



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Proprietà termodinamiche dei vetri

Relatore

Prof. Giulio Monaco

Correlatore

Ing. Jacopo Baglioni

Laureando

Matteo Rossi

Anno Accademico 2022/2023

Indice

0.1	Abstract	iv
1	Cenni teorici sulla transizione vetrosa	1
1.1	Definizioni utili	1
1.2	Liquidi sottoraffreddati e transizione vetrosa dinamica	2
1.3	Dinamica di un vetro	4
1.4	Interpretazione di Goldstein	6
1.5	Picco di entalpia e temperatura di trasizione vetrosa calorimetrica	7
2	Descrizione della tecnica di misura	9
2.1	Introduzione alla calorimetria differenziale flash	9
2.2	Correzione simmetrica	10
2.3	Descrizione dell'apparato strumentale	10
2.4	Materiale studiato	11
3	Procedura sperimentale ed analisi dei dati	13
3.1	Montaggio del campione	13
3.2	Acquisizione dati	13
3.3	Stima degli errori di misura	15
3.4	Considerazioni sulla massa del campione	16
3.5	Analisi delle curve acquisite	17
3.6	L'influenza del probing sulla misura	21
3.7	Misura della variazione di entalpia tra due vetri	22
	Referenze	25

0.1 Abstract

Una vasta classe di materiali possono solidificare in uno stato di non equilibrio, sotto condizioni non ancora completamente comprese. Questo processo, conosciuto come transizione vetrosa, è uno dei più affascinanti e ancora irrisolti problemi nella fisica della materia condensata. Questo lavoro di tesi consiste nell'utilizzo di un calorimetro flash per lo studio delle proprietà termodinamiche dei materiali durante la transizione vetrosa. Questo è uno strumento sviluppato recentemente in grado di lavorare con campioni di dimensioni molto ridotte e che richiedono cicli di raffreddamento e riscaldamento molto rapidi. Questo permette di ottenere vetri con proprietà peculiari mai studiate finora.

Sezione 1

Cenni teorici sulla transizione vetrosa

1.1 Definizioni utili

I materiali possono essere sottoposti a delle forze trasversali, dette forze di taglio. Questi tipi di forze solitamente sollecitano il materiale provocandone una deformazione. Tutte le informazioni sulla risposta del materiale sono contenute nel tensore di strain (ϵ_{ij}) [1]. Quando la risposta dei solidi è elastica, le tensioni che si generano sono proporzionali al tensore di strain:

$$\sigma_{ij} = G \epsilon_{ij}. \quad (1.1)$$

Dove G è il modulo di Young. I liquidi invece, diversamente dai solidi, scorrono. Fisicamente questo significa che le forze di risposta ad una deformazione cambiano nel tempo. In formule questo si rappresenta:

$$\sigma_{ij} = G(t - t_0) \epsilon_{ij}, \quad (1.2)$$

dove t_0 è un tempo di riferimento. In un liquido quindi si ha che $G(\infty) = 0$. Il modello di Maxwell per la risposta dei liquidi è:

$$G(t) = G_\infty e^{-\frac{t}{\tau_R}}, \quad (1.3)$$

dove τ_R è detto tempo di rilassamento. Se consideriamo ora una deformazione variabile nel tempo $\gamma(t)$, si ha che la variazione della tensione è data da:

$$\delta\sigma_{ij}(t - t') = G(t - t')\delta\gamma(t') = G(t - t')\dot{\gamma}(t')dt'. \quad (1.4)$$

Integrando su t' si ottiene:

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^t G(t - t')\dot{\gamma}(t')dt'. \quad (1.5)$$

Nel caso di deformazioni variabili linearmente nel tempo si ha:

$$\sigma_{ij}(t) = \dot{\gamma} \int_0^t G(s)ds. \quad (1.6)$$

Per tempi lunghi e per i liquidi più comuni si ha che l'integrale converge e si ottiene:

$$\sigma_{ij} = \dot{\gamma}\eta, \quad (1.7)$$

dove η è la viscosità del liquido definita come:

$$\eta = \int_0^\infty G(s)ds = G_\infty\tau_R. \quad (1.8)$$

L'ultimo passaggio si ottiene integrando l'Eq.1.3.

Si sono introdotte queste grandezze perché la definizione della viscosità e del tempo di rilassamento sono fondamentali per la definizione della temperatura di transizione vetrosa. Come verrà discusso in seguito anche se molti vetri si presentano all'apparenza come solidi, in realtà secondo le definizioni appena date, sono dei liquidi; ma con una dinamica molto lenta, si potrebbe dire quasi "congelata".

1.2 Liquidi sottoraffreddati e transizione vetrosa dinamica

Se si raffredda un liquido abbastanza velocemente da evitare la formazione di cristalli, si riesce ad ottenere una sostanza, ancora liquida, ma con una temperatura inferiore a quella di fusione. Queste sostanze vengono chiamate liquidi sottoraffreddati. Se si procede con il raffreddamento, si raggiunge un punto nel quale alcune grandezze termodinamiche e dinamiche presentano delle brusche variazioni che assomigliano a delle discontinuità. Viene presentata un'immagine della variazione di entropia in funzione della temperatura:

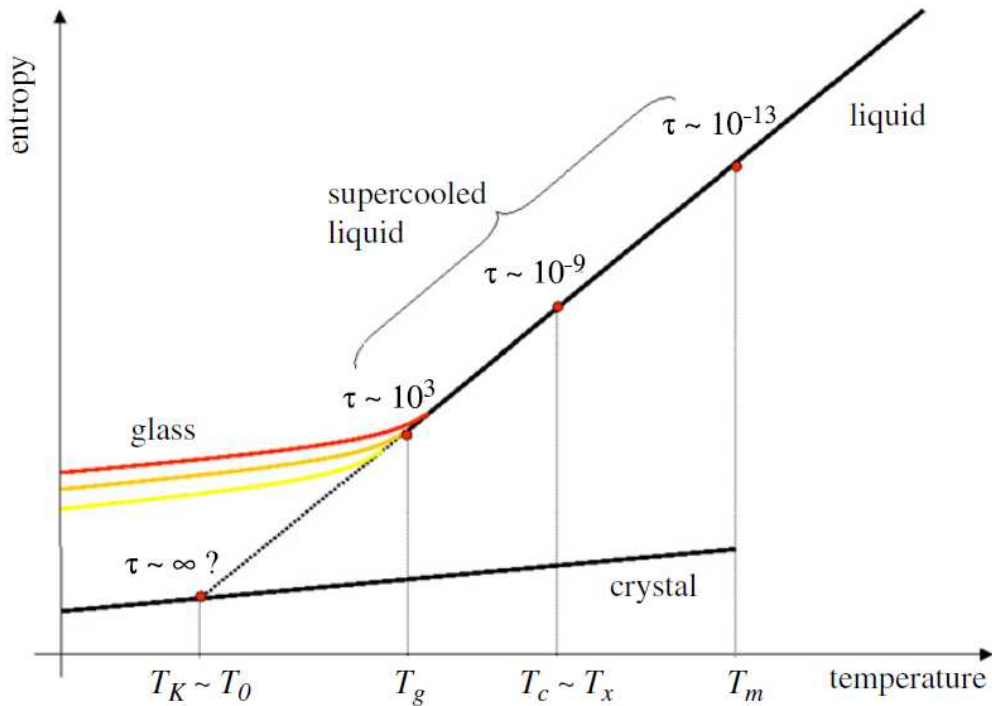


Figura 1.1: Grafico dell'entropia in funzione della temperatura. Si nota che nel passaggio dalla fase liquida a cristallo c'è una discontinuità. Se invece si segue la linea del liquido sottoraffreddato non si presentano discontinuità, ma ad una certa temperatura T_g , che corrisponde alla temperatura di transizione vetrosa, si ha un cambio nella pendenza della retta. A seconda del cooling rate è possibile formare vetri differenti che vetrificano a temperature T_g differenti (maggiore è il cooling rate più alta sarà la T_g). Si noti anche come il tempo caratteristico τ (espresso nel grafico in secondi) cambi di molti ordini di grandezza tra la temperatura di fusione T_m e T_g [1].

I dati dimostrano che raffreddando il materiale fino ad una certa temperatura T_g , il tempo di rilassamento presenta un fortissimo aumento, tanto da eccedere il tempo di misurazione sperimentale ragionevole. L'andamento del tempo di rilassamento in funzione della temperatura si osserva essere esponenziale, infatti come tutti i processi dove è coinvolta un'attivazione (questa affermazione verrà discussa più avanti) vale l'equazione di Arrhenius:

$$\tau_R = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (1.9)$$

dove ΔE è l'energia di attivazione. In realtà si verifica sperimentalmente che questa legge non vale per tutti i materiali, alcuni presentano un andamento ancora più ripido. La differenza nell'andamento del tempo di rilassamento in funzione della temperatura, che si quantifica attraverso la fragilità, risulta essere una proprietà importante che caratterizza i tipi di vetri. Si mostra un grafico relativo all'andamento della viscosità in funzione della temperatura:

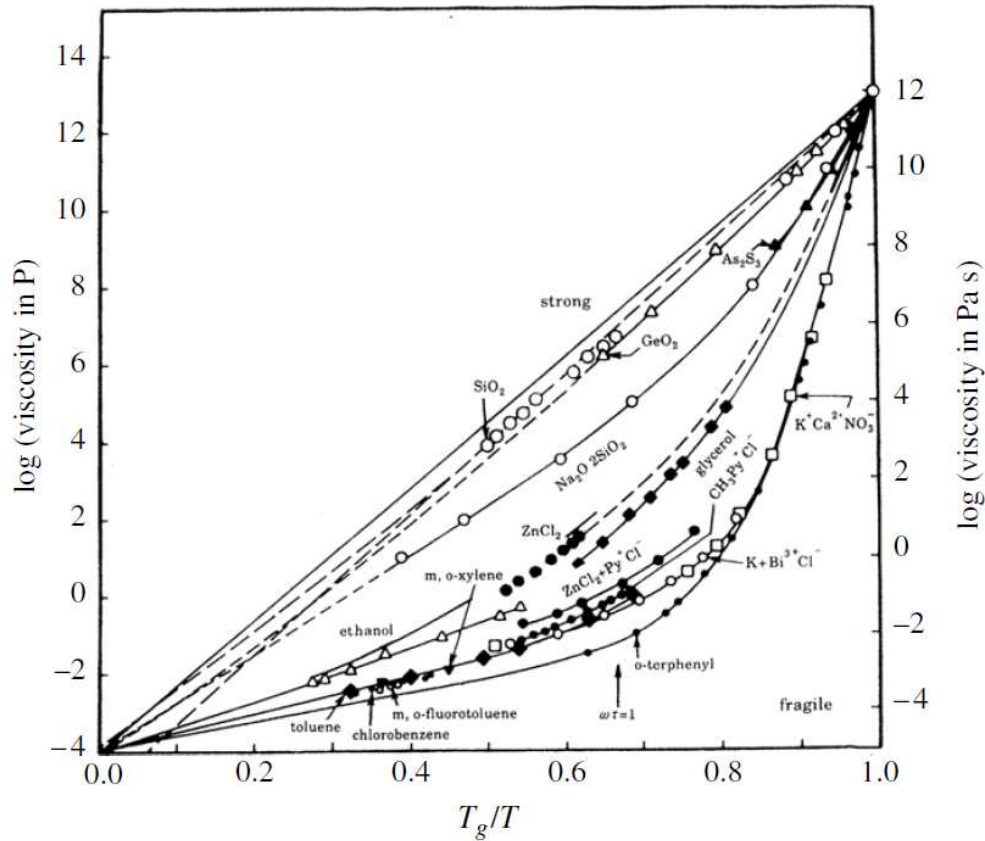


Figura 1.2: Grafico dei diversi andamenti della viscosità (o del tempo di rilassamento, che è circa proporzionale alla viscosità) in funzione dell'inverso della temperatura. La scala è logaritmica, pertanto la linea retta corrisponde ad un esponenziale, ovvero un andamento di tipo Arrhenius. Le curve bombate corrispondono invece a vetri che hanno fragilità via via maggiore più è elevata la curvatura [1].

Dall'analisi della viscosità tra la temperatura di fusione e T_g si misurano cambiamenti dell'ordine di 10^{14} in un intervallo di temperature molto limitato. Queste e altre evidenze sperimentali sembrano indicare che qualcosa di particolare succede intorno a T_g . I materiali a temperature al di sotto di T_g , chiamata temperatura di transizione vetrosa dinamica, vengono definiti vetri. La definizione della T_g non è univoca e dipende in modo arbitrario dalla convenzione che si sceglie. Ad esempio può essere definita come la temperatura intorno alla quale il tempo di rilassamento supera un certo tempo convenzionale (fissato intorno ai 10-100s):

$$\tau_R(T_g) \sim 10 - 100s, \quad (1.10)$$

oppure come la temperatura alla quale la viscosità raggiunge un certo valore:

$$\eta(T_g) \sim 10^{13} \text{ Poise}. \quad (1.11)$$

Questo tipo di definizione della T_g non dipende da un riferimento fisico assoluto, ma risulta comunque utile sperimentalmente. Dipendendo dal tempo di rilassamento, viene chiamata temperatura di

transizione vetrosa dinamica.

Si fa notare che a causa del fortissimo incremento di τ_R i vetri non sono sistemi ergodici, perché non hanno abbastanza tempo per poter visitare tutto lo spazio delle fasi. Questo in principio potrebbe creare alcuni problemi con la definizione di alcune variabili termodinamiche, che prevedono di essere definite all'equilibrio. In realtà è comunque possibile delle variabili termodinamiche, dal momento che, nel vetro, i gradi di libertà vibrazionali sono in equilibrio con il bagno termico. Lo stesso non si può dire per quelli traslazionali, che invece non sono in equilibrio, ma possono essere trascurati per la loro evoluzione temporale lenta. Infatti, se proviamo a misurare il calore specifico nell'intorno della transizione vetrosa, si nota una forte variazione, quasi una discontinuità, a T_g ; dal calore specifico tipico del liquido sottoraffreddato, assume improvvisamente valori molto vicini a quelli del cristallo. Si mostra di seguito una figura esemplificativa:

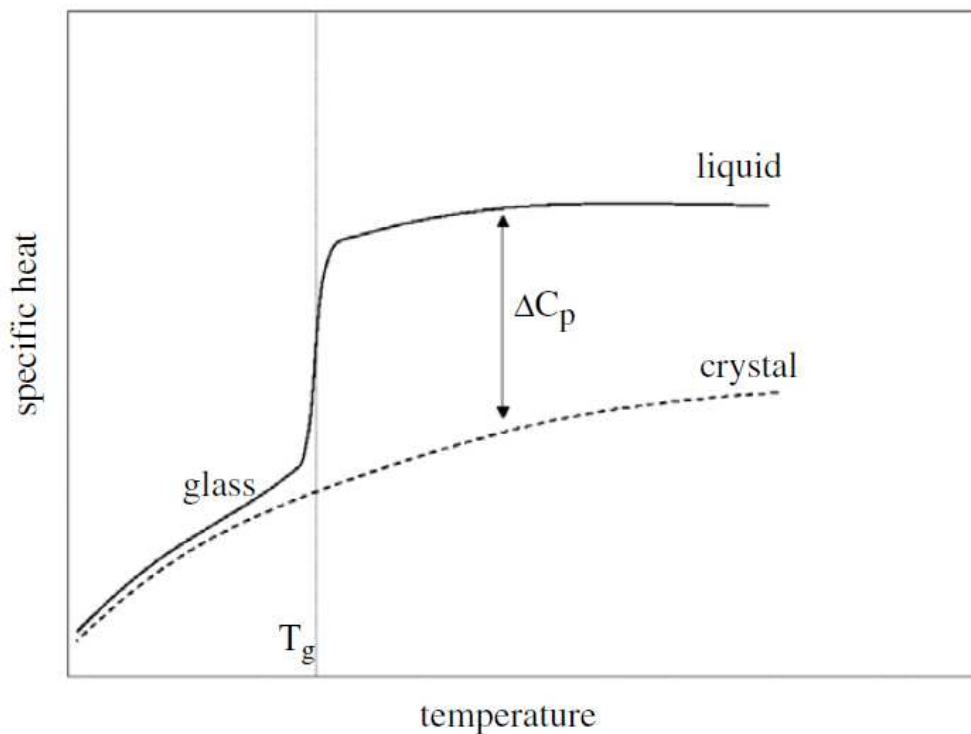


Figura 1.3: Cambiamento della capacità termica C_p durante la fase di transizione vetrosa. Questo risultato fa sospettare la presenza di una transizione di fase del secondo ordine a T_g [1].

Si può trovare un'interpretazione a questo fatto sperimentale studiando la struttura del vetro e del rispettivo cristallo. Gli atomi di un cristallo si possono immaginare come vibranti intorno alla loro posizione di equilibrio fissa e ordinata, anche quelli di un vetro vibrano, ma presentano una struttura disordinata, che si riarrangia su scale di tempi lunghe. Tenendo presente che la C_p dipende dal numero di gradi di libertà del materiale, si riesce a giustificare la vicinanza tra la C_p del vetro e quella del cristallo. Si ricorda che comunque il vetro è un sistema fuori dall'equilibrio e quindi la C_p può variare nel tempo (su tempi molto lunghi). Se virtualmente avessimo abbastanza tempo per poter eseguire la misura della C_p , la discontinuità sparirebbe. Questo perché il sistema riuscirebbe a visitare l'intero spazio delle fasi, rendendo accessibili anche quei gradi di libertà che prima sono stati esclusi, a causa della loro evoluzione temporale lenta.

1.3 Dinamica di un vetro

Misurando sperimentalmente la funzione di distribuzione radiale di un liquido sottoraffreddato appena sopra T_g e quella del vetro relativo, non si riscontrano differenze significative. Si mostra un'immagine

di un esempio di misura della distribuzione radiale di un liquido e del suo corrispettivo sottoraffreddato:

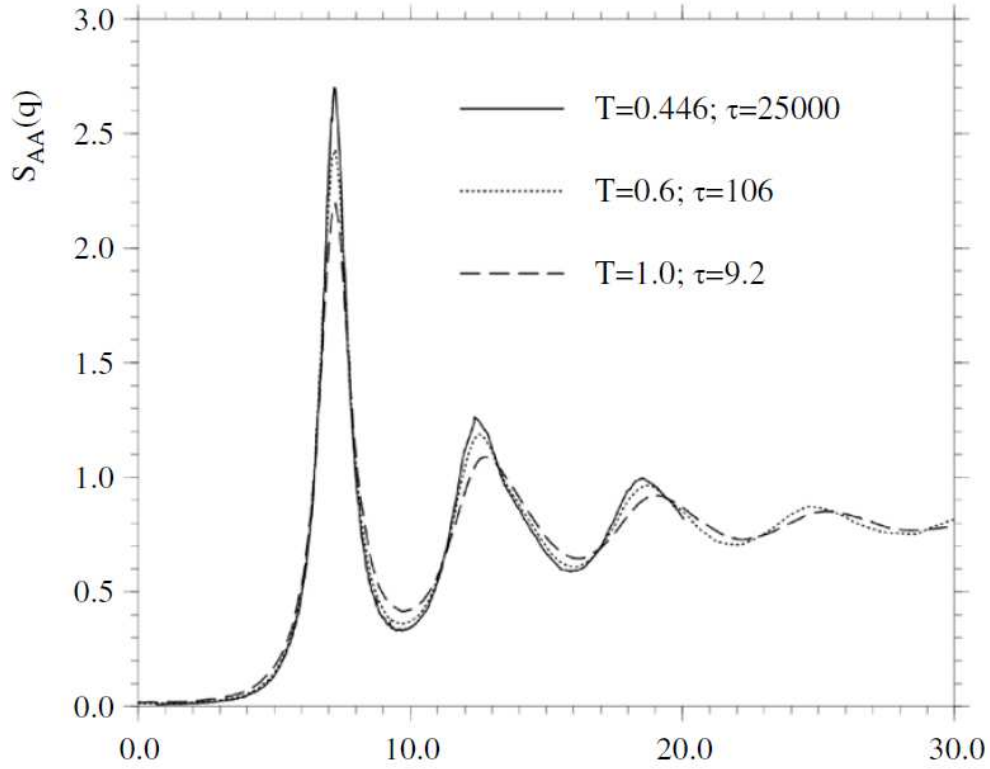


Figura 1.4: Trasformata di Fourier della funzione di distribuzione radiale di un materiale in diversi stati: prima della transizione vetrosa e subito dopo. Si nota che non c'è una differenza evidente che permetta di usare questa osservabile come riferimento assoluto per definire la transizione vetrosa. La funzione di distribuzione radiale viene misurata attraverso tecniche di diffusione di neutroni o fotoni [1].

Da questo risultato si deduce che la transizione vetrosa non cambia la struttura del materiale, come ci si aspetterebbe da una canonica transizione di fase. Ovvero se si potesse scattare una foto di un liquido sottoraffreddato e del suo vetro non si potrebbe distinguere a quale stato del materiale corrisponde la foto. Questo fa pensare che la transizione vetrosa sia un fenomeno che coinvolga esclusivamente la dinamica del campione e ne lasci invariata la struttura.

Si può misurare la distanza quadratica media che una particella percorre in funzione del tempo, definita come:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle \|x_i(t) - x_i(0)\|^2 \rangle. \quad (1.12)$$

Nella fase sottoraffreddata ci si aspetta un andamento diffusivo dominato dalle collisioni con altre particelle. Proprio come si può calcolare dall'equazione della diffusione si ha:

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{d}{dt} \int x^2 \rho(x) dx = 2D. \quad (1.13)$$

Da cui si ricava:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt. \quad (1.14)$$

Viene mostrato un grafico della distanza quadratica media in funzione del tempo, misurata a diverse temperature:

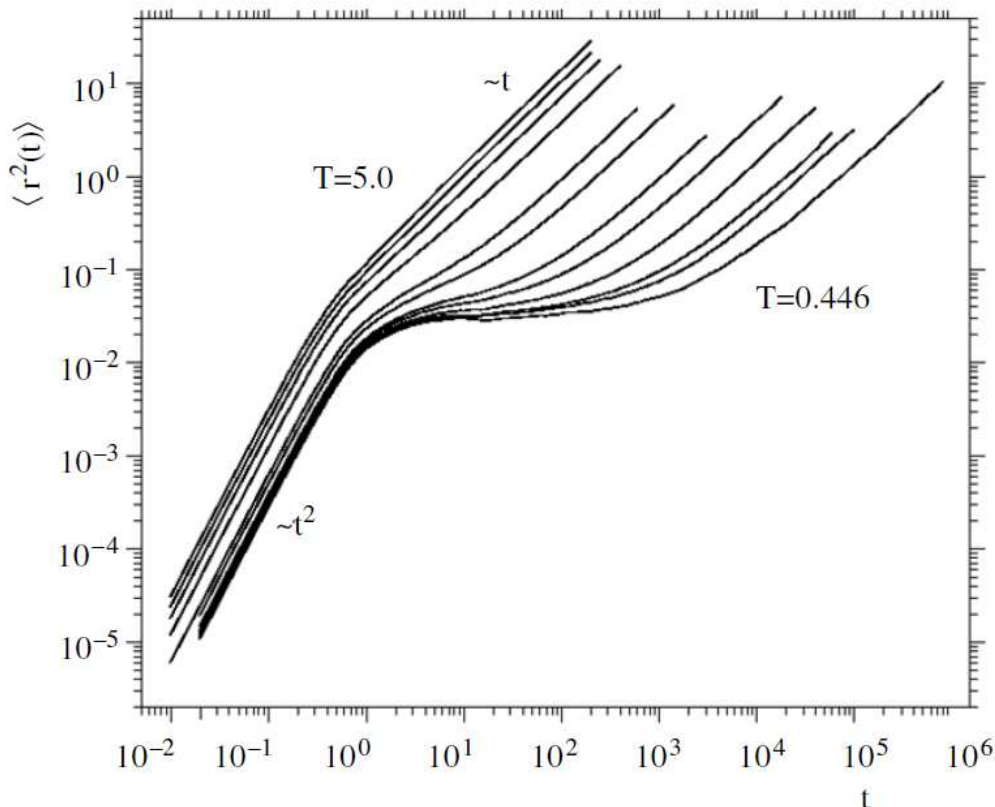


Figura 1.5: Grafico in scala logaritmica della distanza quadratica media percorsa da una particella in funzione del tempo [1].

Abbassando la temperatura sotto T_g , si inizia a vedere uno scostamento da questo andamento diffusivo, per un tempo pari ad un tempo caratteristico τ_R che aumenta diminuendo la temperatura. Dalle misure risulta che la distanza quadratica media segue un andamento del tipo $\langle r^2 \rangle \sim t^2$ per poi appiattirsi e tornare a seguire un regime diffusivo. Queste evidenze fanno pensare che in un vetro gli atomi si muovano inizialmente secondo un regime balistico, per poi rimanere incastrati in una "gabbia" (o un minimo potenziale), da cui poi si liberano per seguire un tipico regime diffusivo.

1.4 Interpretazione di Goldstein

Lo spazio delle fasi, può costituire un utile punto di vista per poter comprendere meglio la dinamica del vetro. Su questo spazio è definita una la funzione energia potenziale. Il minimo assoluto di questa funzione corrisponde al cristallo. I minimi locali, con energia potenziale superiore a quella del cristallo, corrispondono a delle configurazioni metastabili, dette amorfe o vetrose. L'interpretazione di Goldstein consiste nel pensare alle possibili configurazioni del vetro come alle posizioni dei minimi dell'energia potenziale nello spazio delle fasi, con il sistema che salta molto lentamente da un minimo amorfo all'altro. Nello spazio reale, questi salti corrispondono a riordinamenti locali (non macroscopici) degli atomi. Questo suggerisce che nelle transizioni tra minimi, non vanno considerati tutti i gradi di libertà, ma solo da quelli interessati dalla transizione.

Viene mostrato un grafico bidimensionale per dare l'idea di quello che succede nello spazio delle fasi:

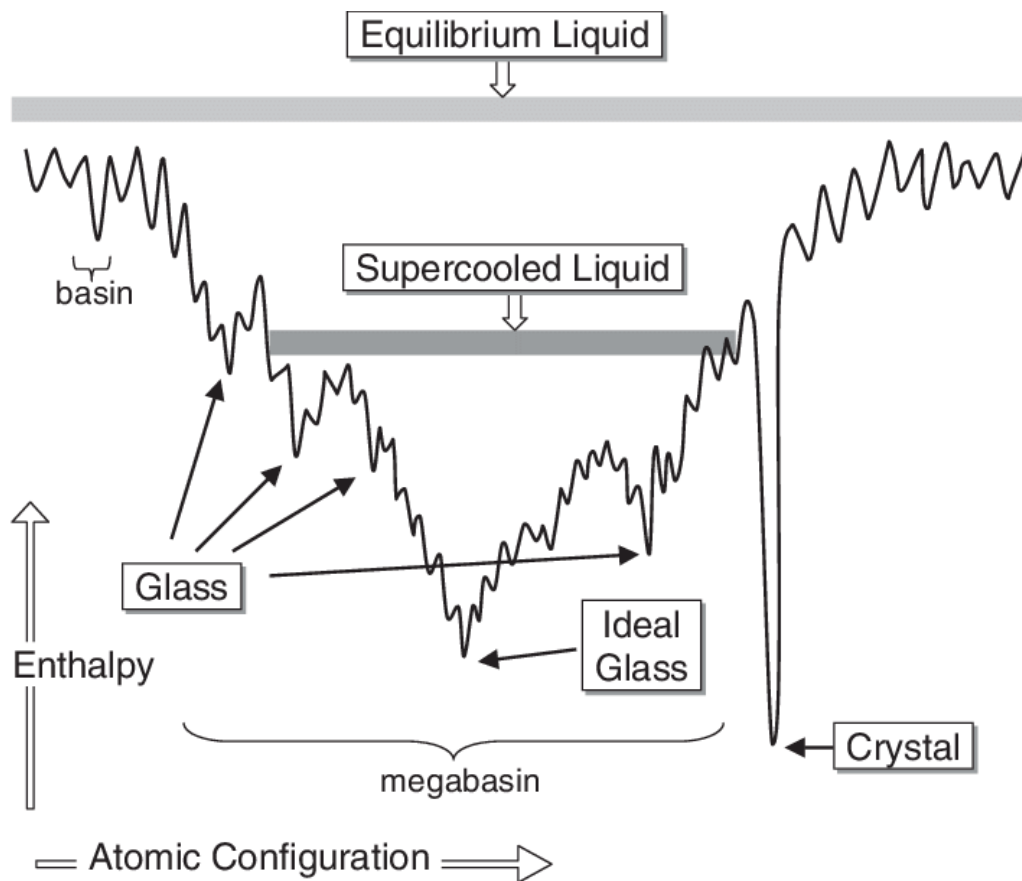


Figura 1.6: Panorama dell'energia potenziale nello spazio delle fasi. Si tratta di una rappresentazione intuitiva unidimensionale di uno spazio che è $6N$ dimensionale [2].

Alla luce di questa interpretazione risulta utile introdurre il concetto di aging (invecchiamento) di un vetro. Quando un vetro viene creato si trova in un minimo locale nello spazio delle fasi, ma essendo un materiale non all'equilibrio, evolve verso uno stato di energia più basso. Fisicamente il vetro si riorganizza diminuendo la sua entropia e cedendo energia all'ambiente. In questo processo di aging il vetro quindi cambia la sua struttura diventando un vetro diverso (nel senso che evolve cambiando le sue caratteristiche termodinamiche, per esempio guardando la Fig. 1.1 si osserva che il vetro si sposta abbassandosi lungo una retta verticale a temperatura fissata). La velocità di questo processo dipende dal tempo caratteristico di rilassamento τ_R .

1.5 Picco di entalpia e temperatura di trasizione vetrosa calorimetrica

Esistono anche altre definizioni di temperatura di trasizione vetrosa oltre a quelle presentate sopra (Eq. 1.10 e 1.11). In questa sezione e nell'analisi dati successiva ci si concentra sulla definizione di T_g calorimetrica. Se si misura la C_p del vetro in funzione della temperatura, in fase di riscaldamento e di raffreddamento (heating e cooling) si riscontra una asimmetria della variabile misurata nella regione della transizione vetrosa. In particolare nella fase di heating si misura un picco della capacità termica che non si misura in cooling (si vedano i grafici in Fig. 3.6 e 3.7). La presenza di questo picco è attribuibile a diverse cause: una è l'asimmetria dei materiali di partenza e di arrivo che si rispecchia anche nella curva della C_p ; si parte da un materiale omogeneo e all'equilibrio (un liquido sottoraffreddato) per arrivare ad un vetro disomogeneo fuori dall'equilibrio (su questo aspetto teorico non ci si sofferma ulteriormente). L'altra causa fisica è attribuibile al processo di aging del vetro. Fisicamente si ha che

appena dopo la sua formazione il vetro inizia ad esplorare lo spazio delle fasi cercando di raggiungere uno stato ad energia più bassa, durante questo processo l'entropia del vetro diminuisce, attraverso un processo esotermico. Durante il riscaldamento successivo quindi il vetro subirà un processo endotermico per compensare il calore perso durante il processo di aging. Questo fenomeno si verifica, per esempio, durante la prima misura della C_p di un campione che è invecchiato per giorni/settimane: si nota un picco più marcato rispetto agli altri, che sono misurati in vetri non invecchiati, perchè creati al momento e misurati immediatamente.

Alla luce di queste considerazioni si può definire (le definizioni sono molteplici e usate a seconda dal contesto) una temperatura di transizione vetrosa calorimetrica usando parametri ricavati dal picco. L'obiettivo dell'analisi dati sarà quello di misurare questo picco e ricavare la T_g , studiandone il comportamento al variare di altri parametri; per esempio il rate di cooling (e quindi al variare del tipo di vetro). Il lavoro di analisi viene fatto su misure prese da campioni di GeSe₂, un vetro calcogenuro, le cui caratteristiche ed applicazioni tecniche sono discusse nella sezione 2.4.

Sezione 2

Descrizione della tecnica di misura

2.1 Introduzione alla calorimetria differenziale flash

La calorimetria differenziale (anche detta DSC) è una tecnica di misura che permette di valutare alcune proprietà termodinamiche di un materiale. A differenza della calorimetria standard, la DSC, permette di stimare l'errore sistematico dovuto all'influenza del supporto del campione e quindi di poterlo correggere. In pratica, questo viene realizzato creando una copia vuota del supporto del campione; eseguendo misure in parallelo dei due supporti (uno con il campione l'altro vuoto) si può stimare l'influenza dell'errore. Schematicamente lo strumento consiste in due supporti, uno in cui si posiziona il campione (sample), mentre l'altro viene tenuto vuoto (reference). La misura diretta del calorimetro è la differenza di potenza erogata dai resistori, che corrisponde alla potenza assorbita dal campione. La calorimetria differenziale flash (FDSC) si differenzia dalla DSC per i rate di temperatura estremamente elevati. Questa tecnica permette di raggiungere rate dell'ordine di 10^4 K/s. Contro i 10 K/min della calorimetria classica. Questi rate impongono l'uso di masse estremamente ridotte, dell'ordine del μg o anche meno. La gestione di masse così piccole obbliga all'utilizzo di un supporto altrettanto piccolo (si veda Fig. 2.2); composto da un chip contenente tutta l'elettronica: termocoppie per la misura della temperatura e resistori che permettono, erogando potenze diverse, di far seguire la curva termica assegnata ad entrambi i supporti. Il raffreddamento avviene solo attraverso il contatto diretto con un flusso di gas, solitamente inerte, come N_2 o Ar, la cui temperatura può essere scelta prima dell'esperimento (per le misure prese il gas è stato usato a temperatura ambiente, questa temperatura è stata comunque sufficiente a far seguire i profili in cooling con rate di 14000 K/s abbastanza facilmente). Vengono ora presentate le formule che permettono di ricavare il calore specifico a partire dalla potenza erogata dai resistori. Nell'ipotesi in cui il campione sia fuori da transizioni di fase o vetrose, si ottengono le seguenti formule:

$$reference : \quad C_0^{ref} \frac{dT^{ref}}{dt} = P_0^{ref} - P_{loss}^{ref}(T) = P_{mis}^{ref} \quad (2.1)$$

$$sample : \quad (C_0^{sample} + C^{sample}(T)) \frac{dT^{sample}}{dt} = P_0^{sample} + P_{sample} - P_{loss}^{sample}(T) = P_{mis}^{sample}. \quad (2.2)$$

Dove il significato dei vari termini è: C_0 la capacità termica del supporto, $C^{sample}(T)$ la capacità termica del campione, $\frac{dT}{dt}$ è il rate di temperatura rispetto al tempo, P_0 la potenza erogata dalle resistenze ed assorbita dal supporto, P_{sample} la potenza assorbita dal campione, P_{loss} la potenza dissipata (dipendente dalla temperatura perchè la superficie di contatto con l'aria cambia con la

temperatura), P_{mis} la potenza misurata dal calorimetro. Facendo la differenza tra le P_{mis} si ottiene:

$$C^{sample} \frac{dT}{dt} = P_{sample} - P_{loss}^{diff}(T) = P_{mis}^{sample} - P_{mis}^{ref}. \quad (2.3)$$

Questa formula si ottiene dalla differenza delle Eq. 2.1 e 2.2, facendo delle semplici assunzioni. Si considerano i supporti uguali, pertanto il loro calore specifico C_0 e la potenza assorbita P_0 sono uguali sia per il ref che per il sample, così come anche la temperatura ed la sua derivata rispetto al tempo [7].

2.2 Correzione simmetrica

Si fa notare che la formula 2.3 contiene dei termini dissipativi che disturbano la misura, impedendo una stima corretta di C^{sample} . Per eliminare questo errore è possibile fare la differenza tra la curva in heating e quella in cooling:

$$C^{sample} \left(\frac{dT^h}{dt} - \frac{dT^c}{dt} \right) = 2P_{sample}. \quad (2.4)$$

Questa correzione funziona a patto che sia rispettata l'ipotesi di simmetria delle curve. Risulta pertanto necessario scaldare e raffreddare il campione con lo stesso rate di temperatura ed escludere dalla correzione la zona di transizione vetrosa, che è per sua natura asimmetrica [7].

2.3 Descrizione dell'apparato strumentale

Lo strumento usato è un calorimetro flash, ovvero un calorimetro che opera con la tecnica di misura FDSC; il modello è il flash DSC2 prodotto dalla Mettler-Toledo, che permette di raggiungere velocità nominali di raffreddamento/riscaldamento dell'ordine di $5 \cdot 10^4$ K/s in heating e 10^4 K/s in cooling. Si presenta la foto dello strumento:



Figura 2.1: Calorimetro flash usato per le misure di C_p . Sotto il microscopio, che serve per il posizionamento dei campioni, si trova una piastra di plastica per l'isolamento luminoso e termico del campione, che viene montato sotto [3].

Il posizionamento del campione avviene attraverso l'ausilio di un pelo di pennello, col quale viene preso e spostato nella zona attiva di misurazione (il centro del chip nella Fig. 2.2). A causa delle ridotte dimensioni del campione, $\approx 30\mu m$, questa manovra richiede l'utilizzo di un microscopio. I supporti di misura consistono in due membrane uguali (il sample in alto, mentre il reference in basso nella Fig. 2.1) sulla quale sono stampati i circuiti per il riscaldamento (resistenze) e la misura della temperatura (termocoppie). La zona attiva, quella sulla quale viene posto il campione è la zona scura al centro delle membrane. Viene ora mostrata l'immagine di un chip:

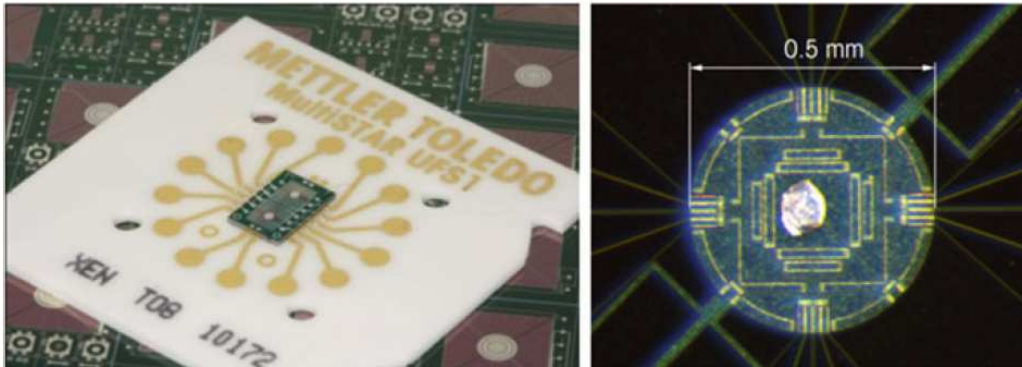


Figura 2.2: (A sinistra) fotografia del chip che va montato sul calorimetro, si possono notare le due membrane (i due quadratini chiari posizionati al centro), una è la reference, l'altra è per il sample. (A destra) Foto della membrana su cui è posizionato il campione, che si trova nel centro della membrana, la zona attiva per la misurazione [3].

2.4 Materiale studiato

Nel corso di questa tesi si è studiato il vetro binario $GeSe_2$, appartenente alla famiglia di vetri calcogenuri. Questi vetri sono dei semiconduttori amorfi. Sono costituiti da uno o più elementi calcogenuri dal gruppo 6a (escluso O) legati covalentemente con altri elementi, ad esempio As, Ge, Sb, Ga e Si. Presentano interessanti proprietà, che possono essere applicate nell'ambito dell'elettronica o nell'ottica infrarossa. Una delle proprietà che li rende interessanti è la band gap nell'infrarosso, questa caratteristica, ad esempio, è utile nel campo delle fibre ottiche. Un'altra proprietà importante è la fotosensibilità per irraggiamento, nell'intorno dell'energia della band gap. Questi materiali subiscono delle modifiche strutturali notevoli. Alcune delle applicazioni più recenti di questa proprietà consistono nell'uso di materiali calcogenuri per la costruzione di celle di memoria, nella quale gli stati vetro/cristallo sostituiscono l'assenza o la presenza di segnale dell'elettronica classica. I cambiamenti strutturali fotoindotti sono alla base di effetti unici, come la fluidificazione atermica. Pertanto è possibile rendere questi materiali fluidi, cambiandone la viscosità e altre proprietà meccaniche, sottoponendoli ad irraggiamento [5], [6].

Sezione 3

Procedura sperimentale ed analisi dei dati

Gli esperimenti svolti con il calorimetro Flash mirano a studiare l'andamento della transizione vetrosa del GeSe_2 . In particolare, si vogliono studiare gli effetti della modifica del rateo di raffreddamento (quenching rate) e il ruolo del profilo termico utilizzato per sondare il materiale d'interesse. Il GeSe_2 è un materiale calcogenuro, che si presenta di colore rosso scuro, possiede diverse forme, tra cui una cristallina (stabile) e una amorfa (vetrosa). L'obiettivo di questa analisi è esplorare le proprietà di quest'ultima. La temperatura di transizione vetrosa attesa per questo materiale è di circa 800 K. Al di sopra di questa temperatura si ottiene un liquido sottoraffreddato. La procedura sperimentale consiste nel sottoporre il campione ad un ciclo termico stabilito in base alle necessità della misura, che ha due scopi principali: quello di portare il campione in fase vetrosa (attraverso cicli di raffreddamento veloci) e nello stesso tempo di misurare la capacità termica del campione. Sono proprio queste due caratteristiche combinate che rendono questo tipo di misure così interessanti e non ottenibili con altri strumenti (ad esempio, con la calorimetria standard).

3.1 Montaggio del campione

Per montare il campione di GeSe_2 è prima necessario frantumarlo fino ad ottenere pezzi della giusta grandezza (circa $50\mu\text{m}$). Dopo averli montati sul chip con l'ausilio di un pelo di pennello si attiva un flusso di azoto a 20 ml/min a temperatura ambiente, per mantenere un'atmosfera inerte. Successivamente si procede con le misure di assestamento. Queste misure servono per permettere al campione di stabilizzarsi sulla membrana ed avere sufficienti punti di contatto con essa. I cicli termici di assestamento consistono in rampe di temperatura da 298 K a 843 K ad un rateo di 500 K/s. Durante i primi cicli si misurano curve di capacità termica che cambiano ad ogni ciclo, segno che il campione si sta assestando sul chip. Quando le curve si stabilizzano è possibile iniziare la fase di misura effettiva. Si anticipa che un cattivo contatto termico con la membrana può costituire una fonte di errore sistematico non trascurabile.

3.2 Acquisizione dati

La prima presa dati consiste nell'acquisizione di curve simmetriche (ovvero con heating rate = cooling rate), per l'analisi della T_g calorimetrica in funzione del rateo. La seconda presa dati invece prevede delle misure asimmetriche, nella quale viene variato il rateo di cooling (ovvero si creano vetri diversi) mantenendo però fisso il rateo di probing (ovvero l'heating rate, chiamato così perché la curva in heating è quella che effettivamente misura il vetro che si è creato). Queste misure hanno come obiettivo quello di misurare la T_g , proprio come quelle precedenti, con la differenza che la T_g , in questo caso, dipenderà

solo dal vetro e non anche dal rate di probing, che in questo caso è tenuto costante (a 2000 K/s). Inoltre con questi ultimi dati è possibile misurare la differenza di entalpia tra due stati vetrosi, di cui uno è tenuto fisso come riferimento (prodotto a 2000 K/s). Si è misurata anche una terza presa dati, asimmetrica, nella quale fissato un vetro si cambia il rate di probing, quest'ultima è stata fatta su tre diversi vetri (a 500, 2000, 8000 K/s). L'obiettivo di quest'ultima acquisizione è di studiare come alcune grandezze fisiche cambino variando il modo in cui si sonda il vetro.

Si presentano ora i grafici dei cicli termodinamici seguiti dai campioni. Si fa notare che non si tratta di quelli programmati, ma della temperatura effettiva seguita dai campioni durante il ciclo, per cui possono essere presenti, soprattutto nelle zone di cambio di pendenza, dei discostamenti dal ciclo programmato, principalmente a causa dell'inerzia termica. A rate troppo elevati è anche possibile che il calorimetro non riesca a seguire la curva nominale. Risulta quindi necessario controllare che il rate misurato la segua effettivamente. Nelle misure eseguite, questa condizione è rispettata.

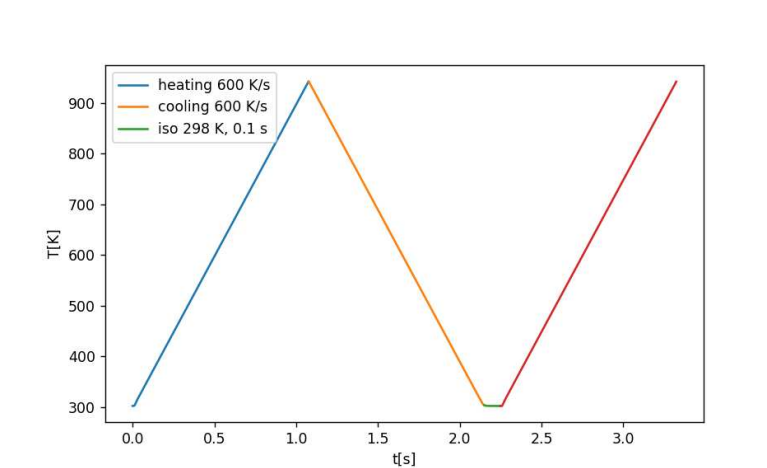


Figura 3.1: Ciclo termodinamico simmetrico, con rate di 600 K/s

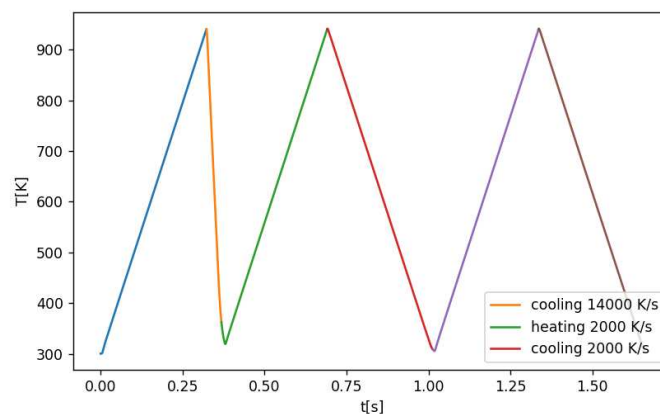


Figura 3.2: Ciclo termodinamico asimmetrico. La curva arancione corrisponde alla formazione di un vetro a 14000 K/s. Tutte le altre curve corrispondono ad un rate di 2000 K/s. Le ultime due vengono usate per il calcolo della baseline, che serve per correggere anche le curve asimmetriche, altrimenti impossibili da correggere (non essendo simmetriche).

I parametri dei cicli termici sono stati pensati in modo da ottimizzare la qualità della misura, ovvero cercare di massimizzare il rapporto segnale rumore, senza però inficiare l'accuratezza della misura. Questo, nella pratica, si traduce nella necessità di avere un rate sufficientemente alto o un campione di massa abbastanza grande da rendere minimo il rumore (si ricorda che la potenza erogata dalle resisten-

ze, la quantità che è misurata nella pratica, è proporzionale al rate di riscaldamento/raffreddamento e alla massa). D'altra parte però masse eccessivamente grandi o rate troppo alti rischiano di creare dei gradienti di temperatura nel campione non trascurabili, che impediscono di avere una stima accurata della temperatura del campione (questo effetto di distorsione sistematica viene chiamato *thermal lag*, al primo ordine è possibile approssimare questo effetto come uno shift di tutte le temperature, solitamente diminuendole). Non avendo un controllo preciso sulla massa, per migliorare il rapporto segnale rumore, risulta necessario modificare il rate. Nel nostro caso è risultato ottimale partire da un rate di 500 K/s per poi salire arrivando fino a 14000 K/s. A rate più alti il calorimetro fatica a seguire il profilo termico assegnato (soprattutto per quanto riguarda il cooling, dal momento che i campioni vengono raffreddati solo per dissipazione attraverso il contatto con un gas a temperatura ambiente). I range di temperatura vanno da 298 K a 843 K. La temperatura massima è stata fissata tenendo conto della necessità di superare di qualche decina di Kelvin la T_g , ma anche considerando che il Selenio, intorno a quelle temperature, inizia ad evaporare. La perdita di massa in se non sarebbe un problema, ma la variazione stechiometrica dei componenti sì: il rischio è quello di ottenere un vetro diverso da quello di partenza. Si discuterà più avanti la rilevanza di questo problema nei dati raccolti.

3.3 Stima degli errori di misura

La stima degli errori di misura, per quanto riguarda questo tipo di tecnica (FDSC), è estremamente complessa. Questo principalmente a causa degli errori sistematici che influenzano le misure. Di per sé gli errori casuali sulla lettura della temperatura sono molto bassi, le termocoppie presenti sul chip assicurano un errore di 0,2 K sulla temperatura. Stesso discorso vale per quanto riguarda i rate, si stima che l'errore sul rate sia circa di massimo 1 K/s, che su rate dell'ordine di 10^3 K/s sono in percentuale molto bassi, intorno allo 0,1%. Per questo motivo quando, più avanti nella trattazione, si plottano grafici rate vs temperatura, l'errore sul rate verrà trascurato. Si presenta una curva della temperatura sperimentale del sample in funzione del tempo, confrontandola con l'andamento atteso, per dare un'idea dell'errore sul rate:

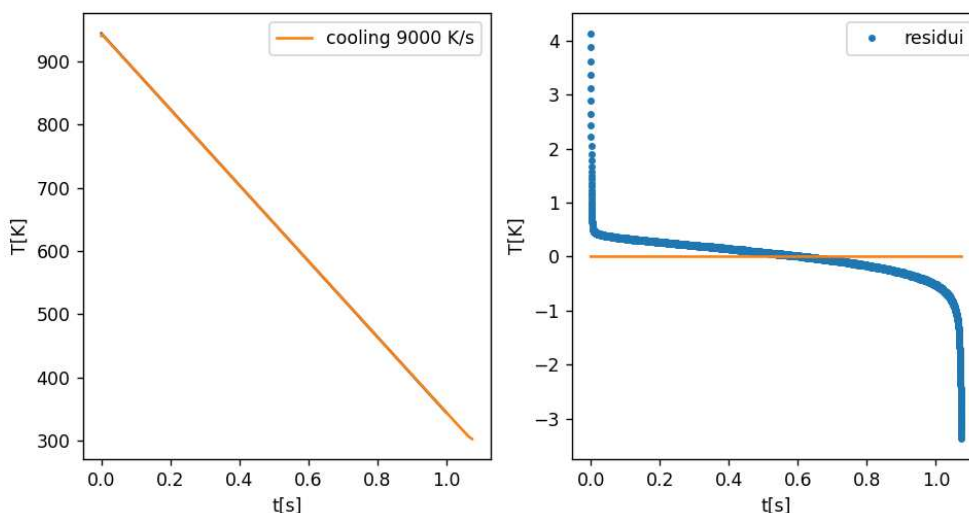


Figura 3.3: Grafico dei punti sperimentali del tempo in funzione della temperatura del campione, confrontati con la curva programmata (a 9000 K/s in cooling). Come si vede dal grafico di destra, i punti sperimentali centrali non si discostano di più di 1K/s dalla curva attesa. L'errore sul rate dei punti sperimentali estremali non è rilevante, principalmente per due motivi diversi: i tempi di risposta del calorimetro ad una variazione brusca del rate (il motivo principale del discostamento dal rate programmato) sono molto veloci rispetto al tempo impiegato per la formazione del vetro; inoltre per la parte a temperature basse il vetro è già stato creato, pertanto un discostamento del rate non ha alcuna influenza.

È sperimentalmente dimostrato che l’impatto degli errori casuali sulla temperatura è del tutto trascurabile, rispetto a quello degli errori sistematici. Le fonti di errori sistematiche sono molteplici e di difficile stima e correzione. Tra queste, le più influenti sono il thermal lag e la difficoltà nel controllare il contatto termico tra campione e membrana, che può cambiare sia da campione a campione sia in misure diverse dello stesso campione; un’altra fonte di errore sistematica deriva dalla difficoltà di applicare una correzione simmetrica buona su tutto il range di temperature di interesse, soprattutto a temperature alte (si vedano Fig. 3.6 e 3.7). Si stima che l’ordine di grandezza di questi errori sistematici sia di circa 3 K. L’ideale sarebbe poter creare una statistica sulle influenze sistematiche, per cercare di stimarne la rilevanza. Per esempio, prendendo diverse curve da campioni differenti, ci si aspetta che abbiano un contatto diverso sulla membrana, diversa forma e superficie, diversa massa; di conseguenza contribuiranno con errori sistematici differenti.

Per quanto riguarda gli errori sulla capacità termica, risulta che sono dipendenti dal rate: minore è il rate, minore è la potenza erogata dai resitori e maggiore sarà il rumore elettronico. Come si può vedere dai grafici successivi (Fig. 3.6 e 3.7) le curve della C_p prese con rate di probing più basso presentano una componente di rumore non trascurabile. È possibile dare una stima dell’errore casuale sulla C_p calcolando la dispersione quadratica media delle misure rispetto all’andamento della curva della C_p attesa. In pratica, quello che viene fatto è fittare la curva della C_p nella fase vetrosa con una retta, nel range che si ritiene lineare (si guardino le Fig. 3.6 e 3.7). Si stima che i valori di incertezza assegnati alla C_p sono dell’ordine di $10^{-8} mJ$, considerando che valori tipici di C_p sono dell’ordine di $10^{-5} K/s$, l’errore percentuale è di circa lo 0,1%.

Per quanto riguarda la stima degli errori di altre misure ricavate dai dati, come ad esempio l’entalpia, si rimanda alla parte di testo dove vengono introdotte.

3.4 Considerazioni sulla massa del campione

Le curve acquisite, come detto nella sezione 2.2, risultano traslate di una baseline, dovuta ad effetti di dispersione del calore. Teoricamente, la baseline (diversa per ogni chip e dipendente da fattori di costruzione e dalla distribuzione del campione sulla membrana) dovrebbe rimanere la stessa per tutto l’esperienza. Purtroppo non è così: a causa di stress termici nella membrana e cambiamenti nella forma del campione, la baseline può cambiare. Pertanto si calcola la baseline per ogni ciclo di misura. Si ricorda che per il calcolo è necessario fare una misura simmetrica, quindi nel caso delle misure asimmetriche, la baseline si calcola nella parte di ciclo simmetrica, per poi andarla a sottrarre alla curva C_p asimmetrica. Un’altra causa della variazione della baseline, questa più problematica della precedente, potrebbe essere attribuita ad una variazione di massa del campione. Un modo per monitorare questa eventualità, consiste nel confrontare i valori della C_p ad una temperatura fissata nel vetro, tra le varie prese dati. Riportando questi valori in funzione della sequenza delle misure (Fig. 3.4), se si nota un trend discendente, questo indica una perdita di massa. Un altro dettaglio importante consiste nell’aver preso i rate in ordine casuale, per scorrelare la possibile presenza di errori sistematici dall’eventuale trend di variazione di massa.

Come si può notare c’è stata una variazione di massa non trascurabile, circa del 7%, che non risulta però essere sufficientemente elevata da avere un effetto significativo sulla temperatura della transizione vetrosa. Le possibilità sono molteplici: il vetro potrebbe essere effettivamente cambiato, cambiando il rapporto stechiometrico tra Ge e Se, ma comunque non si rileva una differenza consistente; oppure è possibile che sia evaporata anche una parte di Germanio, rendendo la variazione stechiometrica meno consistente.

Si cerca di stimare la massa del campione usato, confrontando la capacità termica misurata con il calore specifico a 300K riportato in letteratura: $c_{p,spec}=72,5 J/(mol K) = 0,314 J/(g K)$ [4]. In particolare, la massa vale:

$$m_s = \frac{C_{p,sample}}{c_{p,spec}} \quad (3.1)$$

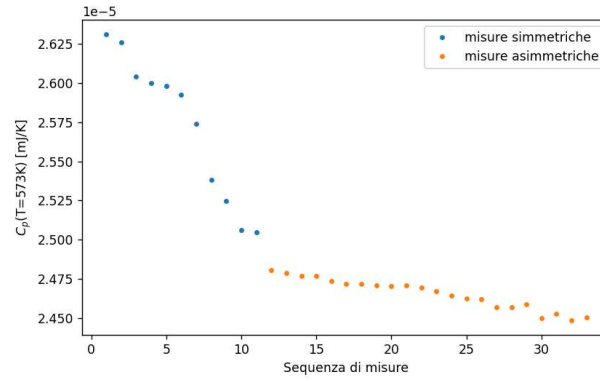


Figura 3.4: Grafico della variazione della capacità termica del campione in funzione delle misure fatte in sequenza (non sono tutte riportate nel seguito). La C_p è misurata a $T = 573\text{K}$ e le misure riportate fanno riferimento a due diverse prese dati: una simmetrica e l'altra asimmetrica. La differenza di pendenza si attribuisce principalmente al fatto che la prima presa dati è stata più fitta di misure di controllo o misure che sono state scartate. Questo grafico è indicativo solamente della verifica dell'ipotesi di un trend di perdita di massa.

In questo modo, si ottiene una stima della massa che vale: $m_{s,iniziale} \sim 79\mu\text{g}$ e $m_{s,finale} \sim 75\mu\text{g}$.

3.5 Analisi delle curve acquisite

Si presenta ora un esempio di calcolo della baseline per ottenere la curva in heating corretta. Il grafico presenta la differenza di potenza (mW) erogata dalle resistenze del campione e del riferimento. Dopo la correzione per la baseline, è sufficiente dividere il risultato ottenuto per il rate per ottenere la capacità termica del campione.

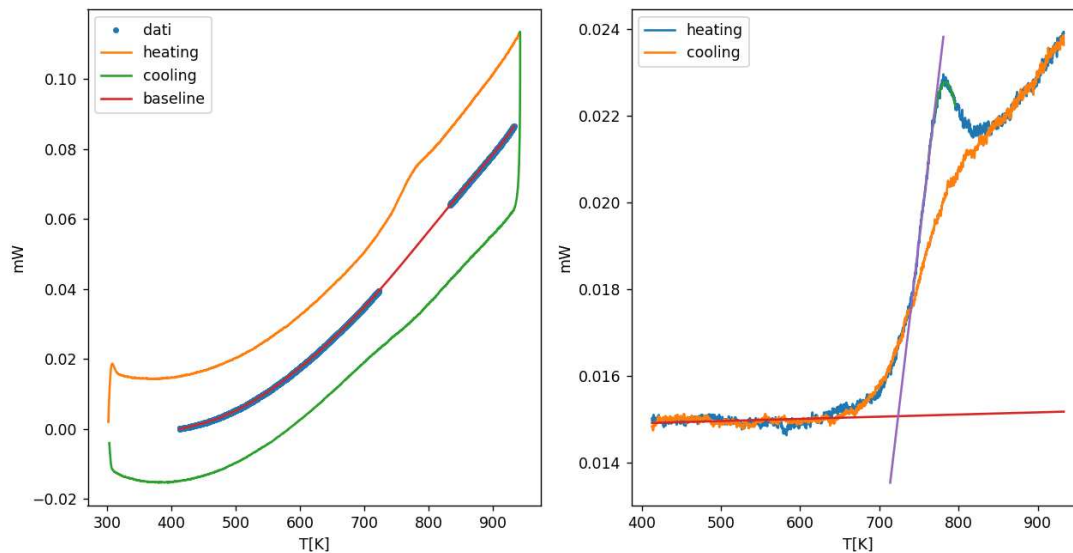


Figura 3.5: Grafico della potenza erogata dalle resistenze in funzione della temperatura. Misura simmetrica con un rate a 600 K/s .

Nel grafico a sinistra sono presentati i valori di potenza misurati. I punti sono i valori (calcolati con l'Eq. 2.4 per la stima della baseline) che sono stati usati per l'interpolazione della baseline, con un fit polinomiale di grado 8. L'intervallo scelto per l'interpolazione è quello per cui ci si attende un andamento simmetrico delle due curve. Nell'immagine a destra sono presenti le due curve corrette, che come ci si aspetta si sovrappongono nelle parti simmetriche. La parte del liquido (quella dopo il picco) non risulta essere corretta bene, ci si aspetterebbe che sia piana, mentre invece curva verso l'alto.

Questo artefatto (non fisico), presente anche nelle altre curve, potrebbe essere una conseguenza delle ridotte dimensioni del range di correzione simmetrica ad alte temperature (impossibile da estendere oltre per evitare l'evaporazione del campione) e potrebbe essere la causa di errori sistematici sulle misure successive.

Si nota molto chiaramente il picco della T_g , da cui si ricavano due stime della transizione vetrosa: T_{pic} e T_{on} . La T_{pic} è la temperatura corrispondente al picco, calcolata facendo un'interpolazione parabolica del picco e considerando il valore di interesse come l'ascissa corrispondente al vertice della parabola. La T_{on} si calcola invece come intersezione delle due rette interpolanti la parte piatta nella fase vetrosa e la parte sinistra del picco (come nel grafico). Questo processo viene fatto per tutte le curve raccolte, usando sia cicli simmetrici che asimmetrici. Si ottengono così i valori di T_{pic} e T_{on} per ogni rate di temperatura in heating e in cooling. I dati relativi alla T_{on} non verranno trattati, perché molto sensibili alla scelta del range di fit e pertanto molto più oscillanti della T_{pic} . Nella discussione successiva verranno presentati solamente i dati relativi alla T_{pic} .

Vengono ora presentate le curve di heating corrette per tutti i set di misure raccolti:

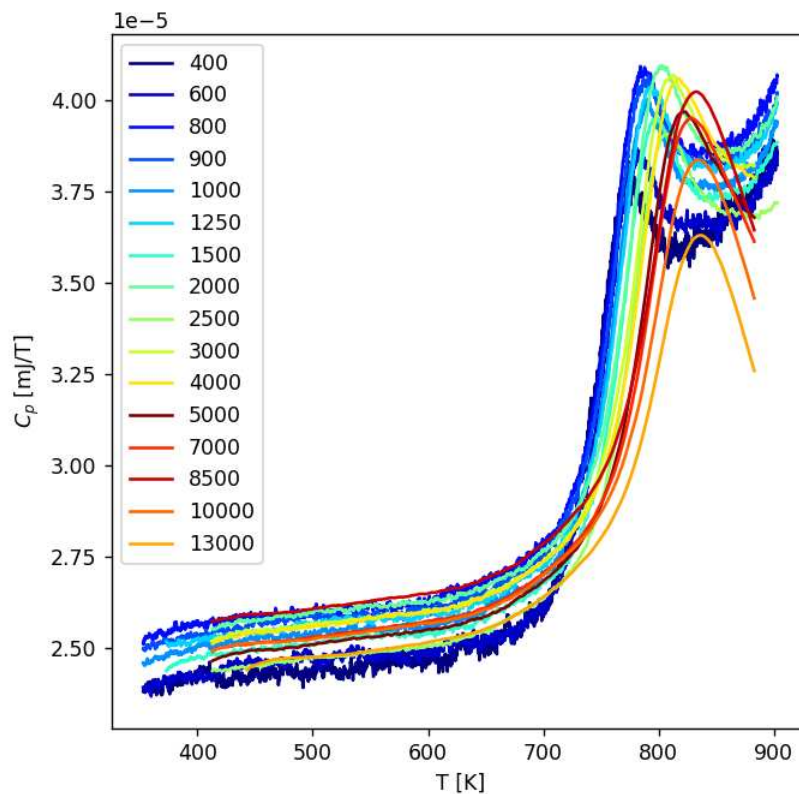


Figura 3.6: Curve C_p simmetriche in heating, corrette con la correzione simmetrica. I numeri che affiancano le curve sono i rispettivi rate di heating e cooling (visto che sono uguali)

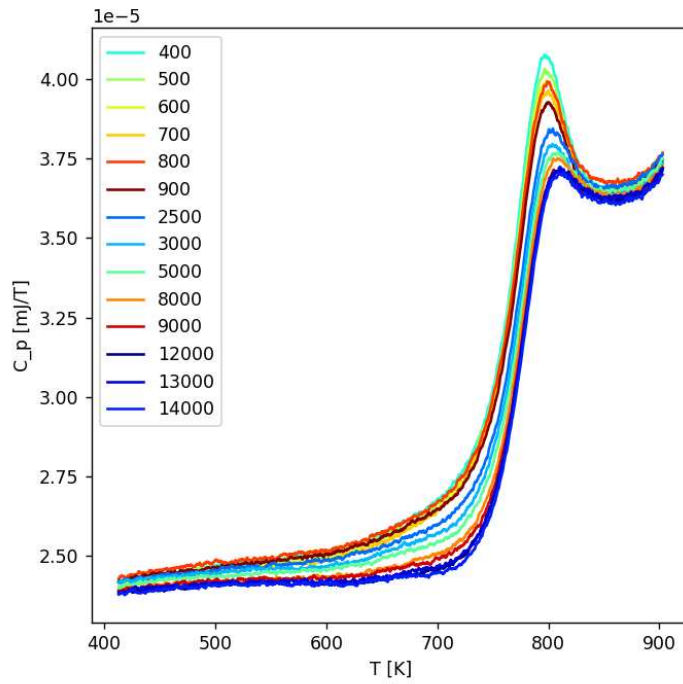


Figura 3.7: Curve C_p asimmetriche in heating, corrette con la correzione simmetrica (fatta a partire della parte di ciclo simmetrico). I numeri che affiancano le curve sono i rispettivi rate di formazione del vetro, quindi in cooling. Si sonda il vetro formato con rate di 2000 K/s per tutte le misure.

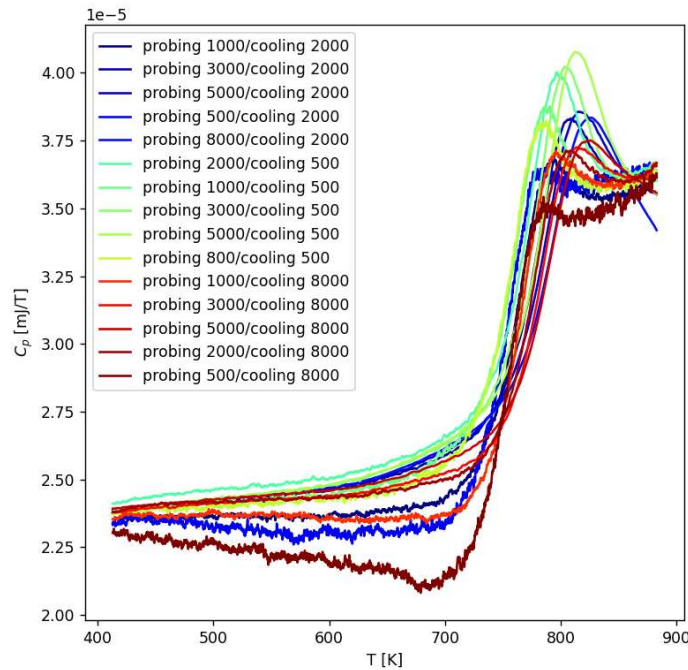


Figura 3.8: Curve C_p asimmetriche in heating, corrette con la correzione simmetrica. Questo grafico presenta le curve di tre diversi vetri, sondati con diversi probing rate.

I valori sulle ordinate dei grafici corrispondono alla capacità termica del campione, si calcolano dividendo per il rate la differenza di potenza erogata dalle resistenze (la quantità fisica effettivamente misurata) dopo la correzione per la baseline. Si può subito notare che le misure prese a probing rate

più basso presentano una componente di rumore maggiore, questo per le motivazioni dette sopra. Inoltre si nota che le misure con baseline calcolate da correzioni simmetriche a rate elevati, sembrano avere delle correzioni meno efficaci, soprattutto verso la fine. Questo perché la zona utile per il calcolo della baseline si riduce con l'aumento del rate. Si nota anche che le misure asimmetriche si presentano molto ordinate (l'intensità del picco diminuisce proporzionalmente al rate di cooling), questo perché il probing è uguale per tutte le misure. Al contrario gli altri due grafici presentano delle curve sovrapposte, a prova del fatto che il rate di probing influenza la misura, ad esempio cambiando l'intensità dei picchi di transizione o spostando la temperatura di transizione vetrosa (questo punto verrà discusso in seguito).

Si presentano i grafici della T_{pic} in funzione del rate di cooling, nel caso di misure simmetriche ed asimmetriche, ci si aspetta dalla teoria che seguano un andamento lineare (in scala semi-log):

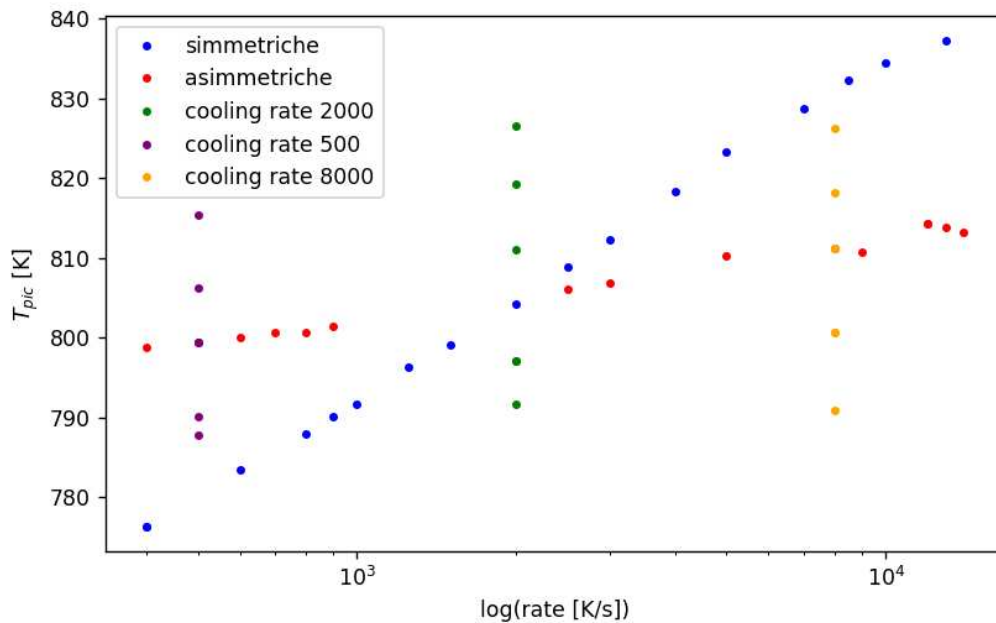


Figura 3.9: Grafico delle T_{pic} in funzione del rate di formazione del vetro (in scala semilogaritmica sui rate). I dati blu e rossi corrispondono alle misure simmetriche e asimmetriche (che sono state prese con probing rate a 2000 K/s), rispettivamente, mentre i punti verticali sono le T_{pic} di vetri uguali ma sondati con probing rate diversi (i probing rate si possono vedere plottati nel grafico in Fig. 3.10). Gli errori casuali sulla T_{pic} sono stimati essere inferiori al decimo di Kelvin, pertanto sono contenuti nei marker. Quelli sul rate sono considerati trascurabili.

Gli errori sulla T_{pic} sono stati stimati dall'errore sul vertice ricavato del fit parabolico. Tutti gli errori sono inferiori al decimo di Kelvin. Un errore molto basso, come c'era da aspettarsi, visto che la precisione sulla temperatura è molto alta. Agli errori casuali devono però essere sommati quelli sistematici, di gran lunga maggiori. Tenendo conto solo degli errori casuali, essendo molto bassi, i punti sperimentali non sono compatibili con un andamento lineare, proprio a causa delle sistematiche: causati da una possibile variazione del contatto con la membrana, il thermal lag (a rate alti molto influente) o la variazione di massa.

I punti sperimentali verticali corrispondono a misure asimmetriche dove viene fissato il cooling rate (quindi il tipo di vetro) variando il rate di probing. Come si può notare il modo in cui si sonda il vetro modifica il risultato della misura. Lo si può notare anche dalla diversa pendenza delle due rette, quella simmetrica risulta più pendente, questo perché i rate di probing aumentano con l'aumento del cooling rate (sono simmetrici).

3.6 L'influenza del probing sulla misura

L'influenza del rate di probing sulla misura è dovuta al modo in cui viene sondato il sistema; in perfetta analogia a quello che avviene per le proprietà meccaniche del materiale. Infatti misurando una grandezza fisica è possibile ottenere diversi valori a seconda della frequenza con cui si sonda il materiale: un liquido si può comportare come un solido se sottoposto a sforzi molto rapidi oppure scorrere per sforzi che hanno tempi caratteristici inferiori a quelli caratteristici del sistema (τ_R). La differenza tra questi due casi (estremi) è che nel primo il sistema non ha il tempo di rilassare, pertanto la sua risposta risulta elastica; nel secondo la perturbazione lascia il tempo al sistema di raggiungere l'equilibrio. La transizione tra questi due regimi si presenta ad una frequenza ω tale che:

$$\tau_r \omega \approx 1, \quad (3.2)$$

dove τ_r è il tempo di rilassamento mentre ω è la frequenza caratteristica della misura. Se $\omega \tau_R$ è molto maggiore di uno il sistema non ha il tempo di rilassare, pertanto la risposta è elastica. Se invece è molto minore di uno allora il sistema ha il tempo di rilassare e mostra una risposta viscosa. Pertanto quando si va a sondare il sistema con un rate di probing alto ci si aspetta che il sistema non abbia il tempo di rispondere a tale perturbazione; al contrario un rate basso permette al sistema di rilassare più facilmente.

Nell'analisi di un sistema vetroso, il prodotto $\omega \tau_R$ cambia con la variazione della temperatura. La ω è fissata a seconda dell'esperimento, mentre il τ_r è una funzione della temperatura del materiale. Il cambiamento di τ_r è simile a quello della viscosità presentato in Fig.1.2. Quindi quando un materiale si raffredda in prossimità della T_g dinamica, il suo tempo di rilassamento cala bruscamente. La condizione di picco nel grafico della C_p è dato dalla condizione $\tau_r \omega \sim 1$, ovvero quando $\tau_r \sim \frac{1}{\omega}$. Pertanto più il rate di probing sarà alto più il tempo di rilassamento che eguaglia la condizione sarà basso. Dal grafico 1.2 è evidente che più il τ_r è basso maggiore è la temperatura a cui si verificherà il picco della T_g calorimetrica.

Viene presentato ora il grafico dei valori del logaritmo del rate di probing, per i tre diversi vetri (500, 2000, 8000 K/s), in funzione dell'inverso della T_{pic} . Ci si aspetta che questi dati seguano una legge controllata dal processo di attivazione. Pertanto la forma funzionale sarà del tipo:

$$\frac{dT}{dt} = N e^{-\frac{\Delta E}{k_b T_{pic}}}, \quad (3.3)$$

dove il significato di questi termini è: T_{pic} è la temperatura alla quale avviene il processo di attivazione, $\frac{dT}{dt}$ è l'analogo della velocità di reazione per la formula di Arrhenius classica, ΔE è la barriera di potenziale da superare e N è una costante che dipende dalla frequenza di tentativi fatti per superare la barriera di potenziale ΔE . Linearizzando l'equazione, facendone il logaritmo, si ottiene:

$$y = \ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln(N) - \frac{\Delta E}{k_b} \frac{1}{T}. \quad (3.4)$$

I valori che si ottengono dai tre fit (riportati in Fig.3.10) sono i seguenti:

Vetro	ΔE [eV]	$\sigma_{\Delta E}$ [eV]
500 K/s	3,7	0,5
2000 K/s	3,65	0,17
8000 K/s	3,7	0,5

Tabella 3.1: Salto di energia ΔE ricavato dalla pendenza del fit in Fig. 3.10, per i diversi vetri. Gli errori su ΔE sono propagati dagli errori sui parametri del fit.

Si fa notare che sono stati scartati i due punti sperimentali relativi al vetro a 2000 K/s. Questo perché ci si attende che la pendenza (direttamente proporzionale a ΔE) non sia dipendente dal rate di formazione del vetro; ma i due punti sperimentali scartati impediscono la compatibilità tra le energie di attivazione. Pertanto il fit è calcolato senza quei due dati. Si suppone che la ragione del discostamento

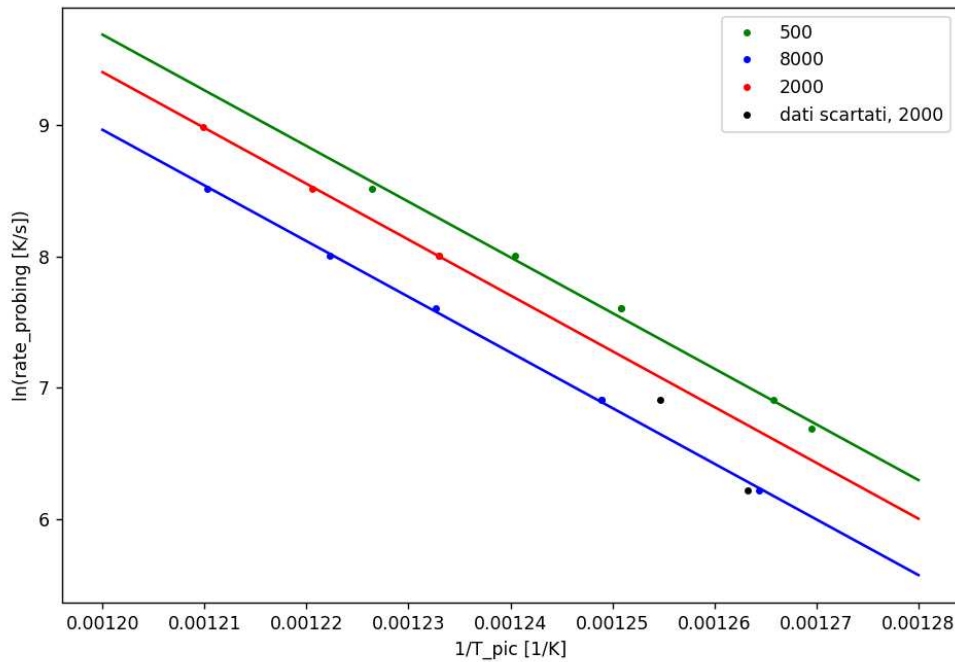


Figura 3.10: Inverso del logaritmo del rate di probing, per tre diversi vetri, in funzione dell'inverso di T_{pic} . I due punti scartati, sono stati presi da un vetro con rate di cooling a 2000 K/s. Gli errori, essendo molto piccoli, sono contenuti nei marker. Il fit è fatto con l'Eq. 3.4

sia di origine sistematica, pertanto sarebbe utile ripetere le misure con un altro campione.

Per quanto riguarda gli errori sono stati considerati solo quelli stocastici sulle temperature T_{pic} . Essendo molto bassi l'andamento lineare non è compatibile con i dati, comunque questo discostamento è da attribuire ad errori di altra natura (ad esempio thermal lag, cattivo contatto con la membrana). Per quanto riguarda la stima del salto di energia, sembra abbastanza buona: tutte le ΔE sono compatibili, come atteso; e sono dell'ordine dell'energia di legame che si instaurano tra i componenti del vetro. Il valore di ΔE è legato all'energia necessaria per compiere la rottura dei legami covalenti con i primi vicini.

3.7 Misura della variazione di entalpia tra due vetri

La misura della differenza di entalpia di due vetri richiede l'acquisizione delle curve di C_p in heating di entrambi i vetri. Le misure usate sono quelle asimmetriche già discusse nella parte precedente. L'analisi viene fatta inizialmente su vetri prodotti a diversi cooling rate, confrontati con un vetro di riferimento, ottenuto a 2000 K/s, che viene anche usato per stimare la baseline. A queste misure si aggiungono quelle asimmetriche dove si mantiene fisso il vetro (qui si analizzano tre vetri diversi, prodotti a 8000, 2000 e 500 K/s) e variando il probing rate. Il calcolo della differenza di entalpia consiste nell'integrazione dell'area compresa tra la curva della C_p in heating del vetro di interesse e quella del vetro di riferimento. Si presentano i risultati ottenuti:

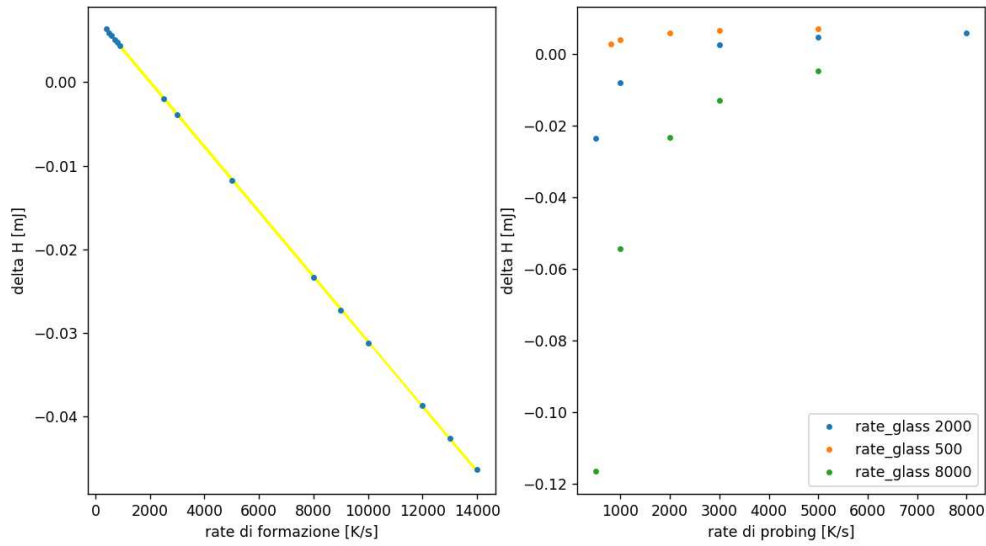


Figura 3.11: Differenza di entalpia rispetto ad un vetro di riferimento prodotto a 2000 K/s e probing rate a 2000 K/s (sinistra). Differenza di entalpia di tre vetri in funzione del probing rate (destra). Gli errori casuali stimasi sono dell'ordine di 10^{-6} (l'errore percentuale è di conseguenza molto basso), pertanto sono contenuti all'interno dei marker.

La prima cosa che si nota è la proporzionalità diretta tra la differenza di entalpia e il rate di produzione del vetro. Si fa notare inoltre che vetri prodotti con un rate più alto di quello del vetro di reference presentano una differenza di entalpia negativa; al contrario, per quelli prodotti con un rate inferiore, la differenza di entalpia risulta positiva. Questo perché un vetro che raffredda con un rate basso, raggiunge una zona ad entalpia minore, pertanto per uscire dalla fase vetrosa deve assorbire un'energia maggiore di quella che assorbirebbe un vetro preparato a rate superiori. Chiaramente la differenza di entalpia tra due vetri uguali e sondati con lo stesso rate è nulla. Quindi ci si aspetta che la retta in Fig.3.11 intersechi l'asse delle x nel punto $x=2000$ K/s, avendo il vetro di riferimento tale rate.

Per quanto riguarda gli errori, si propagano quelli della C_p , la cui stima è presentata nella sezione 3.3. Gli errori così calcolati, sulla differenza di entalpia (dell'ordine di 10^{-6}), indicano che l'andamento dei punti sperimentali non è compatibile con una retta, questo è un chiaro segno della sottostima degli errori sperimentali. Anche in questo caso si ipotizza l'influenza di errori sistematici. In questo caso, di origine diversa rispetto a quelli sulle temperature (si fa riferimento ai grafici in Fig. 3.10 e 3.9). Gli errori più importanti (che non sono stati presi in considerazione), sono quindi attribuibili a correzioni simmetriche poco efficaci, soprattutto a temperature alte (si veda Fig. 3.7) e probabilmente anche alla perdita di massa del campione.

Ci si potrebbe aspettare che cambiando il vetro di riferimento la curva della differenza di entalpia venga semplicemente traslata, in modo da intersecare l'asse delle x al valore corrispondente al rate. In formule:

$$\Delta H(r_g, r_r) = m(r_g - r_r), \quad (3.5)$$

dove r_r è il rate del riferimento mentre r_g è quello del vetro. Questo implica, per esempio, che nel grafico nel quale si fissa r_g e si fa variare r_r dovrebbe comunque essere una retta (con pendenza opposta a quella del grafico ΔH vs r_g) che interseca l'asse delle x al valore di r_g . Dal grafico a destra in fig. 3.11, risulta abbastanza evidente che questo comportamento non è rispettato, ma sembra piuttosto seguire un andamento iperbolico (si ricorda che i dati riportati in Fig.3.11 a destra, sono ricavati da una presa dati dove il r_r è uguale al rate di probing). Queste osservazioni chiariscono come la differenza di entalpia sperimentale non sia additiva: ovvero se misuro la differenza di entalpia tra due vetri A e B e poi misuro quella tra B e C, e ne faccio la somma aspettandomi di ottenere la differenza di entalpia tra A e C, sperimentalmente (misurando la differenza tra A e C) non ottengo lo stesso valore. Questo perché, nonostante sia possibile utilizzare il concetto di entalpia anche per uno stato di non equilibrio come un vetro, la differenza di entalpia - se calcolata a cavallo della transizione vetrosa

- dipende dal percorso seguito ovvero dalla successione di stati termodinamici attraversati durante la misura. Pertanto l'entalpia è una funzione di stato ben definita, all'interno di un sistema fuori dall'equilibrio come un vetro, solo perché i gradi di libertà vibrazionali sono in equilibrio con il bagno termico, mentre quelli traslazionali, non in equilibrio, sono lenti. A cavallo della transizione vetrosa però questi ultimi gradi di libertà si sbloccano e di conseguenza l'entalpia non è più una funzione di stato, dal momento che il sistema non è più all'equilibrio.

Referenze

- [1] A. Cavagna, Supercooled liquid for pedestrian, *Physics Reports* 476, (2009), Pages 51-124.
- [2] Y.R. Lin, L.G. Chen, C.Y. Hsieh, M. T. Chang, K. Y. Fung, A. Hu, S. C. Lo, F. R. Chen, J. J. Kai, Atomic Configuration of Point Defect Clusters in Ion-Irradiated Silicon Carbide, *Scientific Reports* volume 7, (2017).
- [3] C. Schick, V. Mathot, *Fast Scanning Calorimetry*, Springer, (2016).
- [4] T Atake, R Abe, K Honda, H Kawaji a, H.-B Johnsen, S Stølen, Heat capacities of glassy and crystalline GeSe₂, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 61, (2000), Pages 1373-1377.
- [5] B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson, Chalcogenide photonics, *Nature Photonics*, Volume 5, (2011), Pages 141-148.
- [6] C. Laurent, Y. Zhiyong, L. Pierre, Light-Induced Matrix Softening of Ge-As-Se Network Glasses, *Phys. Rev. Lett.* 101, (2008).
- [7] Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 2.Heat capacity analysis, E. Zhuravlev, C. Schick, *Thermochimica Acta* 505, (2010), Pages 14-21.

Ringraziamenti

Voglio ringraziare il professore Giulio Monaco, Jacopo e Lara che mi hanno aiutato molto nel mio progetto di tesi.