

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea in Fisica

# Calibrazione Microleva per AFM e Spettroscopia di Forza Applicata a Nanofibre Polimeriche

Relatore:  
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:  
Giorgio Cortelli

Correlatore:  
Dott. Tobias Cramer

Anno Accademico 2016/2017



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 Lo Strumento AFM ed il Copolimero P(VDF-TrFE)</b>	<b>5</b>
1.1 AFM . . . . .	5
1.1.1 Contact Mode . . . . .	7
1.1.2 Setup dell'esperimento . . . . .	7
1.2 P(VDF-TrFE) . . . . .	8
<b>2 Teoria</b>	<b>10</b>
2.1 Calibrazione della costante elastica . . . . .	10
2.2 Modulo Elastico . . . . .	12
<b>3 Risultati</b>	<b>15</b>
3.1 Calcolo della Costante Elastica . . . . .	15
3.2 Descrizione dei Campioni Analizzati . . . . .	20
3.2.1 PDMS . . . . .	20
3.2.2 P(VDF-TrFE) . . . . .	20
3.3 Calcolo del Modulo Elastico . . . . .	23
<b>Conclusioni</b>	<b>29</b>

# Introduzione

Materiali ferroelettrici organici, come il copolimero P(VDF-TrFE) (poli(vinilidenfluoruro - trifluoroetilene)), hanno attirato, negli ultimi anni, un grande interesse nella ricerca scientifica per moderne applicazioni tecnologiche, come la raccolta di energia per dispositivi portatili autoalimentati, sensori biomedici e memorie nonvolatili. Sono stati fatti molti sforzi per lo sviluppo di procedure di fabbricazione che potessero accrescere le prestazioni elettromeccaniche di questo materiale.

In questo lavoro si è misurato il modulo elastico del copolimero, sia sotto forma di film sottile sia in formato di nanofibre, in quanto parametro fondamentale per caratterizzarlo. Le proprietà elettriche di questo materiale sono infatti strettamente legate a quelle meccaniche. Aumentando quindi le prestazioni elastiche di P(VDF-TrFE), si ha la speranza di migliorare la risposta elettrica del materiale. Per verificare la validità del metodo utilizzato nel calcolo del modulo elastico, sono stati presi in considerazione anche campioni di un materiale di modulo elastico noto: il PDMS (polidimetilsilossano). Si è infine preso in analisi un composito di PDMS e P(VDF-TrFE). Il motivo per cui si è utilizzato il PDMS come matrice per le nanofibre è dato dal fatto che se si ha solo un tappeto di fibre, non si può applicare un campo elettrico di forte intensità. La ragione è che ciò comporta il breakdown dielettrico dell'aria che si ionizza facilmente. In tal modo non è possibile applicare un campo abbastanza alto per polarizzare le fibre. Il PDMS sopporta campi elettrici molto alti e quindi si ha la speranza di poter polarizzare le fibre ferroelettriche. Inoltre offre il vantaggio di essere un elastomero, quindi si ottiene un film con proprietà meccaniche vantaggiose per la produzione di energia.

Si è inoltre utilizzato e verificato il metodo di calibrazione termica delle microleve NSC36B, NSC36C e NCHR per AFM(*Atomic Force Microscope*) NX10. Si sono scelte tali microleve in quanto i valori nominali delle costanti elastiche hanno un ordine di grandezza di differenza. Le prime due presentano un valore confrontabile con  $10 \frac{N}{m}$  mentre la

terza è la più rigida in quanto ha una costante elastica specificata dal produttore pari a  $100 \frac{N}{m}$ . Per analizzare il copolimero si è utilizzata la punta più rigida, negli altri casi quelle appartenenti al *chip* NSC36. I valori delle costanti elastiche sono stati poi presi in considerazione per il calcolo dei moduli elastici dei materiali in analisi.

# Capitolo 1

## Lo Strumento AFM ed il Copolimero P(VDF-TrFE)

In questo capitolo si propone una breve descrizione di AFM e del suo funzionamento nelle modalità utilizzate durante l'esperimento. Inoltre viene descritto il *Setup* utilizzato per ottenere la calibrazione della costante elastica. Infine viene descritto il copolimero P(VDF-TrFE).

### 1.1 AFM

*Atomic Force Microscope* (AFM) è un tipo di microscopio che permette di indagare la nano scala. Esso appartiene alla terza generazione di microscopi, dopo il SEM, *Scanning Electron Microscope*, ed il TEM, *Transmission Electron Microscope*. Il microscopio a forza atomica può essere utilizzato per compiere misure su quasi ogni tipo di campione, in quanto non dipende dalle proprietà elettriche dello stesso. L'AFM permette di svolgere misurazioni su conduttori, non-conduttori, e persino liquidi.

La struttura fondamentale dell'AFM è composta da due posizionatori indipendenti, uno per l'asse Z ed uno per il piano XY, una Testa (*Head*), che sostiene il *chip*, ed un microscopio ottico. Il *chip* è costituito da un bimorfo, il quale sostiene le microleve. Il numero di microleve è variabile da tipologia a tipologia, per esempio NCHR presenta un'unica microleva, mentre NSC36 ne ha tre. Le microleve in generale sono in *Si* oppure *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, il quale è più resistente e pertanto viene utilizzato in caso di basse frequenze. La parte

superiore di ogni microleva è ricoperta da uno strato d'oro o alluminio per aumentare la riflessione. Le microleve possono essere di forma triangolare o rettangolare. Nell'estremità della microleva opposta al bimorfo è situata la punta. La punta è la componente dell'AFM che interagisce con i campioni da analizzare. Essa può essere a forma di cono, parabolicoide, tetraedro. Il funzionamento di tale microscopio si basa sulla riflessione di un fascio generato con un diodo superluminescente. Tale fascio viene generato ed indirizzato sull'estremità superiore della microleva, la quale riflette a sua volta il fascio. Il laser arriva quindi sul PSPD (*Position Sensitive Photo Detector*). Il percorso è schematizzato in Figura 1.1. Se la posizione della microleva varia, cambia anche la posizione del fascio sul PSPD. In tal modo viene registrato uno spostamento della microleva lungo l'asse  $Z$ , come differenza di potenziale valutata dal PSPD. È quindi possibile scansionare una zona del campione per ottenere un'immagine della sua superficie. Infatti, al segnale di tensione del PSPD viene associata un'altezza.

Tutte le operazioni con AFM vengono svolte tramite Software. [1]

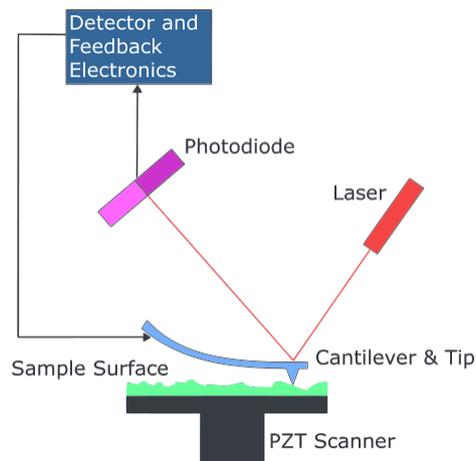


Figura 1.1: Rappresentazione schematizzata del percorso del fascio dell'AFM

### 1.1.1 Contact Mode

Sebbene AFM possa operare in molteplici modalità, viene ora descritta brevemente quella utilizzata per questo lavoro.

In *Contact Mode* la punta è posta a contatto con la superficie del campione. In questa configurazione agiscono forze repulsive tra gli atomi della punta della microleva e quelli del campione in esame. Per mantenere il contatto della punta, viene quindi applicata una forza, definita dal *SetPoint*. Variando l'intensità della forza applicata sulla punta, varia la deflessione del cantilever, pertanto varia la posizione del fascio sul PSPD, che comporta una variazione di tensione del segnale. In tal modo viene effettuata una spettroscopia di forza del campione, analizzando la risposta del medesimo alla forza applicata. Si può ottenere un'immagine del campione mantenendo la forza costante tramite un sistema di feedback mentre si scansiona sul piano XY. Inoltre è anche possibile ottenere immagini, facendo sì che la punta si sposti sulla superficie del campione acquisendo, per ogni spostamento, la spettroscopia di forza. Tale applicazione della modalità a contatto viene detta *PinPoint Mode*. [1]

### 1.1.2 Setup dell'esperimento

La struttura della strumentazione utilizzata per calibrare le microleve è riportata in Figura 1.2. Oltre all'AFM, descritto in precedenza, si è utilizzata una scheda ELVIS II, connessa al segnale del PSPD, per acquisire la differenza di potenziale. Utilizzando tale scheda è possibile acquisire la PSD (*Power Spectral Density*), tramite il Dynamic Signal Analyzer. Esso fornisce, in funzione delle frequenze (Hz), la PSD in unità  $\frac{dB(V^2)}{Hz}$ . Pertanto si è utilizzata la seguente formula per ottenere le usuali unità  $\frac{V^2}{Hz}$ :

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^2 = 10^{\frac{dB(V^2)}{10}} \quad (1.1)$$

dove si è posto  $V_0 = 1V$ . Si noti che durante tale acquisizione il segnale in input alla Scheda non è stato amplificato dal controller di AFM. L'amplificazione del segnale, infatti, è stata effettuata con ELVIS II. Per tale ragione durante la calibrazione della costante elastica si è valutata la sensibilità delle microleve tramite la Scheda, mentre per valutare il modulo elastico la stessa grandezza è stata ottenuta con AFM, in quanto unico strumento utilizzato nella seconda parte dell'esperienza.

I parametri *SetPoint* e *Gain*, indicati in Figura 1.2, sono necessari per impostare l'intensità iniziale della forza durante l'avvicinamento della punta al campione.

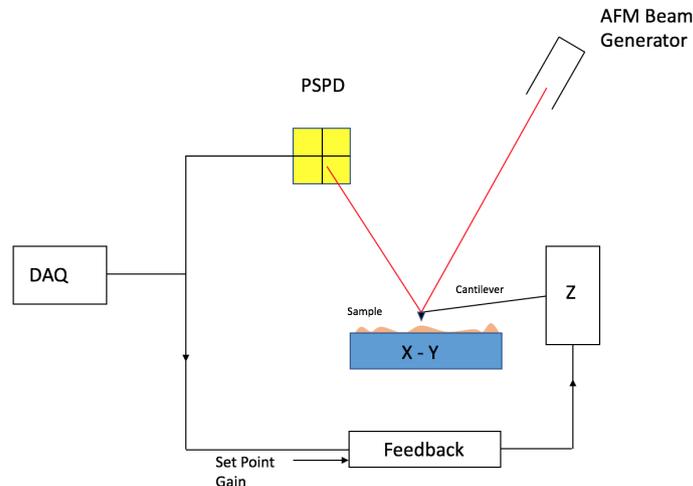


Figura 1.2: Schema del circuito utilizzato per la calibrazione della microleva

## 1.2 P(VDF-TrFE)

PVDF (Poli(vinilidenfluoruro)) ha una semplice formula chimica,  $-CH_2-CF_2$ , interposto tra poli- etilene (PE)  $-CH_2-CH_2$ , e politetrafluoroetilene (PTFE)  $-CF_2-CF_2$ . La disposizione spaziale simmetrica degli atomi di idrogeno e fluoro attorno alla catena polimerica rende unico l'effetto di polarizzazione che influenza la risposta elettromeccanica, la solubilità, le proprietà dielettriche, la morfologia del cristallo e comporta un valore insolitamente elevato della costante dielettrica.

Il copolimero P(VDF-TrFE) (poli(vinilidenfluoruro - trifluoroetilene)) è di grande interesse, in quanto cristallizza in modo predominante nella fase  $\beta$  e mostra senza difficoltà una polarizzazione intrinseca, infatti esso ha forti proprietà piezoelettriche, piroelettriche e ferroelettriche. La struttura di tale copolimero mostrata in Figura 1.3, è essenzialmente la stessa del PVDF, con l'inserimento di PTrFE tra unità fondamentali consecutive di PVDF.

Negli ultimi anni, sono stati fatti studi riguardanti i nuovi strumenti organici basati sul polivinilidenfluoruro (PVDF) ed il suo copolimero con il trifluoroetilene (TrFE), che sono

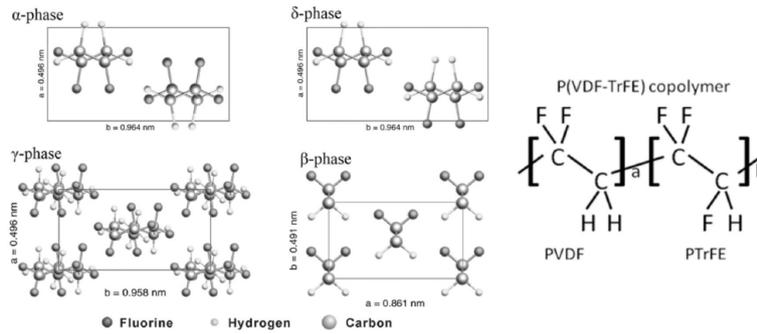


Figura 1.3: Rappresentazione delle molecole di PVDF; a sinistra è mostrata la struttura del PVDF nella sua fase principale, a destra è mostrato il copolimero P(VDF-TrFE)

i materiali organici più rappresentativi per proprietà ferroelettriche e quindi piezoelettriche. Le proprietà FE/PE di questi polimeri dipendono dai dipoli molecolari presenti nell'unità, monomero, ( $CH_2 - CF_2$ ), i quali sono allineati perpendicolarmente all'asse della catena principale del polimero. Grazie alle sue proprietà ferroelettriche, P(VDF-TrFE) non interessa soltanto per le applicazioni elettromeccaniche, ma è anche un valido candidato per la prossima generazione di memoria nonvolatile ad alta densità, che ora vengono prodotte utilizzando la perovskite ceramica. Inoltre, grazie alla loro biocompatibilità, questi polimeri sono congeniali per applicazioni biomediche come per esempio sensori impiantabili. Nonostante tutti i vantaggi descritti, generalmente P(VDF-TrFE) presenta prestazioni inferiori ai più tradizionali materiali ceramici ferroelettrici e piezoelettrici. In questo lavoro il copolimero è stato studiato nella forma di film sottile e di nanofibra, prodotti rispettivamente con uno stampo e tramite elettrospinning. [2]

# Capitolo 2

## Teoria

In questo capitolo si espongono i concetti fisici utilizzati per ottenere le formule per la calibrazione della costante elastica della microleva e per il calcolo del modulo elastico dei campioni presi in considerazione.

### 2.1 Calibrazione della costante elastica

La microleva può essere approssimata come un oscillatore armonico smorzato, la cui equazione differenziale associata è:

$$F(t) = m\ddot{Z} + \gamma\dot{Z} + k^*Z \quad (2.1)$$

dove  $Z$  è lo spostamento dalla posizione di equilibrio,  $m$  è la massa effettiva,  $\gamma$  è il coefficiente di attrito,  $k^*$  è la costante elastica della microleva ed  $F(t)$  è la forza esterna. Nel nostro caso tale forza è dovuta al rumore termico casuale.

L'idea di base è quella di utilizzare il Teorema di Equipartizione dell'Energia, secondo il quale, ad ogni grado di libertà del sistema corrisponde un'energia pari a  $\frac{1}{2}k_B T$ . L'approssimazione a oscillatore armonico smorzato permette di eguagliare il potenziale armonico all'energia prevista dal teorema appena esposto. Si ottiene per tanto la relazione seguente:

$$\frac{1}{2}k^* \langle Z^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.2)$$

dove  $k_B$  corrisponde alla Costante di Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ ), mentre  $T$  è la temperatura.  $\langle Z^2 \rangle$  corrisponde alla varianza della posizione della microleva, rispetto alla posizione di equilibrio. Si ottiene quindi la relazione per la costante elastica:

$$k^* = \frac{k_B T}{\langle Z^2 \rangle} \quad (2.3)$$

Poichè il segnale fornito da AFM è una differenza di potenziale  $V_{A-B}$ , è necessario esprimere la varianza in funzione di tale parametro. La relazione cercata è:

$$Z(t) = \frac{V_{A-B}(t)}{S} \quad (2.4)$$

dove  $S$  è la sensibilità. Si noti che  $S$  è un parametro costante, per ogni microleva. Inoltre dalla teoria è nota la relazione tra la varianza di una qualsiasi grandezza  $A(t)$  e la PSD (*Power Spectrum Density*):

$$\langle A(t)^2 \rangle = \int_0^\infty PSD(A, f) df \quad (2.5)$$

La PSD può essere espressa come  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} 2|A(f)|^2$ . Pertanto è possibile valutarla considerando l'equazione differenziale 2.1. Procedendo nello svolgimento del limite e considerando la relazione 2.4, si ottiene la seguente espressione per la PSD [3]:

$$PSD(V_{A-B}, f) = \frac{G_{1f}}{(f_0^2 - f^2)^2 + \beta_f^2 f^2} \quad (2.6)$$

dove  $f_0$  corrisponde alla frequenza di risonanza,  $G_{1f} = \frac{S^2 k_B T \beta}{4\pi^4 m}$  e  $\beta_f = \frac{\gamma}{2\pi m}$ . Applicando la formula 2.5 alla 2.6, si ottiene la varianza del potenziale:

$$\langle V_{A-B}(t)^2 \rangle = \frac{\pi G_{1f}}{2\beta_f f_0^2} \quad (2.7)$$

Da cui è immediato, utilizzando le formule 2.3 e 2.4, ricavare l'espressione per la costante elastica della microleva:

$$k^* = \frac{2\beta_f f_0^2 S^2 k_B T}{\pi G_{1f}} \quad (2.8)$$

Si è quindi ottenuta una relazione per ricavare la costante elastica di una microleva in approssimazione di oscillatore armonico smorzato. [3]

Sperimentalmente si nota che l'approssimazione di oscillatore armonico smorzato può essere migliorata introducendo due termini correttivi adimensionali. Si ottiene quindi la formula definitiva per il calcolo della costante elastica di una microleva con il metodo termico:

$$k = \frac{12k_*}{\alpha_i} \quad (2.9)$$

dove  $\alpha_i$  dipende dal numero dell'armonica di risonanza considerata. [4] Inserendo la 2.3 e la 2.4 nella 2.9 si ottiene l'utile relazione:

$$k = \frac{12k_B T S}{\langle V(t)^2 \rangle \alpha_i} \quad (2.10)$$

Tali relazioni saranno utilizzate per calcolare la costante elastica delle microleve. [4]

## 2.2 Modulo Elastico

Noto il valore della costante elastica è possibile misurare il modulo elastico dei campioni. La relazione attesa tra la forza applicata sul campione dalla microleva e l'indentazione della punta nel campione, ovvero quanto la punta penetra il campione lungo la direzione dell'asse Z, è una legge di potenza del tipo:

$$F = a(x - x_0)^\sigma \quad (2.11)$$

dove  $a$  è un termine dipendente dalla forma della punta, dal modulo elastico ( $E$ ) del campione e dal coefficiente di Poisson ( $\nu$ );  $\sigma$  è un termine adimensionale che dipende dalla forma della punta,  $x_0$  corrisponde invece al valore dell'indentazione quando la punta è a contatto e mantiene un'intensità della forza applicata pari al SetPoint.

Svolgendo alcuni passaggi è possibile ottenere una relazione lineare del tipo:

$$\frac{F}{\frac{\partial F}{\partial x}} = \frac{1}{\sigma}(x - x_0) \quad (2.12)$$

Tale relazione permette di valutare il termine  $\sigma$  valutando il coefficiente angolare di tale retta.

Per un valore  $\sigma = 2$ , la teoria prevede la seguente relazione:

$$F = \frac{E}{1 - \nu^2} \frac{2 \tan \alpha}{\pi} (x - x_0)^2 \quad (2.13)$$

dove  $\alpha$  corrisponde al semiangolo del cono (Figura 2.1a), forma geometrica a cui la punta è approssimata, e  $F = Dk$ , con  $D = Z - x$  detto *deflessione*. La distinzione tra l'indentazione, la deflessione e l'altezza lungo  $Z$  è visibile in Figura 2.2.

Osservando le equazioni 2.11 e 2.13 si ottiene:

$$E = \frac{a\pi(1 - \nu^2)}{2 \tan \alpha} \quad (2.14)$$

Per  $\sigma = \frac{3}{2}$  è attesa la seguente equazione:

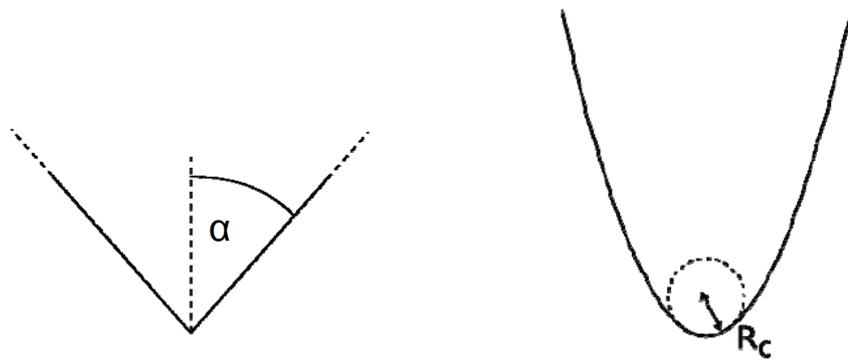
$$F = \frac{4\sqrt{R_c}}{3} \frac{E}{1 - \nu^2} (x - x_0)^{\frac{3}{2}} \quad (2.15)$$

dove  $R_c$  indica il raggio di curvatura della punta (Figura 2.1b )

È quindi possibile ottenere la seguente relazione per il modulo elastico:

$$E = \frac{3a(1 - \nu^2)}{4\sqrt{R_c}} \quad (2.16)$$

Dalle formule sopra esposte, si nota che è sufficiente valutare  $a$  per misurare il modulo elastico del campione, in quanto si può porre  $\nu = \frac{1}{2}$  e i valori dei parametri geometrici possono essere assunti quelli specificati dal costruttore. [5]



(a) Semiangolo del cono.

(b) Raggio di curvatura.

Figura 2.1: Schematizzazione delle forme geometriche ideali delle punte in 2D

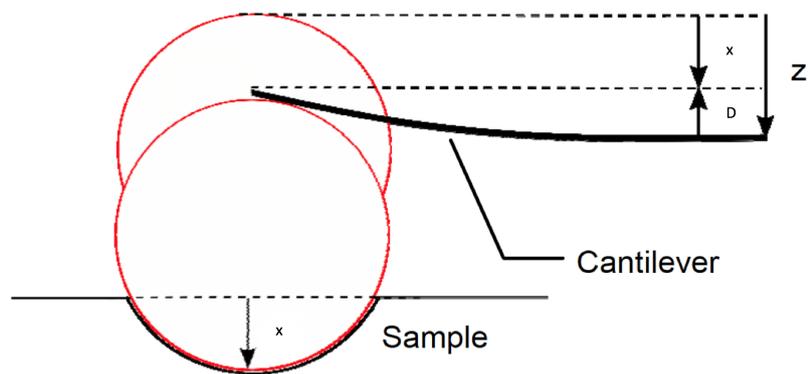


Figura 2.2: Distinzione tra l'indentazione, la deflessione e l'altezza lungo Z

# Capitolo 3

## Risultati

In questo capitolo sono esposti i procedimenti effettuati ed i risultati ottenuti con AFM circa la calibrazione del modulo elastico delle microleve e la valutazione del modulo elastico dei campioni presi in analisi.

### 3.1 Calcolo della Costante Elastica

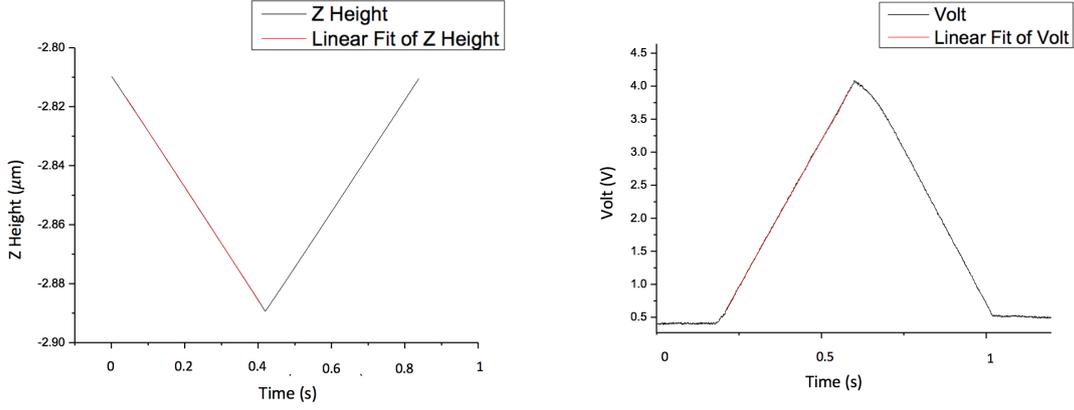
Per procedere alla calibrazione della microleva è necessario innanzitutto valutare la sensibilità ( $S$ ), espressa dalla relazione 2.4. Per fare ciò si sono acquisiti due andamenti, uno con AFM ed uno con la scheda ELVIS II. Il primo passo fondamentale è quello di avvicinare a contatto la punta della microleva in analisi ad un campione rigido. In questo esperimento si è utilizzato un campione di Silicio. La rigidità del materiale è essenziale, in quanto è necessario che la microleva si fletta, pertanto la punta non deve penetrare la superficie del materiale.

Con AFM è stata acquisita la variazione dell'altezza  $Z$  *Height* in funzione del tempo ( $t_{afm}$ ), operando in Contact Mode. Simultaneamente, tramite la scheda ELVIS II si è registrato il segnale di tensione del PSPD in funzione del tempo ( $t_{osc}$ ). Si noti che è necessario verificare che i tempi  $t_{afm}$  e  $t_{osc}$  siano in buona approssimazione considerabili uguali, ovvero che differiscano per valori di ordini di grandezza inferiori rispetto alle incertezze presenti sulle misure di altezza e differenza di potenziale. Una volta accertatisi di ciò, si è quindi valutata la sensibilità come il rapporto dei coefficienti angolari delle distribuzioni lineari dei dati raccolti (Figura 3.1a e 3.1b ). Tale relazione è facilmente

giustificata dai seguenti passaggi:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta Z} = \frac{\Delta V}{\Delta t_{osc}} \frac{\Delta t_{afm}}{\Delta Z} = \frac{A}{v} \quad (3.1)$$

dove nella penultima uguaglianza è stata utilizzata l'approssimazione di tempi uguali espressa in precedenza, e  $A$  e  $v$  indicano i coefficienti angolari degli andamenti della tensione e dell'altezza rispettivamente. Si noti che in Contact Mode viene applicata una



(a) Andamento di  $Z Height$  in funzione del tempo. (b) Andamento di  $V_{A-B}$  in funzione del tempo.

Figura 3.1: Andamenti acquisiti per valutare la sensibilità delle microleve AFM.

forza sulla punta la cui intensità è variata di un  $Gain$  da un valore minimo  $SetPoint$  ad un valore massimo  $Force Limit$ . Una volta raggiunto il valore massimo l'intensità diminuisce nuovamente fino al valore minimo di partenza. Si deve quindi considerare solamente metà delle curve acquisite per il fit lineare. La necessità di valutare la sensibilità attraverso la scheda ELVIS II è data dal fatto che l'acquisizione della PSD è stata effettuata tramite quest'ultima.

Si riportano in Tabella 3.1 i valori ottenuti per le tre microleve analizzate. Per ogni microleva sono state svolte tre acquisizioni, pertanto i valori forniti sono dati da una media aritmetica delle tre misurazioni. Le incertezze sono state calcolate con la propagazione degli errori dei coefficienti angolari valutate attraverso i fit lineari.

	S ( $\frac{V}{\mu m}$ )
NSC36B	66.09 $\pm$ 0.05
NSC36C	43.96 $\pm$ 0.03
NHCR	68.86 $\pm$ 0.05

Tabella 3.1: Valori ottenuti della sensibilità per le microleve prese in analisi.

Si è quindi proceduto ad acquisire la PSD allontanando la punta dal campione, in quanto in questa parte dell'esperimento la microleva deve essere libera di oscillare, utilizzando il *Dynamic Signal Analyzer* della Scheda ELVIS II. In questa fase dell'esperienza si è utilizzata la massima risoluzione dello strumento (3200 linee). Inoltre per ogni valore di frequenza sono stati acquisiti 500 valori della PSD, di cui è stata fatta una media pesata linearmente, in modo da diminuire notevolmente il rumore del segnale. Tali parametri sono stati impostati nel software della scheda di acquisizione. Una volta ottenuta la curva cercata, si è effettuato un fit non lineare della medesima con l'equazione 2.6, in modo tale da valutare i parametri da cui dipende la costante elastica. Nella Figura 3.2 è riportato il picco di risonanza ed il relativo fit non lineare della microleva NSC36C.

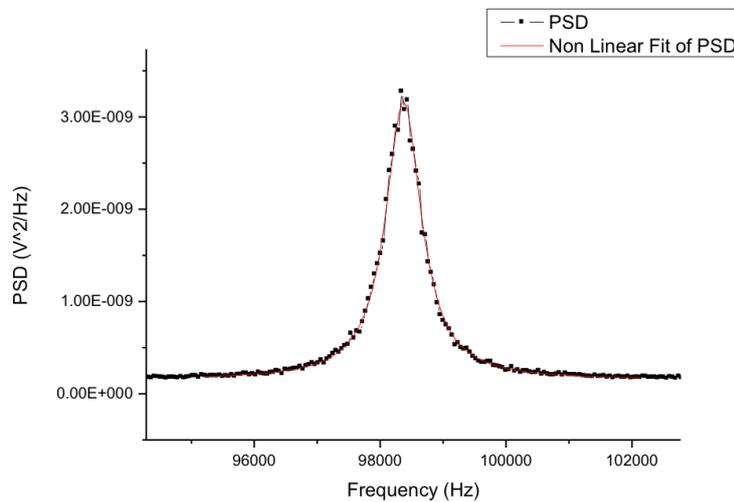


Figura 3.2: Picco di risonanza e relativo fit della microleva NSC36C.

Utilizzando la Formula 2.8 e successivamente la 2.9, si sono ottenuti i valori delle costanti elastiche delle microleve, riportati in 3.2. Nella medesima Tabella sono esposti anche i valori di  $Z$  Height. Si noti che lo strumento riesce a registrare cambiamenti di altezza dell'ordine del nanometro. Anche in questo caso si sono acquisite più curve PSD e si è eseguita una media aritmetica dei valori ottenuti. Le incertezze sono state calcolate attraverso propagazione degli errori sui parametri forniti dal fit non lineare.

	$k$ ( $\frac{N}{m}$ )	$\langle Z \rangle$ (pm)
NSC36B	$8.2 \pm 0.2$	$21.08 \pm 0.04$
NSC36C	$2.64 \pm 0.05$	$37.28 \pm 0.05$
NHCR	$95 \pm 2$	$2.07 \pm 0.04$

Tabella 3.2: Valori ottenuti della costante elastica delle microleve prese in analisi e della posizione lungo l'asse  $Z$

In ultima analisi si è svolta un'integrazione numerica della PSD, per valutare direttamente  $\langle V_{A-B}^2 \rangle$  come ampiezza della funzione a gradino (Figura 3.3).

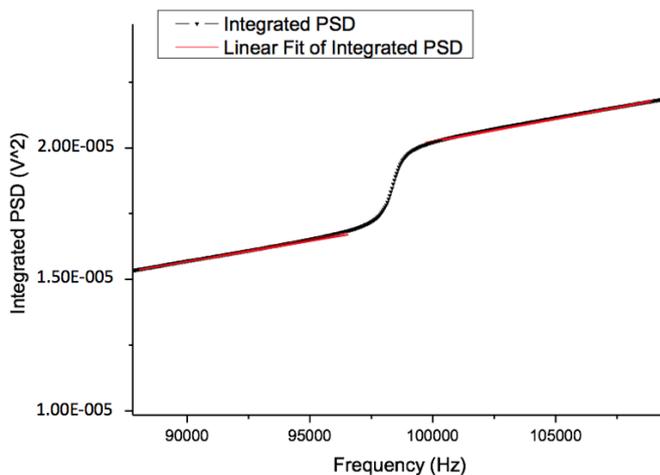


Figura 3.3: Integrazione numerica della PSD per i dati relativi alla punta NSC36C.

Si è utilizzata la formula seguente per ottenere tale ampiezza a partire dai fit lineari dei dati precedenti e successivi al picco di risonanza:

$$\langle V_{A-B}^2 \rangle = (A_s - A_p)f_0 + (B_s - B_p) \quad (3.2)$$

dove  $A$  e  $B$  sono rispettivamente il coefficiente angolare e l'intercetta della retta ottenuta dal fit lineare e  $p$  ed  $s$  indicano i dati precedenti e successivi al picco. Ottenuta la varianza del potenziale si è quindi valutato nuovamente la costante elastica con l'equazione 2.10. Questa analisi è stata svolta anche per controllare che i dati ottenuti tramite la scheda ELVIS II fossero veramente quelli di una PSD.

## 3.2 Descrizione dei Campioni Analizzati

In questa sezione sono descritti i tipi di campioni analizzati nell'esperimento e dei quali si è valutato il modulo elastico.

### 3.2.1 PDMS

Il campione del elastomero polidimetilsilossano PDMS è stato preparato nel laboratorio di Fisica della Materia della Prof. Beatrice Fraboni. Contiene una miscela di un olio siliconico (componente 1, sylgard 184 Dow Corning) e un reticolante (componente 2, sylgard 184, Dow corning). Una miscela di 10:1 è stata preparata e depositata su un vetrino. La reticolazione è stata effettuata a 90°C in forno per 1 ora.

### 3.2.2 P(VDF-TrFE)

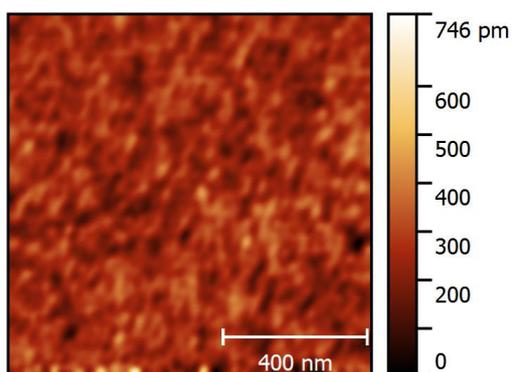
#### Film

La struttura del film è fatta dal copolimero P(VDF-TrFE) (65-35%) acquistato da Solvay. Il numero medio ed il peso molecolare medio ammontavano a 147 e 296  $Kg mol^{-1}$ , rispettivamente. Il peso molecolare medio del alcool polivinilico (PVA) (SigmaAldrich) era 80-90  $Kg mol^{-1}$ . P(VDF-TrFE) è stato dissolto in dimetilsolfossido (DMSO) e metil etil chetone (MEK). Una matrice 400 di silicio con rivestimento anti-adesivo fornisce una grata periodica in cui la dimensione del passo è lunga 4mm, larga 1.3 mm e alta 2mm. Gli stampi complementari alla matrice sono stati ottenuti da PDMS e poi posti sopra alla matrice. Stampo e matrice assemblati sono stati inseriti in una macchina per fare il vuoto, in modo tale da estrarre le bolle d'aria. Dopo l'indurimento per 3 ore a 60 °C, lo stampo di PDMS è stato sollevato dalla matrice. Le grate di polimero sono state fabbricate su un substrato di vetro, il quale nella superficie inferiore aveva connessi degli elettrodi di spessore pari a 100nm di Au e con 5nm di Cr come piano adesivo, preparato con evaporazione termica. Successivamente i substrati sono stati puliti con UV/ozono ed una goccia della soluzione con il polimero, P(VDF-TrFE) in DMSO, è stata posta sopra al substrato. Lo stampo di PDMS è stato posizionato sopra alla goccia di polimero e successivamente substrato e stampo, assemblati, sono stati pressati a caldo per 2 ore. La temperatura per P(VDF-TrFE) è stata impostata a 140 °C, cioè sopra la temperatura di Curie (120 °C) ma sotto la temperatura di fusione (150 °C) del copolimero.

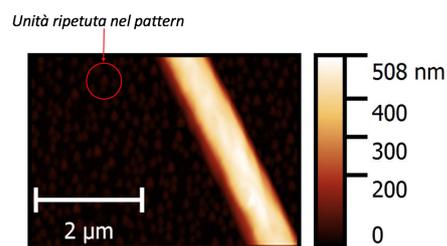
## Nanofibre

Le nanofibre di P(VDF-TrFE) che sono state analizzate in questo lavoro, sono state depositate con un processo di elettrospinning. Il medesimo copolimero del film, P(VDF-TrFE) (65/35) fornito da Solvay, è stato dissolto in una soluzione di acetone (70% vol.) e dimetilsolfossido (DMSO) (30% vol.). Il processo di elettrospinning è stato fatto con un classico apparato per la deposizione casuale di fibre in condizioni standard di temperatura e pressione. La regolazione della frequenza del flusso è avvenuta tramite l'utilizzo di una pompa che controllava il flusso della soluzione attraverso la punta, ed era impostato a 1 ml/h. Il piatto di metallo connesso a terra è stato posizionato a 15 cm di distanza dalla punta, alla quale è stata fornita una carica elettrica applicando  $\pm 20$  kV. Si sono quindi ottenute le nanofibre applicando un bias positivo e negativo a substrati di Au, ITO e Si/SiO<sub>2</sub>, i quali erano connessi al collettore metallico. La durata del processo è stata limitata manualmente, al fine di depositare un sottile film di materiale. Le immagini acquisite in PinPoint Mode delle nanofibre sono riportate in Figura 3.4b e 3.4c. Le immagini mostrano come lo spessore delle nanofibre possa cambiare anche di qualche micrometro. In entrambe le figure, specialmente nella 3.4b, appare un *pattern*. La presenza di tale forma ricorrente nell'immagine verrà ripresa successivamente.

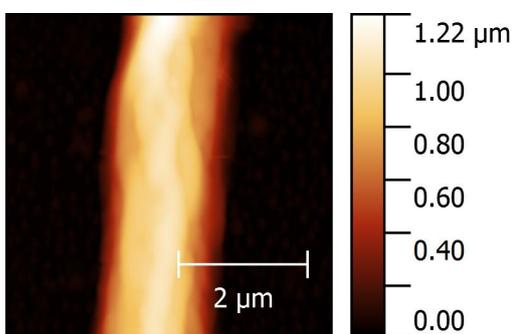
Per ottenere il composito di nanofibre di PVDF-TrFE e PDMS è stato prima depositato un tessuto di nanofibre sul vetrino e successivamente il PDMS. Per ottenere una superficie piatta il film composito è stato sottoposto a *spincoating* a 500 rpm per 3 min prima di essere messo in forno. In Figura 3.4d si riporta un'immagine delle nanofibre nel composito. In tale immagine è possibile vedere le nanofibre di copolimero immerse nell'elastomero, il quale, come noto, appare trasparente.



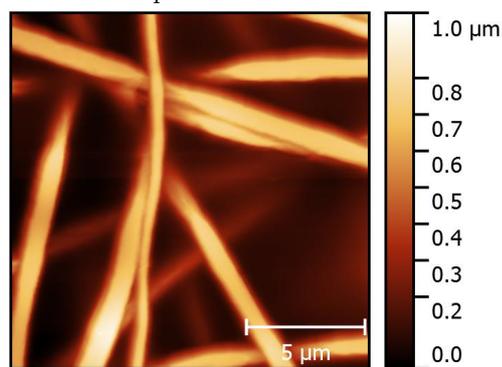
(a) Silicio utilizzato per valutare la sensibilità della scheda Elvis II e dell'AFM.



(b) Fibra sottile di P(VDF-TrFE) depositata su una superficie d'oro.



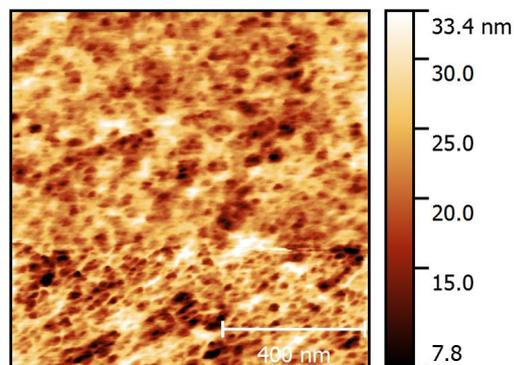
(c) Fibra larga di P(VDF-TrFE) depositata su una superficie d'oro.



(d) Fibre immerse in PDMS viste con AFM.



(e) Fibre depositate su una superficie d'oro viste al microscopio ottico.



(f) PDMS in Contact Mode

Figura 3.4: 3.4a, 3.4b, 3.4c, 3.4d e 3.4f sono immagini dei campioni ottenute con AFM in Contact Mode o PinPoint Mode. 3.4e è stata ottenuta al microscopio ottico.

### 3.3 Calcolo del Modulo Elastico

Anche in quest'ultima parte dell'esperimento si è proceduto, come primo passo, all'avvicinamento della punta della microleva calibrata al campione. Per i campioni con PDMS si è utilizzata la Contact Mode, per il copolimero, invece, si è operato in PinPoint Mode, e si sono anche acquisite immagini del materiale. In Tabella 3.3 sono riportati i valori impostati sia per Contact Mode sia per PinPoint Mode.

	SetPoint $nN$	Force Limit $nN$	Z Highest $\mu m$	Z Lowest $\mu m$	Speed $\frac{\mu m}{s}$
NSC36B	48	120	0.1	-0.3	0.1
NSC36C	24	60	0.1	-0.3	0.1
NHCR	400	1000	0.01	-0.03	0.1

Tabella 3.3: Valori impostati per i parametri di AFM, per operare in contact mode. Si tenga presente che le punte NSC36 sono state utilizzate su PDMS, con e senza nanofibre, mentre NCHR ha agito sul copolimero, film e nanofibre.

Si sono quindi ottenuti i dati della spettroscopia di forza, ovvero  $Z$  Height e  $V_{A-B}$ . A titolo di esempio è riportato in Figura 3.5 l'andamento dei dati acquisiti per la punta NSC36B su PDMS.

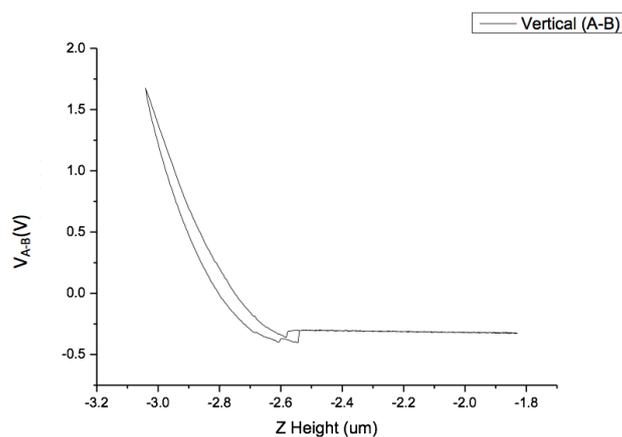


Figura 3.5: Spettroscopia F/D eseguita su PDMS con la punta NSC36B.

Utilizzando un fit lineare si è valutato l'offset delle ordinate, dovuto al disallineamento del PSPD e al movimento della microleva non esattamente parallelo all'asse ottico, e lo si è sottratto ai dati. Per comodità indicheremo con  $V_{A-B}$  i nuovi valori di tensione. Si noti che in questa fase dell'esperimento l'unico strumento utilizzato è AFM, pertanto si è reso necessario calcolare la sensibilità ( $S$ ). Dai dati si sono quindi calcolati la deflessione  $D = \frac{V_{A-B}}{S}$  e l'indentazione  $x = ZHeight - D$ . Utilizzando il valore della costante elastica misurato nella prima parte dell'esperienza, si sono ottenuti i valori della forza elastica  $F = kD$ .

Per valutare  $\sigma$ , ovvero l'esponente della legge di potenza 2.11, si è calcolata numericamente la derivata della forza  $F$  rispetto all'indentazione  $x$  e si sono fittati i dati ottenuti secondo la relazione lineare 2.12. Tale operazione è stata eseguita sul campione di PDMS e di PDMS con nanofibre di P(VDF-TrFE), in quanto per gli altri campioni, essendo questi sensibilmente meno elastici, l'indentazione era solo di qualche nanometro, per cui il rumore era eccessivo. A causa di tale rumore, infatti, la derivata numerica perde di significato. Per ciascuna punta sono state effettuate cinque acquisizioni, che hanno riportato come valore medio dell'esponente  $\sigma = 1.92 \pm 0.08$ , dove l'incertezza è data dalla propagazione dell'errore fornito dal fit. In Figura 3.6 si riporta uno degli andamenti lineari ottenuti per calcolare l'esponente.

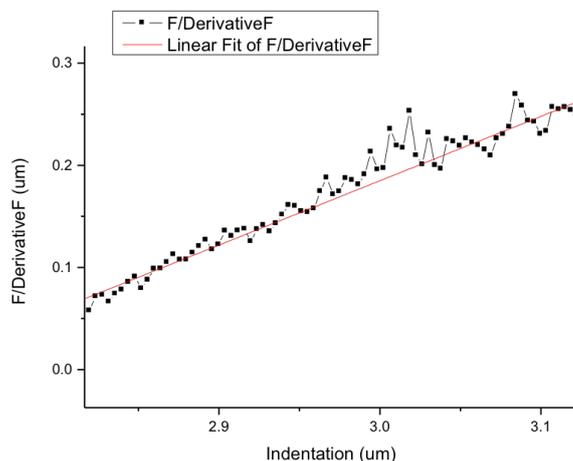


Figura 3.6: Fit lineare per il calcolo dell'esponente della legge di potenza attesa tra la forza e l'indentazione.

Per la valutazione del modulo elastico si è poi approssimato l'esponente a 2, e si è quindi assunta come forma geometrica ideale delle punte il cono. Una volta noto l'esponente è possibile calcolare l'offset dell'indentazione. Infatti, se si considera l'equazione di una parabola generica:

$$F = Ux^2 + Rx + T \quad (3.3)$$

allora riscrivendola, con pochi semplici passaggi, come

$$F = U\left(x + \frac{R}{2U}\right)^2 + T - \left(\frac{R}{2U}\right)^2 \quad (3.4)$$

ed osservando l'equazione 2.11, si ottiene

$$a = U \quad (3.5)$$

$$x_0 = -\frac{R}{2U} \quad (3.6)$$

Si noti inoltre che, per ottenere la relazione 2.11 si ha la condizione  $T = \left(\frac{R}{2U}\right)^2$ . A partire dal fit non lineare, si sono quindi calcolati  $x_0$  ed  $a$ , ed utilizzando la Formula 2.14, è stato possibile valutare il modulo elastico dei campioni presi in analisi. Nella Tabella 3.4 sono riportati i valori ottenuti per il modulo elastico di tutti i campioni analizzati. Si tenga presente che per ogni campione sono state effettuate cinque acquisizioni, pertanto si riporta la media aritmetica. Per quanto riguarda le incertezze, esse sono state ottenute attraverso la propagazione degli errori dei parametri del fit non lineare.

	$E$ (MPa)
PDMS	$1.92 \pm 0.04$
PDMS con Nanofibre	$2.99 \pm 0.06$
P(VDF-TrFE) (Film)	$(3.67 \pm 0.07) \times 10^5$
P(VDF-TrFE) (Nanofibre)	$(1.11 \pm 0.02) \times 10^5$

Tabella 3.4: Valori ottenuti per il modulo elastico dei campioni presi in analisi.

I valori ottenuti per il film di copolimero e per le nanofibre, utilizzando la microleva NCHR, sono sensibilmente sovrastimati rispetto a quelli calcolati macroscopicamente (8 GPa). La ragione è da ricercarsi nella qualità della punta della microleva utilizzata. Si ha ragione di credere, infatti, che tale punta non fosse accuminata, bensì piatta. A favore di questa ipotesi, osservando la Figura 3.4b, è possibile notare la presenza di un *pattern*. Dalle specifiche del costruttore, è noto il raggio di curvatura della punta (circa 5 nm). Inoltre, dalla Figura 3.4b è possibile valutare il raggio effettivo della punta (circa 200 nm). Poiché le aree differiscono quindi di due ordini di grandezza, allo stesso modo differiranno le pressioni e pertanto i moduli elastici. Il metodo è invece da ritenere valido, in quanto i valori ottenuti per il PDMS rientrano nell'intervallo di quelli attesi. Per quanto riguarda il fit non lineare valgono le stesse considerazioni fatte per le curve nelle Figure 3.1a e 3.1b. Pertanto si è considerato soltanto l'aumento dell'intensità della forza oppure la fase opposta. L'andamento complessivo della curva  $F/x$  è riportato in Figura 3.7.

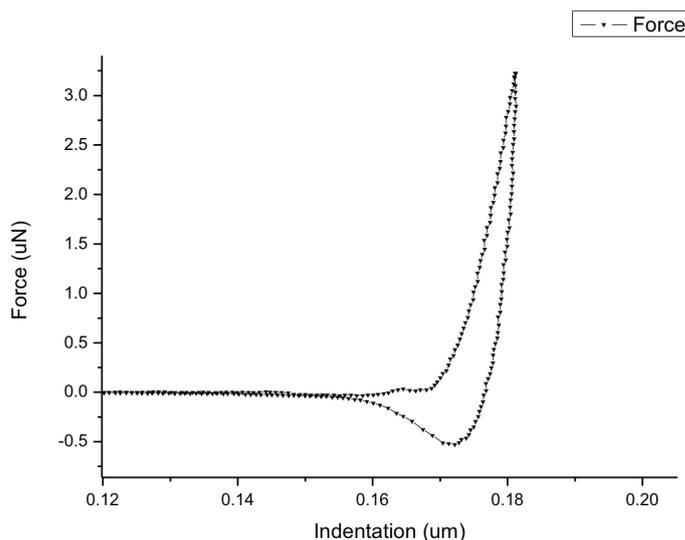
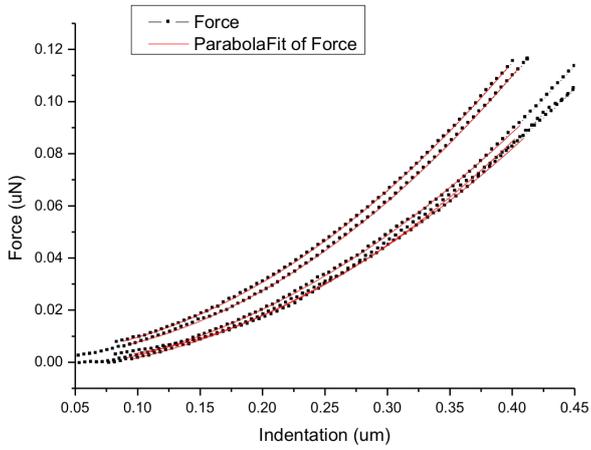


Figura 3.7: Andamento dell'intensità della forza ( $F$ ) in funzione dell'indentazione ( $x$ ) del campione di nanofibre di P(VDF-TrFE), analizzato con la punta NHCR.

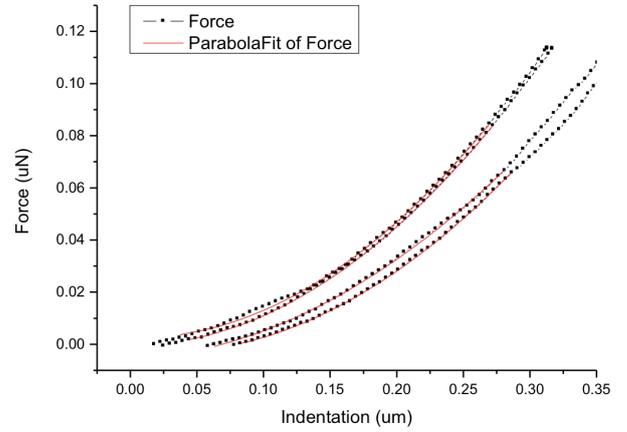
Diversamente rispetto alla calibrazione della costante elastica, in questo caso l'aumento e la diminuzione dell'intensità della forza applicata hanno due andamenti simili, ma differenti, soprattutto nel caso del copolimero. Infatti, mentre aumenta l'indentazione

della punta, il P(VDF-TrFE), soprattutto le nanofibre, si comporta come un materiale viscoelastico, pertanto si deforma, oltre a fornire una risposta elastica. Quando l'indentazione diminuisce il comportamento viscoso è invece trascurabile. Si è pertanto deciso di considerare gli andamenti relativi alla diminuzione dell'intensità della forza applicata. Si noti che, tramite questo esperimento, è possibile valutare l'intensità delle forze viscosoelastiche (o di adesione) agenti sulla punta, semplicemente valutando il *gap* tra i due andamenti. Osservando la Figura 3.7, si può quindi affermare, con una stima totalmente qualitativa, che le forze di adesione del P(VDF-TrFE) sono dell'ordine dei 500 nN.

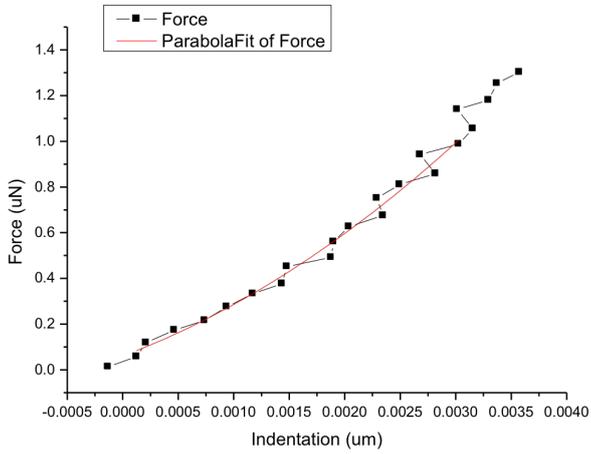
In Figura 3.8 sono riportate le curve Forza - Indentazione ottenute per i diversi campioni analizzati. Le curve rappresentate sono unicamente quelle con intensità decrescente della forza applicata. La 3.8a illustra le cinque acquisizioni effettuate con la punta NSC36B sul PDMS. Come si può apprezzare dal grafico, l'indentazione massima ottenuta è dell'ordine di qualche centinaia di nanometri. La 3.8b illustra invece quattro andamenti ottenuti con la medesima punta sul PDMS con le nanofibre di copolimero. Si noti che in tal caso l'indentazione è inferiore. Il materiale pertanto risulta più rigido. La 3.8c è la curva ottenuta con NCHR sul film di P(VDF-TrFE). Come atteso, poichè il copolimero è un materiale molto più rigido, l'indentazione effettuata su di esso è di pochi nanometri. La 3.8d mette a confronto due nanofibre differenti di copolimero, mostrate in Figura 3.4b e 3.4c. Si nota che la fibra di dimensioni più piccole subisce minor indentazione a parità di forza applicata. Infine, confrontando la 3.8c e 3.8d, è possibile affermare che il copolimero in formato di nanofibra è meno rigido, rispetto agli stimoli meccanici della punta.



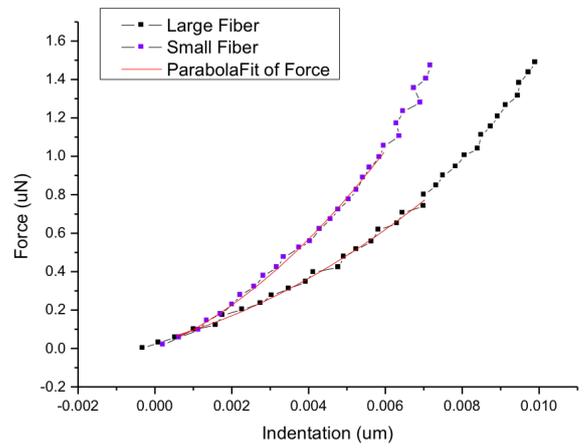
(a) Punta NSC36B su PDMS



(b) Punta NSC36B su PDMS con Nanofibre di copolimero



(c) Punta NCHR sul film di P(VDF-TrFE)



(d) Punta NCHR sulle Nanofibre di copolimero

Figura 3.8: Andamenti Forza - Indentazione.

# Conclusioni

Materiali ferroelettrici organici, come il polivinilidenfluoruro (PVDF) e il suo copolimero con il trifluoroetilene (TrFE), hanno attirato molto interesse nella ricerca tecnologica per le promettenti potenziali applicazioni nella moderna elettronica biocompatibile, flessibile, e a basso costo, così come nella raccolta di energia per strumenti autoalimentati e biosensori. All'attuale stato della ricerca, P(VDF-TrFE) è il miglior candidato per lo sviluppo di applicazioni e dispositivi innovativi, tuttavia devono essere svolti maggiori studi per migliorare le prestazioni di tale materiale.

In questa tesi si è utilizzato e verificato il metodo di calibrazione termica per la costante elastica delle microleve AFM. Tale metodo è da considerarsi valido non solo per la qualità dei risultati, ma anche per il tempo necessario per applicarlo e la minima strumentazione necessaria. È stato inoltre ottenuto microscopicamente il valore del modulo elastico sia per un film di P(VDF-TrFE) sia per le nanofibre dello stesso copolimero, ed anche per un composto di copolimero e PDMS. Grazie a tali misure si ha quindi la possibilità di conoscere in modo più approfondito questo nuovo materiale e di indagarne le proprietà elettromeccaniche, strettamente correlate alla sua elasticità.



# Bibliografia

- [1] Park System, *NX10 User's Manual 2.1.6*, Manual, 2013.
- [2] Francesco Calavalle, *Electrospun Nanofibers for Electromechanical Transduction Investigated by Scanning Probe Microscopy*, Thesis, 2016.
- [3] Trevor King, *Thermal Cantilever Calibration, Equipartition theorem and power spectral density fitting*, Article distributed under the GNU Free Documentation License, 2009.
- [4] Hans-Jürgen and Manfred Jaschke, *Calculation of thermal noise in atomic force microscopy*, Article, 1995.
- [5] JPK Instruments, *Determining the elastic modulus of biological samples using atomic force microscopy*, Application Note.