

COMPITI E SUDDIVISIONE FONDI TRA LE UNITÀ DI RICERCA
prot. 2005022141

Coordinatore Scientifico	Luciano LANOTTE
Ateneo	Università degli Studi di NAPOLI "Federico II"
Titolo della Ricerca	Produzione, caratterizzazione e modellistica di film nanogranulari con innovazioni nelle caratteristiche magnetiche, magnetoresistive o magnetoelastiche
Finanziamento assegnato	Euro 136.000
Durata	24 Mesi

Obiettivo della Ricerca

Sebbene gli studi e le applicazioni dei films magnetici nanogranulari a più componenti siano partiti da più di 10 anni orsono, ancora degli avanzamenti devono essere fatti nella comprensione dei fenomeni fisici fondamentali che governano gli effetti fisici magnetoresistivi e magnetostrittivi che si verificano per opportune composizioni e dimensioni delle particelle costituenti i films, come pure è ancora in avanzamento la definizione delle ottimali tecniche e condizioni di produzione. Il presente progetto intende perseguire tre preminenti obiettivi che costituiscono un'evoluzione rispetto allo stato dell'arte attuale:

I°- Una delle tecniche di deposizione utilizzata per la deposizione dei films magnetici nanogranulari è l'ablazione con impulsi laser. La durata degli impulsi adottati è dell'ordine del nanosecondo e vengono depositate particelle sino a costituire uno strato continuo; la dimensioni delle particelle depositate dipende fortemente dalla pressione e dall'atmosfera in cui si lavora. Gli impulsi vengono sparati sotto una inclinazione fissa (generalmente a 45 gradi con la superficie del bersaglio designato) con una energia che generalmente può variare da frazioni a decine di milliJoule. Ad ogni impatto l'assorbimento dell'energia è così repentino che il materiale colpito esplose riducendosi a particelle atomiche che si dipartono verso il lato libero della superficie con grande energia meccanica iniziale. Queste particelle atomiche si depositano su di un substrato, che può essere di svariata natura (mica, quarzo...) e si ricompongono in particelle di dimensioni nanometriche (5-100 nm). Queste dimensioni dipendono molto dal tempo di raffreddamento, dalla temperatura con cui il materiale atomizzato perviene sul substrato (migliaia di Kelvin) sino alla temperatura di solidificazione. Ecco perché sono molto influenti: la pressione del gas inerte che si usa nella camera di deposizione, la temperatura del substrato ed i coefficienti di conduzione termica del materiale di cui è fatto. Recentemente è stato mostrato da uno dei gruppi partecipanti a questo progetto che, se vengono usati impulsi di durata minore (tra i picosecondi ed i femtosecondi) il materiale colpito non viene atomizzato, bensì risulta spappolato in particelle nanometriche che esplodono dalla superficie colpita e vanno a depositarsi ancora in fase fluida sulla superficie di raccolta, solidificandosi rapidamente su di essa e formando un insieme di particelle strettamente agglomerate, ma che mantengono la loro individualità. Questo processo può avvenire anche non in atmosfera inerte ed anche a pressione ambiente.

Tra le peculiari caratteristiche connesse con l'innovato meccanismo di ablazione laser ultraveloce vi è la particolare forma e disposizione delle particelle, che risultano essere degli ellissoidi oblati tutti disposti con la sezione di area massima parallela alla superficie del substrato. Ciò è dovuto alla deformazione che le particelle subiscono all'impatto con il substrato prima di solidificarsi.

Un obiettivo preminente del progetto è appunto lo sviluppo della tecnica di deposizione con impulsi laser ultrabrevi, sino ad ottenere elevata eccentricità delle particelle in modo che il film ottenuto si presenti come la sovrapposizione di tante particelle di forma lenticolare, rigorosamente disposte con la sezione maggiore parallela al superficie dello strato di supporto e con spessori al disotto della decina di nanometri. Questo perché detta forma e disposizione delle particelle permetterebbe di ottimizzare ed uniformare la risposta magnetica, magnetostrittiva o magnetoresistiva, in dipendenza della natura dei materiali componenti le particelle.

II°- La tecnica di deposizione con impulsi laser, descritta al punto I°, come pure le tecniche di magnetron sputtering sia in continua (d.c.), sia a radiofrequenze (r.f.), permettono di codepositare più materiali e di ottenere depositi continui che risultano costituiti da particelle ciascuna replicante il materiale genitore e intimamente frammiste.

Si possono così ottenere films di nanoparticelle magnetiche (Fe, Co, Ni, ...) non tanto separate le une dalle altre da impedirne l'interazione, immerse in una matrice di particelle non magnetiche. Queste ultime possono avere proprietà conduttive (Cu, Ag) o non conduttive (Si, Polimero...). In entrambi i casi ha luogo l'effetto magnetoresistivo gigante (GMR), ossia una variazione anche del 100% della resistività quando viene applicato un campo magnetizzante esterno che polarizza magneticamente gli elettroni di conduzione. Nel secondo caso quando la distanza tra le particelle conduttrici è al disotto del libero cammino medio nel materiale magnetico (che è anche conduttore) si verificano le condizioni per una magnetoresistenza gigante dominata dall'effetto tunnel e pertanto denominata tunnel magnetoresistivity (TMR).

Un obiettivo del progetto è da un canto di migliorare l'entità dell'effetto magnetoressistivo nelle due tipologie sopra menzionate, utilizzando la codeposizione mediante impulsi laser ultrabrevi e dall'altro di investigare le conseguenze della formazione di sistemi ibridi GMR-TMR, anche ottenuti per sputtering, ossia insiemi nanoparticellari del tipo Fe-Ag-Ni-polimero in cui tra particelle magnetiche vi siano interposte particelle conduttive e non conduttive, con dimensioni tali da essere attivabile l'effetto magnetoresistivo gigante mediante polarizzazione magnetica dei momenti elettronici, in presenza sia di conduzione elettronica tipica per strutture eterogenee sia di effetto tunnel.

III°- Gli effetti magnetoelastici, ossia gli accoppiamenti reversibili tra deformazione e stato di magnetizzazione di un materiale magnetico, sono noti dalla fine dell'ottocento, ma solo con l'evoluzione di materiali artificiali, a base di terre rare e metalli di transizione, avvenuta negli ultimi venti anni, si è attenuata la possibilità di deformazioni magnetostrittive dell'ordine di alcune parti su mille e si sono incrementate le loro applicazioni in dispositivi attuatori e sensori. Il limite maggiore dei materiali a magnetostrizione gigante risiede negli alti campi magnetici necessari ad attivare la loro deformazione (almeno decimi di Tesla). Da alcuni anni si è provato a codepositare materiali fortemente magnetostrittivi con materiali magnetici molto dolci, al fine di ottenere deformazioni relative comunque grandi (vicino a un millesimo) mediante campi magnetizzanti molto più bassi che per i magnetostrittivi standard (sino a decine di A/m contro le centinaia di migliaia di A/m necessari per la magnetostrizione gigante tradizionale). Queste condizioni ottimali sono state ottenute mediante la formazione di multistrati, con tecniche alquanto complesse, i quali inoltre presentano la necessità di opportuni trattamenti per uniformare la risposta magnetostrittiva nel piano dei films.

Un ulteriore obiettivo del progetto proposto è quello di realizzare risultati magnetoelastici ottimali (alta magnetostrizione, bassi campi di eccitazione, uniformità di risposta preferenziale nel piano dello strato) sinora ottenuti solo in films a multistrati, costruendo films nanogranulari costituiti da particelle di materiale a magnetostrizione gigante distribuite in una matrice di particelle magnetiche ad alta magnetizzazione di saturazione e bassi campi magnetizzanti. Ciò porterebbe ad una evidente riduzione dei costi per la produzione dei dispositivi per la micromeccanica ed a prestazioni che potrebbero anche essere superiori a quelle attuali.

Innovazione rispetto allo stato dell'arte nel campo

Questo progetto riguarda films nanogranulari di due principali tipologie: a) nanoparticelle di materiale magnetico frammiste con nanoparticelle non magnetiche (ad esempio CO-Cu, Fe-Ag, Ni-Si, Fe-Ag-Polymer...) che presentano effetti magnetoresistivi giganti; b) insieme di nanoparticelle di materiale magnetostrittivo "duro" e nanoparticelle che esibiscono ferromagnetismo "dolce" (ad esempio, Tb_{0.7}CDy_{0.3}Fe₂-Ni, Terfenol-Fe...) che mantengono elevate deformazioni magnetoelastiche ma a campi magnetizzanti vicini a quelli di saturazione dei ferromagneti dolci.

I partners del progetto posseggono le competenze e la strumentazione sia per realizzare detti films con tecniche affidabili, quali dc magnetron co-sputtering, rf magnetron sputtering e pulsed laser ablation, sia per caratterizzare i materiali prodotti nelle proprietà magnetiche (da 2K a 1000K), magnetostrittive, magnetoresistive e strutturali, collegandole tra di loro.

Gli avanzamenti proposti dal progetto rispetto allo stato dell'arte internazionale si fondano particolarmente su tre aspetti:

- I. innovazioni nella tecnica di produzione per laser ablation che riguardano preminentemente l'uso di impulsi ultraveloci sino alle durate del centinaio di picosecondi, mentre le tecniche standard prevedono l'uso d'impulsi con durate del nanosecondo;
- II. la produzione di composizioni innovative, quali ad esempio TbDyFe-Fe per films magnetostrittivi e Fe-Ni-Ag-Polimero per films magnetoresistivi;
- III. il confronto tra tecniche di produzione differenti che dovrebbero portare a differenti forme, dimensioni ed anisotropie magnetiche dei nanograni, con riproduzione di composizioni anche già note ma fornenti caratteristiche magnetiche o magnetoresistive o magnetoelastiche differenti.

Le premesse conoscitive ed applicative preesistenti fanno prevedere che i tre aspetti sopra elencati possono portare al raggiungimento dei seguenti rispettivi obiettivi:

- I. produzione di films con grande anisotropia di forma delle particelle accompagnata da notevole preorientamento delle stesse, che possono portare a prestazioni magnetiche, magnetoelastiche o magnetoresistive più semplicemente ottenute, od addirittura migliori rispetto ai materiali attualmente noti;
- II. la realizzazione di films in cui le innovate condizioni d'interazione tra le nanoparticelle comportino un abbassamento dei campi di eccitazione dell'effetto magnetostrittivo, o dell'effetto magnetoresistivo, rispetto agli attuali valori di lavoro, con relative conseguenze positive per le applicazioni nella registrazione magnetica ed in sensoristica; ottenimento di films magnetoresistivi ibridi in cui siano co-presenti meccanismi di magnetoresistenza con effetto tunnel e di magnetoresistenza gigante standard;
- III. approfondimenti nella conoscenza fondamentale del nanomagnetismo in strutture simili per composizione ma differenti per anisotropia magnetocristallina, di forma e di stress.

Criteri di verificabilità

I criteri di verifica della attività svolta si baseranno sui risultati scientifici ottenuti ed i films con caratteristiche innovative prodotti. I passi che s'intende possano essere verificati saranno in successione temporale:

- I- modifica ed implementazione delle strumentazioni di produzione di film nanogranulari compositi mediante impulsi laser ultrabrevi e per dc-magnetron co-sputtering; ottenimento, in particolare, di films costituiti da materiali di differente natura magnetica e conduttiva o da materiali magnetici e non magnetici
- II- realizzazione della caratterizzazione della morfologia dei film nanogranulari e confronto tra le varie tecniche messe in atto nelle unità cooperanti
- III- realizzazione della caratterizzazione delle proprietà magnetiche dei film compositi nanogranulari prodotti e valutazione degli effetti di differenti morfologie, proprietà e percentuali di partenza delle particelle componenti
- IV- analisi delle superfici mediante tecniche magneto-ottiche per l'individuazione del ruolo delle anisotropie magnetiche
- V- realizzazione della misura delle proprietà di magnetotrasporto e/o effetto Hall
- VI- ottimizzazione delle prestazioni magnetiche ed elastomagnetiche in film adatti a microdispositivi, tramite codeposizione di materiali magnetici soft e hard
- VII- ottimizzazione delle proprietà di magnetotrasporto e di effetto Hall mediante opportuna variazione percentuale degli elementi componenti e/o la riduzione dello spessore delle nanoparticelle e la loro orientazione privilegiata

Importante punto di verifica del valore dei risultati ottenuti saranno anche le pubblicazioni internazionali prodotte e la comunicazione dei risultati in convegni internazionali.

Non si esclude, nel caso della realizzazione di composizioni e metodologie del tutto innovative, il deposito di brevetti.

Elenco delle Unità di Ricerca

Sede dell'Unità	Università degli Studi di NAPOLI "Federico II"
Responsabile Scientifico	Luciano LANOTTE
Finanziamento assegnato	Euro 57.800

Compito dell'Unità

L'unità di Napoli dovrà coordinare la produzione di films magnetici nanogranulari a più elementi componenti, e la loro caratterizzazione strutturale, magnetica, magnetoelastica e conduttiva, al fine di determinare la correlazione tra dette caratteristiche e le condizioni di produzione, dimensioni, composizione e forma delle particelle costituenti i films.

Poiché il gruppo di ricercatori dell'unità di Napoli, afferenti al Dipartimento di Scienze Fisiche, ha contribuito in modo rilevante alle prime esperienze di produzione di film continui nanogranulari mediante ablazione con impulsi laser, di durata inferiore al picosecondo, compito preminente di detta unità sarà l'approfondimento delle potenzialità di detta tecnica innovativa (uPLD).

La unità di Napoli comprende anche un gruppo di ottici del Dipartimento di Scienze Fisiche, che dovrà mettere le sue competenze relativamente all'uso delle sorgenti laser, ed un gruppo di colleghi chimici del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, che s'incaricherà degli aspetti collegati alla stabilità termica ed alle proprietà meccaniche dei film prodotti, aspetti non secondari in vista delle potenziali applicazioni in dispositivi sensori.

A Napoli verranno analizzati i film prodotti (anche mediante sputtering presso le altre unità) utilizzando Vibrating Sample Magnetometry (VSM), per le caratteristiche magnetiche quasi-statiche in funzione della temperatura (campi coercitivi e di saturazione, intensità di magnetizzazione in cicli di isteresi, anisotropia magnetica e magnetoelastica), e mediante Atomic Force Microscopy (AFM) per la caratterizzazione morfologica nanogranulare (forma, dimensioni, anisotropia di distribuzione spaziale). La microscopia a forza magnetica (MFM) dovrà essere impiegata in quei casi in cui si prevede un'anisotropia magnetica ortogonale al piano dei film.

I film prodotti tramite uPLD, nella loro costituzione finale, dovranno presentare alternanza di particelle lamellari (con spessore nanometrico) di elementi magnetoelastici e ferromagnetici dolci, oppure magnetici e non magnetici, variando la natura di questi ultimi da isolanti a conduttori ed indagando anche condizioni ibride in cui particelle magnetiche sono contenute in una matrice granulare non magnetica costituita sia da particelle conduttrici sia da particelle non conduttrici (es. TbDyFe-Fe, Fe-Ag, Ni-Si, Fe-Cu-Polimero, Co-Cu-Si...). In questi films nanocompositi la preorientazione ordinata delle particelle, il loro piccolo spessore (alcuni nanometri) e l'anisotropia di forma dovranno riprodurre in scala locale condizioni di accoppiamento magnetico o magnetoresistivo, o magnetoelastico, simili a quelli sinora realizzati soltanto con multistrati, migliorando le prestazioni rispetto a questi ultimi.

Presso la unità di Napoli, oltre alla caratterizzazione magnetica e morfologica già sottolineata, dovranno allora essere eseguite altre due caratterizzazioni:

1. Misure magnetoresistive e di effetto Hall per una prima selezione dei films che presentano effetti magnetoresistivi giganti, da inviare successivamente presso la unità di Ferrara al fine di una più approfondita caratterizzazione
2. Misure di magnetostrizione nei films nanogranulari: una misura indiretta mediante la determinazione delle curve di magnetizzazione con VSM mantenendo i films sotto una sollecitazione meccanica costante; una misura diretta, tramite la determinazione della deflessione di un bistrato "film magnetostrittivo/substrato non magnetico" prodotta da un campo magnetizzante esterno (tecnica cantilever).

Un ulteriore ruolo che dovrà essere svolto dalla unità di Napoli consiste nel coinvolgimento delle altre realtà nazionali ed internazionali, interessate alle tematiche del progetto, sui risultati ottenuti; ciò anche tramite un workshop di chiusura del progetto in cui vengano tratte conclusioni ed indicate prospettive.

Sede dell'Unità	Università degli Studi de L'AQUILA
Responsabile Scientifico	Franco D'ORAZIO
Finanziamento assegnato	Euro 42.800

Compito dell'Unità

La PRIN "Produzione, caratterizzazione e modellizzazione di film nanogranulari con innovative proprietà magnetiche, magnetoresistive e magnetoelastiche" si collega in pieno con le tematiche fisiche fin qui approfondite dal gruppo dell'Aquila. Detta sede potrà dare quindi un sostanziale contributo mantenendosi in stretto contatto con le altre unità per poter sintetizzare e portare a comprensione la massa di risultati così ottenuti.

Relativamente alla produzione, il ruolo della unità dell'Aquila consiste nella realizzazione di campioni mediante l'apparato rf magnetron sputtering che permette la crescita di film utilizzando anche degli isolanti come substrati o materiali da depositare.

Quindi costituisce un'alternativa ed un completamento per la realizzazione di campioni rispetto all'unità di Ferrara. I due apparati di sputtering a disposizione hanno caratteristiche differenti e lavorano in condizioni di pressione del gas e di temperatura del substrato differenti, per cui i materiali di confronto che si otterranno con questi apparati potranno anche essere confrontati tra loro in modo da capire quali caratteristiche sono specifiche della tecnica di produzione del materiale e quali connesse alla composizione del materiale stesso.

La produzione di sistemi di particelle magnetiche disperse in materiali non magnetici potrà avvenire con la tecnica degli strati incompleti che consente nel caso di materiali non solubili tra di loro di ottenere sistemi di particelle di differente taglia variando la durata della deposizione dello strato magnetico incompleto.

Un altro importante ruolo della unità dell'Aquila riguarderà la caratterizzazione delle proprietà magnetiche collettive dei films prodotti, mediante apparati alternativi a quelli presenti nelle altre sedi e nello specifico.

-Magnetometro a gradiente di campo alternato con elettromagnete da 1.4 Tesla. Il vantaggio di questo sistema è la pronta disponibilità della misura in quanto né il magnete, né il sistema di rivelazione della magnetizzazione richiedono l'uso di elio liquido. Esso permette misure di cicli di isteresi con determinazione dei parametri magnetici quali campo coercitivo, rimanenza magnetica, ecc. Permette anche di eseguire misure di cicli minori e curve di magnetizzazione rimanente isoterma (IRM) e di demagnetizzazione rimanente (DCD) per un'ulteriore indagine circa i meccanismi di scambio all'interno del materiale.

-Apparato di Magneto-ottica. Questo sistema permette l'esecuzione di misura dei vari effetti magneto-ottici e quindi dei cicli di isteresi e delle loro particolarità (eccetto la misura assoluta della magnetizzazione di saturazione). In particolare, l'effetto Kerr (MOKE) si rivela particolarmente utile nello studio dei film magnetici in quanto, essendo una tecnica di indagine di superficie, può rivelarsi più sensibile rispetto a tecniche magnetometriche di volume quando gli spessori dei film stessi siano particolarmente ridotti e la massa del campione di materiale magnetico particolarmente piccola.

Questa indagine risulterà molto utile nel determinare l'importante ruolo delle anisotropie magnetiche nei film nanogranulari ottenuti con le diverse tecniche disponibili in tutte le sedi proponenti. L'apparato MOKE è dotato di un elettromagnete da circa 0.6 Tesla e di un criogeneratore a ciclo chiuso di He che permette di raffreddare il campione fino a 5 K.

-Apparato per misure di magneto-resistenza ed effetto Hall. Queste misure vengono attualmente effettuate utilizzando l'apparecchiatura criogenica e parte dell'elettronica dell'apparato per misure magneto-ottiche. La spesa maggiore all'interno di questo programma di ricerca (Euro 30.000) sarà dedicata a rendere indipendenti i due apparati di misura.

-Sussettometro a.c. con cui è possibile determinare la suscettività magnetica iniziale dei materiali nell'intervallo di frequenze tra 5 e 10000 Hz e nell'intervallo di temperature tra 15 e 300 K. Questa strumentazione sarà utile solo se i campioni avranno una sufficiente...

Sede dell'Unità	Università degli Studi di FERRARA
Responsabile Scientifico	Franco RONCONI
Finanziamento assegnato	Euro 35.400

Compito dell'Unità

Dal 1997, il gruppo di Ferrara è attivamente impegnato nello studio della correlazione tra fenomeni magnetoresistivi dipendenti dallo spin e le proprietà magnetiche e strutturali dei sistemi granulari metallo-metallo ottenuti mediante dc-magnetron co-sputtering. Il contributo al progetto da parte del gruppo di Ferrara sarà perciò principalmente rivolto a detta tematica.

Il primo anno sarà dedicato alle seguenti azioni specifiche:

-Produzione di film granulari metallo-metallo mediante dc-magnetron co-sputtering. Per l'analisi della composizione in tempo reale durante la crescita dei film, verrà utilizzata la spettroscopia di fluorescenza della radiazione X in riflessione totale. Questo tipo di analisi non influenza il processo di crescita, ossia non altera sia la superficie del film, sia la dinamica della deposizione. Confronto delle proprietà dei film granulari ottenuti con la tecnica dc-magnetron co-sputtering con quelle relative alle tecniche di ablazione mediante fascio laser pulsato dal gruppo di Napoli e di rf-magnetron sputtering dal gruppo dell'Aquila.

- La caratterizzazione magnetica statica dei sistemi prodotti da tutti i partner del progetto allorché è richiesta elevata sensibilità, sarà effettuata mediante l'utilizzo del magnetometro dc SQUID e dello spettrometro Mössbauer.

I film granulari allo stato metastabile composti da specie atomiche magnetiche e non-magnetiche aventi una trascurabile solubilità (per esempio Fe-Ag), saranno trattati termicamente mediante l'uso di un calorimetro differenziale a scansione (DSC) al fine di migliorare le proprietà magnetoresistive giganti (GMR), oppure per ottenere nuove fasi magnetiche nanostrutturate mediante reazioni allo stato solido e rilevare eventuale magnetoresistenza tunnel (TMR). La spettroscopia Mössbauer sarà utilizzata per analizzare la composizione dei cluster e del circondario atomico nei film granulari a base di ferro.

- Per verificare che i campioni prodotti possiedano le proprietà desiderate di magnetotrasporto, sarà effettuata una pre-analisi dei film prodotti mediante misure di magnetoresistenza e di effetto Hall a differenti temperature usando il metodo a quattro punte di van der Pauw.

Il secondo anno sarà dedicato allo studio della relazione tra le proprietà magnetoresistive di tutti i campioni di maggior interesse prodotti dai partner del progetto PRIN. Ciò sarà ottenuto mediante le seguenti azioni:

- Valutazione delle proprietà magnetiche statiche dei campioni di tipo metallo-metallo e metallo-isolante. Le misure comprendono: (i) il comportamento della magnetizzazione isoterma (curve anisteretiche, cicli di isteresi) con il campo magnetico che varia fino a 5 Tesla e la temperatura da 2,2 K fino a 400 K, (ii) le misure di suscettività magnetica da 2,2 K fino a 400 K. Le misure magnetiche statiche saranno effettuate utilizzando un magnetometro in corrente continua SQUID.

-Valutazione delle proprietà di magneto-trasporto dei film granulari metallo-metallo che evidenziano il fenomeno magnetoresistivo gigante (GMR) preparati da tutti i gruppi e dei film granulari metallo-isolante che manifestano magnetoresistenza tunnel (TMR) preparati dai gruppi di Napoli e l'Aquila. La dipendenza della GMR dal campo magnetico, dalla temperatura e dalla struttura magnetica sarà rilevata utilizzando un elettromagnete standard (massimo campo magnetico di 1,5 Tesla) oppure un magnete superconduttore (campo magnetico massimo di % Tesla).

- Sviluppo di una interpretazione generale basata sull'analisi dei dati ottenuti da tutti i partner del progetto. In particolare il gruppo di Ferrara si concentrerà su:

1. L'influenza dei bordi delle particelle, delle interazioni magnetiche all'interno dei cluster e tra cluster, sulle proprietà magnetiche e magnetoresistive
2. L'effetto del Coulomb blockade (CB) sulla magnetoresistenza tunnel dipendente dallo spin nei sistemi granulari metallo-isolante.
