496.17±0.05	493.58±0.08	491.3±0.2	486.4±0.2
0.66	490.6±0.2	490.5±0.2	481±1	479±1	491.3±0.4	490.1±0.3	471±1
2	491.8±0.3	483.5±0.7	480.6±0.6	490.1±0.3	490.9±0.2	492.8±0.3	490.5±0.5
6	490.2±0.2	489.4±0.5	488.4±0.3	493.1±0.1	491.4±0.1	492.4±0.4	497.4±0.1
18	493.81±0.08	491.2±0.3	493.4±0.3	497.4±0.1	500.38±0.09	499.2±0.1	502.0±0.1
54	497.7±0.1	500.5±0.2	501.9±0.2	504.76±0.09	502.8±0.2	503.4±0.1	503.15±0.05
162	504.93±0.04	505.60±0.05	506.15±0.08	507.26±0.07	506.37±0.08	503.31±0.09	500.9±0.1
486	509.47±0.08	512.02±0.04	510.69±0.07	510.53±0.08	506.08±0.06	504.6±0.1	501.14±0.07
1458	514.53±0.06	514.19±0.03	511.51±0.06	509.76±0.07	507.03±0.08	503.5±0.1	
4374	516.98±0.06	516.19±0.07	512.14±0.04	509.56±0.05	506.7±0.1		
13122	517.84±0.04	515.47±0.03	513.23±0.06				

Figura 3.28: T_g e relativi errori per le curve corrette con roto-traslazione.

Inoltre, per tali punti, le fluttuazioni ad alta frequenza non consentono di effettuare correttamente il fit lineare attorno al punto di flesso, rendendo necessario estendere l'intervallo asimmetricamente a sinistra per catturare correttamente l'andamento della transizione. È stato scelto di non estendere a destra l'intervallo per evitare la sovrapposizione con punti appartenenti al picco di rilassamento. I grafici in Figura 3.36 e 3.37 mostrano infatti un confronto tra la derivata per una curva relativa a $t_a = 0.66\text{s}$ e una a $t_a = 486\text{s}$ e l'applicazione del metodo delle tangenti nei due casi. Come si osserva, nel caso di $t_a = 0.66\text{s}$ è stato necessario estendere l'intervallo di fit come discusso.

Un'ulteriore discussione è necessaria riguardante gli errori associati alle varie T_g : essi sono stati ricavati dai parametri del fit utilizzando la formula 3.11 ma trascurano il contributo più grande, soprattutto per i punti per tempi di annealing bassi, dovuto all'incertezza sulla posizione del massimo della derivata a causa del rumore strumentale discusso sopra. Si conclude perciò che tali errori sottostimano

l'incertezza effettiva sui valori delle temperature di transizione vetrosa T_g .

Al fine di non propagare ulteriormente la sottostima dell'errore anche sui valori dei parametri del fit con l'esponenziale stretchato, gli errori sui T_g non sono stati considerati come assoluti, bensì è stato permesso all'algoritmo utilizzato per il fit di riscaldare la matrice di covarianza in base all'effettivo andamento dei residui.

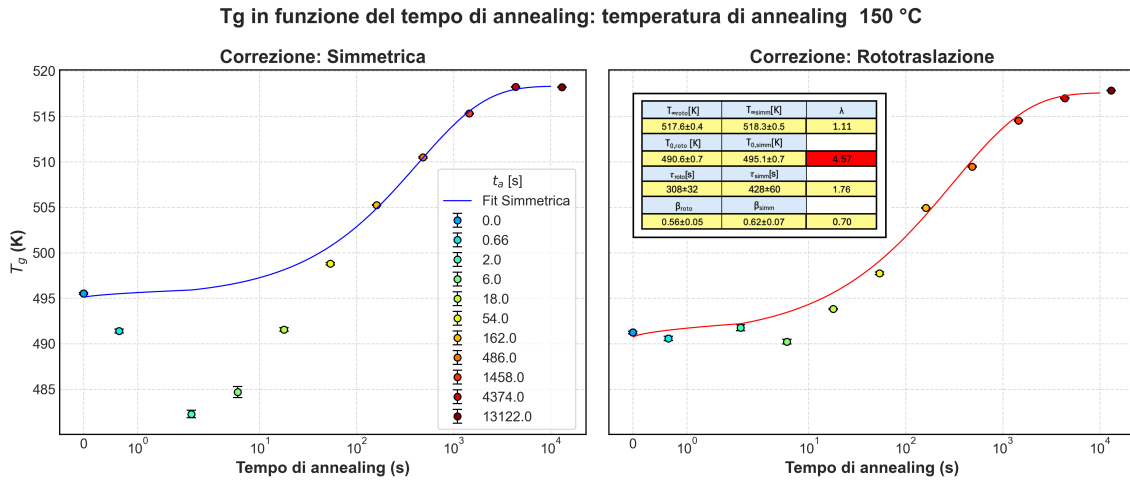


Figura 3.29: Fit delle T_g in funzione di t_a per le curve a $T_a = 150^\circ\text{C}$.

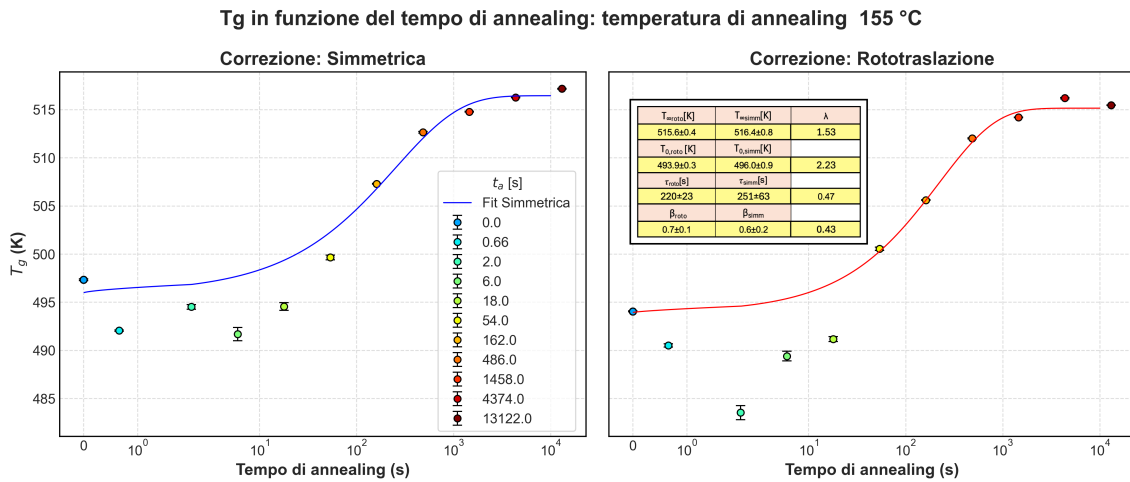


Figura 3.30: Fit delle T_g in funzione di t_a per le curve a $T_a = 155^\circ\text{C}$.

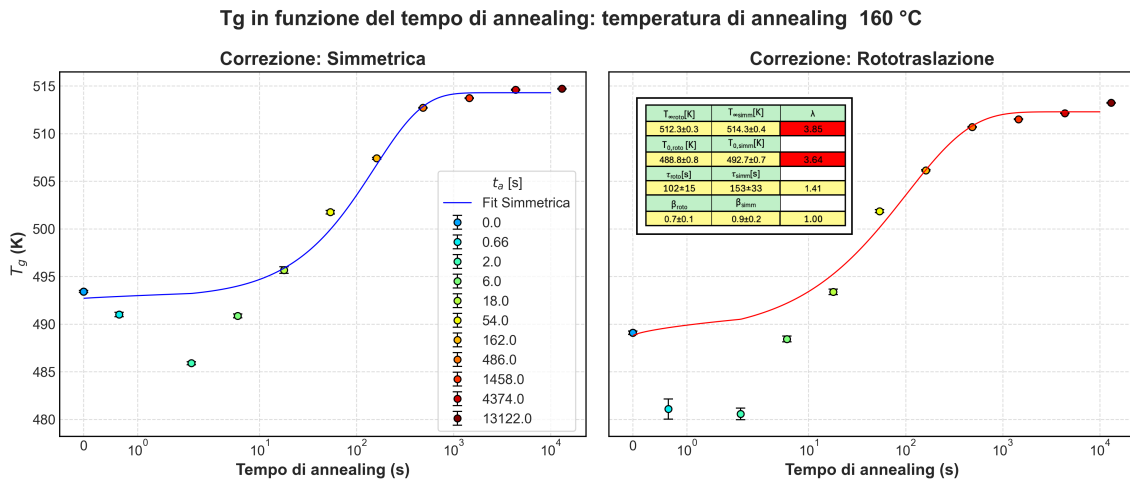
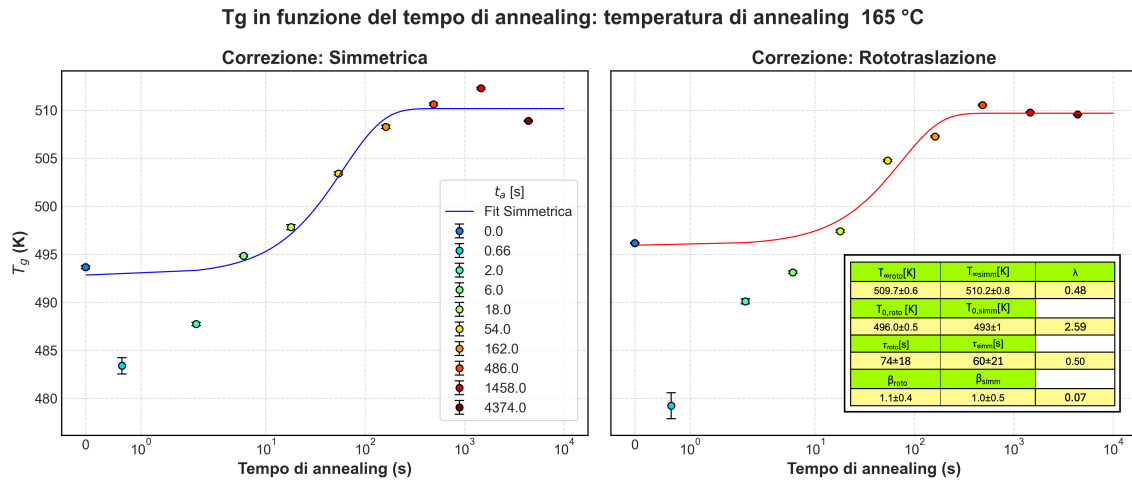
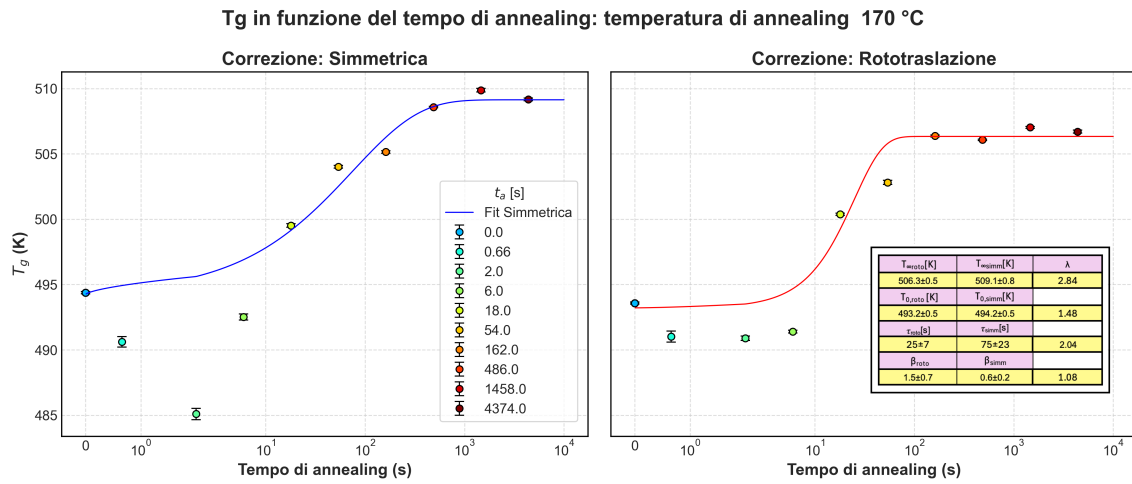
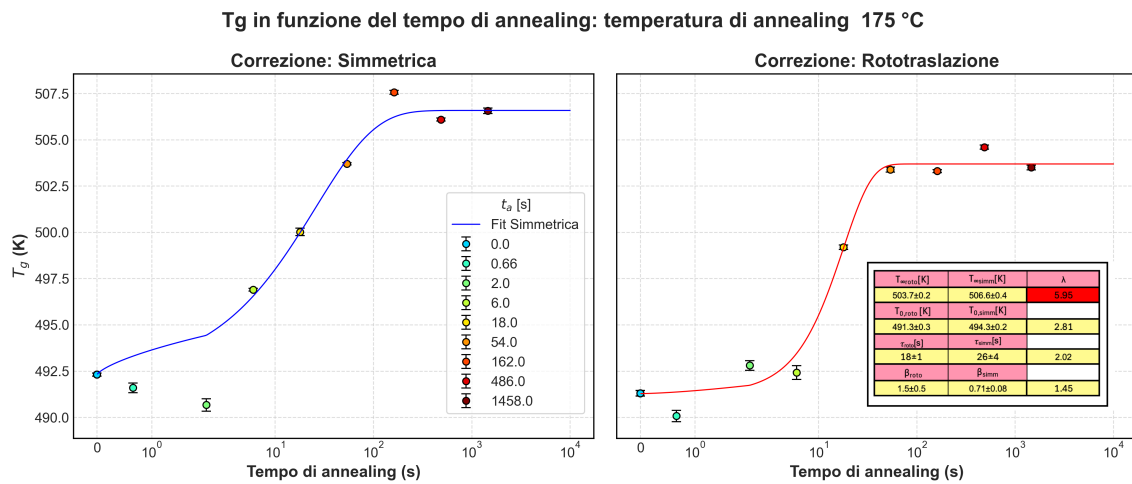


Figura 3.31: Fit delle T_g in funzione di t_a per le curve a $T_a = 160^\circ\text{C}$.

Figura 3.32: Fit delle T_g in funzione di t_a per le curve a $T_a = 165^\circ\text{C}$.Figura 3.33: Fit delle T_g in funzione di t_a per le curve a $T_a = 170^\circ\text{C}$.Figura 3.34: Fit delle T_g in funzione di t_a per le curve a $T_a = 175^\circ\text{C}$.

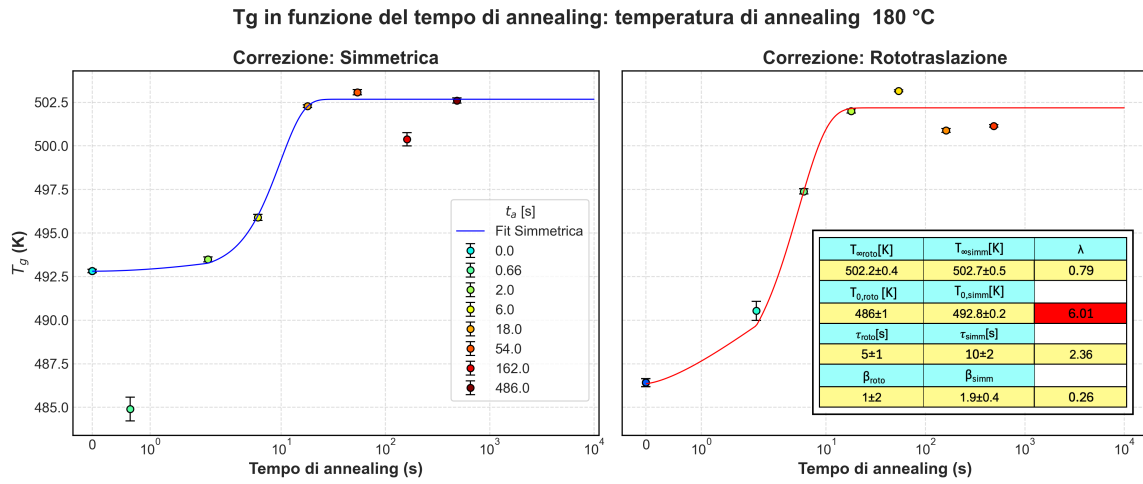


Figura 3.35: Fit delle T_g in funzione di t_a per le curve a $T_a = 180^\circ C$.

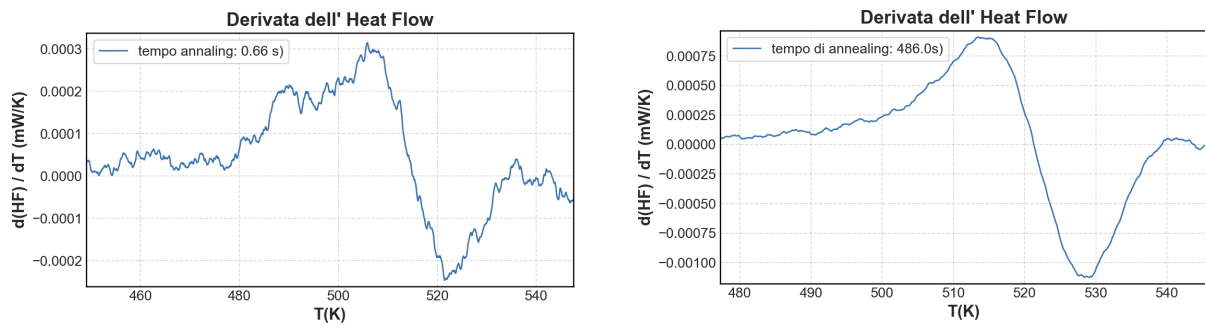


Figura 3.36: Confronto tra la derivata del segnale per $t_a = 0.66s$ e $t_a = 486s$. $T_a = 180^\circ C$

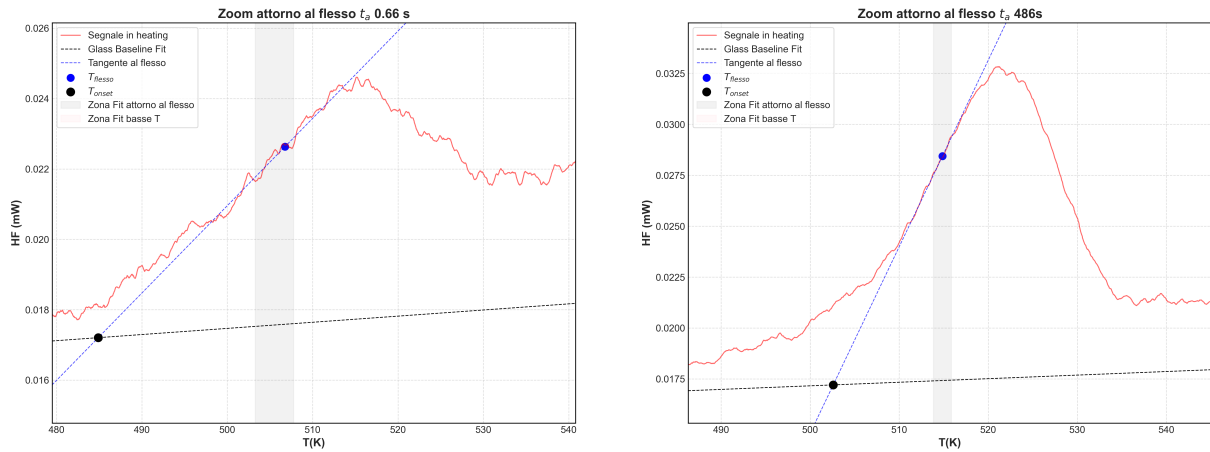


Figura 3.37: Intervallo di fit attorno al punto di flesso per $t_a = 0.66s$ e $t_a = 486s$ ($T_a = 180^\circ C$).

Confrontando i risultati dei fit con l'esponenziale stretchato per le curve corrette simmetricamente e roto-traslate, si osserva che i parametri β_{roto} , β_{simm} e τ_{roto} , τ_{simm} risultano compatibili tra loro. Al contrario, per le temperature $150^\circ C$, $160^\circ C$ e $180^\circ C$ i parametri $T_{0,roto}$ e $T_{0,simm}$ risultano incompatibili. Ciò è consistente con quanto discusso in precedenza: tale parametro dipende fortemente dalla posizione delle T_g relative a bassi tempi di annealing, le cui difficoltà nella stima sono state analizzate. Inoltre, per $T_a = 160^\circ$ e $T_a = 175^\circ C$ anche i parametri $T_{\infty,roto}$ e $T_{\infty,simm}$ risultano incompatibili: valori alti di compatibilità possono essere dovuti ad una sottostima degli errori sperimentali, che è quanto ipotizzato per le stime di T_g .

3.4 Confronto tra le due stime dei tempi di rilassamento

rototraslazione				correzione simmetrica		
T_a [°C]	τ (da variazioni entalpia) [s]	τ (dalle T_g) [s]	λ	τ (da variazioni entalpia) [s]	τ (dalle T_g) [s]	λ
150	440±328	428±60	0.036	333±171	308±32	0.15
155	220±58	251±63	0.37	51±12	220±23	6.57
160	44±7	153±33	3.27	54±28	102±15	1.48
165	28±6	60±21	1.46	27±9	74±18	2.35
170	35±14	75±23	1.47	13±4	25±7	1.60
175	9±1	26±4	4.45	8±3	18±1	3.25
180	19±5	10±2	1.66	4.6±0.6	5±1	0.60

Figura 3.38: Confronto e compatibilità tra le due diverse stime di τ

In ultima analisi, si mostra un confronto tra i tempi di rilassamento ottenuti dal fit delle variazioni entalpiche ΔH in funzione di t_a e dal fit delle T_g in funzione di t_a per ogni temperatura di annealing T_a . La tabella 3.38 riassume tali risultati: sia per le curve corrette simmetricamente che per quelle roto-traslate i tempi di rilassamento ottenuti dalle due stime risultano compatibili, esclusi due valori per entrambi i metodi di correzione. Ciò conferma la consistenza tra i due metodi di correzione. Anche per le nuove stime dei τ è stato realizzato l'*activation plot* al fine di calcolare una nuova stima dell'energia di attivazione, figura 3.39.

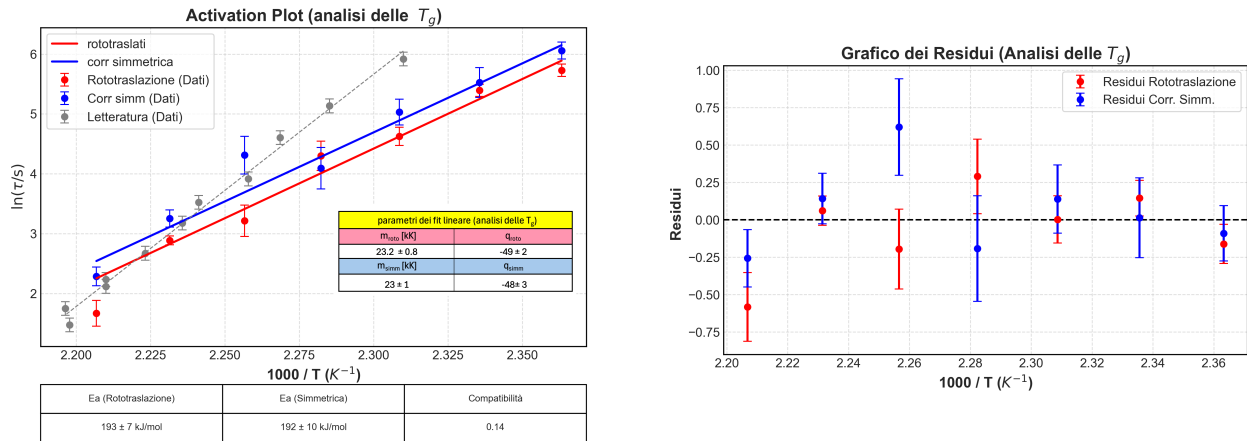


Figura 3.39: Activation plot per l'analisi delle T_g e relativo grafico dei residui

Come si osserva, le energie di attivazione ottenute dall'activation plot per l'analisi delle T_g risultano compatibili tra loro, ma, anche in questo caso incompatibili con il valore ottenuto dai dati di letteratura. Ciò, come nel caso dell'energia di attivazione ottenuta a partire dalle variazioni entalpiche, è dovuto alla diversa natura delle misure dei dati di letteratura rispetto a quelle di questo lavoro, come spiegato nella sezione precedente. Infatti, le stime ottenute partendo dall'analisi delle T_g risultano compatibili con quelle ottenute in precedenza, poichè i tempi di rilassamento ottenuti in entrambi i casi si rifanno alle stesse misure in cui lo stato di partenza del materiale è di non equilibrio. Si riassumono di seguito le stime ottenute per le energie di attivazione e i relativi valori di compatibilità ottenuti; $E_{a,roto}$ ed $E_{a,simm}$ si riferiscono alle stime dell'energia di attivazione ottenute partendo dall'analisi delle variazioni entalpiche, mentre $E_{a,roto,Tg}$ ed $E_{a,simm,Tg}$ a quelle ottenute partendo dall'analisi delle temperature di transizione vetrosa.

$$\begin{aligned}
 E_{a,letteratura} &= 323 \pm 8 \quad \text{kJ/mol} \\
 E_{a,roto} &= 178 \pm 14 \quad \text{kJ/mol} \\
 E_{a,simm} &= 177 \pm 16 \quad \text{kJ/mol} \\
 E_{a,roto,Tg} &= 193 \pm 7 \quad \text{kJ/mol} \\
 E_{a,simm,Tg} &= 192 \pm 10 \quad \text{kJ/mol}
 \end{aligned}$$

$\lambda(E_{a,letteratura}; E_{a,roto})$	8.71
$\lambda(E_{a,letteratura}; E_{a,simm})$	8.21
$\lambda(E_{a,letteratura}; E_{a,roto,Tg})$	10.43
$\lambda(E_{a,letteratura}; E_{a,simm,Tg})$	12.20
$\lambda(E_{a,roto}; E_{a,simm})$	0.17
$\lambda(E_{a,roto,Tg}; E_{a,simm,Tg})$	0.14
$\lambda(E_{a,roto}; E_{a,roto,Tg})$	0.96
$\lambda(E_{a,simm}; E_{a,simm,Tg})$	0.80

Capitolo 4

Conclusioni

In questo lavoro è stata analizzata la dinamica di rilassamento α del vetro calcolgenuro As_2Se_3 mediante misure calorimetriche a scansione differenziale veloce, utilizzando il calorimetro Flash DSC 2+ (Mettler Toledo, CH).

Sono stati valutati due diversi metodi di correzione delle curve acquisite al fine di compensare il termine dissipativo del segnale, dovuto alla non perfetta adiabaticità degli scambi termici. Le misure effettuate riguardano misure di annealing a varie temperature e vari tempi e si è studiata la risposta del materiale in funzione di questi parametri. In particolare, il rilassamento strutturale è stato valutato attraverso lo studio dell'andamento in funzione del tempo di annealing di due grandezze: la variazione di entalpia ΔH di uno stato annealato rispetto a quello non annealato e la temperatura di transizione vetrosa T_g ricavata con il metodo delle tangenti.

Sono state poi ricavate le stime dei tempi di rilassamento strutturale mediante un fit con un esponenziale stretchato ed è stato ricavato l'activation plot valutando l'andamento di $\ln \tau$ in funzione di $1000/T$, ricavando due stime dell'energia di attivazione del processo di rilassamento E_a a partire dall'analisi delle variazioni entalpiche e E_{a,T_g} a partire dall'analisi delle T_g . Per entrambe le stime è stato effettuato un confronto tra il valore ricavato partendo dalle curve corrette simmetricamente e da quelle roto-traslate. Si è concluso che i due metodi di correzione risultano consistenti e portano a risultati compatibili.

La roto-traslazione risulta dunque un metodo di correzione valido, che può essere utilizzato come alternativa alla correzione simmetrica, ovviando alla sua arbitrarietà e alla sovrabbondanza di parametri correttivi nei casi in cui quest'ultima richieda l'utilizzo di polinomi di grado troppo elevato.

Infine, come spunto di ulteriore analisi si mette in luce il seguente effetto: osservando sia i grafici delle variazioni entalpiche, sia quelli delle T_g in funzione del tempo di annealing t_a , si osserva che i punti relativi a bassi t_a deviano in difetto dal modello previsto. Per indagare ulteriormente se ciò sia dovuto ad un effetto fisico o se vi sia un contributo sistematico all'errore che si è trascurato, sarebbe opportuno acquisire un numero maggiore di curve per tali tempi di annealing, come fatto per le curve a $t_a = 0s$. Ciò permetterebbe di ottenere un campione statistico di valori ΔH e T_g che possono essere mediati per verificarne l'effettivo andamento.

Ringraziamenti

Voglio ringraziare il Prof. Giulio Monaco per avermi guidata in questo lavoro di tesi.

Ringrazio inoltre Gabriele per avermi aiutata durante tutta la mia esperienza in laboratorio e per tutto il tempo che mi ha dedicato: ho imparato moltissimo da lui e da tutti i ragazzi del gruppo Disordered Systems che ho avuto la fortuna di conoscere.

Voglio ringraziare i miei genitori, per avermi sostenuta durante il mio percorso e avermi dato la libertà di scegliere e seguire il mio sogno, anche rischiando di sbagliare. Grazie per avermi insegnato ad essere perseverante e per non avermi mai lasciato da sola anche a centinaia di chilometri di distanza.

Ringrazio mio fratello, il piccolo genio della famiglia, da cui imparo sempre tantissimo. Mi dispiace per tutti i compleanni che abbiamo passato lontani, ma ne approfitto per dirti che sono fiera di te.

Grazie agli amici che mi hanno accolta e fatta sentire a casa in questa palude: Peo, Ari, Eugenio, Tommy, Narniaman ed Eli. Siete il motivo per cui ignorerò la nebbia e rimarrò a Padova.

Grazie agli amici del Salento, che inspiegabilmente ho conosciuto qui: in particolare Gabri, per aver avviato Podcast delle confessioni con me e avermi accolta in casa, Navionix per aver condiviso con me la frustrazione ed Alberto, per la sua necessaria leggerezza.

Grazie a Sofia, che nella stesura di questa tesi non mi ha mai lasciato da sola.

Grazie a Rachele e Giulia: dopo 4 case e 13 coinquiline/i passati in rassegna posso consegnarvi il distintivo di miglior coinquiline.

Grazie al mio trio preferito, Nicola Matteo e Marcellino , vi voglio davvero bene, torniamo a Vienna?

Grazie ad Ila, il cui supporto si è sentito anche da lontano.

Grazie a Mary per le trasferte Padova-Ferrara e la ricetta della pasta con i ceci.

Infine, grazie a Franci, Mamo, per essere la persona più bella e più buona che io abbia conosciuto, grazie per aver creduto che potessi farcela tutte le volte che io ne dubitavo e per esserti preso cura di me ogni giorno. Incredibile ma vero, ciò che Cutrofiano disperde per il mondo è destinato a ritrovarsi.

So che vi aspettereste una frase strappalacrime da me, ma tutte le lacrime sono state consumate per gli esami di questa assurda, difficile eppure meravigliosa triennale.

Bibliografia

- [1] Pablo G. Debenedetti e Frank H. Stillinger. «Supercooled liquids and the glass transition». In: *Nature* 410.6825 (2001), pp. 259–267. DOI: doi.org/10.1038/35065704.
- [2] Martin Goldstein. «Viscous liquids and the glass transition: a potential energy barrier picture». In: *The Journal of Chemical Physics* 51.9 (1969), pp. 3728–3739. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1672587>.
- [3] Frank H. Stillinger. «A topographic view of supercooled liquids and glass formation». In: *Science* 267.5206 (1995), pp. 1935–1939. DOI: [doi:10.1126/science.267.5206.1935](https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1935).
- [4] Arthur Q. Tool. «Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range». In: *Journal of the American Ceramic society* 29.9 (1946), pp. 240–253. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1946.tb11592.x>.
- [5] Christoph Schick e Vincent Mathot. *Fast scanning calorimetry*. Springer, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31329-0>.
- [6] Mettler-Toledo. *Flash DSC 2+ [Brochure]*. Document No. 30456243B, V10.23. Mettler-Toledo GmbH, 2023. URL: <https://www.mt.com/us/en/home/library/product-brochures/lab-analytical-instruments/flash-dsc2.html>.
- [7] E. Zhuravlev e C. Schick. «Fast scanning power compensated differential scanning nanocalorimeter: 2. Heat capacity analysis». In: *Thermochimica Acta* 505.1-2 (2010), pp. 14–21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.020>.
- [8] Anabella A. Abate, Daniele Cangialosi e Simone. Napolitano. «High throughput optimization procedure to characterize vitrification kinetics». In: *Thermochimica acta* 707 (2022), p. 179084. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179084>.
- [9] Jiří Málek e Jana Šhánělová. «Structural relaxation of As₂Se₃ glass and viscosity of supercooled liquid». In: *Journal of non-crystalline solids* 351.43-45 (2005), pp. 3458–3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.09.004>.
- [10] Giuseppe Carini et al. «Shear strength and optical bandgap in As₂Se₃ glasses permanently compacted under GPa pressures». In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 646 (2024), p. 123221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123221>.