

Dal Quark al Quasar

Pensieri di Fisica, sulla Natura e sull'Universo

Sistemi nanogranulari: proprietà magnetiche e di magnetotrasporto

Domenica 18 giugno 2006

Negli ultimi anni la ricerca fondamentale e applicata relativa alla Fisica dei materiali ha prestato sempre più attenzione ai cosiddetti materiali nanostrutturati, ovvero materiali che, spontaneamente o artificialmente, sviluppano strutture su scala nanometrica. Esse possono essere di natura strutturale (inclusioni, *cluster*, particelle, *pattern*, *dots*, linee ecc.), o dovute a variazioni su scala nanometrica di qualche proprietà fisica del materiale. Se appena 10 anni fa si iniziavano a gettare le basi per uno studio sistematico, teorico e sperimentale, della materia a queste scale *mesoscopiche* (troppo grandi per un approccio quantistico diretto, e troppo piccole perché la maggior parte dei modelli classici di Fisica della materia sia applicabile senza variazioni *ad hoc*), oggi la ricerca può finalmente iniziare a studiare questi temi con efficacia, grazie alla capacità raggiunta da svariati gruppi di ricerca operanti nel panorama scientifico internazionale di produrre materiali nanostrutturati, e caratterizzarli secondo le proprietà di interesse teorico o applicativo che il gruppo si propone di investigare. Gli ostacoli principali di questa attività sono essenzialmente tre: i) la difficoltà di produrre materiali nanostrutturati con un controllo tale da garantire un'elevata ripetibilità di materiali prodotti nelle stesse condizioni nominali; ii) la difficoltà di effettuare misurazioni su sistemi i cui costituenti magnetici sono estremamente piccoli, in condizioni di elevato rumore di misura, in cui inoltre i contributi parassiti all'effetto che si desidera quantificare possono essere significativi o addirittura dominanti; iii) la difficoltà di estrarre, sperimentalmente e interpretativamente, da dati affetti dalle caratteristiche specifiche di un certo campione le proprietà generali del materiale. Lo scopo ultimo di questo filone di ricerca è l'approfondimento delle conoscenze della Fisica dei materiali strutturati su scala nanometrica, al fine di poterle trasferire alle applicazioni tecnologiche. Queste, limitandoci per brevità ai soli materiali *magnetici* nanostrutturati, spaziano dalla registrazione magnetica alla sensoristica di campo magnetico, dalle applicazioni biomedicali alle telecomunicazioni, dalla microelettronica alla spintronica, giusto per citare alcuni dei filoni più promettenti in cui già si stanno affacciando le prime ricadute tecnologiche.

1. Materiali magnetici nanostrutturati

Limitando la nostra attenzione ai soli materiali magnetici nanostrutturati, essi si possono presentare in una varietà di forme diverse, dovute alle diverse tecniche di produzione impiegate e alle differenti potenziali applicazioni. Ad esempio possono presentarsi in forma di polveri disperse in un solvente o compattate in "pastiglie", oppure sotto forma di microfili (diametro 1-100 μm e lunghezza da alcuni cm a svariati metri), di nastri (spessore 10-100 μm , larghezza 1-100 mm, lunghezza da alcuni cm a svariati metri), di film sottili (spessori nominali da $5 \cdot 10^{-10}$ a 10^{-6} m), e più raramente sotto forma di materiali massivi o *bulk* (tutte e tre le dimensioni dal millimetro in su).

Il tipo di nanostruttura che presentano può essere la più varia: se nel caso di nanopolveri è naturalmente la loro dimensione nanometrica a conferire nanostruttura al materiale, nel caso di fili, nastri, film sottili o materiali massivi saranno disomogeneità interne, *cluster*, particelle ecc. a definirla, ma nel caso di film magnetici sottili saranno anche possibili nanostrutture indotte artificialmente con tecniche nanolitografiche. Per limitare il campo di indagine, ci occuperemo nel seguito solamente di *materiali magnetici nanostrutturati sotto forma di nastri o film sottili e caratterizzati da una nanostruttura "granulare"*. Essa sarà fornita dalla presenza di *cluster* o nanoparticelle magnetiche disperse nel nastro o nel film sottile, formatesi spontaneamente nel materiale in fase di produzione (tecnica della rapida solidificazione per i materiali sotto forma di nastro, tecnica dello *sputtering* per i film sottili), o in fase di post trattamento del materiale (trattamenti termici in forno o riscaldamento per effetto Joule).

Esempi di materiali magnetici che presentano un tale tipo di nanostruttura sono leghe rapidamente solidificate sotto forma di nastro o prodotte per *sputtering* sotto forma di film sottili con composizioni (atomiche) nominali $\text{Cu}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x \leq 20$), $\text{Cu}_{100-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y$ (x usualmente tra 5 e 20, y usualmente ≤ 10), $\text{Au}_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 30$), $\text{Au}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x \leq 30$), $\text{Ag}_{100-x}\text{Fe}_x$ ($x \leq 30$), ma anche, per taluni aspetti e in opportune condizioni, FePt e leghe base-Fe come FeCuNbSiB e FeZrB e derivati portati nelle condizioni di nanocristallizzazione. In tutti questi materiali la formazione di nanoparticelle magnetiche all'interno della matrice (usualmente

non magnetica) avviene spontaneamente a causa dell'immiscibilità dell'elemento magnetico con quello non magnetico (leghe CuCo), della nanocristallizzazione o nanoprecipitazione di grani indotta da opportuni trattamenti termici (leghe base-Fe, CuCo, CuFeNi), o delle condizioni preparative (*sputtering* con tecnica dei *layer* incompleti o *cosputtering* per i film sottili CuCo, CuFeNi, AuFe, AgFe, AuCo e FePt).

Benché la rassegna dei materiali nanogranulari non possa dirsi qui completa, una serie di proprietà magnetiche comuni caratterizzano queste famiglie di materiali. Per semplicità di esposizione, ma senza perdere di generalità, concentreremo qui la nostra attenzione sui materiali CuCo prodotti indifferentemente per rapida solidificazione (nastri) o per *sputtering* (film sottili), avendo cura di integrare la trattazione con approfondimenti su materiali diversi qualora si rendesse necessario.

II. Il modello superparamagnetico

La descrizione più semplice che si può dare delle proprietà magnetiche dei materiali nanogranulari è fornita dal modello detto *superparamagnetico*. Il materiale è immaginato come una collezione di *particelle* ferromagnetiche (ad esempio Co) di dimensioni nanometriche, e sufficientemente piccole da essere *monodominio*, ovvero da non presentare al loro interno una suddivisione in domini magnetici; a temperatura sufficientemente alta (al di sopra di poche decine di kelvin per particelle di dimensioni inferiori a pochi nanometri) eventuali anisotropie magnetiche (di forma o cristallina) presenti nelle particelle sono caratterizzate da valori di energia trascurabili rispetto all'energia termica dell'ambiente in cui sono immerse (ad esempio la matrice di Cu in cui sono disperse le particelle di Co), e il momento magnetico μ di ogni particella viene pertanto orientato, nel tempo, in direzioni e verso casuali. L'applicazione di un campo magnetico \mathbf{H} agirà sul momento magnetico di ogni particella con un momento (secondo una descrizione classica) che tenderà ad allinearla alla direzione del campo stesso. La competizione tra l'energia magnetostatica $-\mu \cdot \mathbf{H}$ e l'energia termica $k_B T$ è espressa dalla statistica di Boltzmann secondo il noto

termine esponenziale avente ad argomento il rapporto $\frac{-\vec{\mu} \cdot \vec{H}}{k_B T}$ e si esprime, come nel caso dei materiali paramagnetici, in una magnetizzazione *media*, nel tempo e nello spazio, lungo la direzione del campo magnetico applicato \mathbf{H} , data dalla *funzione di Langevin*:

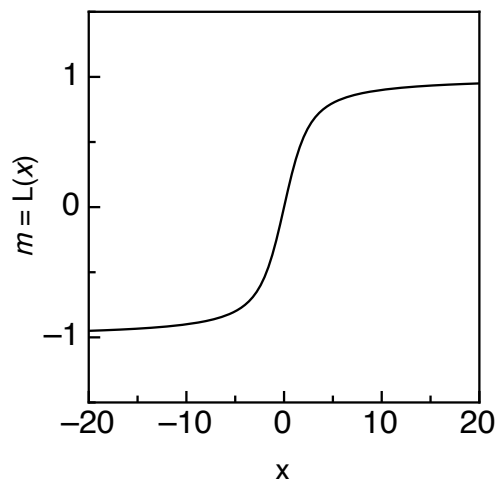
$$m \equiv \frac{M}{M_S} = L \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \equiv \coth \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{1}{\frac{\mu H}{k_B T}}$$

dove l'operazione di media su tutte le particelle ha già espresso il termine col coseno dell'angolo tra i vettori μ ed \mathbf{H} nell'espressione della funzione di Langevin, e pertanto i soli moduli del momento magnetico delle particelle e del campo magnetico compaiono nell'espressione. Ricordo che m , o *magnetizzazione ridotta* del sistema, è uno scalare e non un vettore in quanto è la sola componente del vettore magnetizzazione del materiale parallela al campo magnetico applicato; le altre due componenti del vettore magnetizzazione mediano a zero. In funzione del

suo argomento $\frac{-\vec{\mu} \cdot \vec{H}}{k_B T}$, che chiameremo x , la funzione di Langevin ha il grafico mostrato in figura. L'andamento è sigmoideale, non isteretico, saturante asintoticamente.

Le ipotesi critiche di questo modello, e che dovremo sottoporre a revisione alla luce dei risultati sperimentali che commenteremo nel seguito, sono le seguenti:

1. le particelle magnetiche sono sferiche e tutte uguali, ovvero tutte dotate dello stesso momento magnetico o dello stesso volume. In genere, in un materiale reale, questa ipotesi non è soddisfatta, ancorché la sfericità delle particelle magnetiche sia solitamente approssimativamente vera; il fatto che le particelle non siano tutte uguali, ma siano piuttosto distribuite in volume (raggio), e quin-



di in momento magnetico, può essere tenuto in conto descrivendo la curva di magnetizzazione di un materiale nanogranulare come una sovrapposizione di più funzioni di Langevin con diversi μ , ovvero una media pesata sulla distribuzione dei momenti magnetici dei contributi da essi forniti alla magnetizzazione totale del sistema. Poiché tenere in conto della distribuzione dei momenti costituisce solo una complicazione formale ma non aggiunge nulla alle discussioni che faremo nel seguito, qui ipotizzeremo per semplicità che le nanoparticelle presenti nei nostri materiali siano tutte sferiche ed abbiano tutte la stessa dimensione, come richiesto dal modello superparamagnetico.

2. le particelle magnetiche devono essere tutte indipendenti, ovvero devono interagire *esclusivamente* col campo magnetico applicato e subire gli effetti dell'agitazione termica in maniera completamente scorrelata dalle altre particelle. Questa ipotesi, molto forte, come vedremo a breve sarà la prima a cadere e a necessitare di una consistente revisione.
3. la magnetizzazione all'interno di ogni particella si assume uniforme; anche questa ipotesi è piuttosto forte, poiché per particelle così piccole gli effetti di superficie possono essere rilevanti e causare significative disuniformità della magnetizzazione all'interno delle particelle.

III. Determinazione sperimentale delle curve di magnetizzazione

La determinazione sperimentale delle curve di magnetizzazione, ossia la misura della magnetizzazione del materiale in funzione del campo magnetico applicato, è argomento molto delicato nei sistemi nanogranulari, specialmente in quelli sotto forma di film sottile, per via del fatto che la componente ferromagnetica del materiale è spesso fortemente minoritaria, e richiede pertanto tecniche di misura sofisticate. Un sistema particolarmente adatto allo scopo è il *magnetometro a gradiente alternato di campo* (AGFM), di cui diamo una sommaria descrizione:

1. un elettromagnete genera il campo magnetico desiderato, misurato da una sonda ad effetto Hall; lo strumento per la misura del campo magnetico e l'alimentatore dell'elettromagnete sono entrambi interfacciati con un computer, che assicura il raggiungimento e il mantenimento nel tempo del valore di campo magnetico desiderato all'interno del *gap* dell'elettromagnete;
2. il campione viene fissato mediante nastro biadesivo o grasso siliconico ad una sonda di misura, costituita di una piazzola di Si collegata rigidamente mediante un'asta molto sottile ad un sensore piezoelettrico;
3. due bobine poste sulle espansioni polari dell'elettromagnete sovrappongono al campo generato da esso un gradiente lungo la sua direzione; il misurando, magnetizzatosi per effetto del campo generato dall'elettromagnete, e trovandosi in un campo non uniforme per via del gradiente sovrapposto dalle bobine, verrà attirato verso l'espansione polare ove il campo è più intenso (se è paramagnetico o ferromagnetico), o verso l'altra (se è diamagnetico) con una forza proporzionale al suo momento magnetico totale;
4. il sensore piezoelettrico trasforma tale forza in una tensione, che può essere filtrata, amplificata ed acquisita e misurata;
5. l'AGFM, precedentemente calibrato con una sferetta di materiale magnetico avente magnetizzazione di saturazione nota, determina quindi per confronto la magnetizzazione del misurando corrispondente al valore di campo impostato;
6. la ripetizione di queste operazioni per differenti valori di campo magnetico consente la costruzione, per punti, della curva di magnetizzazione del materiale.

L'AGFM è uno strumento molto sofisticato, uno dei pochi in grado di soddisfare le esigenze di studiare le proprietà magnetiche di questi materiali nanogranulari, ma non è in grado di discriminare i contributi derivanti dalla componente nanogranulare del misurando da quelli tipicamente *paramagnetici* o *diamagnetici* dovuti alla matrice non magnetica del misurando, al grasso siliconico o al nastro biadesivo, e alla piazzola di Si della sonda. Si pone quindi il problema di poter tenere conto di tutti i contributi diversi da quelli superparamagnetici in modo da poter disporre della sola curva di magnetizzazione, in funzione del campo applicato, delle nanoparticelle disperse nel materiale. A tale scopo è necessario:

1. misurare il comportamento diamagnetico della sola sonda di misura, in funzione del campo magnetico applicato;
2. stimare, con misure ripetute su quantità di grasso siliconico o di nastro biadesivo approssimativamente pari a quelle impiegate durante le operazioni di misura, il contributo paramagnetico del grasso siliconico o del nastro biadesivo, per differenza da quello della sonda;
3. nel caso di film sottili, stimare il contributo paramagnetico o diamagnetico del substrato, con la difficoltà di dover determinare anche il volume del substrato stesso al fine di poter tenere conto delle inevitabili differenze esistenti tra il volume del substrato privo di film usato in questa fase dell'esperimento e quello invece col film sottile oggetto di studio;
4. se possibile, stimare il contributo diamagnetico o paramagnetico della matrice in cui sono disperse le particelle magnetiche; spesso questa stima non è necessaria, in quanto, pur essendo la matrice non magnetica dominante (in volume) rispetto alle nanoparticelle, il suo contributo magnetico è trascurabile rispetto a quello di queste ultime, e l'incertezza con cui è nota la curva di magnetizzazione del sistema costituito dalle nanoparticelle più la matrice magnetica, dopo tutte le operazioni di sottrazione per compensare i contributi della sonda, del grasso e se necessario del substrato, è troppo grande perché quest'ultima correzione sia significativa.

Anche la determinazione del campo magnetico a cui è sottoposto il misurando è abbastanza critica, in quanto per ragioni di praticità l'elettromagnete è di dimensioni e peso contenuti, ma questo limita il volume in cui il campo magnetico all'interno del *gap* è sufficientemente uniforme. Le espansioni polari dell'elettromagnete, inoltre, sono in genere rastremate per consentire il raggiungimento di campi magnetici più elevati, il che limita ulteriormente la regione di uniformità del campo magnetico. Poiché è necessario porre il misurando al centro del *gap* dell'elettromagnete per assicurare il massimo di omogeneità del campo in cui è immerso, la sonda ad effetto Hall può trovarsi in una regione in cui il campo da essa misurato è sistematicamente minore di quello in cui è effettivamente immerso il misurando. Per talune analisi sui dati sperimentali finalizzate alla comprensione delle proprietà dei materiali nanogranulari questo effetto sistematico può non essere rilevante, ma qualora una determinazione quantitativa accurata dei campi magnetici sia necessaria (ad esempio per la determinazione dei campi coercitivi e di anisotropia dei materiali magnetici), la quantificazione preliminare dello scostamento del valore di campo misurato dalla sonda ad effetto Hall nella sua posizione usuale rispetto al campo effettivamente applicato sul misurando è necessaria.

Come vedremo tra breve, è importante poter determinare sperimentalmente le curve di magnetizzazione in funzione del campo a diverse temperature. L'AGFM è dotato di un criostato a LN₂/LHe a ciclo aperto che consente di variare la temperatura a cui si trova il misurando tra 10 K e 400 K. La temperatura è determinata da una termocoppia che si trova in prossimità dell'ugello da cui esce l'azoto o l'elio ormai in forma gassosa (evaporando dal liquido che si trova nel bacino sottostante) e presso cui si trova anche il riscaldatore (una resistenza elettrica percorsa da corrente) che porta il gas alla temperatura desiderata. Malgrado la distanza tra la termocoppia e il misurando sia ridotta a poche decine di millimetri, la differenza di temperatura tra la termocoppia e il misurando può essere anche dell'ordine di parecchi decimi di kelvin, se non più, ed è difficilmente quantificabile. La stima della temperatura del misurando risulta pertanto non corretta; tuttavia, almeno su sistemi nanogranulari come quelli oggetto di studio, questo può costituire un problema solo a bassissime temperature, ai limiti inferiori dell'utilizzabilità del criostato, dal momento che l'argomento della funzione di Langevin è inversamente proporzionale alla temperatura assoluta del misurando; errori non compensati dell'ordine di qualche decimo di kelvin diventano trascurabili, rispetto all'incertezza con cui si conosce la curva di magnetizzazione del materiale, praticamente a tutte le temperature alle quali si studia il materiale.

IV. L'effetto delle interazioni tra le nanoparticelle

Il modello superparamagnetico, come si evince dalla funzione di Langevin che ne sintetizza le proprietà magnetiche in funzione del campo magnetico, prevede che le curve di magnetizzazione isoterme debbano riscaldare come H/T , ovvero che curve di magnetizzazione in funzione del campo, per lo stesso misurando, acquisite a temperature diverse, debbano sovrapporsi, entro l'incertezza di misura, se graficate non già in funzione di H ma in funzione di H/T . Sfortunatamente così non è, se non per i sistemi fisici caratterizzati da una concentrazione molto bassa di materiale ferromagnetico (ad esempio, nei sistemi CuCo, per quelle leghe in cui il Co è meno del 5% della composizione atomica del materiale). Altri si-

stemi, invece, mostrano curve di magnetizzazione che, al variare della temperatura, riscalano secondo H/M_s , e altri ancora non paiono mostrare nessuna legge di scala apparente.

L'inconsistenza dei dati sperimentali con le previsioni del modello teorico porta a riconsiderare le ipotesi alla base di quest'ultimo. Come dicevamo, l'ipotesi più critica, e la prima a cadere, almeno là dove non si osserva il riscaldamento come H/T , è quella dell'indipendenza o non correlazione delle particelle.

Una prima revisione del modello superparamagnetico può partire da questo e *perturbarlo* considerando l'interazione tra le particelle come piccola, anche se non trascurabile. Poiché l'evidenza sperimentale porta a ritenere che l'effetto dell'interazione tra le particelle abbia un effetto *disordinante* (che ostacola quindi l'effetto allineante del campo magnetico applicato e favorisce invece quello disordinante della temperatura), un modello approssimato, che rinuncia ad esprimere esplicitamente l'interazione diretta tra le particelle, può portare ad esprimere l'interazione sotto forma di una *temperatura* fittizia, indicata con T^* , che è sostanzialmente espressione di un *campo medio* (magnetico) di interazione. Tale campo medio viene dall'interazione, che supponiamo di natura dipolare, tra i momenti magnetici delle singole particelle, mediata nello spazio e nel tempo. Trattandosi di un modello fenomenologico, e non da principi primi, non è possibile quantificare questa "temperatura di interazione" (mancando un'espressione per essa legata ai singoli meccanismi di interazione, e mancando una descrizione dettagliata e locale del materiale, che invece è noto solo mediamente come collezione di nanoparticelle approssimativamente sferiche e di pari diametro). Tuttavia è comunque possibile esprimere la curva di magnetizzazione, correggendola per questa "temperatura di interazione" che sarà determinata sperimentalmente dal confronto tra curve di magnetizzazione misurate a temperatura diversa:

$$m = L\left(\frac{\mu H}{k_B(T + T^*)}\right)$$

Così corretto per tenere conto delle interazioni, il modello "superparamagnetico interagente" (ISP) giustifica:

1. le curve sperimentali di magnetizzazione che riscalano come H/T , compatibili con una T^* piccola rispetto a tutte le T di misura;
2. le curve sperimentali di magnetizzazione che riscalano come H/M_s , compatibili con una T^* grande rispetto a tutte le T di misura;
3. le curve sperimentali di magnetizzazione che non riscalano secondo nessuna delle due leggi precedenti, compatibili con una T^* confrontabile con le T di misura.

È notevole che i sistemi a minore concentrazione di particelle magnetiche ricadono nella categoria 1 (T^* piccola), quelli a maggiore concentrazione di particelle magnetiche ricadono nella categoria 2 (T^* grande), quelli a concentrazione intermedia di particelle magnetiche ricadono nella categoria 3.

V. Proprietà di magnetotrasporto

Nei sistemi nanogranulari in cui la matrice non magnetica sia costituita da un materiale conduttore (come in tutti i materiali qui presi in esame), e sempre nell'ipotesi che le singole nanoparticelle non interagiscano tra di loro, la resistività elettrica del materiale, oltre ai contributi strutturali e fononici, presenta anche un contributo spin-dipendente; la sezione d'urto di scattering degli elettroni di conduzione con la *superficie* delle nanoparticelle (quindi con l'interfaccia tra la matrice conduttrice non magnetica e la nanoparticella anch'essa conduttrice ma magnetica) è minima quando lo spin dell'elettrone di conduzione è parallelo alla magnetizzazione della nanoparticella, e massima quando esso è antiparallelo. Stante l'effetto tendenzialmente disordinante dell'agitazione termica, che disallinea le magnetizzazioni delle particelle, e quello ordinante del campo magnetico applicato, che le allinea a sé, fissata la temperatura un materiale nanogranulare presenterà una resistenza elettrica più elevata a campo magnetico nullo, dove è maggiore la probabilità che un elettrone di conduzione incontri una nanoparticella con magnetizzazione non allineata col suo spin, mentre sarà più bassa a campi magnetici elevati, dove è maggiore la probabilità che un elettrone di conduzione incontri una nanoparticella con magnetizzazione allineata al suo spin. L'effetto tenderà naturalmente a saturare quando il campo magnetico applicato sarà tale da aver sostanzialmente allineato le magnetizzazioni di tutte le particelle, e la resistenza totale del materiale sarà data dal contributo dei due canali di conduzione, in parallelo, degli elettroni con spin allineato alla magnetizzazione

delle particelle (che subiranno solo fenomeni di scattering non magnetico), a resistenza più bassa, e degli elettroni con spin antiparallelo alla magnetizzazione delle particelle (che subiranno *anche* i fenomeni di scattering magnetico), a resistenza più alta.

Al variare del campo magnetico, la variazione di resistenza elettrica tra campo nullo e campo sufficientemente elevato da essere considerato saturante può essere di alcuni punti percentuali a temperatura ambiente, fino a svariate decine di punti percentuali a temperature al di sotto di 10 K. Questo fenomeno prende il nome di "magnetoresistenza gigante".

Tuttavia, la resistenza elettrica non dipende direttamente dal campo magnetico, ma dalla magnetizzazione del materiale, poiché è questa ad intervenire nei fenomeni di scattering magnetico (se così non fosse, anche materiali non magnetici mostrerebbero magnetoresistenza gigante se sottoposti ad un campo magnetico). Nell'ipotesi di non correlazione (non interazione) tra le nanoparticelle magnetiche, la resistenza (o la resistività) del materiale deve avere una dipendenza quadratica dalla magnetizzazione (ridotta):

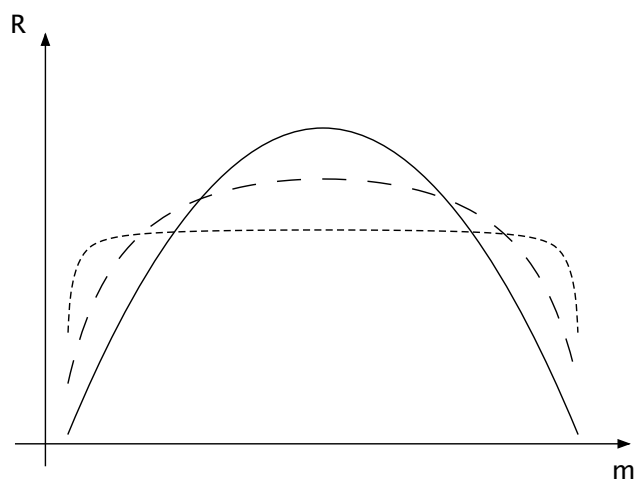
$$\Delta R = -\alpha m^2$$

La misura della resistività di un materiale è sempre problematica, a causa della difficoltà di definire adeguatamente la sezione del materiale e la distanza tra i suoi contatti elettrici, mentre la misura della sua resistenza elettrica presenta meno problemi; tanto la resistenza quanto la resistività hanno inoltre il medesimo andamento previsto con la magnetizzazione ridotta del sistema, rendendo pertanto indifferente, da questo punto di vista, la misura di una quantità piuttosto che dell'altra.

Naturalmente, specialmente su un film magnetico sottile che va posto all'interno del *gap* di un elettromagnete o portato a temperature anche prossime a quelle dell'elio liquido, la misura della resistenza elettrica è comunque non banale, dovendo fronteggiare i problemi riguardanti la tenuta dei contatti elettrici e della loro resistenza, la stabilità della corrente elettrica usata per la misura della resistenza, la ridotta sezione del materiale che impone di usare correnti esploratrici molto piccole per evitare il surriscaldamento del materiale, con conseguente alterazione della sua temperatura rispetto a quella nominale di misura e quindi alterazione della sua resistenza, o addirittura ricottura dello stesso, con conseguenti alterazioni strutturali irreversibili e totalmente non controllabili.

La realizzazione di contatti elettrici mediante piste di rame prodotte per sputtering, e la realizzazione di saldature a stagno o a indio per il collegamento con un generatore di piccole correnti molto stabile e un nanovoltmetro consentono di misurare la resistenza elettrica col metodo dei 4 contatti con precisione e accuratezza sufficienti.

I dati sperimentali di resistenza in funzione del campo magnetico possono allora essere combinati con i dati sperimentali di magnetizzazione in funzione del campo magnetico in modo da graficare l'andamento della resistenza elettrica in funzione della magnetizzazione (ridotta) del misurando. È notevole il risultato che l'andamento della resistenza col quadrato della magnetizzazione è osservato, sperimentalmente, solo per quei sistemi in cui le curve di magnetizzazione riscalavano come H/T , ovvero per quelli in cui l'ipotesi di non interazione tra le nanoparticelle era soddisfatta (linea continua in figura). Per gli altri, l'andamento sperimentale della curva di resistenza in funzione della magnetizzazione è quello di una "parabola schiacciata" (curva a tratto lungo), che può degenerare in quella che può chiamarsi una "scatola" (curva a tratto corto). L'evoluzione del comportamento a sempre meno parabolico si accompagna, sperimentalmente, ad un valore sempre maggiore della temperatura di interazione T^* .



L'andamento della resistenza col quadrato della magnetizzazione nasce, nel modello interpretativo, dalla mancanza di correlazione tra la direzione della magnetizzazione di una particella rispetto a quella di

ogni altra particella. È infatti necessario, in questo modello, calcolare il valore *medio* dell'angolo formato dalla magnetizzazione su due particelle qualunque del materiale; in mancanza di interazione, il valor medio del coseno di questo angolo è pari al valor medio del prodotto dei coseni dell'angolo formato dalla magnetizzazione di ognuna delle particelle con una direzione scelta a piacere, ad esempio quella del campo magnetico applicato. Poiché il valore medio (allo stesso istante su tutto il materiale) di ognuno di questi due coseni è proporzionale alla componente della magnetizzazione della particella lungo la direzione del campo applicato è, in assenza di interazioni e quindi di correlazioni,

$$\langle \cos(\theta_{i,j}) \rangle = \langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle = \langle \cos \theta_i \rangle \langle \cos \theta_j \rangle \propto m^2$$

La presenza di interazioni tra le particelle porta a non poter fattorizzare il valor medio del prodotto dei due coseni nel prodotto dei valori medi. La conoscenza, però, del modello fenomenologico che lega la magnetizzazione al campo magnetico applicato anche in presenza di interazioni consente di esprimere l'andamento della resistenza elettrica in funzione della magnetizzazione del materiale anche in presenza di interazioni tra le nanoparticelle. Tale espressione risulta dipendere dal rapporto di due grandezze, la *distanza di correlazione magnetica* ρ_m , e il *libero cammino medio* λ degli elettroni di conduzione. Il significato del secondo è noto, mentre il primo richiede qualche spiegazione in più: ρ_m indica la distanza (media) fino alla quale si propaga l'interazione magnetica delle nanoparticelle; ovvero, un po' rozzamente, rappresenta la distanza entro la quale due nanoparticelle si possono immaginare come interagenti, e oltre la quale si possono immaginare non correlate o non interagenti. Il rapporto ρ_m/λ , allora:

- sarà < 1 in tutti quei sistemi in cui l'interazione magnetica è debole (T^* piccola); l'elettrone di conduzione sperimenterà fenomeni di scattering (anche magnetico) ad una distanza (media) λ maggiore di quella a cui si propaga l'interazione magnetica, e l'andamento della resistenza elettrica sarà quadratico con la magnetizzazione (e come, visto, le curve di magnetizzazione riscaleranno come H/T);
- sarà > 1 e tanto più grande quanto maggiore è l'interazione tra le nanoparticelle (T^* grande), facendo deviare sempre più l'andamento della resistenza in funzione della magnetizzazione dalla parabolicità (e, come visto, le curve di magnetizzazione perderanno prima un'evidente legge di scala, per poi riscalare come H/M_s).

Malgrado la difficoltà di avere una stima affidabile del libero cammino medio dell'elettrone, è comunque possibile confrontare con l'esperimento i risultati ottenuti per il rapporto ρ_m/λ che, in particolare:

- *diminuisce* all'aumentare della magnetizzazione m (e quindi del campo applicato) in quanto l'interazione magnetostatica della magnetizzazione della singola particella col campo magnetico esterno diventa dominante rispetto al campo medio dipolare di interazione tra le particelle a mano a mano che il campo esterno cresce e quindi l'allineamento della magnetizzazione delle particelle aumenta (m tende ad 1);
- *diminuisce* all'aumentare della temperatura, poiché l'agitazione termica (disordinante) tende a rendere sempre meno efficace l'interazione dipolare tra le nanoparticelle;
- diventa < 1 (mancanza di correlazione) anche nei sistemi fortemente interagenti (elevata concentrazione di nanoparticelle magnetiche) se la temperatura del sistema viene portata sufficientemente al di sopra della sua temperatura di interazione T^* , così da rendere questa trascurabile, e naturalmente anche se viene portata al di sopra della sua temperatura di Curie (che può essere misurata indipendentemente).

Malgrado i modelli interpretativi proposti siano solo fenomenologici e non siano formulati a partire da principi primi, essi sono tuttavia in grado di rendere conto di una serie di proprietà magnetiche e di magnetotrasporto generali dei sistemi magnetici nanogranulari, evidenziate sperimentalmente e in disaccordo con i modelli interpretativi precedentemente disponibili. I modelli fenomenologici proposti non sono in grado di giustificare quantitativamente i valori delle singole grandezze fisiche misurate, ma sono invece in grado di fornire un quadro interpretativo di come una grandezza influisca sulle altre, consentendo così di gettare nuova luce sulla comprensione delle proprietà magnetiche e di magnetotrasporto dei sistemi nanogranulari anche in funzione delle loro possibili applicazioni pratiche (sensori di campo magnetico, testine di lettura ecc.) che solo negli ultimi tempi sono diventate tecnologicamente proponibili.