

Sperimestate 2015 (CNR - ISMN)

Osservazione di transizioni di fase di materiali cristallini polifunzionali mediante microscopia ottica

*Autori: Piccinini Efrem, Liceo L. Galvani, Bologna
Stefanini Simone, Liceo A. Righi, Bologna*

Introduzione

Durante le due settimane di questo stage presso il CNR - ISMN (Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati), sotto la supervisione del ricercatore Massimiliano Cavallini, abbiamo analizzato al microscopio ottico il comportamento di materiali nanostrutturati a temperatura ambiente e durante la fase di riscaldamento o raffreddamento.

Dopo queste osservazioni seguiva solitamente un momento di discussione dei dati raccolti in cui cercavamo degli schemi ricorrenti per studiare le proprietà specifiche di questi materiali e confermare le nostre ipotesi riguardo ai loro possibili comportamenti futuri.

Il materiale analizzato, chiamato SCO (Spin CrossOver), presenta strutture cristalline e le sue proprietà sono tuttora in fase di studio.

Procedimento e componente tecnica

Per l'osservazione del campione al microscopio abbiamo utilizzato tre differenti tecniche, ciascuna delle quali mette in evidenza una sua particolare qualità. La prima, detta a "campo chiaro" (in inglese *bright field*), utilizza una luce bianca e fa risaltare, ingrandendoli, i dettagli non visibili ad occhio nudo. La seconda tecnica, detta a "campo scuro" (in inglese *dark field*), sfrutta la diffusione della luce radente per esaltare i contorni dell'oggetto studiato e di conseguenza la sua tridimensionalità tramite il contrasto chiaro-scuro. L'ultimo metodo è quello di impiegare i polarizzatori incrociati e il fenomeno della birifrangenza: un primo polarizzatore fa passare solo la luce con una determinata orientazione, la quale colpendo l'oggetto viene deviata; infine attraversa un secondo filtro, detto analizzatore, posto perpendicolarmente rispetto al primo. A seconda del tipo di cristallo e del suo spessore la luce viene deviata in modo diverso, acquistando così colori differenti; in seguito analizzando il colore della luce si potrà identificare il cristallo.

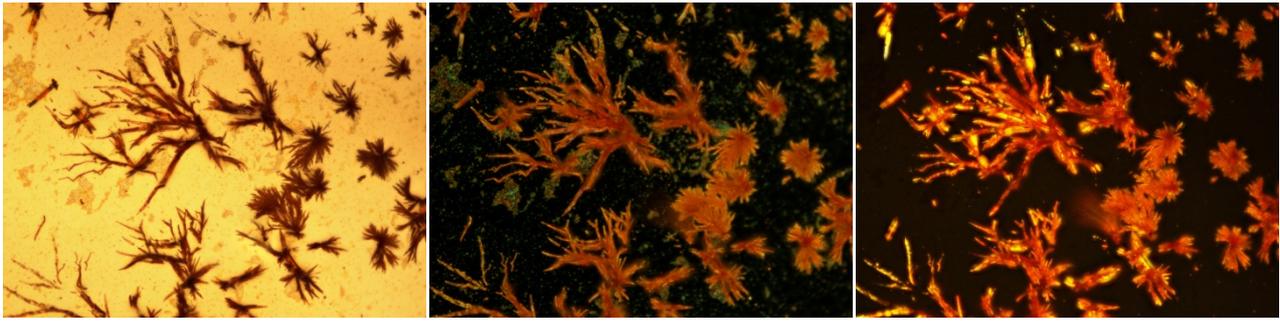


Immagine in campo chiaro

Immagine in campo scuro

Immagine con luce polarizzata

Ci siamo inoltre serviti di una stage contenente un resistore per scaldare il campione e collegata a una pompa per l'azoto liquido per raffreddarlo.

Il procedimento è stato sempre lo stesso. Per prima cosa abbiamo preparato il campione: dopo aver lavato il substrato (solitamente il silicio) con acetone e averlo asciugato con azoto tecnico vi abbiamo depositato sopra tre gocce da 25 μL di SCO in soluzione e abbiamo poi lasciato evaporare. Quindi abbiamo osservato il campione di materiale a temperatura ambiente e scaldandolo e/o raffreddandolo in maniera costante e controllata alla ricerca di eventuali trasformazioni che segnalassero la transizione di fase. Durante questa indagine abbiamo anche scattato delle foto a intervalli regolari per registrare lo stato del materiale e per poterlo studiare successivamente.

Osservazioni sui dati raccolti

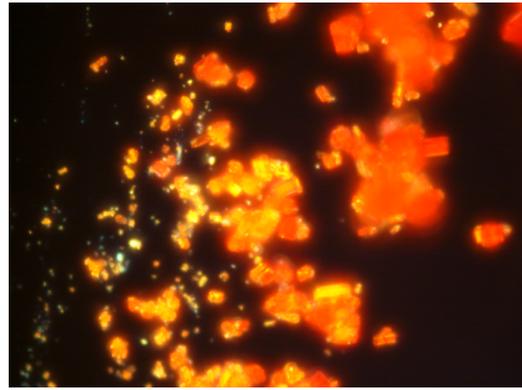
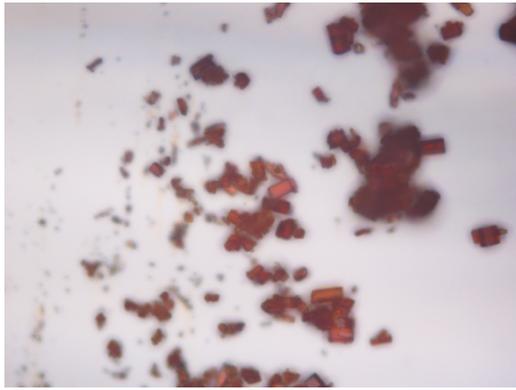
Nello studio del materiale abbiamo esaminato dieci campioni di SCO cambiando la temperatura, uno allo stato solido (in polvere) e gli altri nove in soluzione con etanolo e acqua. Tre di questi dieci, preparati nello stesso momento, hanno dato risultati incoerenti e atipici; pertanto reputiamo che ci sia stato qualche errore nella loro preparazione o nella preparazione della soluzione. Un altro campione invece, collocato su un substrato di vetro laminato in oro, ha avuto un comportamento insolito e anomalo rispetto agli altri registrati, e abbiamo perciò deciso di non includerlo nella discussione finale.

Grazie alle restanti sei prove abbiamo potuto prendere queste annotazioni:

1) la polvere (fase solida)

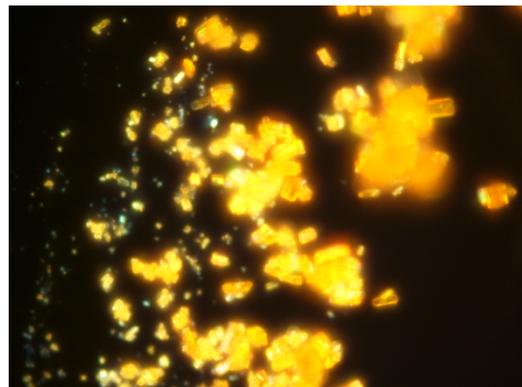
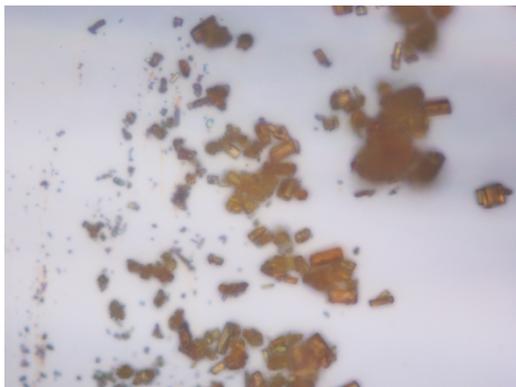
- a temperatura ambiente (24°C ca = 297°K ca)

essa è composta da cristalli regolari a forma di lingotto (tronco di piramide) e di dimensioni minori di 10 μm . Sia a occhio nudo che al microscopio si presenta di colore rosso. Con i polarizzatori incrociati i cristalli acquistano un colore più acceso e tendente all'arancione-giallo. L'immagine in campo scuro ci conferma la forma e la tridimensionalità dei cristalli.



➤ riscaldata ($65.0^{\circ}\text{C} = 338^{\circ}\text{K}$)

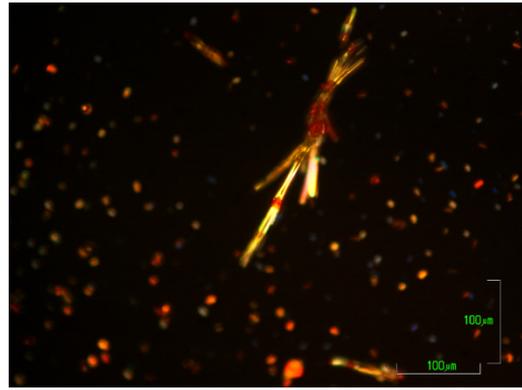
sebbene il colore dei cristalli sia mutato verso il giallo-arancio, la loro forma e le loro dimensioni rimangono invariate; tuttavia risultano lievemente crepati in superficie. Con i polarizzatori incrociati essi acquistano un colore giallo acceso. L'immagine in campo scuro ci conferma la presenza di crepe e il fatto che siano rimasti inalterati nella forma complessiva; inoltre anche in quest'ultimo caso il colore risulta di tonalità più chiara. Questo cambiamento comincia a essere visibile intorno ai $40^{\circ}\text{C}/41^{\circ}\text{C}$.



2) il film (fase in soluzione)

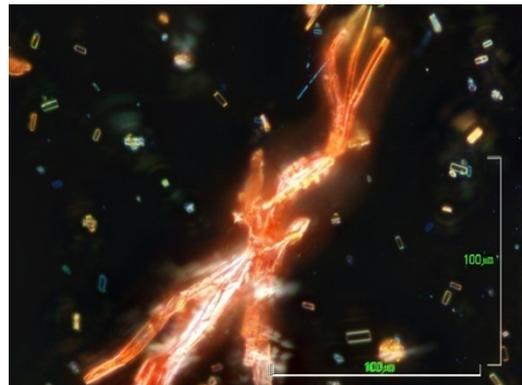
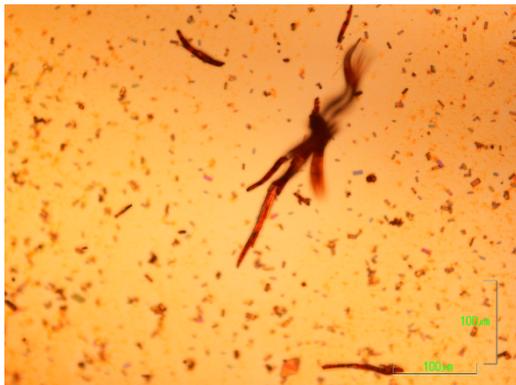
➤ a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C ca} = 298^{\circ}\text{K ca}$)

il materiale a occhio nudo si presenta giallo, e anche l'immagine in campo chiaro ci conferma che i cristalli sono generalmente giallo acceso; tuttavia sono presenti porzioni di essi o piccoli cristalli di colore rosso. La loro forma generalmente è allungata e può essere paragonata a un ago di pino, sebbene in un campione abbiamo rilevato anche strutture più ramificate e formate da cristalli di dimensioni minori rispetto agli altri. Ogni ramificazione è formata da numerose unità base (i cosiddetti "aghi di pino") disposte in successione, come succede nei polimeri composti da tanti monomeri incatenati. Sono anche presenti cristalli simili a quelli della polvere di forma regolare e quadrangolare: probabilmente dopo essere stati sciolti in soluzione si sono riformati pressoché uguali. Grazie alla tecnica del campo scuro abbiamo inoltre constatato che sono piatti.



➤ riscaldata (40-45°C = 313-318°K)

il composto a occhio nudo si presenta di colore rosso acceso e anche le varie visualizzazioni al microscopio confermano la variazione di colore. La forma è divenuta irregolare, le dimensioni sono leggermente aumentate, la tridimensionalità è diventata più accentuata. Evidenti crepe sulla superficie rivelano la frammentazione che ha subito il cristallo; questa in alcuni casi è stata esplosiva, come dimostrano alcuni frammenti sparsi per il campione e non presenti prima. I cristalli piccoli di forma regolare e quadrangolare sono parzialmente crepati ma non presentano altri cambiamenti.



Discussione dei risultati

Abbiamo avuto alcune difficoltà nel trovare comportamenti ricorrenti che ci permettessero di elaborare una nostra tesi riguardo alle cause della transizione di fase del materiale. Detto ciò, dall'analisi dei sei campioni presi in considerazione risulta che il composto transisce sia in fase di riscaldamento, intorno ai 40-45°C (313-318°K), sia in fase di raffreddamento, tra i 25°C (298°K) e i 20°C (293°K) in due casi su tre e tra i 15°C (288°K) e i 10°C (283°K) nell'ultimo caso. Abbiamo notato però che in tutti i casi l'SCO deve essere sottoposto a un certo stress termico: le transizioni di fase avvenivano tanto più velocemente e in maniera più evidente quanto più la variazione di temperatura era accentuata.