

**OGGETTO:** Relazione scientifica finale programma STM “Studio di processi di riscaldamento dielettrico su nanoscala. “

**Fruitore straniero:** Prof. R. Richert

**Proponente:** Dr. D. Prevosto

L'attività di ricerca si è svolta per due settimane dal 20 giugno 2011 al 2 luglio 2011, e si è focalizzata al raggiungimento dei due obiettivi dichiarati nel progetto:

- (a) lo sviluppo di una tecnica che permetta l'applicazione d'intensi campi elettrici su scala nanometrica atti a verificare l'esistenza di eterogeneità dinamica in sistemi formanti vetro;
- (b) il monitoraggio di come l'assorbimento d'energia attraverso i gradi di libertà orientazionali modifichi le proprietà dielettriche e dinamiche del materiale.

L'esperimento proposto prevede lo studio nel dominio della frequenza della risposta in polarizzazione (permittività dielettrica) di un materiale amorfo, ovvero in seguito all'applicazione di campi elettrici sinusoidali a determinata frequenza. Dallo studio della risposta di polarizzazione è possibile ottenere il valore della funzione dielettrica,  $\epsilon$ , del materiale, che, per inciso, in materiali amorfi formanti vetro, quali polimeri, è funzione della frequenza,  $\omega$ , del campo elettrico applicato. In particolare, l'idea base della misura è quella di studiare la risposta di polarizzazione orientazionale di un campione polimerico nel regime di risposta lineare [Labardi] e successivamente in regime di risposta non lineare, cioè durante l'applicazione di intensi campi elettrici. Il campione assorbe una quantità di energia per unità di tempo proporzionale a  $\epsilon''(\omega)|E|^2$  ( $\epsilon''(\omega)$  è la componente della permittività dielettrica legata all'assorbimento di energia elettromagnetica), che non è trascurabile nel caso di regime non lineare, e quindi ha un effetto sulla misura stessa della risposta dielettrica. Tale effetto dipende dalla natura microscopica della polarizzazione orientazionale del campione. Se essa avviene attraverso l'orientazione di molecole (o gruppi di molecole) che hanno una stessa scala temporale caratteristica, l'energia sarà assorbita in uguale quantità da ogni molecola e il processo di orientamento sarà modificato come in seguito ad un banale riscaldamento termico [Huang]. Se invece la polarizzazione orientazionale si origina attraverso la riorientazione di molecole (o gruppi di molecole) caratterizzate da diverse scale temporali, l'energia sarà maggiormente assorbita da quelle molecole (o gruppi di molecole) il cui tempo caratteristico è maggiormente vicino all'inverso della frequenza del campo elettrico applicato. In tale caso si avrà un riscaldamento selettivo di alcuni gruppi di molecole, che quindi per un tempo limitato avranno una “temperatura” maggiore rispetto alle altre molecole. Tale situazione si riflette in una modifica della risposta della polarizzazione (e quindi della permittività) che non è uguale a tutte le frequenze. Scopo ultimo del progetto intrapreso, cui i due obiettivi qui proposti sono propedeutici, è osservare su scala nanometrica come l'assorbimento d'energia attraverso i gradi di libertà orientazionali modifichi le proprietà dielettriche e dinamiche del materiale e distinguere quale meccanismo di riscaldamento si produce nel materiale, in analogia a quanto già effettuato in bulk [Huang].

L'obiettivo (a) del progetto è stato completamente raggiunto. Il microscopio a forza atomica, attualmente in uso presso IPCF per le misure di permittività dielettrica su nanoscala, è stato implementato con successo con due generatori di segnali, un amplificatore ed un oscilloscopio, in modo da ottenere l'applicazione d'intensi campi elettrici su scala nanometrica e l'acquisizione di opportuni segnali per lo studio della permittività. In seguito a queste implementazioni l'apparato può essere utilizzato per effettuare misure di permittività dielettrica in presenza di elevati campi elettrici (regime non lineare).

Il set up è stato implementato per poter applicare una differenza di potenziale, ddp, con dipendenza temporale arbitraria tra la punta nanometrica dell'AFM e il substrato metallico su cui è preparato il

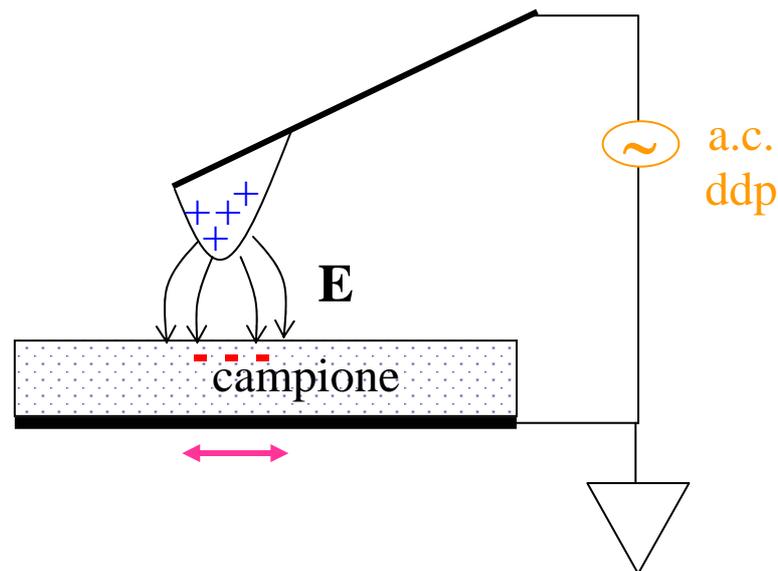


Fig. 1 Schema del campione e della punta AFM utilizzata per applicare la ddp.

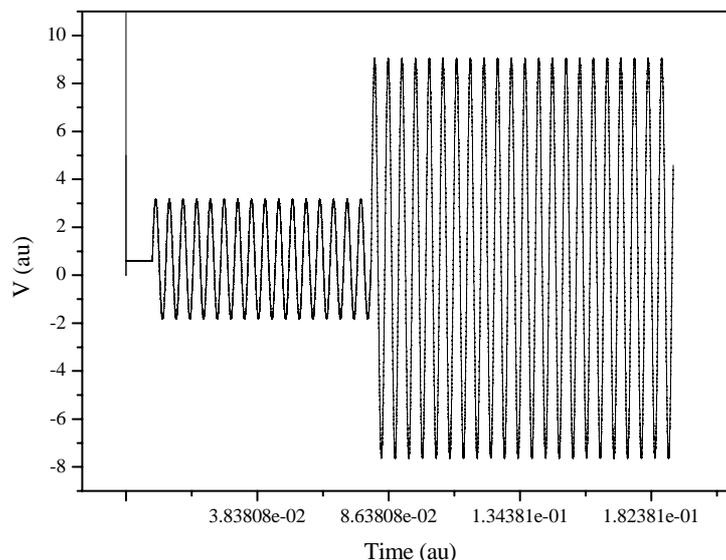


Fig. 2 Curva esemplificativa della ddp applicata al campione per la misura di riscaldamento dielettrico.

campione (Fig. 1). In particolare nel nostro caso è stato applicata una forma d'onda che presenta un numero  $n$  di oscillazioni sinusoidali con valore di tensione  $V_0$  seguite da un numero  $p$  di cicli con tensione  $a \cdot V_0$  con  $a$  variabile tra 5 e 2 (Fig. 2). La frequenza dei segnali sinusoidali in entrambi i regimi è stata mantenuta uguale. Il valore massimo  $a \cdot V_0$  di campo elettrico applicato al campione è risultato essere di circa 70 MV/m. Tale valore è stato prodotto applicando una ddp di 30 V su una distanza tra gli elettrodi pari a circa 300 nm (spessore del campione 220-270 nm).

In conseguenza della ddp, si genera un campo elettrico,  $E$ , che investe il materiale inducendo una polarizzazione (Fig. 1). Durante l'applicazione del campo  $E$  a bassa intensità la permittività dielettrica è misurata in regime lineare, mentre durante l'applicazione dei cicli ad alta tensione viene studiata durante l'assorbimento di energia. La permittività dielettrica del materiale viene monitorata tramite una misura della variazione di frequenza di risonanza del cantilever dell'AFM, causata della forza elettrica tra le cariche di polarizzazione indotte nel materiale e la punta della sonda AFM (vedi spiegazione nel seguito).



Fig. 3 Immagine dello schermo dell'oscilloscopio con cui sono stati acquisiti il segnale di ddp applicata al campione (curva gialla) e il segnale della variazione di frequenza di risonanza del cantilever (curva azzurra).

Nel dettaglio, per lo studio in oggetto, per ogni misura sono stati acquisiti la ddp applicata al campione e il segnale relativo alla variazione nel tempo della frequenza di risonanza. L'acquisizione è stata effettuata con un oscilloscopio a 8 bit, su intervalli temporali di centinaia di ms, con un campionamento di 1Ms/s (Fig. 3). La durata dell'acquisizione è stata fissata stimando il tempo caratteristico su cui ci si aspettava di osservare il fenomeno.

L'obiettivo (b) è stato completamente raggiunto. Lo sfasamento,  $\delta_v$ , della componente alla seconda armonica (della frequenza del campo elettrico) dell'andamento temporale della variazione di frequenza rispetto al campo elettrico applicato è una misura della permittività del materiale [Labardi]. Abbiamo sviluppato un programma per effettuare l'analisi di Fourier dei segnali acquisiti e calcolare lo sfasamento  $\delta_v$  tra le componenti d'interesse. Tale analisi è stata effettuata per ogni ciclo della ddp applicata, fornendo quindi l'andamento temporale della permittività del materiale durante l'assorbimento d'energia quando il valore di ddp è elevato. La misura di  $\delta_v$  è stata effettuata a diversi valori di frequenza del campo applicato e per diversi valori di ddp applicata.

L'andamento temporale di  $\delta_v$  è previsto avere una risalita dal valore misurato in regime lineare ad un nuovo valore d'equilibrio, maggiore del primo [Huang]. Il nuovo equilibrio è ottenuto quando si ha l'energia per unità di tempo assorbita dai gradi di libertà orientazionali risulta uguale all'energia trasferita in unità di tempo al bagno termico.

In Fig. 4 è riportato un esempio di una misura effettuata alla temperatura di 319 K su un campione di polivinil acetato, ad una frequenza del campo elettrico di 40 Hz. Il valore medio stimato di campo elettrico nel materiale durante la misura in regime non lineare è di circa 70 MV/m. La predizione teorica prevede un aumento del valore di  $\delta_v$  (o di  $\tan \delta_v$ ) pari a circa il 2%. Dal risultato sperimentale si osserva un aumento leggermente maggiore, la cui origine deve essere ancora compresa (Fig. 4).

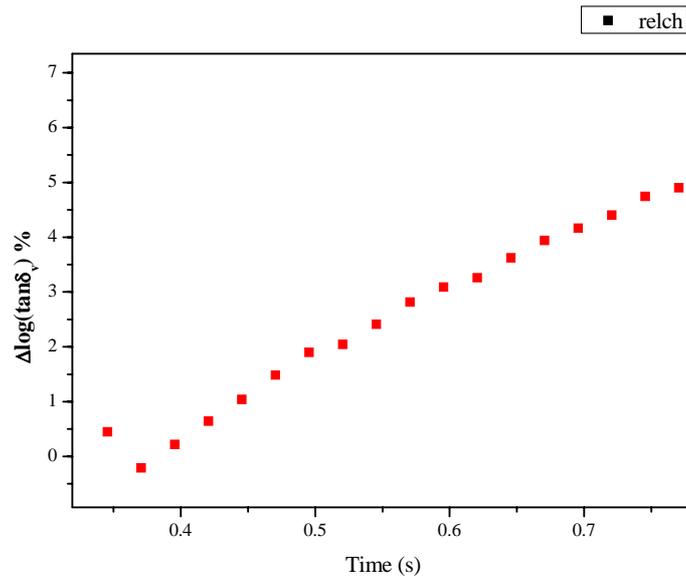


Fig 4 Andamento temporale di  $\tan \delta v$  durante l'applicazione di un campo elettrico di circa 70 MV/m.

[Labardi] M. Labardi, D. Prevosto, K.-H. Nguyen, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P.A. Rolla J. Vacuum Science and Technology B 28, C4D11-C4D17 (2010).

[Huang] W. Huang, R. Richert J. Chem. Phys. 130, 194509 (2009).

Pisa, 14 Luglio 2011

Prevosto Daniele

IPCF - CNR - IPCF		
Tit: .	Cl:	F:
<b>N. 0004556</b>		<b>14/07/2011</b>

