

**Fruitore:** Renato Buzio

**Titolo del programma:** Attrito atomico e meccanismi fondamentali di dissipazione energetica su calcogenuri metallici superconduttivi

## **Relazione scientifica**

### **1. Introduzione**

L'attrito dinamico di un sistema ideale, costituito da una piccola particella situata sulla sommità di una superficie piatta ed incontaminata in condizioni di vuoto, dovrebbe essere apparentemente banale da comprendere e descrivere. Eppure, se ci si chiede se l'attrito dipende dalle proprietà di conduzione della superficie, non esiste una risposta unanime. In linea di principio una parte dell'energia cinetica di un oggetto nanometrico che si muove in contatto con una superficie metallica può essere trasferito ai gradi di libertà interni del substrato, e quindi trasformata in calore attraverso l'eccitazione di fononi e di correnti elettroniche all'interfaccia. Nonostante i recenti progressi nel campo delle indagini sperimentali sull'attrito di oggetti nanometrici, l'importanza relativa dei due contributi rappresenta ancora una questione aperta. Quantificare tale rapporto per via sperimentale si è dimostrato difficile, perché i canali di dissipazione fononico ed elettronico sono in genere entrambi attivi. Probabilmente il modo più diretto per determinare l'importanza dell'attrito elettronico è quello di lavorare attraverso la transizione di fase superconduttiva. Quando il substrato diventa un superconduttore il meccanismo elettronico scompare, mentre quello fononico rimane sostanzialmente invariato.

Nel 1998 una tecnica sperimentale basata su microbilancia a cristallo di quarzo (QCM) ha permesso di misurare l'attrito dinamico di un monostrato di  $N_2$  solido in contatto con un substrato di Pb, per temperature superiori ed inferiori alla temperatura di transizione critica superconduttiva  $T_C$  dello stesso [1]. Si è così osservata una brusca riduzione dell'attrito alla transizione di fase del Pb al suo stato superconduttore. Poiché un sistema superconduttore esibisce una significativa variazione delle proprietà elettroniche in un ristretto intervallo di temperatura in cui le variazioni fononiche risultano trascurabili, la riduzione dell'attrito è stata attribuita a meccanismi di natura elettronica. Più tardi si è affermato un forte criticismo, motivato dalla difficoltà di fornire una conferma sperimentale indipendente a quanto originariamente osservato [2-4]. Anche le interpretazioni teoriche sull'argomento sono risultate contraddittorie. In particolare si è dovuto constatare che diverse sorgenti (non eliminabili) di "pinning" di  $N_2$  - e.g. forte corrugazione del potenziale Pb-molecola e disordine superficiale del Pb indotto da difetti puntuali, gradini monoatomici, bordi di grano o impurezze - erano capaci di influenzare in modo imprevedibile lo scivolamento degli adsorbati e conseguentemente ridurre la probabilità di successo di esperimenti volti a studiare i meccanismi elementari di dissipazione energetica alla transizione superconduttiva.

La necessità di ottenere una visione più accurata di tale fenomenologia ha portato a definire nuovi esperimenti che combinassero criogenia e fisica delle superfici. A partire dal 2006 G. Mistura e collaboratori (Dipartimenti di Fisica delle Università di Padova e Genova e Istituto Nazionale per la Fisica della Materia CNR - INFM) hanno comunicato i risultati di esperimenti effettuati in condizioni di ultra-alto-vuoto (UHV), usando elettrodi di Pb di elevata omogeneità cresciuti e caratterizzati *in situ* prima di effettuare le misure QCM [5-9]. I film di  $N_2$  solido sono sempre risultati rigidamente accoppiati all'elettrodo per temperature inferiori a 15K. Il "pinning" di  $N_2$  è stato osservato su vari substrati, Pb e Pb

ossidato, Ag e Au atomicamente lisci e rugosi. Tali risultati hanno suggerito che a bassa temperatura  $N_2$  è "pinned" non solo a causa di difetti superficiali di Pb ma anche per la forte corrugazione del potenziale molecola-metallo. Mistura e collaboratori hanno anche misurato l'attrito di Ne su Pb alla transizione superconduttiva di Pb, ma il passaggio attraverso  $T_C$  non è stato accompagnato da alcun cambiamento nella dissipazione[7].

Più recentemente, E. Meyer e collaboratori (Dipartimento di Fisica, Università di Basilea UB) hanno comunicato alcuni importanti risultati sulla riduzione dell'attrito elettronico su film sottili di Nb nello stato superconduttore [10]. Gli esperimenti sono stati condotti in UHV, registrando attraverso la transizione superconduttiva di Nb l'attrito (nel seguito denominato *attrito di non-contatto*) sperimentato da un microleva oscillante sulla superficie del campione ad una distanza di pochi nanometri, ed interagente col medesimo tramite forze di Van der Waals. Si è osservato che l'attrito di non-contatto si riduce progressivamente di un fattore 3 quando il campione entra nello stato superconduttore, in accordo qualitativo e quantitativo con accurati modelli teorici. Questo risultato suggerisce ancora una volta che l'attrito elettronico e fononico dovrebbero rappresentare i principali canali dissipativi anche in esperimenti condotti con QCM, con gli elettrodi nello stato metallico e superconduttore rispettivamente.

La strategia impiegata da UB – orientata all'indagine di fenomeni di attrito di non-contatto tramite microscopia a forza atomica AFM – offre alcuni importanti vantaggi. Essa consente di studiare campioni preparati con metodi convenzionali in forma di monocristalli, policristalli e/o film sottili. In particolare possono essere studiati composti caratterizzati da una o più transizioni elettroniche peculiari. L'uso della microscopia AFM permette inoltre di monitorare i fenomeni di attrito su scala locale, i.e. micrometrica, nanometrica ed atomica. Sulla base di tali premesse, il programma STM di Renato Buzio affronta il tema della determinazione dei contributi dissipativi di tipo elettronico e fononico avvalendosi della tecnica AFM introdotta da UB. In particolare il programma avvia un'attività sperimentale dedicata allo studio della correlazione fra attrito atomico e meccanismi elettronici propri della transizione superconduttiva e delle onde di densità di carica (Charge Density Waves CDW) in calcogenuri metallici modello.

Nel seguito vengono descritti i principali risultati conseguiti presso UB durante il soggiorno di studio previsto dal programma STM.

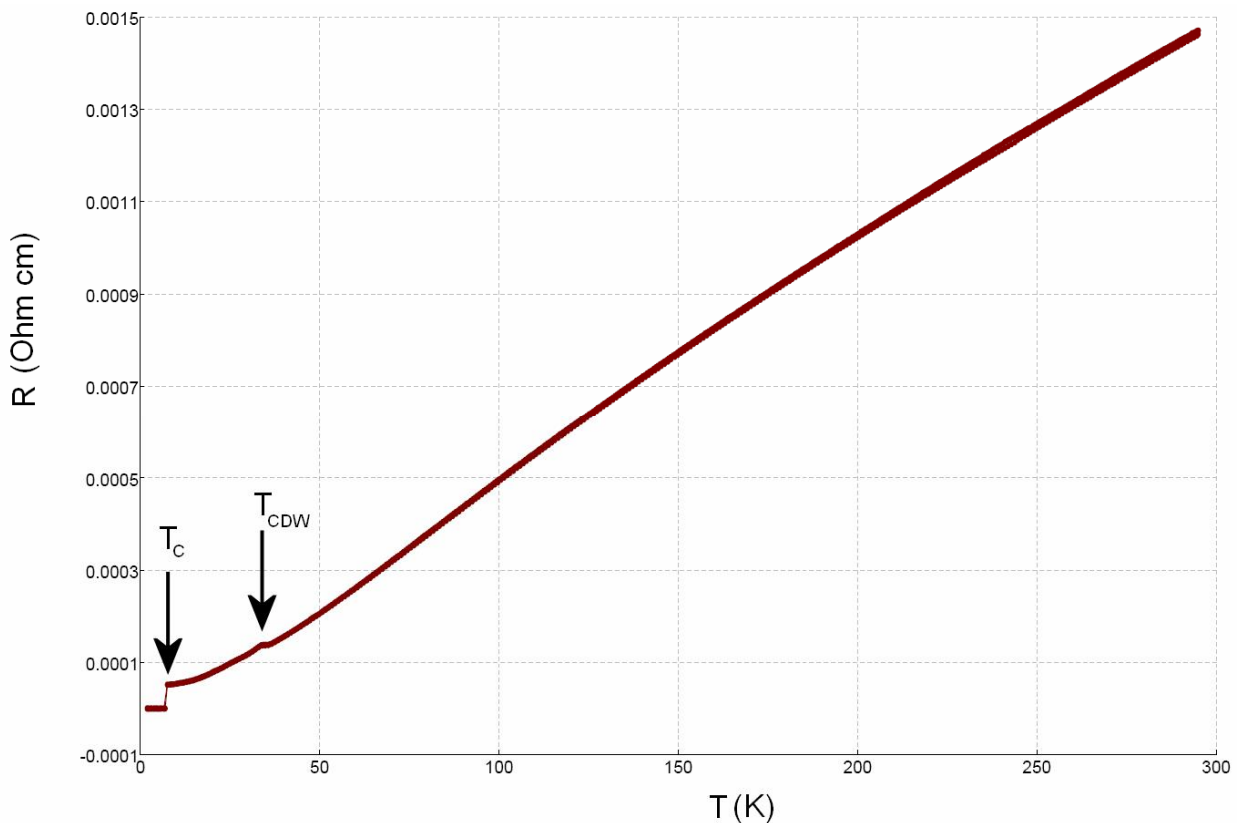
## 2. Materiali e metodi

### 2.1. Campioni

L'esperimento è stato condotto su monocristalli di  $NbSe_2$  (forma 2H) cresciuti tramite deposizione chimica da vapori di  $I_2$  a partire da polveri di Nb e Se di elevata purezza [11,12]. In Fig.1 viene riportata la dipendenza della resistenza  $R$  dalla temperatura  $T$  per uno dei campioni studiati: essa mostra una peculiare variazione a  $T_{CDW}^{bulk} \approx 33K$  - corrispondente all'instaurarsi di onde CDW di volume [13] - e la transizione di fase superconduttiva a  $T_C \approx 7K$ . È noto che la transizione CDW di superficie avviene ad una temperatura  $T_{CDW}^s \approx T_{CDW}^{bulk} + 1.5K$  [14].

La superficie del campione è stata preparata per esfoliazione meccanica in aria ed il campione è stato immediatamente trasferito in vuoto, quindi brevemente riscaldato a  $\sim 130^\circ C$  per rimuovere eventuali adsorbati (in particolare  $H_2O$ ).

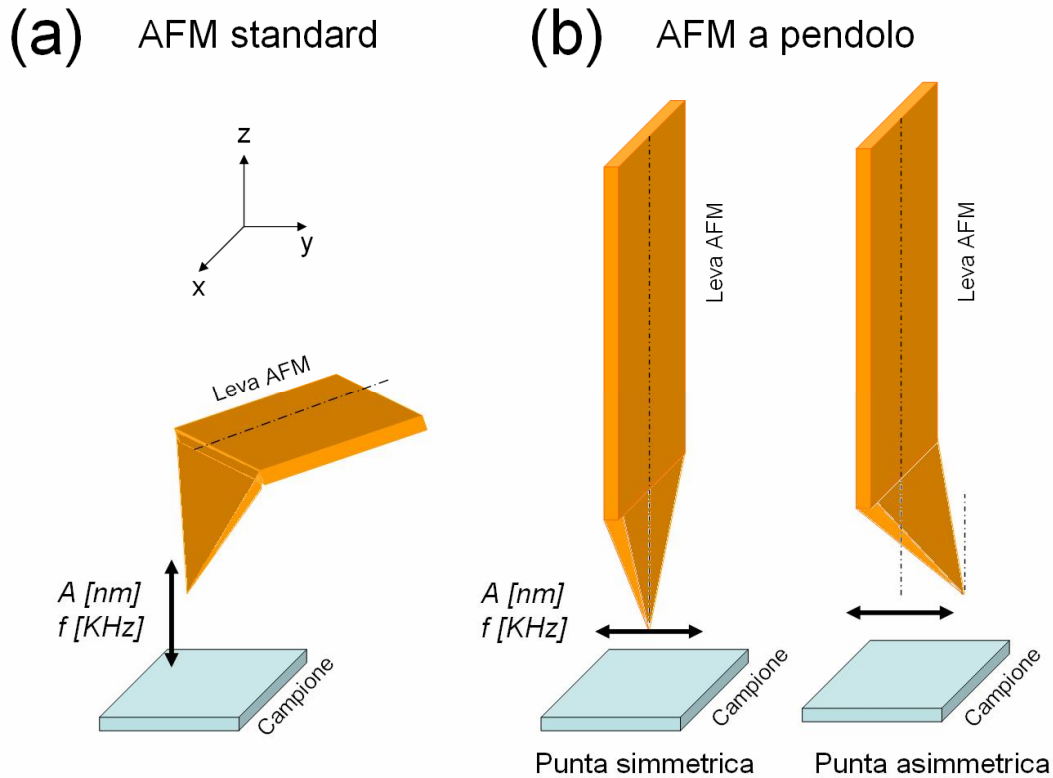
Durante lo svolgimento del programma STM sono stati studiati due campioni (campione A e campione B, nominalmente identici e preparati in maniera analoga) al fine di valutare la riproducibilità dei risultati sperimentali.



**Fig.1** Tipica curva di resistenza  $R$  verso temperatura  $T$  per un monocristallo di  $2H-NbSe_2$ . Sono chiaramente identificabili le transizioni elettroniche di volume del materiale, relative all'instaurarsi di CDW e della superconduttività rispettivamente a 33K e 7K.

## 2.2. Apparato sperimentale

Le misure di attrito atomico sono state effettuate avvalendosi di uno speciale microscopio a forza atomica AFM, sviluppato e disponibile solo presso UB [15]. Brevemente, il microscopio AFM è collocato all'interno di una camera UHV (pressione base  $<10^{-10}$  mbar), affinché le misure possano essere effettuato per un tempo ragionevolmente lungo, evitando una significativa contaminazione della superficie del campione. Inoltre, la preparazione dei campioni e lo scambio di sonde e/o campioni avvengono in condizioni di UHV. Il microscopio può essere utilizzato a temperatura variabile fra 2,7K e 300 K ed è collocato fra una coppia di magneti capaci di produrre un campo di intensità  $\pm 7T$  in direzione perpendicolare alla superficie del campione. La peculiarità di tale AFM risiede nel fatto che il sensore del microscopio - una sottile leva di Si (*cantilever*) - è orientato in configurazione "a pendolo", vale a dire perpendicolarmente alla superficie del campione (Fig.2). Tale scelta rende possibile l'impiego di leve elasticamente soffici con costante elastica  $\leq 10^{-3}$  N/m, assicurando nel contempo il controllo atomica della distanza sonda - campione. E' infatti evidente che per tale configurazione non si manifestano instabilità elastiche del sistema punta-campione per effetto di forze di tipo attrattivo (Van der Waals ed elettrostatiche) che intervengono a distanze nanometriche o atomiche. Tale instabilità è invece presente nella tipica configurazione AFM con sonda e superficie parallele ed impone l'uso di leve di elevata rigidità (costante elastica  $> 10^2$  N/m). La sensibilità in forza ed energia dissipata raggiungibile con l'AFM "a pendolo" - e l'uso di sonde appropriate - è di  $\sim 10^{-17}$  N/ $\sqrt{Hz}$  e  $\sim 10^{-12}$  Kg/s rispettivamente.



**Fig.2** (a) AFM in configurazione standard: il cantilever è orientato parallelamente alla superficie del campione (piano xy). La leva e la punta oscillano in direzione z con ampiezza A e frequenza f. (b) AFM in configurazione a pendolo: la leva e la punta oscillano parallelamente alla superficie del campione (in direzione y). La punta può essere collocata sul piano xz della leva (punta simmetrica) o fuori da tale piano (punta asimmetrica).

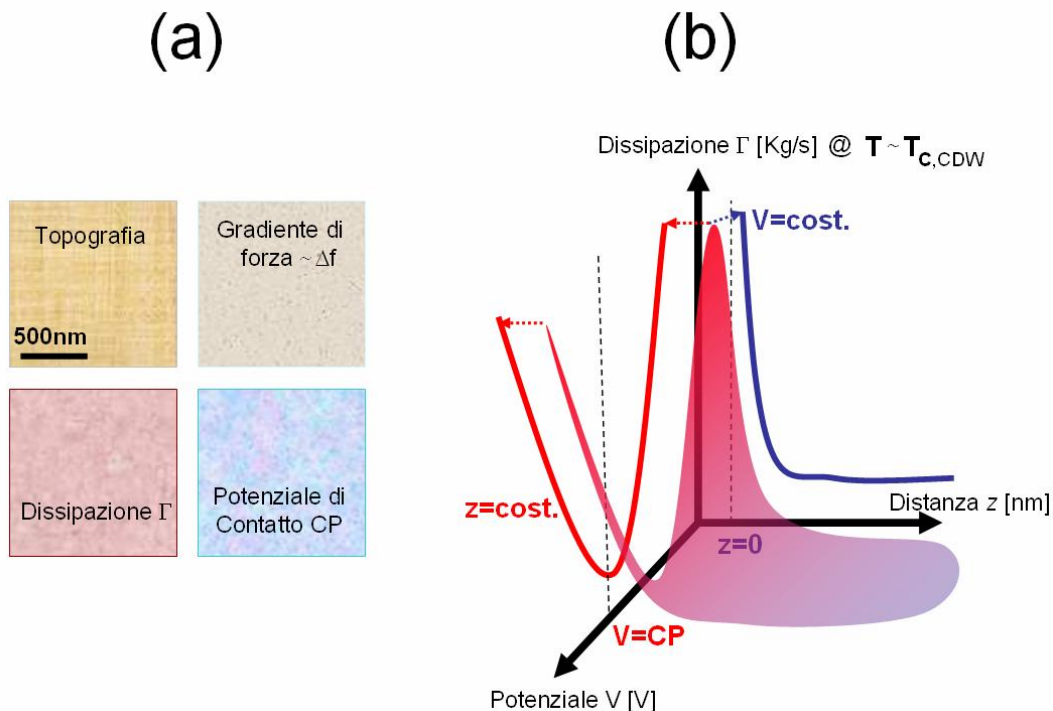
Il principio di funzionamento del microscopio AFM in configurazione “a pendolo” è analoga a quella dei microscopi AFM in configurazione *standard* ed operanti in modalità di non-contatto (NC-AFM): la leva esegue oscillazioni di frequenza  $f$  e ampiezza  $A$  costanti - indotte da un oscillatore ad aggancio di fase (phase-locked loop PLL) attraverso attuatori piezoelettrici - e l'operatore registra le variazioni della frequenza di risonanza della leva  $\Delta f$  e della energia di eccitazione  $\Delta V_{exc}$  indotte dall'interazione della punta aguzza con la superficie del campione. Tali informazioni sono ricondotte rispettivamente al gradiente della forza laterale ed alla dissipazione di energia  $\Gamma$  (i.e. attrito di non-contatto).

L'esperimento è stato realizzato utilizzando una sonda commerciale (ATEC-CONT di Nanosensors, Switzerland). Questa consiste in una barra rettangolare di Si drogato (dimensioni  $450\mu\text{m} \times 50\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ , resistività  $0.01-0.025 \Omega\text{cm}$ ), avente una punta asimmetrica con raggio di curvatura inferiore a  $10\text{nm}$ . La sonda è preparata e caratterizzata come dettagliato in [10]. In particolare le frequenze di risonanza meccanica per il primo ed il secondo modo normale di oscillazione sono rispettivamente  $f_1 \sim 11.7\text{KHz}$  e  $f_2 \sim 74.0\text{KHz}$  ed i relativi fattori di merito sono  $Q_1 \sim 8.6 \times 10^5$  e  $Q_2 \sim 5.0 \times 10^5$  (in UHV a  $T=6.4\text{K}$ ). Ciò corrisponde ad un coefficiente di attrito intrinseco  $\Gamma_0 \approx 1.8 \times 10^{-12} \text{Kg/s}$  per il primo modo normale. Questo valore rappresenta il limite inferiore alla dissipazione energetica misurabile con tale tecnica.

I vantaggi legati dall'uso di un cantilever con punta asimmetrica anziché simmetrica derivano dal fatto che nel primo caso il segnale  $\Delta f$  originato dalla interazione laterale fra punta e campione non si annulla se mediato su un ciclo di oscillazione della leva. Inoltre esso è monotono decrescente per  $z \rightarrow 0$  ( $z$  distanza relativa punta-campione). Ciò permette di utilizzare  $\Delta f$  come segnale di feedback per generare mappe topografiche di superficie mediante AFM.

### 2.3 Metodologia di misura

Il tipico schema di funzionamento del microscopio AFM di UB prevede l'impiego del secondo modo normale di oscillazione (meno sensibile alla dissipazione energetica e più rapido in termini di tempi caratteristici di smorzamento intrinseco) per l'acquisizione di mappe topografiche e di potenziale di contatto e l'uso del primo modo normale di oscillazione (i.e. il più sensibile dei due modi) per l'esecuzione di spettroscopie locali di forza. La Fig.3 illustra la metodologia sperimentale adottata per studiare i fenomeni dissipativi all'instaurarsi di transizioni elettroniche. Tale scelta è motivata da questioni di stabilità strumentale e convenienza operativa.



**Fig.3** (a) Mappe AFM acquisite simultaneamente su una regione del campione destinata a successive analisi spettroscopiche. (b) Le spettroscopie di dissipazione sono acquisite per diversi valori della distanza  $z$  e del potenziale elettrostatico  $V$  applicato fra punta e campione. La temperatura  $T$  è costante ed è prossima alla temperatura critica del sistema ( $T_c$  o  $T_{CDW}$ ). La regione di colori rosso-blu identifica i punti sperimentali  $(z, V, \Gamma)$ . La curva blu  $\Gamma$  vs  $z$  (proiezione della mappa 3D  $(z, V, \Gamma)$  sul piano  $z, \Gamma$ ) è acquisita a potenziale di contatto  $V=CP$  compensato con tecnica KPFM. La curva rossa  $\Gamma$  vs  $V$  (proiezione della mappa 3D  $(z, V, \Gamma)$  sul piano  $V, \Gamma$ ) è acquisita a distanza punta-campione fissata.

Le mappe AFM di topografia, gradiente di forza ( $\propto \Delta f$ ), dissipazione  $\Gamma$  e potenziale di contatto CP sono state acquisite in via preliminare per ogni zona della superficie del campione sottoposta ad indagine spettroscopica (Fig.3(a)). In questo modo è stato possibile escludere a priori dall'analisi sperimentale regioni di superficie che presentassero proprietà morfologiche anomale (e.g. corrugazioni locali di diverse decine di nanometri indotte dalla esfoliazione meccanica). Il potenziale di contatto CP è stato misurato con tecnica Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) [16].

Le spettroscopie di forza sono state eseguite secondo due diverse modalità.

Innanzitutto sono state acquisite curve  $\Delta f$  vs  $z$  e  $\Gamma$  vs  $z$  in funzione della distanza  $z$  fra punta e campione, a potenziale di contatto CP compensato con KPFM e temperatura  $T$  costante. La temperatura è stata poi variata in un ristretto intorno della temperatura critica studiata e le spettroscopie ripetute.

In seconda istanza sono state acquisite mappe  $\Delta f$  vs  $(z, V)$  e  $\Gamma$  vs  $(z, V)$ , utili ad esplorare la risposta del sistema punta-campione per diversi valori della distanza  $z$  e del potenziale

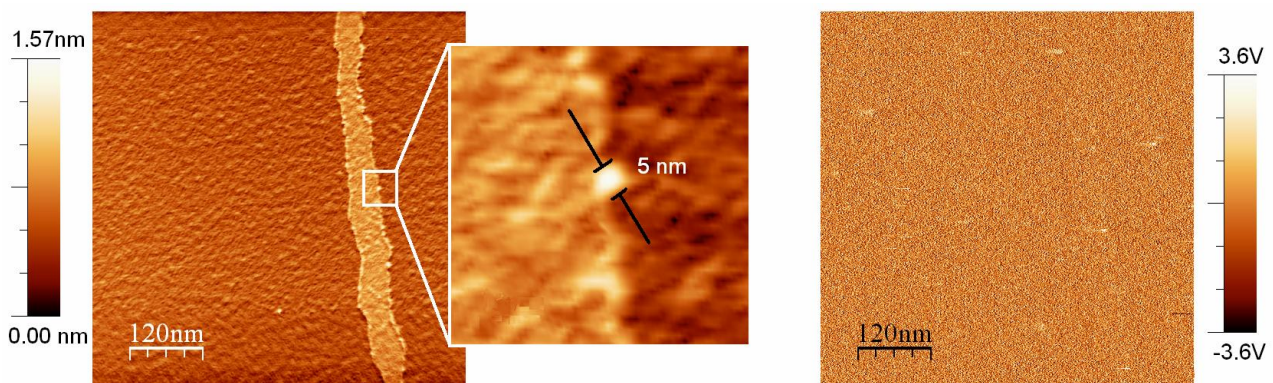
elettrostatico  $V$  applicato (Fig. 3(b)). In questo ultimo caso la compensazione di CP tramite KPFM non è stata effettuata.

Al fine di minimizzare fenomeni di isteresi e di deriva meccanica dell'apparato sperimentale, le misure spettroscopiche sono state eseguite per velocità di avvicinamento relativo  $|dz/dt| \sim 1\text{nm/ora}$ , corrispondenti a tempi di acquisizione di 2-8ore per singole curve e mappe spettroscopiche.

### 3. Risultati e discussione

#### 3.1 Mappe topografiche, di dissipazione $\Gamma$ e di potenziale di contatto CP

Le mappe topografiche, di dissipazione  $\Gamma$  e di potenziale CP sono state acquisite simultaneamente su scale sub-micrometriche (scala laterale 100nm-500nm) e nanometriche (scala laterale 10nm), utilizzando sia il primo che il secondo modo di oscillazione della leva. In entrambi i casi è stato possibile verificare l'omogeneità spaziale della superficie, sia in termini di corrugazione topografica che di dissipazione e potenziale elettrostatico (Fig.4).



**Fig.4** Topografia e mappa di dissipazione ( $500 \times 500 \text{nm}^2$ ) acquisite simultaneamente su  $\text{NbSe}_2$  (campione B) con AFM “a pendolo” (modo 2,  $A_2 = 0.5\text{nm}$ ,  $\Delta f_2 = -4\text{Hz}$ ,  $T=5.2\text{K}$ ). La topografia (a sinistra) mostra un terrazzo isolata di altezza monoatomica e larghezza nanometrica. L'ingrandimento della topografia (al centro, scala  $<50\text{nm}$ ) mostra la risoluzione spaziale laterale ( $\sim 2\text{-}5\text{nm}$ ) raggiungibile con la tecnica e la sonda in uso. La mappa di dissipazione (a destra) appare omogenea ovunque, inclusa la terrazzo monoatomica.

La corrugazione misurata dall'AFM è risultata inferiore a 1nm (valore picco-picco) mentre il potenziale di contatto CP ha assunto valori di  $\sim 700\text{mV}$  ad una distanza relativa punta-campione di 1-3nm. La dimensione laterale caratteristica delle strutture risolte dal microscopio in Fig.4 è di 2-5nm. Tali strutture sono imputabili ad un effetto convolutivo punta-campione indotto dalle oscillazioni laterali della sonda. Con le sonde in uso – esplicitamente scelte per condurre una indagine spettroscopica di forza laterale – non è stato possibile ottenere contrasto topografico atomico della superficie. Al meglio della nostra conoscenza non sono state ancora riportate in letteratura topografie con contrasto spaziale atomico ottenute tramite AFM in configurazione “a pendolo”.

Non sono state osservate variazioni delle proprietà topografiche e di CP con  $T$  variabile nel campo di temperature 5K – 40K.

I valori assoluti di dissipazione misurati durante la scansione topografica sono risultati sistematicamente inferiori a quelli già misurati su film di Nb [10] e monocristalli di Cu(100) ([17]). Questo aspetto è stato confermato dagli esperimenti di spettroscopia di forza ed ha rappresentato un elemento di novità non previsto. Esso ha imposto una particolare messa a punto delle condizioni di misura al fine di incrementare il rapporto segnale-rumore per il

canale dissipativo. La ragione fisica per cui la dissipazione  $\Gamma$  su  $\text{NbSe}_2$  è sistematicamente inferiore a quella misurata su Nb e Cu ad ogni temperatura ( $5\text{K} \leq T \leq 40\text{K}$ ), distanza ( $0.1\text{nm} \leq z \leq 30\text{nm}$ ) e potenziale elettrostatico punta-campione ( $-5\text{V} \leq V \leq +5\text{V}$ ), non è ad oggi nota ed è oggetto di ulteriore indagine e verifica da parte di UB.

L'omogeneità della superficie documentata in Fig.4 è in accordo con indagini di microscopia AFM ed STM già condotte in letteratura (e.g. [18]) e rappresenta una proprietà generale dei materiali a struttura lamellare, sfaldabili lunghi piani atomici interagenti tramite forze di Van der Waals.

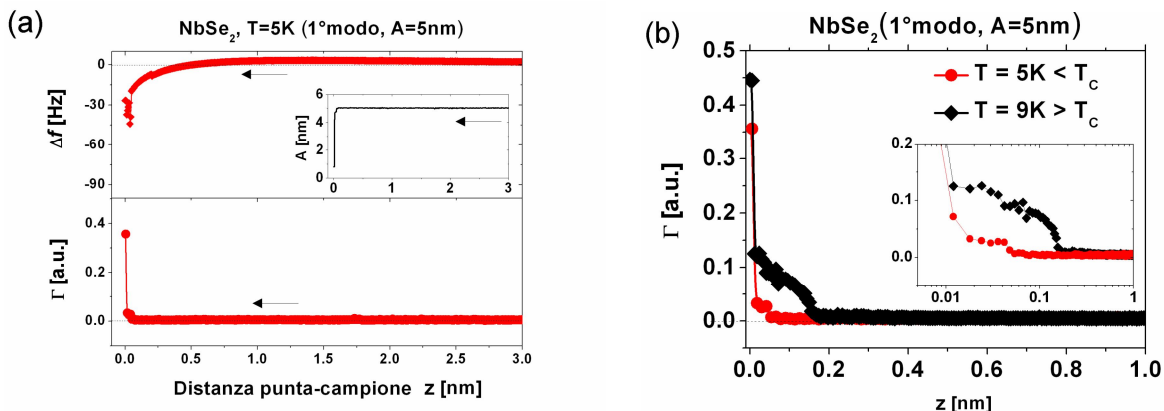
Non sono state riscontrate differenze apprezzabile fra i campioni A ed B.

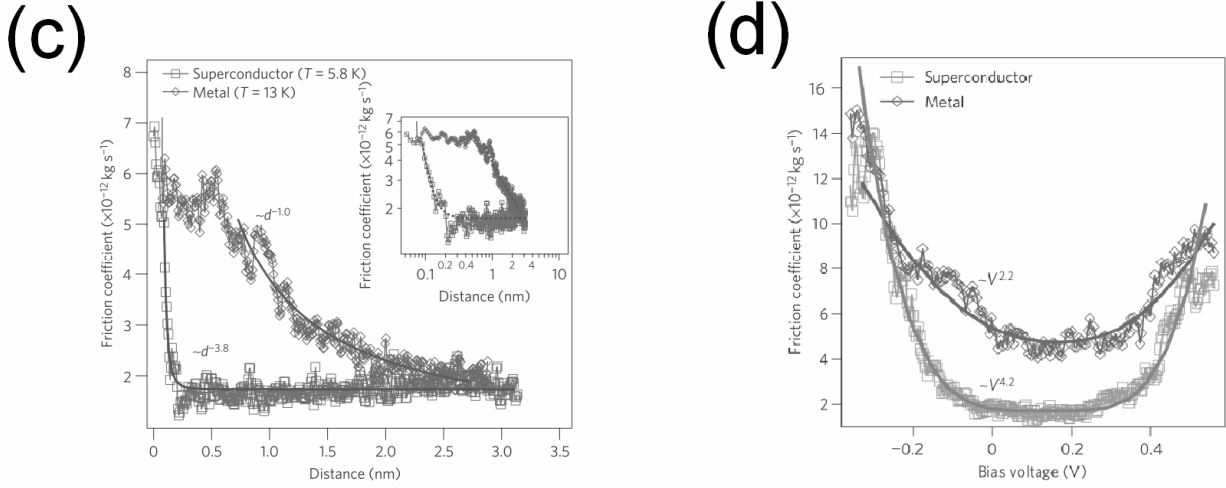
### 3.2 Spettroscopie di forza alla transizione superconduttiva ( $T_c = 7.2\text{K}$ )

Le spettroscopie di forza sono state inizialmente condotte a  $T = 5.2\text{K} < T_c$  utilizzando il primo modo di oscillazione della sonda. L'ampiezza di oscillazione laterale  $A$  è stata variata sistematicamente da 1nm a 50nm (1nm, 5nm, 10nm, 20nm e 50nm) e sono state acquisite diverse curve spettroscopiche di  $\Delta f$ ,  $\Gamma$  e CP vs  $z$  per distanze relative punta-campione  $z < 10\text{nm}$ . Non avendo riscontrato alcuna dipendenza delle curve spettroscopiche da  $A$ , nei successivi esperimenti l'ampiezza è stata mantenuta costante ( $A=5\text{nm}$ ).

E' significativo sottolineare come le spettroscopie siano state condotte compensando il potenziale di contatto CP ad ogni valore di distanza  $z$ , al fine di escludere dalla misura gli effetti dell'interazione elettrostatica punta-campione e misurare solo contributi dissipativi legati a forze dispersive di tipo Van der Waals. La compensazione è stata eseguita con tecnica KPFM.

Alcune tipiche curve spettroscopiche acquisite durante tali esperimenti sono mostrate in Fig.5(a). La riduzione di  $\Delta f$  segnala l'incremento del gradiente di forze conservative laterali al ridursi della distanza punta-campione ( $z \rightarrow 0$ ) [10] e l'insorgere del "contatto fisico" punta-campione a  $z \approx 0.1\text{nm}$ . Durante tale processo il potenziale di contatto CP assume valori di 500-600mV (non mostrato), prossimi a quanto misurato durante la scansione topografica (modo 2,  $\sim 700\text{mV}$ ). La corrispondente curva  $\Gamma$  vs  $z$  indica l'assenza di dissipazione meccanica (i.e. di attrito di non-contatto) per il sistema punta-campione fino a distanze relative  $z \approx 0.2\text{nm}$ , dove un rapido incremento conduce alla saturazione del segnale di dissipazione. Questo particolare andamento è caratteristico della fase superconduttiva ed è in eccellente accordo con analoghe misure recentemente effettuate da UB su film di Nb [10] (Fig. 5(b),(c)).





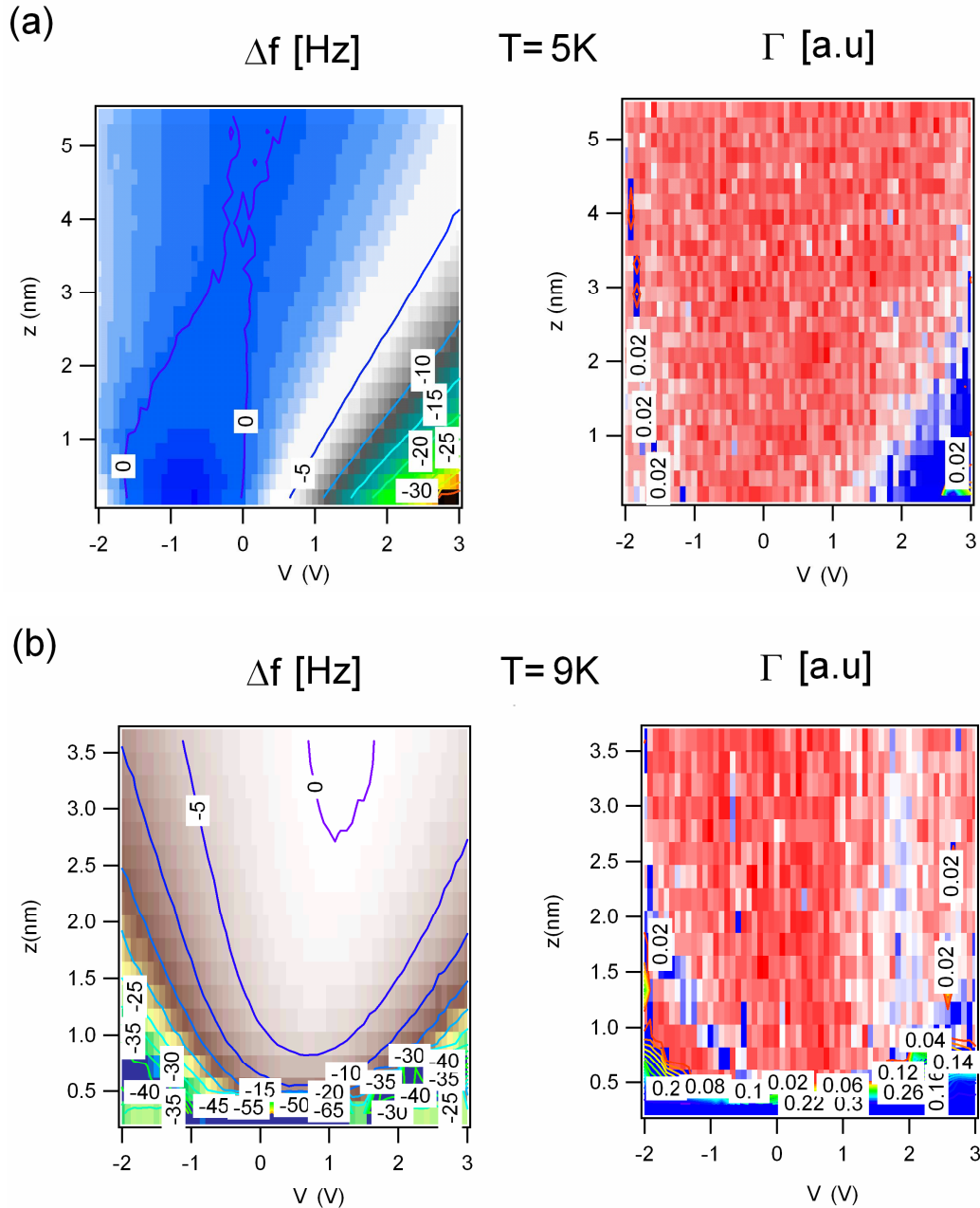
**Fig.5** (a)  $\Delta f$ ,  $\Gamma$  e  $A$  vs  $z$  nello stato superconduttivo di NbSe<sub>2</sub>. (b) Confronto delle curve  $\Gamma$  vs  $z$  acquisite rispettivamente nello stato superconduttivo e nello stato normale-con-CDW del campione. (c) Confronto come in (b) ma per film superconduttori di Nb (adattato da [10]). (d) Dipendenza della dissipazione  $\Gamma$  dal potenziale elettrostatico  $V$  applicato fra punta e film di Nb ad una distanza  $z$  fissata. Le due curve sono acquisite nello stato normale e superconduttivo rispettivamente su film di Nb (adattato da [10]).

L'assenza di attrito di non-contatto nella fase superconduttiva (per  $z \geq 0.2 \text{ nm}$ ) è spiegabile come segue. La sonda AFM oscilla in prossimità della superficie del campione e si accoppia con lo strato atomico di superficie per effetto di forze chimiche a corto raggio e di forze di Van der Waals. Il moto periodico della sonda genera onde acustiche longitudinali di superficie e l'energia spesa nella loro generazione è misurata attraverso lo smorzamento delle oscillazioni (il segnale di dissipazione  $\Gamma$ ). Le onde di superficie si accoppiano a loro volta – e dissipano energia – interagendo con gli elettroni di conduzione del campione alla superficie di Fermi. Questi ultimi formano coppie di Cooper a  $T < T_C$  pertanto l'attrito elettronico in fase superconduttiva risulta ridotto. Per contro, per  $T \rightarrow T_C$  (e  $T \leq T_C$ ) la popolazione degli elettroni di conduzione cresce progressivamente e l'interazione elettrone-fonone genera ulteriori perdite di energia, registrate da un incremento sistematico di  $\Gamma$ . La dipendenza di  $\Gamma$  dalla temperatura per  $T \leq T_C$  è regolata dalla teoria della superconduttività di Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS). Per  $T > T_C$  il campione è in stato normale ed ulteriori canali dissipativi di natura elettronica possono intervenire, ad esempio legati a dissipazione di energia per effetto Joule. La variazione di attrito atomico di non-contatto per NbSe<sub>2</sub> in stato superconduttivo e normale-con-CDW è mostrata in Fig.5(b). Si osserva un incremento sistematico della dissipazione  $\Gamma$  nel passare dallo stato superconduttivo a quello normale-con-CDW. Tale incremento avviene in un campo ridotto di distanze  $0.2 \text{ nm} \leq z \leq 1 \text{ nm}$ . In Fig.5(c) viene riportato a titolo comparativo un tipico dato spettroscopico misurato su film di Nb: la differenza fra lo stato normale e quello superconduttivo persiste fino a distanze  $z \leq 3 \text{ nm}$ . In Fig.5(d) è inoltre mostrata la dipendenza della dissipazione  $\Gamma$  dal potenziale  $V$  applicato ai film di Nb. Si osserva come il passaggio dallo stato superconduttivo a quello normale comporti una variazione dell'accoppiamento elettrostatico punta-campione ed una conseguente modifica dell'attrito di non-contatto (quest'ultimo si riduce di circa un fattore 3 nello stato superconduttivo).

In Fig.6 vengono riportate tipiche mappe spettroscopiche che mostrano l'evoluzione di  $\Delta f$  e  $\Gamma$  per variazioni sistematiche della distanza  $z$  e del potenziale  $V$  su NbSe<sub>2</sub>.



Analogamente ai film di Nb, le curve di livello indicano una sostanziale modificazione dell'interazione elettrostatica punta-campione (mappa di  $\Delta f$ ) nel passaggio dallo stato superconduttivo ( $T = 5\text{K} < T_C$ ) a quello normale-con-CDW ( $T = 9\text{K} > T_C$ ). Tale effetto è associato ad un piccolo ma apprezzabile incremento di  $\Gamma$  nello stato normale per  $z < 1\text{nm}$  (mappa di  $\Gamma$ ), in accordo con quanto osservato in spettroscopie a CP compensato (Fig.5(b)).

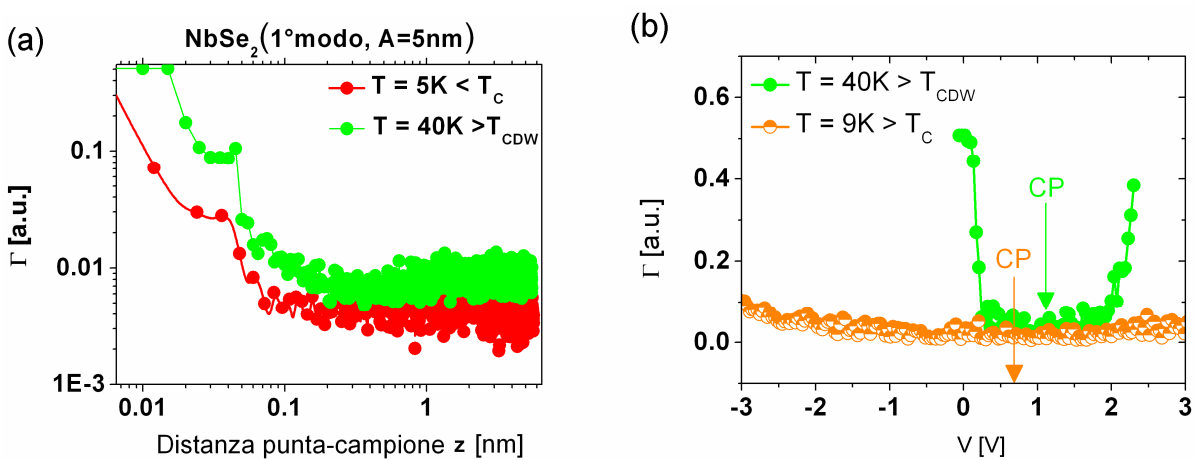


**Fig.6** Mappe di  $\Delta f$  vs  $(z, V)$  e  $\Gamma$  vs  $(z, V)$  acquisite su  $\text{NbSe}_2$  a  $T=5\text{K} < T_C$  (a) e  $T=9\text{K} > T_C$  (b).

Complessivamente sono state acquisite alcune decine di curve spettroscopiche che mostrano comportamenti qualitativamente simili e fluttuazioni modeste dei valori di  $\Delta f$  e  $\Gamma$  imputabili a lievi modificazioni del raggio di curvatura della punta. Non sono state riscontrate differenze apprezzabile fra i campioni A ed B.

### 3.3. Spettroscopie di forza alla transizione di CDW ( $T_{CDW}^S = 34.5K$ )

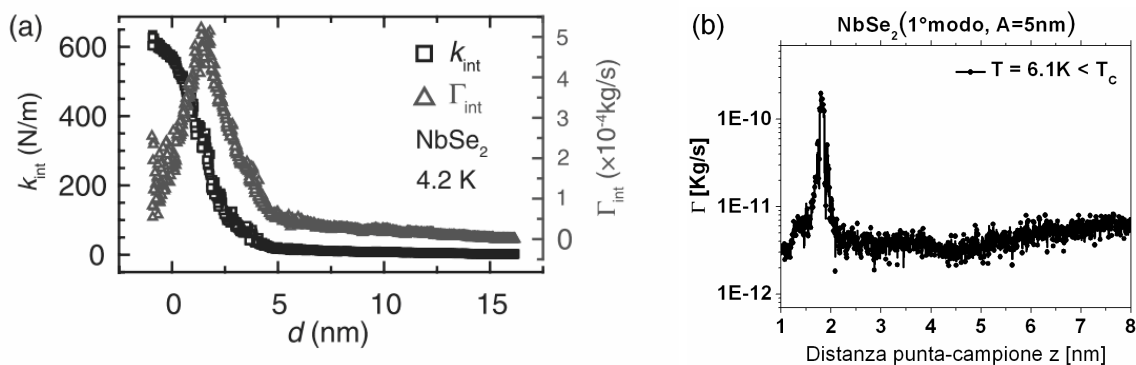
Sono state implementate spettroscopie di forza anche alla temperatura  $T = 40K > T_{CDW}$ . Queste sono state condotte con modalità analoghe alle misure dettagliate nei paragrafi precedenti. In Fig.7 vengono illustrati alcuni risultati sperimentali preliminari. L'attrito di non-contatto nello stato normale-senza-CDW risulta confrontabile con quello misurato in presenza di CDW e superiore a quanto misurato nello stato superconduttivo (Fig.7a). Inoltre l'interazione elettrostatica fra punta e campione viene alterata nel passaggio dallo stato normale-con-CDW a quello normale-senza-CDW (Fig.7b). I dati sperimentali acquisiti durante lo svolgimento del programma STM non permettano ancora di stabilire il ruolo svolto dalla transizione CDW sull'attrito atomico. L'attività sperimentale tutt'ora in corso presso UB sta approfondendo tali aspetti, in particolare indagando con sistematicità le variazioni di  $\Delta f$  e  $\Gamma$  per temperature prossime a  $T_{CDW}^S$  nonché per diverse condizioni di preparazione dei campioni (vedere ultimo paragrafo).



**Fig.7** (a)  $\Gamma$  vs  $z$  rispettivamente nello stato superconduttivo ( $T=5K$ ) e normale-senza-CDW ( $T=40K$ ) per  $NbSe_2$ . (b) Dipendenza della dissipazione  $\Gamma$  dal potenziale elettrostatico  $V$  applicato fra punta e  $NbSe_2$  ad una distanza  $z$  fissata. Le due curve sono acquisite rispettivamente nello stato normale-con-CDW ( $T=9K$ ) e normale-senza-CDW ( $T=40K$ ).

### 3.4 Dipendenza dell'attrito di non-contatto dalla distanza punta-campione

Recentemente Saitoh *et al.* [19] hanno rivelato per la prima volta l'esistenza di un massimo locale di dissipazione (attrito di non-contatto) nelle curve  $\Gamma$  vs  $z$  acquisite su  $NbSe_2$  (Fig.8a).



**Fig. 8** (a) Picco di attrito di non-contatto misurato su  $NbSe_2$  in un esperimento AFM in configurazione "a pendolo". (Adattato da [19]). (b) Curva sperimentale misurata presso UB, attestante la presenza di un picco di dissipazione confrontabile con quello mostrato in (a).

Il fenomeno si manifesta per  $T < 10\text{K}$  e scompare a  $T \approx 300\text{K}$  [19]. Esso è stato attribuito al rilassamento dell'accoppiamento meccanico punta-campione al variare della loro distanza relativa. Più precisamente si è ipotizzato che:

- I. la punta AFM (oscillante lateralmente) genera deformazioni meccaniche alla superficie del campione, con conseguente dissipazione di energia cinetica  $\Gamma$
- II. l'entità della dissipazione  $\Gamma$  dipende dal tempo caratteristico  $\tau$  di smorzamento delle oscillazioni di superficie
- III.  $\tau$  cresce al diminuire della distanza punta-campione, ovvero all'aumentare della interazione meccanica (elasticità del contatto  $k_{\text{int}}$ ).

Se le condizioni i., ii. e iii. sono soddisfatte,  $\Gamma$  è massimo ad una distanza caratteristica  $z^*$  dalla superficie, per poi decadere rapidamente per  $0 < z < z^*$  e  $z > z^*$ . Questa interpretazione giustifica qualitativamente l'esistenza del massimo di  $\Gamma$ . Non è tuttavia chiara l'origine delle forze di attrito di non-contatto che determinano un accoppiamento così pronunciato della sonda AFM con la superficie del campione. Infatti, secondo modelli teorici, il contributo fononico all'attrito in presenza di forze di Van der Waals dovrebbe generare un picco di dissipazione di ampiezza considerevolmente inferiore (di 10-12 ordini di grandezza) rispetto a quanto misurato da Saitoh *et al.* [19]. L'interpretazione dei dati sperimentali è pertanto oggetto di ulteriore indagine.

In Fig.8(b) viene mostrata una curva sperimentale acquisita durante il programma STM sul campione A (analoghi risultati sono stati ottenuti su B). Si osserva la presenza del picco di dissipazione alla distanza punta-campione  $z \approx 1\text{-}2\text{nm}$ , in ottimo accordo con quanto indicato da Saitoh *et al.*. L'ampiezza del picco è inferiore a quella riportata in [19]. Ciò può essere ampiamente giustificato dai seguenti aspetti: l'esperimento condotto presso UB è svolto con sonde AFM con raggio di curvatura  $< 10\text{nm}$  (mentre in [19] è stata usata una punta con raggio  $> 100\text{nm}$ ); inoltre le sonde usate da UB sono meccanicamente più soffici di quelle utilizzate in [19], con conseguente riduzione dei valori di  $k_{\text{int}}$  e  $\Gamma$ . Il comportamento illustrato in Fig.8(b) è stato osservato sui campioni A e B con bassa frequenza ( $\sim 30\%$  delle curve spettroscopiche acquisite) e solo su alcune delle zone micrometriche indagate sperimentalmente. Questo fatto ha indotto a ritenere che il fenomeno descritto da Saitoh *et al.* potesse essere influenzato da adsorbati fisisorbiti sulla superficie del campione, e probabilmente associati all'esfoliazione in aria. L'ipotesi si è confermata a posteriori corretta: recenti evidenze del gruppo di UB mostrano la persistenza del picco di attrito di non-contatto su tutta la superficie di  $\text{NbSe}_2$  se l'esfoliazione del campione avviene in vuoto [17].

#### 4. Conclusioni e prospettive

Il programma di ricerca è stato intrapreso e condotto come originariamente pianificato. Misure di attrito atomico eseguite su due campioni nominalmente identici di  $\text{NbSe}_2$  hanno portato a risultati sperimentali consistenti. In dettaglio si è osservato che:

1. mappe topografiche, di potenziale di contatto CP e di dissipazione  $\Gamma$  indicano omogeneità spaziale del  $\text{NbSe}_2$  su aree micrometriche e nanometriche, nei limiti della risoluzione spaziale e spettroscopica del microscopio AFM utilizzato.
2. l'attrito atomico su  $\text{NbSe}_2$  è sistematicamente inferiore a quanto misurato su film di Nb e monocristalli di Cu [10,17]
3. l'attrito atomico misurato rispettivamente a  $T < T_c$ ,  $T_c < T < T_{\text{CDW}}$  e  $T > T_{\text{CDW}}$  cresce progressivamente in valore assoluto (a parità di distanza relativa punta-campione  $z$  e potenziale applicato  $V$ ). Tale evidenza contraddistingue l'emergere di effetti dissipativi elettronici per  $T > T_c$ , in accordo con previsioni teoriche ed evidenze sperimentali già ottenute da UB su film superconduttori di Nb [10]

4. le curve sperimentali  $\Gamma$  vs  $z$  indicano la presenza di un picco di dissipazione energetica a  $z \sim 1-2$  nm. Benché il fenomeno sia già stato osservato su NbSe<sub>2</sub> [19], la sua origine non è ancora definita con chiarezza

Tali risultati sono stati conseguiti avvalendosi in via preliminare di una sonda AFM commerciale, con elevata sensibilità in termini di dissipazione intrinseca e buona sensibilità in forza.

Il gruppo "UHV Force Microscopy Lab" – coordinato dal Prof. Meyer – ad oggi prosegue gli studi secondo le linee guida definite nel corso del programma STM. Oggetto di ulteriore indagine è la misura della variazione di  $\Gamma$  per temperature prossime a  $T_c$  e  $T_{CDW}$ , al fine di caratterizzare con completezza e sistematicità le evidenze dei punti 3 e 4. Saranno inoltre applicate le seguenti migliorie/varianti:

- a) uso di un cantilever AFM non commerciale avente maggiore sensibilità in forza e dissipazione
- b) esfoliazione di campioni in UHV
- c) misure di attrito su NbSe<sub>2</sub> nello stato misto (con cantilever magnetico, campo magnetico  $\approx 100-500$  mT e  $T < T_c$ ), orientate a discriminare simultaneamente i contributi elettronico e fononico all'attrito attraverso il contrasto delle mappe di  $\Gamma$  sui vortici del reticolo di Abrikosov
- d) misure comparative di attrito atomico su campioni di NbSe<sub>2</sub> e NbS<sub>2</sub>, essendo questi ultimi dotati della sola transizione superconduttiva ( $T_c = 6.2$  K)

Al fine di agevolare l'attività al punto b) nel corso del programma STM è stata messa a punto una procedura di esfoliazione meccanica di campioni in UHV.

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti e dell'attività di ricerca ancora in corso presso UB è possibile affermare che il programma STM ha contribuito in maniera determinante ad avviare un'attività di ricerca nanotribologica su calcogenuri metallici modello. I risultati conseguiti contribuiranno alla stesura di pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali.

## Referenze

- [1] A. Dayo, W. Alnasrallah, J. Krim, Phys. Rev. Lett. 80, 1690 (1998)
- [2] R. L. Renner, P. Taborek, and J. E. Rutledge, Phys. Rev. Lett. 83, 1261 (1999)
- [3] R. L. Renner, P. Taborek, and J. E. Rutledge, Phys. Rev. B 63, 233405 (2001)
- [4] B. L. Mason, S. M. Winder, J. Krim Tribology Lett. 10, 59 (2001)
- [5] L. Bruschi et al. Phys. Rev. Lett. 96, 216101 (2006)
- [6] G. Fois et al. J. Phys.: Cond. Matter 19, 305013 (2007)
- [7] M. Pierno et al. Phys. Rev. Lett. 105, 016102 (2010)
- [8] R. Buzio et al. in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2nd Ed. (ASP 2011)1-35
- [9] M. Pierno et al. Phys. Rev. B 84, 035448 (2011)
- [10] M. Kisiel *et al.*, Nature Mat. 10,1 (2011)
- [11] R.M.A Lieth and J.C.J.M. Terhell in *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structure*, R.M.A Lieth Ed., D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland (1977), 141-223
- [12] K. Ghosh, S. Ramakrishnan, A. K. Grover *et al.* Phys. Rev. Lett. 76, 4600 (1996)
- [13] Lin-jun Li *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 17, 493 (2005)
- [14] B.M. Murphy, J. Stettner, M. Traving, M. Sprung, I. Grotkopp, M. Muller, C.S. Oglesby, M. Tolan, W. Press Physica B 336, 103 (2003)
- [15] U. Gysin, S. Rast, M. Kisiel, C. Werle, and E. Meyer, Rev. Sci. Instrum. 82, 023705 (2011)
- [16] M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. 58, 2921 (1991)

[17] M. Kisiel *et al.*, private communication

[18] R.V. Coleman *et al.* in *Scanning Tunnelling Microscopy*, J.A. Stroscio, W.J. Kaiser Ed., Academic Press (1993), Chapter 8

[19] K. Saitoh, K. Hayashi, Y. Shibayama, and K. Shirahama, *Phys. Rev. Lett.* 105, 236103 (2010)