



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA

Area dei Rapporti Istituzionali e con il Territorio

Catania, 30/04/2013

Prot. n. 47192

All. n. 2

N.B. Nella risposta
vanno citati il numero
di protocollo della presente
e l'Area di provenienza

Al Direttore del dipartimento di Scienze
chimiche

Al Dirigente dell' Area della ricerca

e, p.c.

Al Dirigente dell' Area finanziaria

Al Dirigente dell' Area della pianificazione e del
controllo di gestione

Al Direttore responsabile del Bollettino
d' Ateneo

Al Direttore generale

Oggetto: Convenzioni per il finanziamento di un assegno di ricerca con il consorzio INSTM

Per opportuna conoscenza e per gli adempimenti consequenziali, si trasmettono le copie delle convenzioni in oggetto debitamente sottoscritte da entrambe le parti per il finanziamento di un assegno di ricerca nei seguenti programmi di ricerca:

- "Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali" - responsabile scientifico prof. Ignazio Fragalà;
- "Sintesi di film multiferroici tramite processi di deposizione chimica da fase vapore" - responsabile scientifico prof.ssa Graziella Malandrino.

L'occasione è gradita per porgere distinti saluti.

Il dirigente
(avv. Rosanna Branciforte)

F.M.

CONVENZIONE PER IL COFINANZIAMENTO DELL'ATTIVAZIONE DI UN ASSEGNO DI RICERCA PER LO SVOLGIMENTO DEL PROGETTO DI RICERCA DAL TITOLO "Sintesi di film multiferroici tramite processi di deposizione chimica da fase vapore" _ID/DB321, (Responsabile scientifico: prof.ssa Graziella Malandrino) ID 321.

TRA

L'Università degli Studi di Catania (nel seguito denominata "Università" (C.F./P.IVA 02772010878), con sede legale in Piazza Università – cap. 95131 Catania, rappresentata dal Rettore pro-tempore, prof. Giacomo Pignataro

E

Il Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (di seguito INSTM), codice fiscale n. 94040540489 P.IVA 04423980483, con sede legale in Piazza S. Marco, 4 – 50121 Firenze e sede operativa (da utilizzare per tutta la corrispondenza) in Via G. Giusti, 9 – 50121 Firenze, nella persona del prof. Teodoro Valente, nato a Roma il 25/02/1965, in qualità di Presidente INSTM, autorizzato alla stipula del presente atto dai competenti organi consortili

PREMESSO CHE:

- è in corso presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Catania una ricerca dal titolo "**Sintesi di film multiferroici tramite processi di deposizione chimica da fase vapore**", nell'ambito della quale vengono studiati i processi di deposizione di film con proprietà multiferroiche e le proprietà dei materiali sintetizzati, utilizzati nei laboratori del suddetto dipartimento sotto la responsabilità della prof.ssa Graziella Malandrino;
- INSTM è interessato a sviluppare attività di ricerca ed a promuovere la preparazione di esperti sia di base sia degli sviluppi tecnologici e delle applicazioni della Scienza e Tecnologia dei Materiali, anche mediante il cofinanziamento di un assegno di ricerca, rinnovabile fino ad un massimo di un anno, da destinare al programma di ricerca anzidetto;
- il Consiglio del Dipartimento di Scienze Chimiche, avendo particolare interesse a potenziare la ricerca nell'ambito del tema Metodologie di sintesi di nuovi materiali, ha approvato, nella seduta del 21/03/2013, la presente convenzione per il cofinanziamento di un assegno di ricerca annuale, rinnovabile;
- l'art. 22 della legge 240/2010, entrata in vigore il 29/01/2011, e il vigente Regolamento per il conferimento degli assegni di ricerca dell'Università degli Studi di Catania, consentono all'Università di avvalersi di finanziamenti provenienti da Enti esterni per il conferimento di assegni ai fini dello svolgimento di attività di ricerca;
- con decreto del MIUR è stato determinato l'importo minimo lordo annuo degli assegni di ricerca, banditi ai sensi dell'art. 22 della Legge 240 del 30/12/2010;

CONVENGONO E STIPULANO QUANTO SEGUE:

ART. 1

INSTM si impegna a versare, al momento della sottoscrizione della presente convenzione da ambo le parti, all'Università la somma di **€ 11.450,00=(undicimilaquattrocentocinquanta/00)**, finalizzata al cofinanziamento di un assegno di ricerca, di durata annuale, da attivarsi presso il Dipartimento di Scienze Chimiche, per il tema di ricerca "**Sintesi di film multiferroici tramite processi di deposizione chimica da fase vapore**", di cui si allega specifico programma (All. 1), come parte integrante del presente accordo. L'assegno annuale dovrà essere attivato nell'anno 2013.

Il versamento avverrà a favore dell'Università degli Studi di Catania attraverso il conto di T.U. del quale vengono di seguito indicate le coordinate: IT 89 T 01000 03245 512300306383.

INSTM si impegna a versare all'Università, entro 30 giorni dalla formale richiesta della stessa, il contributo integrativo connesso all'eventuale aumento di oneri posti a carico dell'Amministrazione derivanti dalla legge o da disposizioni ministeriali, relativi all'assegno di ricerca attivato nell'ambito della presente convenzione.

ART. 2

L'Università, a fronte del cofinanziamento ricevuto dall'INSTM, entro 60 giorni dalla data della stipula della presente convenzione, previa delibera del consiglio di dipartimento interessato, provvederà ad emanare il bando per il su menzionato assegno di ricerca, per lo svolgimento del programma di ricerca di cui all'art. 1,

Consorzio INSTM
Il Presidente

per la durata di un anno. In caso di mancata accettazione da parte del vincitore, si procederà allo scorrimento della graduatoria. In caso non risultino vincitori idonei ai quali attribuire l'assegno l'Università si impegna a restituire all'INSTM gli importi versati e non utilizzati per mancata assegnazione dell'assegno di ricerca e/o rinuncia da parte del vincitore per qualunque causa avvenga. La mancata assegnazione e/o la successiva interruzione dell'assegno dovrà essere immediatamente notificata per iscritto dall'Università all'INSTM e le somme non utilizzate, risultanti alla data di interruzione del rapporto, dovranno essere restituite dall'Università all'INSTM (codice di contabilità speciale nr. 150615) entro 60 giorni dall'interruzione del rapporto con il vincitore dell'assegno di ricerca.

ART. 3

Eventuali diritti derivanti da brevetti e applicazioni degli studi dell'assegnista vincitore del concorso saranno concordati tra le parti. L'Università si riserva il diritto di utilizzazione scientifica in sede di relazione a congressi e a seminari e per pubblicazioni scientifiche, dei risultati oggetto dell'attività di ricerca. In tal caso INSTM dovrà essere obbligatoriamente citato come ente finanziatore della ricerca e copia delle suddette pubblicazioni dovrà essere inviata all'INSTM medesimo.

ART. 4

L'Università si impegna a mettere a disposizione le proprie strutture (laboratori, uffici, personale, attrezzature ecc.) ed a provvedere alla gestione amministrativa dell'assegno di ricerca e a stipulare un'assicurazione per l'assegnista. Il vincitore dell'assegno potrà essere ammesso presso laboratori, strutture e/o attrezzature afferenti all'INSTM, previo accordi tra il direttore degli stessi ed il responsabile scientifico, se ciò sarà ritenuto utile in relazione al programma di sviluppo della ricerca.

ART. 5

Il dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Catania si impegna, compatibilmente a quanto previsto dai propri regolamenti interni, ad inserire nella commissione esaminatrice del concorso un rappresentante appositamente nominato da INSTM.

ART. 6

Fermo restando quanto già esplicitamente previsto all'art. 2 in merito alla restituzione degli importi versati e non utilizzati, INSTM resta in attesa delle generalità del soggetto fruitore dell'assegno e della data effettiva di presa di servizio dello stesso entro 6 (sei) mesi dalla conclusione del concorso di selezione.

ART. 7

Le parti concordano di definire amichevolmente qualsiasi controversia che possa nascere dall'interpretazione ed attuazione della presente convenzione. Nel caso in cui non sia possibile raggiungere l'accordo, per qualsiasi controversia che potesse sorgere in merito all'applicazione della presente convenzione il foro competente è quello individuato in base alle norme di legge.

ART. 8

La presente convenzione produrrà i suoi effetti a partire dalla data di sottoscrizione della medesima da ambo le parti, fino alla scadenza dell'assegno cofinanziato con la presente convenzione.

ART. 9

La presente convenzione è esente da bollo a norma dell'art. 1, L. 868/70.

La presente convenzione sarà registrata gratuitamente, ai sensi degli Artt. 3 primo comma, 55 secondo comma e 58 u.c. del d. lgs. 346 del 31/10/90, trattandosi di trasferimento a favore di Ente Pubblico avente per scopo esclusivo l'istruzione e la ricerca scientifica.

Catania li

Università degli Studi di Catania
Il Rettore
Prof. Giacomo Rignani
Il Pro Rettore
Prof. A. Gentile
Allegato 1
Progetto di ricerca



Firenze, li 08 APR. 2013



24 APR. 2013

Progetto di ricerca

Sintesi di film multiferroici tramite processi di deposizione chimica da fase vapore

Stato dell'arte

I materiali multiferroici magnetoelettrici, negli ultimi anni, hanno suscitato grande interesse da parte della comunità scientifica per le loro innumerevoli possibilità applicative, che vanno dalla sensoristica, alla spintronica, alle memorie non volatili di ultima generazione e a quelle magnetiche a bassa potenza, poichè controllate elettricamente, al fotovoltaico.¹ Infatti, la possibilità di indurre in un materiale una variazione della magnetizzazione mediante l'applicazione di un campo elettrico o una variazione della polarizzazione elettrica mediante l'applicazione di un campo magnetico rappresenta un'area di grande interesse per la ricerca scientifica.

I materiali magnetoelettrici sono quelli in cui si verifica un accoppiamento, diretto o mediato da induzione di deformazione (effetto *stress-strain*), tra le proprietà magnetiche e quelle elettriche.

I materiali multiferroici sono, invece, quella classe di materiali che presentano contemporaneamente nella stessa fase almeno due delle seguenti proprietà "ferroiche": ferroelettricità, ferromagnetismo (antiferromagnetismo) e ferroelasticità.

Affinchè un materiale presenti proprietà magnetoelettriche non è sufficiente che possieda sia proprietà magnetiche che elettriche, ma deve esserci la possibilità di avere accoppiamento tra tali proprietà. Pertanto non tutti i materiali multiferroici sono anche magnetoelettrici.

Esistono pochi materiali multiferroici in quanto i ferroelettrici devono essere isolanti per mantenere una polarizzazione residua anche dopo la rimozione del campo elettrico applicato, mentre i ferromagnetici sono spesso buoni conduttori. Inoltre un buon ferroelettrico deve presentare orbitali d vuoti, mentre un ferromagnetico deve avere orbitali d parzialmente pieni. Per queste ed altre motivazioni è difficile coniugare all'interno di una stessa molecola proprietà elettriche e magnetiche.

Tra i pochi multiferroici esistenti, grande importanza riveste il BiFeO_3 poichè tale composto presenta a temperatura ambiente sia proprietà ferroelettriche che antiferromagnetiche. Inoltre, poichè le sue temperature di Curie (1043 K) e di Neel (647 K) sono molto elevate, il BiFeO_3 può essere sfruttato nei dispositivi elettronici ad alta temperatura. La presenza di una cicloide di spin nel BiFeO_3 in forma massiva (*bulk*) annulla la possibilità di avere accoppiamento magnetoelettrico, ma tale problema può essere risolto con il drogaggio con elementi delle terre rare oppure con la deformazione (*strain*) epitassiale nei film sottili.^{1,2}

In letteratura esistono tre diverse tipologie di ottenimento di film sottili con proprietà magnetoelettriche:⁴

- Film sottili a fase singola in cui la deformazione eteroepitassiale e la chimica della fase modificata, ad esempio con un drogaggio, sono i fattori chiave che determinano il controllo dell'accoppiamento magnetoelettrico (figura 1a);
- Eterostrutture orizzontali multistrato in cui l'eteroepitassia all'interfaccia tra gli strati può controllare l'accoppiamento magnetoelettrico su scala atomica (figura 1b);
- Nanocompositi costituiti da *nanopillars* magnetici dispersi in una matrice ferroelettrica in cui l'accoppiamento magnetoelettrico avviene grazie all'eteroepitassia verticale (figura 1c).

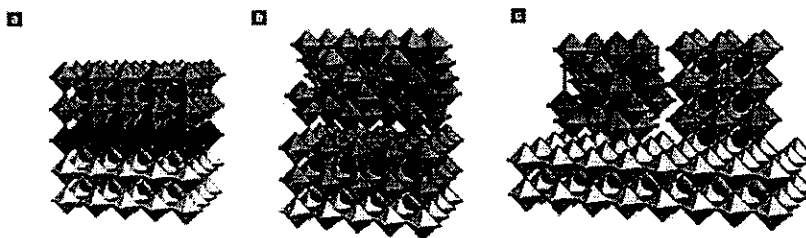


Fig. 1. Tipologie di sistemi magnetoelettrici.

Nel primo caso lo *strain* eteroepitassiale, dovuto all'ottenimento del film su un substrato di natura chimica diversa rispetto al film, permette la presenza di accoppiamento magnetoelettrico. Il principale problema dei film sottili di BiFeO_3 è l'alta conducibilità elettrica che influenza negativamente le proprietà ferroelettriche. Le fluttuazioni di valenza degli ioni ferro e l'alta volatilità del bismuto destabilizzano la neutralità del sistema che si riorganizza creando delle vacanze di ossigeno.³ Il drogaggio sui siti A e B (ABO_3 con $\text{A}=\text{Bi}$ e $\text{B}=\text{Fe}$) dei film sottili di BiFeO_3 è uno dei metodi usati per migliorare l'accoppiamento magnetoelettrico e le proprietà ferroelettriche riducendo così le correnti di perdita tipiche dei film sottili di BiFeO_3 e diminuendo il valore del campo elettrico coercitivo. Recentemente sono stati molto studiati i film sottili eteroepitassiali di BiFeO_3 drogati con elementi delle terre rare.

E' stato scoperto nella perovskite BiFeO_3 chimicamente sostituita in posizione A con elementi delle terre rare un comportamento universale indipendente dal tipo di elemento dei lantanidi usato come drogante.⁴ Poiché nel BiFeO_3 la ferroelettricità è data dagli elettroni dei doppietti elettronici 6s del bismuto, il drogaggio in posizione A influenza le proprietà ferroelettriche della ferrite di bismuto. Infatti, l'introduzione di un qualsiasi elemento dei lantanidi sul sito A del BiFeO_3 comporta una transizione strutturale dalla fase romboedrica tipica della ferrite di bismuto ad una fase ortorombica che è caratterizzata da un doppio ciclo di isteresi ferroelettrico e da un aumento del coefficiente piezoelettrico e della costante dielettrica.⁷

Man mano che la concentrazione di drogante viene aumentata la fase romboedrica ferroelettrica tipica del BiFeO_3 subisce una transizione di fase verso una fase ortorombica paraelettrica che mostra un doppio ciclo di isteresi con una polarizzazione residua di $70 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Nel caso, invece, delle eterostrutture orizzontali multistrato, ottenute depositando uno sull'altro strati successivi di un materiale con proprietà magnetiche e di uno con proprietà ferroelettriche, l'accoppiamento magnetoelettrico è controllato dall'eteroepitassia all'interfaccia, rappresentando in questo modo una buona soluzione al problema della rara coesistenza di proprietà magnetiche e ferroelettriche all'interno di uno stesso materiale.

Dai dati riportati in letteratura^{4,5,6} sono stati ottenuti sistemi multistrato alternando una fase ferroelettrica (ad esempio BaTiO_3) ed una ferro/ferrimagnetica (ad esempio CoFe_2O_4)⁸ oppure sono state ottenute eterostrutture di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PZT}$ (titanato di piombo e zirconio), di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ (niobato di piombo e magnesio-titanato di piombo) o di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PZN-PT}$ (niobato di piombo e zinco-titanato di piombo) in cui Fe_3O_4 rappresenta la fase magnetica e i sistemi PZT, PMN-PT, PZN-PT rappresentano la fase ferroelettrica.⁹ In ogni caso, affinché ci sia accoppiamento magnetoelettrico nei sistemi multiferroici multistrato è cruciale l'ottenimento di un'elevata adesione di interfaccia tra gli strati.

Di maggior interesse risultano i nanocompositi multiferroici magnetoelettrici costituiti da *nanopillars* di un materiale con proprietà magnetiche dispersi in una matrice di un materiale ferroelettrico, in quanto presentano numerosi vantaggi tra cui una maggior area superficiale all'interfaccia e sono eteroepitassiali nelle tre dimensioni. Ciò potrebbe permettere un più forte accoppiamento tra i componenti ferroelettrici e quelli magnetici. Inoltre, nelle strutture

eteroepitassiali verticali, il *clamping effect* del substrato, che riduce sia la risposta piezoelettrica che l'accoppiamento magnetoelettrico mediato dalle deformazioni del reticolo nei sistemi multistrato, dovrebbe essere minimizzato.⁴ Infatti nei sistemi multistrato le deformazioni piezoelettriche nel piano sono impedito dal substrato precludendo ogni deformazione, in quella direzione, dello strato magnetico.⁸

Il nanocomposito multiferroico magnetoelettrico classico è costituito da una fase magnetica con la struttura di tipo spinello dispersa in una matrice ferroelettrica con struttura di tipo perovskite. Il primo esempio riportato in letteratura⁸ è quello di un nanocomposito costituito da *nanopillars* di CoFe_2O_4 dispersi in una matrice di BaTiO_3 , ma sono state usate molte combinazioni di perovskite (PbTiO_3 , BaTiO_3 , BiFeO_3 e SrTiO_3) e spinello (CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e Fe_3O_4).⁴

Il nanocomposito costituito da *nanopillars* di CoFe_2O_4 dispersi in una matrice di BiFeO_3 è tra i nanocompositi multiferroici magnetoelettrici più studiati⁷⁻¹⁰ in quanto presenta le proprietà multiferroiche della ferrite di bismuto e la possibilità di avere accoppiamento magnetoelettrico grazie alla presenza della fase di ferrite di cobalto. Tutti gli studi riportati in letteratura per questi sistemi nanocompositi si riferiscono a processi di deposizione fisica da fase vapore, quali *pulsed laser deposition*.

Descrizione dell'attività di ricerca

Lo scopo di questa attività di ricerca sarà quello di sintetizzare film sottili con proprietà magnetoelettriche, utilizzando le tre tipologie di ottenimento di film magnetoelettrici sopra descritte, mediante la tecnica *metalorganic chemical vapour deposition* (MOCVD).

In una prima fase l'attività sarà rivolta alla sintesi tramite approccio MOCVD di sistemi nanocompositi di BiFeO_3 e BaTiO_3 . Studi preliminari condotti nel nostro laboratorio hanno portato alla formazione di film drogati con Ba nel sito A, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$, e con Fe nel sito B $\text{BiFe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$.¹¹

Successivamente, lo studio sarà rivolto alla formazione di nanocompositi magnetoelettrici del tipo $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

In particolare l'attività di ricerca sarà articolata come segue:

- Sintesi e caratterizzazione di precursori che presentino buone proprietà di trasporto massa, necessarie per l'utilizzo degli stessi in processi di deposizione.
- Ottimizzazione dei parametri operativi allo scopo di individuare i fattori critici che possono influenzare la riproducibilità di film di interesse.
- Accurato controllo delle proprietà strutturali/morfologiche e della composizione dei film ottenuti.
- Caratterizzazione funzionale dei materiali sintetizzati.

Il successo di un processo MOCVD è basato su una reazione chimica e dipende in modo critico dalla volatilità e dalla stabilità termica dei precursori che esibiscono una tensione di vapore elevata e costante. Pertanto una conoscenza accurata delle proprietà fisiche e del comportamento termico del precursore è di fondamentale importanza per l'ottimizzazione del processo nella prospettiva di ottenere la crescita di film uniformi e riproducibili. I precursori metallorganici da utilizzare saranno o semplici complessi β -dichetonati del tipo $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$, o addotti quali $\text{Co}(\text{tta})_2(\text{tmeda})$ e $\text{Ba}(\text{hfa})_2 \cdot \text{tetraglyme}$ ($\text{Htmhd} = 2,2,6,6$ -tetrametil-3,5-eptandione; $\text{Htta} = 2$ -tenoiltrifluoroacetone; $\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -tetrametiletildiammina, $\text{Hhfa} = 1,1,1,5,5,5$ -esafluoroacetilacetone, $\text{tetraglyme} = 2,5,8,11,14$ -pentaossa-pentadecano). Come precursore di bismuto sarà utilizzato $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ disponibile commercialmente. La caratterizzazione dei precursori singoli e della miscela sarà fatta tramite termogravimetria e calorimetria a scansione differenziale.

Il comportamento chimico fisico del film dipende dalle caratteristiche strutturali del film, come struttura cristallina della fase depositata, composizione chimica, uniformità ed eventuale interazione tra substrato e campione.

I sistemi ottenuti saranno caratterizzati mediante diffrazione di raggi X (XRD), microscopia a scansione elettronica (SEM) ed analisi di raggi X in dispersione di energia (EDX).

La spettroscopia di fotoelettroni a raggi X (XPS) sarà utilizzata per valutare lo stato di ossidazione degli elementi e per confermare la purezza del campione. Il profilo di profondità sarà utilizzato per determinare l'omogeneità verticale del campione.

Infine sarà effettuato un ulteriore studio della morfologia e dei domini ferroelettrici mediante microscopia a forza atomica (AFM) e *piezoresponse microscopy* (PFM).

1 R. Ramesh, N. A. Spaldin, *Nature Materials*, 2007, 6, 21-29

2 G. Catalan, J. F. Scott, *Advanced Materials*, 2009, 21, 2463-2485

3 A. Z. Simões, A. H. M. Gonzalez, L. S. Cavalcante, C. S. Riccardi, E. Longo, J. A. Varela, *J. Applied Physics*, 2007, 101, 074108

4 D. Kan, L. Pálová, V. Anbusathaiah, C. J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K. M. Rabe, I. Takeuchi, *Advanced Functional Materials*, 2010, 20 1108-1111.

5 H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science*, 2004, 303, 661-663

6 M. Liu, O. Obi, J. Lou, Y. Chen, Z. Cai, S. Stoute, M. Espanol, M. Lew, X. Situ, K. S. Ziemer, V. G. Harris, N. X. Sun, *Advanced Functional Materials* 2009, 19, 1-6

7 N. Dix, R. Muralidharan, J. M. Rébied, S. Estradé, F. Peirò, M. Varela, J. Fontcuberta, F. Sánchez, *ACS Nano*, 2010, 4, 4955-4961

8 F. Zavaliche, T. Zhao, H. Zheng, F. Straub, M. P. Cruz, P. L. Yang, D. Hao, R. Ramesh, *Nano Letters*, 2007, 7, 1586-1590

9 H. Zheng, Q. Zhan, F. Zavaliche, M. Sherburne, F. Straub, M. P. Cruz, L. Q. Chen, U. Dahmen, R. Ramesh, *Nano Letters*, 2006, 6, 1401-1407

10 F. Zavaliche, H. Zheng, L. Mohaddes-Ardabili, S. Y. Yang, Q. Zhan, P. Shafer, E. Reilly, R. Chopdekar, Y. Jia, P. Wright, D. G. Schlom, Y. Suzuki, R. Ramesh, *Nano Letters*, 2005, 5, 1793-1796

11 Daniele Scillato, Nadia Licciardello, Maria R. Catalano, Guglielmo G. Condorelli, Raffaella Lo Nigro e Graziella Malandrino *J Nanosci Nanotechnol.* 2011 Sep;11(9):8221-5

CONVENZIONE PER IL FINANZIAMENTO DEL RINNOVO DI UN ASSEGNO DI RICERCA PER LO SVOLGIMENTO DEL PROGETTO DI RICERCA DAL TITOLO "Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali" ID/DB 194.(Resp. Sc.: prof. Ignazio Fragalà)

TRA

L'Università degli Studi di Catania, nel seguito denominata "Università" (codice fiscale/ P. IVA n. 02772010878), con sede in Piazza Università – cap 95131 Catania, rappresentata dal Rettore pro- tempore prof. Giacomo Pignataro

E

Il Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (di seguito INSTM), codice fiscale n. 94040540489 P.IVA 04423980483, con sede legale in Piazza S.Marco, 4 – 50121 Firenze e sede operativa (da utilizzare per tutta la corrispondenza) in Via G. Giusti, 9 – 5012 Firenze nella persona del Prof. Teodoro Valente, nato a Roma il 25/02//1965, in qualità di Presidente INSTM, autorizzato alla stipula del presente atto dai competenti organi consortili;

PREMESSO CHE:

- è in corso presso il Dipartimento di Scienze Chimiche una ricerca dal titolo "**Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali**", nell'ambito della quale vengono studiati ossidi inorganici, ed utilizzati laboratori del suddetto Dipartimento;
- INSTM è interessato a sviluppare attività di ricerca ed a promuovere, anche mediante il finanziamento di assegni di ricerca, la preparazione di esperti sia di base sia degli sviluppi tecnologici e delle applicazioni della Scienza e Tecnologia dei Materiali con particolare riferimento allo svolgimento del seguente programma di ricerca "**Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali**" ed al fine di realizzare i propri scopi può stipulare apposite convenzioni con Enti pubblici, preposti al rilascio di Assegni di Ricerca;
- premesso che con D.R. n. 289 del 25/01/2012 è stato pubblicato il bando per il conferimento di n. 1 assegno di ricerca, della durata di un anno rinnovabile, per lo svolgimento del programma di ricerca anzidetto e che in data 01/06/2012 il dott. Di Mauro Alessandro, dichiarato vincitore a seguito di emanazione della graduatoria generale di merito della selezione pubblica, per titoli e colloquio, ha stipulato il contratto per il conferimento di tale assegno, con scadenza 01/06/2013;
- il Consiglio di Dipartimento di Scienze Chimiche, nella seduta del 22.06.2011, ha approvato la convenzione per il finanziamento dell'attivazione del primo anno dell'assegno di ricerca e, nella seduta del 21.03.2013, ha approvato il rinnovo della convenzione per il finanziamento di un ulteriore anno, manifestando l'interesse a potenziare la ricerca nell'ambito del tema "**Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali**";
- la legge 240/2010 (riforma Gelmini) entrata in vigore il 29/01/2011 e il Regolamento per il conferimento degli assegni di ricerca dell'Università di Catania consentono all'Università di avvalersi di finanziamenti provenienti da Enti esterni per il potenziamento della ricerca;
- con decreto del MIUR è stato determinato l'importo minimo lordo annuo degli assegni di ricerca, banditi ai sensi dell'art. 22 della legge del 30.12.2010 n. 40.

CONVENGONO E STIPULANO QUANTO SEGUE:

ART. 1

INSTM si impegna a versare all'Università la somma di **€22.950,00=(ventiduemilanovecentocinquanta/00)** finalizzata al rinnovo di un assegno di ricerca di durata annuale, da attivarsi presso il Dipartimento per il tema di ricerca "**Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali**", di cui si allega specifico programma (All. 1), come parte integrante del presente accordo.

Il suddetto importo equivale al costo lordo complessivo dell'assegno annuale.

Il rinnovo annuale dell'assegno decorrerà dal 01/06/2013.

ART. 2

INSTM verserà la somma di **€22.950,00,00=(ventiduemilanovecentocinquanta/00)**, a seguito della sottoscrizione della presente convenzione da ambo le parti.

Consorzio INSTM
Il Presidente

Il versamento avverrà a favore dell'Università attraverso il conto di T.U. del quale vengono di seguito indicate le coordinate: IT 89 T 01000 03245 512300306383.

ART. 3

INSTM si impegna a versare all'Università, entro 30 giorni dalla formale richiesta dello stesso, il contributo integrativo connesso all'eventuale aumento di oneri posti a carico dell'Amministrazione dalla legge o da disposizioni ministeriali, relativi all'assegno di ricerca attivato nell'ambito della presente convenzione.

ART. 4

L'Università, a fronte del suddetto impegno al finanziamento assunto da INSTM, provvederà a rinnovare l'assegno di ricerca annuale per la ricerca su **"Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali"**, entro 30 giorni dalla data di stipula della presente convenzione.

L'Università si impegna a restituire all'INSTM gli importi versati e non utilizzati per rinuncia da parte del vincitore per qualunque causa avvenga. L'interruzione dell'assegno dovrà essere immediatamente notificata per iscritto dall'Università all'INSTM.

In tal caso le somme non utilizzate, risultanti alla data di interruzione del rapporto, dovranno essere restituite dall'Università all'INSTM (codice di contabilità speciale nr. 150615), entro 30 giorni dall'interruzione del rapporto con il beneficiario dell'assegno di ricerca.

ART.5

L'Università si riserva il diritto di utilizzazione scientifica in sede di relazione a congressi e a seminari e per pubblicazioni scientifiche, dei risultati oggetto dell'attività di ricerca. In tal caso INSTM dovrà essere obbligatoriamente citato come ente finanziatore della ricerca e copia delle suddette pubblicazioni dovrà essere inviata all'INSTM medesimo.

ART. 6

L'Università si impegna a mettere a disposizione le proprie strutture (laboratori, uffici, personale, attrezzature ecc.) ed a provvedere alla gestione amministrativa dell'assegno di ricerca.

Il dr. DI MAURO ALESSANDRO potrà essere ammesso presso laboratori, strutture e/o attrezzature afferenti all'INSTM, previa accordi tra il Direttore degli stessi ed il Responsabile Scientifico, se ciò sarà ritenuto utile in relazione al programma di sviluppo della ricerca.

ART. 7

Fermo restando quanto già esplicitamente previsto all'art. 4 in merito alla restituzione degli importi versati e non utilizzati, la presente convenzione si intenderà automaticamente e di diritto risolta in via immediata nell'eventualità, qui espressamente convenuta e prevista dalle parti in termini di condizione risolutiva del rapporto, che l'Università non provveda a richiedere ad INSTM il pagamento dell'annualità entro 6 (sei) mesi dalla sottoscrizione della presente.

In caso di risoluzione ai sensi del presente articolo, le parti saranno immediatamente libere da ogni loro impegno riferito a quanto oggetto della presente Convenzione e, in particolare, l'Università solleverà INSTM da ogni e qualsiasi obbligazione di INSTM stesso relativa alla presente Convenzione.

ART. 8

Le parti concordano di definire amichevolmente qualsiasi controversia che possa nascere dall'interpretazione ed attuazione della presente convenzione. Nel caso in cui non sia possibile raggiungere l'accordo, per qualsiasi controversia che potesse sorgere in merito all'applicazione della presente convenzione è competente il Foro di Firenze.

ART.9

La presente convenzione produrrà i suoi effetti a partire dalla data di sottoscrizione della medesima da ambo le parti, fino alla scadenza del rinnovo dell'assegno finanziato con la presente convenzione.

ART. 10

La presente convenzione è esente da bollo a norma dell'Art. 1, L. 868/70.


Consortio INSTM
Il Presidente



La presente convenzione sarà registrata gratuitamente, ai sensi degli Artt. 3 primo comma, 55 secondo comma e 58 u.c. del D. Lgs. 346 del 31/10/90, trattandosi di trasferimento a favore di Ente Pubblico avente per scopo esclusivo l'istruzione e la ricerca scientifica.

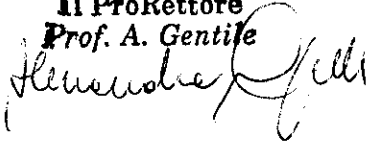
Catania, li

Firenze, li

08 APR. 2013

Università di Catania
Il Magnifico Rettore
Prof. Giacomo Pignataro

Il Pro Rettore
Prof. A. Gentile



Consorzio INSTM
Il Presidente
Prof. Teodoro Valente



Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali

Proponente: Prof. Ignazio L. Fragalà
Dipartimento di Scienze Chimiche U.d.R Catania

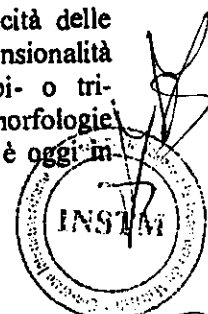
Recentemente la ricerca per lo sviluppo tecnologico di materiali a base di ossidi di metalli di transizione ha acquisito una notevole importanza in campi sempre più strategici, quali la produzione di materiali biocompatibili, materiali con spiccate proprietà fotoniche da impiegare nell'industria microelettronica o nella costruzione di sistemi di produzione di energia a basso impatto ambientale (DSSC). Inoltre, lo sviluppo delle attuali nanotecnologie ha visto aumentare l'interesse della comunità scientifica verso la nanostrutturazione di materiali ibridi organico-inorganico, ottenuti prevalentemente mediante processi di funzionalizzazione con molecole organiche di superfici di ossidi. Questi sistemi ibridi possono ottenersi sotto forma di monostrati molecolari auto-assemblati (SAM), film, nanoparticelle o nanostrutture (1-D o 3-D), seguendo un ordine di complessità gerarchica strutturale crescente. Non è quindi un caso che le nuove nanotecnologie ne stiano valutando le potenzialità per applicazioni in molteplici settori di frontiera in ambito sensoristico, energetico, optoelettronico, biologico, medico etc. L'approccio sintetico senz'altro più utilizzato è quello che riguarda l'ancoraggio mediante legame covalente a substrati inorganici di molecole opportune terminate, capaci di reagire in maniera efficace e selettiva ad opportuni stimoli esterni e/o analiti.

In tal contesto si inserisce il progetto di ricerca dal titolo "Sintesi e caratterizzazione di film a base di ossidi misti con proprietà multifunzionali" per la preparazione di film sottile e nanostrutture ad elevata area superficiale, alta efficienza, biocompatibilità e basso impatto ambientale. Nell'ambito del progetto proposto, l'obiettivo che ci si propone di raggiungere riguarderà la messa a punto di protocolli di sintesi di film nanostrutturati e/o nanostrutture a base di ZnO (drogato e non drogato) su differenti substrati (Si, SiO₂, MgO, TiO₂) mediante tecniche di deposizione da fase vapore (MOCVD) e/o da soluzione. La scelta del materiale deriva dal fatto che l'ossido di Zinco (ZnO) rappresenta un materiale estremamente interessante non soltanto per le sue intrinseche proprietà ottiche, elettroniche, piezoelettriche, ma anche per e soprattutto per la varietà di nanostrutture che può assumere in funzione delle condizioni di sintesi. Inoltre lo ZnO è un materiale biocompatibile, biodegradabile, non tossico che si presta quindi ad applicazioni in ambito biomedicale. Le nanostrutture di ZnO, caratterizzate da un rapporto superficie/volume estremamente elevato stanno acquisendo un ruolo sempre più significativo per lo sviluppo delle nanoscienze e nanotecnologie.

In particolare, l'attenzione verrà focalizzata sullo studio dell'influenza di alcuni parametri di deposizione sull'ottenimento delle fasi cristalline desiderate. Infatti parametri quali la temperatura di evaporazione del precursore, la pressione del reattore, la temperatura del substrato, i flussi dei gas, le concentrazioni dei bagni di crescita sono fondamentali al fine di ottenere un materiale avente le proprietà desiderate.

Inoltre verranno valutate strategie di funzionalizzazione dei suddetti ossidi inorganici (ZnO, MgO, SiO₂) con macromolecole organiche e sistemi di interesse biologico e sensoristico. Particolare attenzione verrà rivolta al ruolo giocato dal solvente nella modifica delle proprietà superficiali dell'ossido e, più specificamente nella capacità di veicolare e facilitare attraverso processi di interazione non covalente processi di assorbimento sulla superficie.

Lo sviluppo di questi nanomateriali funzionali presuppone nell'ambito dell'attività di ricerca proposta, lo studio relativo ai processi di funzionalizzazione delle superfici nonché lo sviluppo di nuovi approcci sintetici capaci di crescere, mediante approccio bottom-up, ossidi metallici opportunamente nano strutturati. Quest'ultima attività trova giustificazione nella capacità delle nanotecnologie di risolvere problematiche associate alla necessità di riduzione della dimensionalità grazie alle elevatissime aree superficiali caratteristiche di nanostrutture mono-, bi- o tri-dimensionali quali, nanocolonne, nanoaghi, nanotubi e nanostrutture caratterizzate da morfologie gerarchiche estremamente complesse. In particolare, mediante approcci biomimetici si è oggi in



Handwritten signature or initials.

grado di sintetizzare materiali funzionali capaci di riprodurre perfettamente l'ordine strutturale dei materiali biologici e caratterizzati da specifiche proprietà chimico, fisiche, ottiche, molecolari preliminarmente opportunamente progettate ed ottenute grazie alla funzionalizzazione superficiale. In tale contesto l'utilizzo di substrati a basso costo (plastica, vetro) sensibili a budget termici è fondamentale per lo sviluppo di alcuni settori tecnologici, quali la sensorica (chimica e soprattutto biochimica), il drug delivery e le energie rinnovabili (fotovoltaico di terza generazione, building integrated photovoltaic) che richiedono una produzione su larga scala e bassi costi di fabbricazione associati ad elevate prestazioni soprattutto in termini di selettività e sensibilità.

Pertanto motivazioni di natura meramente economiche quanto legate alla stabilità delle molecole funzionali o dei substrati/templati alle alte temperature rendono preferibili approcci sintetici da soluzione ai più convenzionali e consolidati approcci da fase vapore. Tuttavia la bassa temperatura si associa spesso ad una minore decomposizione dei precursori che implica quindi la presenza di contaminanti non voluti nel materiale nonché ad una bassa qualità cristallografica.

Ci si propone, quindi, di sviluppare nuove tecniche di fabbricazione di ossidi metallici nanostrutturati mediante processi sintetici che garantiscano una significativa riduzione delle temperature di processo. Ai fini della funzionalizzazione, estremamente utile risulterà lo studio e la caratterizzazione delle superfici delle nanostrutture, soprattutto ai fini di stabilire essenzialmente la reattività e correlarla alla loro composizione atomica nonché alla loro morfologia e struttura cristallina.

