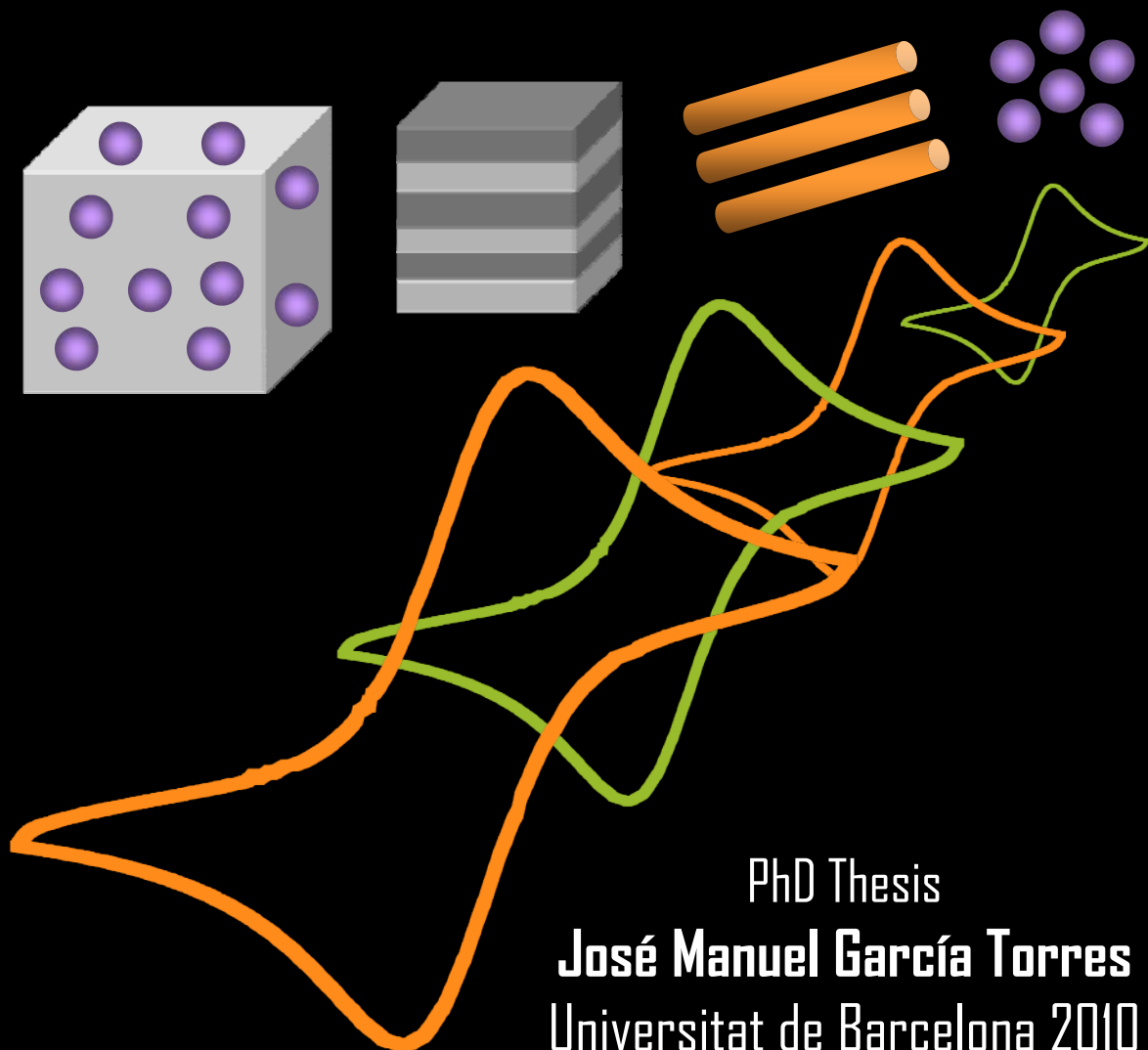


# Electrochemical Preparation of Co-Ag Nanostructured Materials for GMR Applications

---





UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió-Electrodep



UNIVERSITAT DE BARCELONA



**Electrochemical preparation of Co-Ag  
nanostructured materials for GMR  
applications**

José Manuel García Torres

TESI DOCTORAL

Barcelona, abril de 2010



UNIVERSITAT DE BARCELONA  
FACULTAT DE QUÍMICA  
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Programa de Doctorat de Tecnologia de Materials

Bienni 2004-2006

**Electrochemical preparation of Co-Ag  
nanostructured materials for GMR  
applications**

Memòria que presenta JOSÉ MANUEL GARCÍA TORRES per optar al  
títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Directores de la tesi:

Dra. Elvira GÓMEZ VALENTÍN  
Professora Titular de Química Física  
Universitat de Barcelona

Dra. Elisa VALLÉS GIMÉNEZ  
Professora Titular de Química Física  
Universitat de Barcelona



*A mi familia*





## **AGRADECIMIENTOS/ACKNOWLEDGEMENTS**

---

*Mama, Xavi, Elvira, Elisa, Jordi, Meri, Raquel, Samuel, Carlos, María, Quim,...y así podría continuar durante hojas y más hojas escribiendo los nombres de todas aquellas personas que directa o indirectamente han contribuido en la realización de esta tesis doctoral. Haciendo referencia a I. Newton: "Lo que sabemos es una gota, lo que ignoramos es un océano" aprovecho para agradecer esa "gota de saber" (y que para mi ha representado un océano), no sólo a nivel de conocimiento sino también a nivel personal, que todas y cada una de las personas que citaré a continuación me habéis aportado.*

*En primer lugar me gustaría agradecer a mis directoras de tesis, Dra. Elvira Gómez y Dra. Elisa Vallés, por la dedicación y el apoyo recibidos durante todos estos años. Gracias por darme la oportunidad de iniciarme, conocer y apreciar el mundo de la investigación. También valoro muchísimo la confianza depositada en mí desde un inicio, aún sin conocerme, y a pesar de las "malas lenguas" que arrojaban rumores sobre mi persona. Y ya que la cosa va de citas, y como creo que ha quedado claramente demostrado: "El tiempo pone a cada uno en su lugar". Nuevamente, GRACIAS.*

*Evidentemente, hago extensible este agradecimiento al Dr. Carlos Müller y a la Dra. Maria Sarret por el trato cordial y amabilísimo que durante todos estos años he recibido y que, seguro, no olvidaré.*

*A tres pilares básicos dentro del grupo: Meritxell Cortés, Ivet Kosta y Diouldé Sylla. Podría decir tantas cosas de cada una de ellas que me quedaría corto. Meri, gran compañera y mejor amiga con la que he compartido grandes momentos desde que nos conocimos y, aunque parezca mentira, ya hace más de siete años; eso es muy buena señal porque quiere decir que el tiempo pasa volando a tu lado, gracias por ser como eres. Ivet, gran amiga y persona en quien confío, siempre dispuesta a ayudarte. Eskerrik asko, Yvette. Diouldé Sylva, ma copine et collègue française qui m'a laissé surpris dès le premier jour que je l'ai connue. Encore maintenant, presque trois ans après, elle continue à me surprendre avec sa manière d'être: amusante, joyeuse, toujours prête à t'aider et faire rire à tout le monde. Merci pour ton aide, tellement généreuse, pendant toutes ces années, mais surtout pour tous ces moments si drôles au lab, que je t'assure qu'ils n'ont pas de prix. También agradezco a Anna y a Chema los momentos compartidos durante todos estos años y que no olvidaré jamás. Al resto de miembros actuales –Marc Belenguer (Gracias por tu ayuda en el tema informático), Edgar Piñar-, a los que en su día formaron parte de este grupo –Eva Pellicer, Salvador Pané- así como a todos aquéllos que han pasado por el grupo durante mi estancia –María Ramos, Alberto Roldán, María Xampeny, Sandra, Sonia Matencio, Marc Pallerols, María Roca, Albert Serra, Laura Cattaneo, Estela Crespo-.*

*Al resto de profesores del Departament de Química Física con los que he compartido todos estos años (pasillo, laboratorio o un simple saludo) –Dr. Enric Brillas, Dr. Pere-Lluis Cabot, Dr. Francesc Centelles, Dr. José Antonio Garrido, Dra. Rosa Rodríguez, Dra. Concha Arias, Dr. Francesc Mas, Dra. Margarida Alberti, Dra. Rosa Albalat, Dr. Josep Claret, Dr. Ramón Reigada, Dr. Iberio De Pinho Ribeiro, Dra. Mercè Deumal, Dr. Fermín Huarte,...- pero especialmente al Dr. Jaime de Andrés por su ayuda en la corrección de artículos. Evidentemente, en esta párrafo incluyo al resto de doctorandos del Departamento –Quim Jornet, Jordi Gómez, Patricia Burriel, Norma Merchán, Elena Guinea, ...-, post-doctorandos –Isabel Pastor- y personal de administración y servicios –María Jesús Ortigosa, Marta Royo, Susana Mauri, Ramón González y, en especial, a Lydia Hernández, con quien he compartido muchas risas.*

*Al grupo de Magnetisme i Propietats de Transport del Departament de Física Fonamental de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona – Dr. Amílcar Labarta, Dra. Montse García del Muro, Miroslavna Kovylyna- por permitirme realizar las medidas de magnetorresistencia en vuestro*

*laboratorio. En especial me gustaría agradecer a Miroslavna la ayuda recibida y las conversaciones que hemos mantenido con respecto a los resultados obtenidos.*

*Meg szeretném köszönni Dr. Bakonyi Imrének és Dr. Péter Lászlónak a lehetőséget, hogy 2008-ban Budapesten ösztöndíjasként csatlakozhattam a Magyar Tudományos Akadémia Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében az Elektrolitikus Nanoszerkezetek csoporthoz. Köszönöm a velük folytatott tartalmas megbeszéléseket, nagyon sokat tanultam tőlük, hiszen mindketten kiváló tudósok. Továbbá köszönöm a csoport többi tagjának, Tóth Bencének, Bartók Andrásnak, Tóthné Kádár Enikőnek és Pogány Lajosnak a kedves fogadtatást.*

*Al personal dels serveis científic-tècnics que me han ajudado y asesorado, especialmente a los miembros del SEM (Anna, Javier, Eva, Aránzazu, con un especial recuerdo al Dr. Ramón Fontarnau).*

*A aquéllos con quienes compartí muy buenos momentos en mis “inicios en la investigación” –Ana Hernández, Laia Haurie, María José Ramírez, Elena Xuriguera, Mónica Martínez, Xavi García, Anna Magrasó, Miguel Morales, Judith Gómez, Montse Vizcaíno- así como a los que he conocido posteriormente a través de ellos –Joan Josep Roa, María Niubó, Joan Formosa-.*

*A todos mis amigos (he obviado “de química”, “de la carrera”, “de la facultad”, “del departamento”, porque para mí sois más que amigos de la carrera, departamento,... sois mis verdaderos amigos con los que he compartido tantos y tantos buenos momentos que jamás olvidaré, os lo prometo, y con los que, por supuesto, espero seguir compartiendo muchos más): Verónica Díaz (Alberto), Claudia Da Silva, Samuel Ortega, Bea Gris (Luis), Marta Lecina, Núria Cinca, Gemma Vilar (Sergi), Carlos Fernández, Jordi Gómez, Meri Cortés, Quim Jornet, Elena Guinea e Yvette Kosta. También a mis “nuevos” amigos –Gemma Picas, Carme Mateo, Magui Errea, Joan Coll y Amparo Mauri. Gracias porque me siento realmente querido por todos vosotros.*

*A mi familia, que siempre han estado ahí y me han apoyado en todo lo que he hecho en mi vida. A mis padres -Ana y Serafín-, mis hermanas -M<sup>a</sup> Isabel, M<sup>a</sup> José, Ana y Raquel-, a mis cuñados –Albert, Cristóbal y Enric- y sobrinos –Marta, Daniel, Enric, Cristian y Eric-, así como a mis abuelos –Juan y Josefa- con los que me hubiera gustado disfrutar esta etapa de mi vida. Gracias por sentirme tan querido por todos vosotros. También pediros perdón, sobretudo a mi madre, porque ha sido quien ha sufrido mis cambios de humor durante los últimos meses. Os quiero mucho a todos. Al resto de la familia García y la familia Torres.*

*Por último y no por ello menos importante, a X.F.G. con quien he compartido los últimos años de mi vida y me gustaría seguir compartiéndola. No tengo palabras para agradecerte todo lo que has hecho y estás haciendo por mí. También a ti pedirte perdón por no haber estado en mis mejores momentos en los últimos tiempos.*

*A todos vosotros y a aquéllos que me haya dejado por despiste (y espero que no me lo tengáis en cuenta), GRACIAS POR LOS BUENOS MOMENTOS RECIBIDOS.*

*No debe haber barreras para la libertad de preguntar. No hay sitio para el dogma en la ciencia. El científico es libre y debe ser libre para hacer cualquier pregunta, para dudar de cualquier aseveración, para buscar cualquier evidencia, para corregir cualquier error.*

J. R. Oppenheimer

*La experiencia es el nombre que damos a nuestros errores*

O. Wilde

*La duda es uno de los nombres de la inteligencia*

J. L. Borges



# CONTENTS

---

<b>PREFACE.....</b>	<b><i>XVII</i></b>
<b>CHAPTER 1: INTRODUCTION.....</b>	<b>page 1</b>
<b>1.1. A future of nanoscience and nanotechnology.....</b>	<b>page 3</b>
<b>1.2. Nanostructured materials growth.....</b>	<b>page 5</b>
1.2.1 Electrodeposition: A real tool to prepare nanostructured materials.....	page 5
1.2.1 Electrodeposition technique.....	page 7
<b>1.3. What is magnetoresistance? Definition and different     magnetoresistance effects.....</b>	<b>page 8</b>
1.3.1. Ordinary magnetoresistance.....	page 8
1.3.2. Anisotropic magnetoresistance.....	page 9
1.3.3. Giant magnetoresistance.....	page 10
1.3.4. Tunneling magnetoresistance.....	page 10
1.3.5. Colossal magnetoresistance.....	page 11
<b>1.4. Giant magnetoresistance in nanostructured     materials.....</b>	<b>page 12</b>
1.4.1. Basic physics of the GMR phenomenon.....	page 12
1.4.2. Mechanism of the GMR phenomenon in multilayers....	page 15
1.4.3. Mechanism of the GMR phenomenon in granular films.....	page 16
<b>1.5. Choice of the material under study: The Co-Ag     system.....</b>	<b>page 18</b>
<b>1.6. Literature review.....</b>	<b>page 19</b>

<b>CHAPTER 2: OBJECTIVES AND SCHEDULE.....</b>	<b>page 23</b>
<b>CHAPTER 3: EXPERIMENTAL PROCEDURE.....</b>	<b>page 27</b>
<b>3.1. Preparation of the nanostructured materials.....</b>	<b>page 29</b>
3.1.1. Electrochemical preparation.....	page 29
3.1.2. Chemical synthesis: The microemulsion method.....	page 30
<b>3.2. Electrochemical experiments.....</b>	<b>page 31</b>
3.2.1. Experimental setup.....	page 31
3.2.2. Electrochemical techniques.....	page 34
<b>3.3. <i>Ex-situ</i> characterization techniques.....</b>	<b>page 37</b>
3.3.1. Morphological analysis.....	page 37
3.3.2. Compositional analysis.....	page 38
3.3.3. Structural characterization.....	page 39
3.3.4. Roughness and thickness measurements.....	page 40
3.3.5. Differential scanning calorimetry. Thermogravimetric analysis.....	page 41
3.3.6. Thermal treatments.....	page 41
3.3.7. Magnetic measurements.....	page 42
3.3.8. Magnetotransport properties measurement.....	page 42
3.3.9. Optical properties: Surface plasmon resonance.....	page 44
<b>CHAPTER 4: Co-Ag GRANULAR FILMS.....</b>	<b>page 47</b>
<b>4.1. Study of the electrodeposition process of the parent     metals. Problems during Co-Ag codeposition.....</b>	<b>page 49</b>
Group of articles included in section 4.1.....	page 56

<b>Study and preparation of silver electrodeposits at negative potentials.....</b>	<b>page 57</b>
<b>Electrodeposition of silver as a precursor matrix of magnetoresistive materials.....</b>	<b>page 67</b>
<b>Modulation of magnetic and structural properties of cobalt thin films by means of electrodeposition.....</b>	<b>page 73</b>
<b>4.2. Viability of the Co-Ag electrodeposition process.</b>	
<b>Preparation and characterization of cobal-silver films.....</b>	<b>page 83</b>
<b>Group of articles included in section 4.2.....</b>	<b>page 85</b>
<b>Electrodeposition of Co-Ag films and compositional determination by electrochemical methods.....</b>	<b>page 87</b>
<b>Preparation of Co-Ag films by direct and pulse electrochemical methods.....</b>	<b>page 97</b>
<b>Metastable structures of Co and Co-Ag detected in electrodeposited coatings.....</b>	<b>page 109</b>
<b>4.3. Analysis of the first stages during cobalt-silver electrodeposition process.....</b>	<b>page 117</b>
<b>Group of articles included in section 4.3.....</b>	<b>page 118</b>
<b>Evolution of magnetic and structural properties from Ag nanolayers to several microns Co-Ag deposits prepared by electrodeposition.....</b>	<b>page 119</b>
<b>4.4. Film's optimization process and giant magnetoresistance.....</b>	<b>page 127</b>
<b>Group of articles included in section 4.4.....</b>	<b>page 130</b>
<b>Effect of bath temperature and bath composition on Co-Ag electrodeposition.....</b>	<b>page 131</b>

<b>Modification of magnetic and structural properties of Co and Co-Ag electrodeposits by sulphur incorporation.....</b>	<b>page 145</b>
<b>4.5. Improved giant magnetoresistance.....</b>	<b>page 157</b>
<b>Group of articles included in section 4.5.....</b>	<b>page 160</b>
<b>Relevant GMR in as-deposited Co-Ag electrodeposits. Chronoamperometric preparation.....</b>	<b>page 161</b>
<b>Relevant GMR in as-deposited Co-Ag electrodeposits. Pulse plating preparation.....</b>	<b>page 175</b>
<b>Temperature dependence of GMR and effect of annealing on electrodeposited Co-Ag granular films.....</b>	<b>page 187</b>
<b>4.6. Summary and outlook.....</b>	<b>page 196</b>
<b>CHAPTER 5: Co-Ag/Ag MULTILAYERS.....</b>	<b>page 197</b>
<b>5.1. Some considerations on multilayer electrodeposition.....</b>	<b>page 199</b>
5.1.1. Deposition conditions of the non-magnetic layer.....	page 200
5.1.2. Deposition conditions of the magnetic layer.....	page 202
<b>5.2. Electrodeposition and properties of Co-Ag/Ag multilayers.....</b>	<b>page 202</b>
<b>Group of articles included in section 5.2.....</b>	<b>page 205</b>
<b>Preparation and giant magnetoresistance of electrodeposited Co-Ag/Ag multilayers.....</b>	<b>page 207</b>
<b>5.3. Summary and outlook.....</b>	<b>page 219</b>



<b>CHAPTER 6: Co-Ag NANOWIRES.....</b>	<b>page 221</b>
<b>6.1. Viability of single metal nanowire electrodeposition.....</b>	<b>page. 223</b>
Group of articles included in section 6.1.....	page. 227
Template-assisted electrodeposition of Co nanowires with different diameters. Structural and magnetic characterization.....	page. 229
<b>6.2. Electrodeposition and properties of Co-Ag nanowires.....</b>	<b>page. 236</b>
6.2.1. Granular nanowires.....	page. 236
6.2.2. Multilayered nanowires.....	page. 242
<b>6.3. Summary and outlook.....</b>	<b>page. 246</b>
<b>CHAPTER 7: Co<sub>Core</sub>-Ag<sub>Shell</sub> nanoparticles.....</b>	<b>page 247</b>
<b>7.1. Synthesis and characterization of Co@Ag core-shell nanoparticles.....</b>	<b>page. 249</b>
Group of articles included in section 6.1.....	page. 251
Synthesis and characterization of Co@Ag core-shell nanoparticles.....	page. 253
<b>7.2. Magnetic and magnetotransport properties.....</b>	<b>page. 266</b>
<b>7.3. Summary and outlook.....</b>	<b>page. 269</b>
<b>CHAPTER 8: Conclusions.....</b>	<b>page 271</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>page 277</b>
<b>RESUM.....</b>	<b>page 287</b>



## **PREFACE**

With the lecture “There is plenty of room at the bottom”, Richard P. Feynman already predicted as early as 1959 a future based on nanoscience and nanotechnology. Since then, great discoveries and advances in this field have been possible probably thanks to the progress achieved in the deposition techniques. One of the breakthroughs that revolutionized the “nanoworld” was the giant magnetoresistance (GMR) effect discovered in 1988. The following statement from A. Lane<sup>(1)</sup> probably highlights better the widely perceived potential of nanoscience and nanotechnology in the coming decades and based on the great discoveries achieved up to now like the GMR phenomenon previously mentioned: “If I were asked for an area of science and engineering that will most likely produce the breakthroughs of tomorrow, I would point to nanoscale science and engineering”. Because of the wide interest in this subject, we decided to start a thesis based on the preparation of Co-Ag nanostructured materials with giant magnetoresistance. The interest also stemmed from the use of the electrodeposition technique to grow and characterize the different nanostructured materials. We believed that this thesis not only reinforces the interest for scientific research in the field of electrodeposition of nanostructured materials as real achievements/progress can be made with the more and more influential electrochemical technology but also indicates future directions to make progress on it.

---

(1) A. Lane (US president’s Advisor for Science and Technology), from the introduction to National Nanotechnology Initiative leading to the Next Industrial Revolution, US National Science and Technology Council, February 2000).

