

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

RESUM

PREFACI

Amb la conferència “There is plenty of room at the bottom”, Rychard P. Feynman ja predeia l’any 1959 un món basat en nanociència i nanotecnologia. Des de llavors, grans descobriments i avenços en aquest camp de la ciència han estat possibles gràcies al progrés en les tècniques de deposició. Un dels grans descobriments que ha revolucionat el “nanomón” és el fenomen de la magnetorresistència gegant (GMR) descobert al 1988. Però probablement la següent afirmació de A. Lane⁽¹⁾ posa de manifest la potencialitat de la nanociència i la nanotecnologia en les pròximes dècades i aquesta es basa en els grans avenços científics com el prèviament citat fenomen de la magnetorresistència: “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”. Atès l’interès que s’ha despertat en aquest camp del saber, es va decidir iniciar una tesi doctoral basada en la preparació de materials nanoestructurats Co-Ag amb aplicacions magnetorresistives. L’interès també va radicar en l’ús de la tecnologia electroquímica com a tècnica de preparació i caracterització dels materials Co-Ag. La present tesi no solament reforça l’interès per la recerca en el camp de l’electrodeposició de materials nanoestructurats ja que s’ha demostrat un progrés real amb l’ús d’aquesta tecnologia, sinó que també ofereix indicacions de com es podria progressar en un futur.

(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).

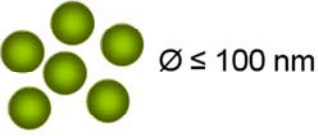
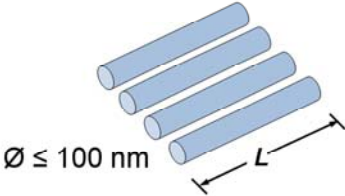
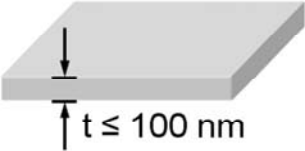
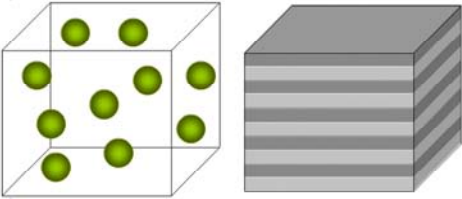
1. INTRODUCCIÓ

1.1 Un futur de nanociència i nanotecnologia

Probablement, la importància dels materials a la nostra cultura és més gran del que habitualment es creu. Pràcticament cada segment de la nostra vida quotidiana està influenciat en major o menor grau pels materials, com per exemple el transport, la vivenda, la vestimenta, la comunicació, la recreació i l'alimentació, entre d'altres. Aquest fet confereix un gran valor i una gran importància a la ciència i enginyeria de materials, així com a altres disciplines relacionades com ara la química, la física o altres enginyeries, per seguir la tasca de facilitar la nostra vida diària. La ciència dels materials ha experimentat una gran evolució durant les últimes dècades, no obstant això i malgrat el gran progrés al qual s'ha arribat en el coneixement i el desenvolupament de materials, el continu repte tecnològic requereix materials cada cop més sofisticats. És aquí on rau la importància de la nanociència i la nanotecnologia que poden exercir un paper essencial per arribar a aquest objectiu ja que s'està fent un progrés ontinu en aquest camp.

Dintre del marc del ràpid desenvolupament que aquesta nova branca del coneixement està experimentant, és el conjunt dels materials nanoestructurats el que ha despertat més interès. La qüestió que immediatament hom es planteja és: Per què els materials nanoestructurats desperten aquest interès? Però probablement, hauríem de respondre primer a la qüestió: Què és un material nanoestructurat? Un material nanoestructurat es podria definir com aquell material les característiques estructurals del qual es troben entre les corresponents a àtoms i els materials volumètrics (més coneguts com "bulk materials") i on almenys una de les dimensions es troba en el rang nanomètric. La taula 1.1 mostra la classificació més acceptada dels nanomaterials, basada en el nombre de dimensions que aquests materials presenten en l'escala nanomètrica. El creixent interès per aquestes nanoestructures és degut a la clara variació en les propietats fonamentals (elèctriques, òptiques o magnètiques) quan es passa d'un material volumètric a una partícula del mateix material amb un nombre reduït d'àtoms. Un control apropiat de les propietats d'aquests materials poden donar lloc a una nova "nanociència" així com a nous dispositius tecnològics.

Resum

Classification	Examples	Scheme
0-D: All dimensions at nanoscale	Nanoparticles, nanocrystals and clusters (quantum dots)	
1-D: Two dimensions at nanoscale, while other (L) is not	Nanowires, nanorods, nanotubes	
2-D: One dimension (t) at nanoscale	Surfaces and thin films	
3-D: No dimensions at nanoscale but these materials possess a nanocrystalline structure or involve the presence of features at the nanoscale	Nanocrystalline and nanocomposite materials (granular films, multilayers,...)	

Taula 1.1. Classificació dels nanomaterials d'acord amb el nombre de dimensions en l'escala nanomètrica

Un clar exemple dels grans avenços en nanociència i nanotecnologia fou el descobriment de la Magnetorresistència Gegant (GMR) al 1988. El fenomen de la magnetorresistència es pot considerar un dels descobriments més fascinants de les últimes dècades ja que combina el coneixement científic amb les aplicacions tecnològiques. Per remarcar la importància d'aquest fenomen, una dècada després del seu descobriment, dispositius electrònics basats en l'efecte GMR estaven disponibles al mercat. Aquesta troballa científica va otorgar als pares del descobriment el Premi Nobel en Física l'any 2007.

1.2 Creixement de materials nanoestructurats

1.2.1 L'electrodeposició: Una eina real per a la preparació de materials nanoestructurats

El descobriment de la GMR és atribuïble en gran mesura a l'avenç produït en les tècniques de deposició, el que va fer possible la preparació de capes amb precisió nanomètrica. Els mètodes emprats habitualment per a la preparació de materials magnètics nanoestructurats, com per exemple l'epitàxia de feixos moleculars (MBE) o *sputtering*, requereixen condicions de buit o alt buit. Tanmateix, i des de fa unes dècades, l'electrodeposició és considerada com una alternativa real a aquestes tècniques físiques de deposició per fer créixer materials nanoestructurats de gran qualitat, com multicapes o nanofil·ls, entre d'altres. Dia rere dia l'electrodeposició escala posicions entre aquelles tècniques principalment utilitzades per a la fabricació d'aquests tipus de materials.

La raó principal és que la tecnologia electroquímica presenta una sèrie d'avantatges que la fan viable en una gran quantitat de circumstàncies. Un d'aquests avantatges és el baix cost, l'equipament emprat és barat i pràcticament no requereix manteniment.

D'altra banda, l'electrodeposició es duu habitualment a terme a temperatura ambient o, almenys, a temperatures inferiors als 100 °C, cosa que evita les tensions mecàniques que pateixen els recobriments durant el refredament des de temperatures molt elevades en les tècniques físiques.

Un altre avantatge és la major velocitat de deposició respecte a les tècniques físiques, el que permet assolir gruixos majors i amb una geometria tridimensional, característica molt avantatjosa en substrats 3D, ja que en una sola etapa tenim el recobriment complet mentre que amb els mètodes físics es necessiten diverses etapes. Aquest avantatge fa que l'electrodeposició sigui irremplaçable en determinades aplicacions.

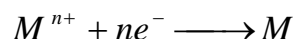
Però, l'avantatge més important de l'electrodeposició, i segurament la característica que més ha contribuït a la seva incorporació a la indústria microelectrònica, és la capacitat de dipositar el material sobre les parts conductores del substrat, deixant lliures les parts aïllants. En aquest sentit, aquesta tècnica permet obtenir l'esquema dissenyat, fent créixer el material per electrodeposició sobre un substrat fotolitografiat sense la necessitat de cap tractament químic posterior.

Malgrat aquests avantatges, l'electrodeposició també presenta una sèrie d'inconvenients. L'homogeneïtat dels dipòsits obtinguts (gruix i composició química) depèn de la geometria de la cel·la electroquímica, però també de la hidrodinàmica del procés; factors que són, de vegades, difícils de controlar.

Considerant els avantatges i inconvenients de la tècnica d'electrodeposició, podem concloure dient que aquest mètode és una alternativa real a les tècniques físiques de deposició per a la fabricació de materials nanoestructurats. En aquest sentit, s'ha seleccionat l'electrodeposició com a tècnica de preparació de la majoria dels materials nanoestructurats que es tracten en aquesta tesi: pel·lícules granulars, multicapes i nanofils.

1.2.2 La tècnica d'electrodeposició

L'electrodeposició és un procés pel qual ions metàl·lics presents en una dissolució s'incorporen en un substrat conductor mitjançant una reacció del tipus:



donant lloc a la formació d'una pel·lícula sobre el substrat. A potencials més negatius que el potencial d'equilibri té lloc la reacció de reducció, però el valor exacte de potencial al qual la deposició es produeix depèn del substrat, concentració i naturalesa de les espècies. Aquest fet implica la necessitat de dur a terme un estudi electroquímic bàsic amb l'objectiu d'establir el rang de potencial en el que cada procés té lloc.

Els elements bàsics per a l'electrodeposició són l'electròlit i la cel·la electrolítica, els elèctrodes i la font de corrent (potenciostat/galvanostat). L'electròlit és una solució que conté els ions dels metalls a dipositar i coneguts habitualment com ions electroactius. A més, altres espècies es poden afegir a l'electròlit amb objectius diferents com per exemple controlar el pH, augmentar la conductivitat de la dissolució o millorar la qualitat dels dipòsits. El receptacle que conté l'electròlit es coneix com a cel·la electrolítica. Per a dur a terme l'electrodeposició es necessiten almenys dos elèctrodes: un substrat conductor (conegut com elèctrode de treball i on la reducció de les espècies electroactives té lloc) i l'elèctrode auxiliar que actua d'ànode del procés. Amb l'objectiu de tenir un millor control del procés d'electrodeposició, s'empra un tercer elèctrode: l'elèctrode de referència. Finalment, el potenciostat/galvanostat és l'equipament responsable d'aplicar i mesurar els senyals durant el procés de deposició.

Encara que l'electrodeposició sembli una tècnica senzilla per a la preparació de materials, s'han de controlar un gran nombre de paràmetres: composició de l'electròlit, pH, temperatura, agitació, valor de potencial o corrent aplicat. La importància d'aquest control es deu a que la variació d'aquests paràmetres poden afectar les característiques dels materials preparats com gruix, composició, mida de gra o estructura cristal·lina, paràmetres que afectaran les propietats del material (magnètiques, elèctriques, òptiques, mecàniques,...).

1.2.2 Síntesi química: El mètode de la microemulsió

Un quart tipus de nanoestructura que es tractarà en aquesta tesi són les nanopartícules. A diferència dels altres materials, les nanopartícules s'han preparat mitjançant un mètode químic, el mètode de la microemulsió, per la seva simplicitat. El mètode de la microemulsió és un mètode micel·lar on petites gotes d'aigua(oli) de tamany nanomètric i disperses en una fase orgànica(aquosa) estan estabilitzades per molècules de surfactant a la interfase aigua/oli, denominant-se microemulsions aigua-en-oli (W/O, de l'anglès water-in-oil) i microemulsions oli-en-aigua (O/W, de l'anglès oil-in-water), respectivament (Figura 1.1). En aquesta tesi ens centrarem en les microemulsion W/O ja que les sals dels metalls a reduir són únicament solubles en medi aquós. La reacció química entre els ions metàl·lics i l'agent reductor té lloc dintre de les gotes d'aigua de mida nanomètric. Aquesta tècnica permet obtenir pràcticament partícules monodisperses d'uns pocs nanometres, podent modificar aquests tamany variant les condicions del procés. El procediment de síntesi de les nanopartícules s'abordarà a la secció 6.

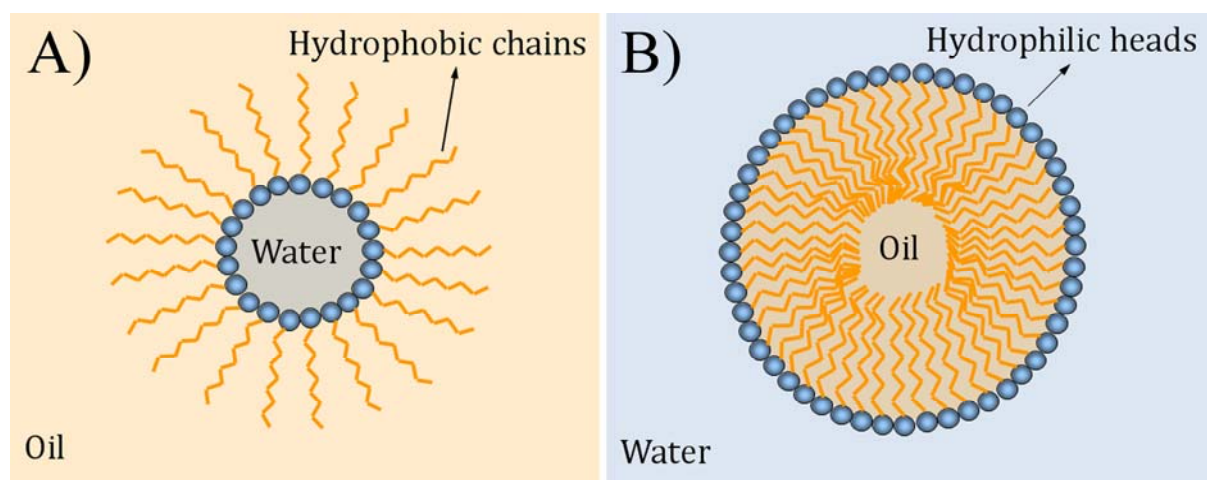


Figura 1.1. Representació esquemàtica de microemulsions A) aigua-en-oli (W/O) i B) oli-en-aigua (O/W).

1.3 Què és la magnetorresistència?

La magnetorresistència (MR) es podria definir com el canvi en la resistència elèctrica d'un material quan és sotmès a un camp magnètic extern (H): $\Delta R = R_H - R_0$, on R_H i R_0 són les resistències mesurades en presència i absència d'un camp magnètic, respectivament. Tanmateix, és habitual definir la MR com la relació següent, expressada en percentatge:

$$MR(H) = \Delta R/R_0 = (R_H - R_0) \cdot 100 / R_0$$

Encara que sembli que la magnetorresistència és un fenomen únic per la seva definició, avui dia es coneixen diferents efectes sota el terme magnetorresistència: magnetorresistència ordinària (OMR), magnetorresistència anisòtropa (AMR), magnetorresistència gegant (GMR), magnetorresistència túnel (TMR) i magnetorresistència col·lossal (CMR). Encara que tots ells comparteixen la definició, el mecanisme intrínsec és completament diferent. En aquesta tesi ens centrarem en l'electrodeposició de materials metàl·lics amb magnetorresistència gegant.

El fenomen de la magnetorresistència gegant va ser descobert independentment per dos investigadors europeus, Peter Grünberg del centre d'investigació Jülich a Alemanya i Albert Fert de la Universitat de Paris-Sud, en multicapes Fe/Cr. Aquest material va experimentar un sobtat canvi en la resistència elèctrica quan la configuració de la magnetització va canviar d'antiferromagnètica (AF) a ferromagnètica (FM) entre capes magnètiques veïnes. Mentre que en absència de camp magnètic les magnetitzacions de les capes magnètiques són antiparal·leles, l'aplicació d'un camp magnètic reorienta els moments magnètics en la direcció del camp aplicat donant lloc a una disminució de la resistència elèctrica de la multicapa (Figura 1.2).

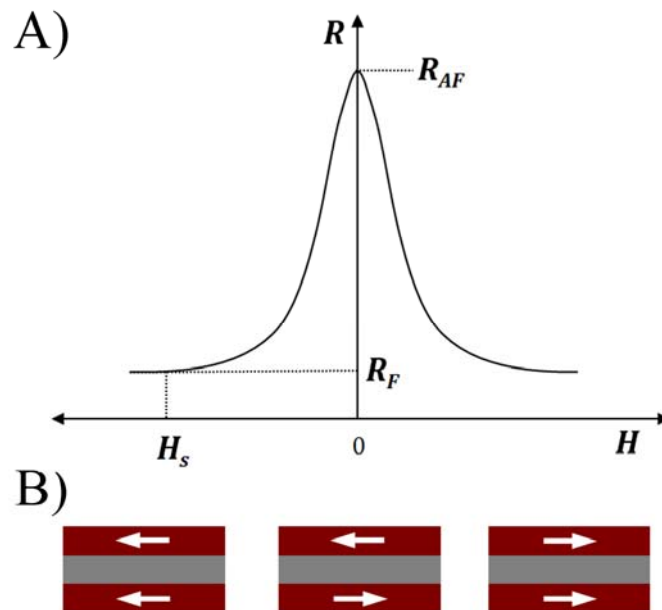


Figura 1.2. Representació esquemàtica de l'efecte de la magnetoresistència en multicapes. A) Canvi de la resistència elèctrica de la multicapa en funció del camp magnètic aplicat (H). B) Canvi en l'orientació de la magnetització de dos capes ferromagnètiques adjacents amb el camp magnètic. Les magnetitzacions són antiparal·leles a camp magnètic zero, mentre que són paral·leles quan el camp aplicat és major que el camp magnètic de saturació (H_s).

Per tal d'entendre aquest fenomen, s'han de tenir en compte unes consideracions prèvies. Per una banda, en els metalls ferromagnètics existeixen dos canals diferenciats de conducció del corrent i relacionat amb els spin "up" i "down" dels electrons. D'altra banda, la dispersió dels electrons amb spin antiparal·lel a la direcció de magnetització és més probable que pels electrons amb spin paral·lel. En absència de camp magnètic existeix una configuració antiparal·lela dels moments magnètics a causa de l'acoblament antiferromagnètic (Figura 1.3A). En aquesta configuració antiparal·lela, tant els electrons amb spin "up" com "down" experimenten el mateix nombre de dispersions i, per tant, la resistència de la multicapa serà màxima. L'aplicació d'un camp magnètic afavoreix la configuració paral·lela dels moments magnètics (Figura 1.3B) en la qual els electrons amb spin "up" pràcticament no experimentaran dispersions perquè el seu spin és paral·lel a la direcció de magnetització, presentant així una baixa resistivitat. Pel contrari, els electrons amb spin "down" són fortament dispersats en cada capa donant lloc a una gran resistivitat. Atès que la conducció elèctrica ve determinada principalment pels electrons amb spin "up" altament conductors, la resistivitat en aquesta configuració és mínima.

Immediatament després del descobriment de la GMR, es van dedicar grans esforços a la investigació i a la millora d'aquesta propietat, ja que aquest fenomen va despertar un gran interès industrial, especialment en l'àrea dels dispositius magnetoelectrònics. Aquest interès no només industrial sinó també científic fa que la investigació de la GMR sigui encara avui dia una de les àrees més actives en la física de materials i de l'estat sòlid.

Després del descobriment de la GMR en multicapes Fe/Cr preparades per epitàxia de feixos moleculars (MBE), s'han dedicat grans esforços en la millora d'aquesta propietat. Per una banda, Parkin *et al.* van demostrar al 1990 que multicapes Fe/Cr, Co/Cr i Co/Ru preparades per sputtering també exhibien GMR, amb valors majors que aquells obtinguts per MBE. Des de llavors s'han descobert altres sistemes que exhibeixen magnetorresistència com Co/Cu, Fe/Cu, CoNiFe/Cu o Co/Ag. D'altra banda i pocs anys després, Berkowitz *et al.* i Xiao *et al.* van observar aquest fenomen en les anomenades pel·lícules granulars. Posteriorment, la GMR va ser també observada en altres nanomaterials com els nanofilis i les nanopartícules.

1.4 Selecció del material a estudiar: El sistema Co-Ag

Un gran nombre de materials nanoestructurats amb GMR han estat descoberts, el valor de magnetorresistència dels quals depèn fortament dels constituents químics. La pregunta que hom es planteja immediatament és: Per què alguns dels materials mostren alts valors de GMR mentre que d'altres no? La resposta més senzilla és que la magnetorresistència depèn en gran mesura de la combinació element magnètic/element no magnètic, en lloc dels elements considerats individualment. Per exemple, els valors de GMR dels sistemes Co/Cr i Fe/Cu són molt inferiors als valors dels sistemes Co/Cu i Fe/Cr que presenten els seus constituents intercanviats. Hi ha dos factors que són crucials per obtenir alts valors de GMR, la concordança entre les estructures de bandes i la concordança entre les estructures cristal·lines dels elements magnètic i no magnètic. A mode d'exemple, aquestes dues condicions se satisfan perfectament en les multicapes Co/Cu i Fe/Cr que són els sistemes amb els valors de GMR més alts.

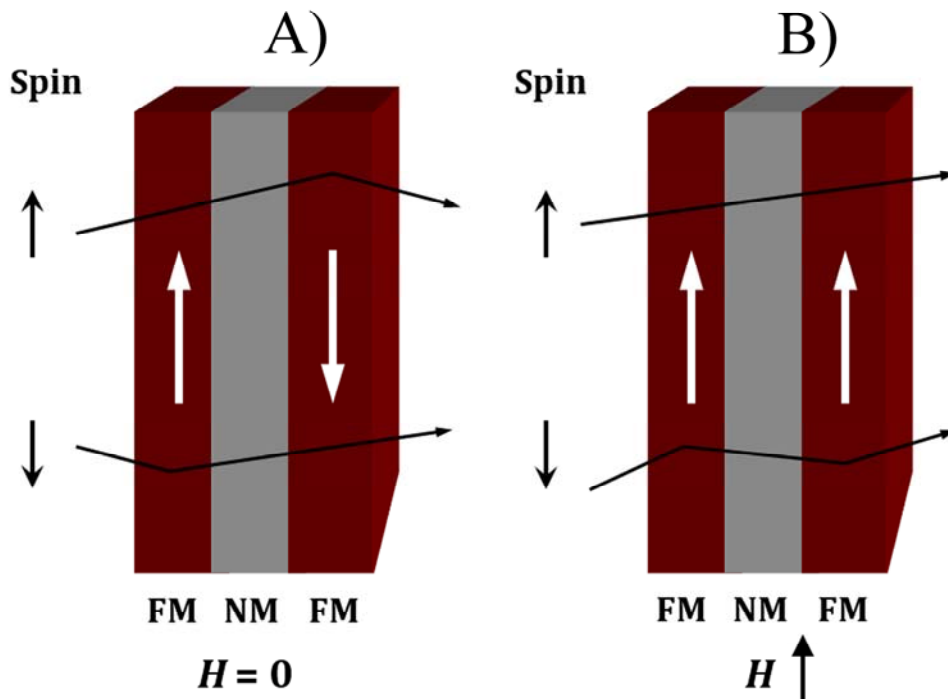


Figura 1.3. Representació esquemàtica de la dispersió dependent d'espín per explicar l'efecte GMR en multicapes. A) En cas d'alineació antiferromagnètica, els electrons de conducció dels dos canals d'espín experimenten la mateixa resistivitat quan travessen les diferents capes. B) En cas d'una configuració paral·lela, els electrons paral·lels a la magnetització travessen les diferents capes ferromagnètiques sense experimentar moltes dispersions (baixa resistivitat) mentre que els electrons antiparal·lels experimenten una gran resistivitat en ambdues capes magnètiques.

D'altra banda, els sistemes que presenten els valors de magnetorresistència més elevats, com per exemple Fe/Cr, Co/Cu, Co/Ag, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Au}$ i $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Ag}$, són tots ells immiscibles, aspecte que indica que una barreja dels elements a la interfase va en detriment de la GMR.

En aquesta tesi s'ha seleccionat el sistema Co-Ag, sistema molt interessant ja que el diagrama d'equilibri mostra una pràcticament completa immiscibilitat entre ambdós metalls. D'aquesta manera, s'esperen interfases ben definides metall magnètic/metall no magnètic, característica requerida per obtenir alts valors de magnetorresistència. D'altra banda, la preparació del sistema Co-Ag per electrodeposició és tot un repte atesa l'elevada diferència en els potencials de deposició d'ambdós metalls. A més, tant la preparació electroquímica (en forma de pel·lícules granular, multicapes o nanofil) com la síntesi química (en forma de nanopartícules) d'aquest sistema han estat temes molt poc estudiats.

2. OBJECTIUS

La present tesi s'ha dut a terme principalment en el *Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió (Electrodep)* del *Departament de Química Física* de la *Universitat de Barcelona* sota la supervisió de la Dra. Elvira Gómez i la Dra. Elisa Vallés. Part d'aquesta tesi s'ha desenvolupat en el grup de *Nanoestructures Electrodepositades* de l'*Institut d'Investigació en Física de l'Estat Sòlid i Òptica* a Budapest (Hongria) durant una estada de 4 mesos i sota la supervisió del Dr. Imre Bakonyi i el Dr. László Péter.

Aquesta tesi se centra en la utilització de la tecnologia electroquímica com una alternativa als mètodes físics en la preparació de diferents tipus de materials nanoestructurats Co-Ag. Entre aquells materials nanoestructurats, les pel·lícules granulars, les multicapes i els nanofilis es van preparar aprofitant la versatilitat de la tècnica d'electrodeposició. També va ser d'interès la preparació de nanopartícules Co-Ag per mètodes químics amb l'objectiu de comparar les propietats del material Co-Ag obtingut en diferents configuracions (pel·lícules granulars, multicapes, nanofilis i nanopartícules). Els objectius específics plantejats en aquesta tesi són:

- Desenvolupament i estudi bàsic del procés d'electrodeposició del sistema Co-Ag en diferents banys electrolítics i anàlisi de la viabilitat dels diferents electròlits per preparar aquests materials. Preparació de les pel·lícules granulars, multicapes i nanofilis sobre diferents substrats. Preparació de les nanopartícules pel mètode de la microemulsió.
- Caracterització del material i estudi de la influència de les condicions d'electrodeposició/preparació en les propietats del materials nanoestructurats Co-Ag (morfologia, composició, estructura cristal·lina, propietats magnètiques,...) i anàlisi de la relació entre aquestes.
- Estudi dels paràmetres que regeixen les propietats de magnetotransport i optimització de les condicions d'electrodeposició/preparació amb l'objectiu de maximitzar els valors de magnetoresistència en els diferents tipus de materials nanoestructurats. Interpretació dels valors de GMR obtinguts en base a la microestructura/nanoestructura del material.

3. PEL·LÍCULES GRANULARS Co-Ag.

En aquesta secció s'analitza el procés d'electrodeposició i es caracteritzen les pel·lícules granulars obtingudes. Diferents banys prèviament optimitzats s'han utilitzat per a la preparació de les pel·lícules Co-Ag amb la finalitat de comparar les seves propietats electroquímiques, estructurals, magnètiques i de magnetotransport.

L'electrodeposició del sistema Co-Ag no és una feina fàcil a causa de l'elevada diferència en els potencials de reducció estàndard d'ambdós metalls ($E^{\circ}_{\text{Co}} = -0.28 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$), diferència que es veu incrementada atès el caràcter inert del cobalt en front a la deposició. Aquesta elevada diferència de potencial dóna lloc a una sèrie de problemes durant el procés de codeposició: deposició preferent de la plata, aparició de reaccions paral·leles (evolució d'hidrogen) o de morfologia dendrítica de la plata als potencials de codeposició. És per aquest motiu que, prèviament al procés de deposició conjunta del sistema Co-Ag, es va portar a terme l'estudi d'ambdós metalls per separat per tal d'evitar aquests problemes durant la codeposició.

El primer pas va ser desenvolupar un bany electrolític que permetés la deposició de pel·lícules de plata de bona qualitat als potencials de codeposició. Per assolir aquest objectiu es va plantejar l'addició d'un agent complexant. Es van provar diferents espècies complexants, essent la tiourea l'agent complexant que va permetre un major desplaçament en la deposició (al voltant de 750 mV). Malgrat aquest desplaçament, altres espècies (gluconat de sodi i àcid bòric) es van addicionar al bany per tal de millorar la morfologia dels dipòsits de plata als potencials de codeposició. La composició del bany optimitzat va ser: $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgClO}_4 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ tiourea} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ gluconat de sodi} + 0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ àcid bòric}$.

Un cop optimitzat l'electròlit es va analitzar la influència de cadascuna de les espècies presents en el bany en el procés d'electrodeposició de cobalt. El diferent comportament de la tiourea (capacitat complexant), gluconat de sodi (capacitat complexant i capacitat d'adsorció sobre l'elèctrode) i bòric àcid (capacitat d'adsorció) va donar lloc a l'obtenció de pel·lícules de cobalt amb diferent estructura cristal·lina: dipòsits amb estructura hcp però diferents orientacions preferents, dipòsits amb una estructura cúbica primitiva ($\epsilon\text{-Co}$) mai detectades en pel·lícules obtingudes per electrodeposició o dipòsits amorfs. Aquestes diferències estructurals es van reflectir en les propietats magnètiques dels dipòsits.

Resum

En una segona etapa es va estudiar la viabilitat del bany $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgClO}_4 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ thiourea} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ sodium gluconate} + 0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ boric acid} + x \text{ mol dm}^{-3} \text{ Co(ClO}_4)_2$, on $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \leq x \leq 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, per preparar dipòsits Co-Ag.

L'anàlisi composicional va evidenciar un difícil control del percentatge de cobalt amb el potencial aplicat i la presència de petites quantitats de sofre a l'interior del dipòsit (fins a un 2 wt.%). En totes les condicions es van obtenir dipòsits de morfologia granular i amb rugositat elevada. D'altra banda, l'anàlisi mitjançant la tècnica d'*stripping* va indicar l'heterogeneïtat de les pel·lícules Co-Ag. La tècnica de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) va permetre conèixer la naturalesa metàl·lica tant de la plata com del cobalt, encara que es va detectar la presència de petites quantitats d'òxid de cobalt, principalment a la superfície. La caracterització estructural per XRD (*X-ray diffraction*) i HRTEM (*High resolution transmission electron microscopy*) juntament amb l'anàlisi per transformada ràpida de Fourier (FFT) van permetre confirmar la presència de plata amb estructura fcc, cobalt amb estructura hcp i una fase metastable Co-Ag mai obtinguda per electrodeposició i indexada com CoAg_3 .

La mesura de les propietats de magnetotransport d'aquests dipòsits Co-Ag van revelar que aquests no posseïen magnetorresistència a temperatura ambient i que només valors de GMR de 0.2 % es van mesurar en disminuir la temperatura fins a 40 K. En aquest punt es van plantejar dos qüestions: És l'elevada rugositat observada en els dipòsits la que exerceix un efecte negatiu en la magnetorresistència? o és la presència de sofre la responsable dels baixos valors de GMR? Basant-nos en la influència de la rugositat i les impureses en la resistència elèctrica de capes primes, es va investigar la possible influència d'ambdós factors en les propietats de magnetotransport.

Mentre que la disminució de rugositat no va suposar cap millora en els valors de GMR, la disminució del contingut de sofre va donar lloc a un increment en el valor de GMR fins a un 0.5 % però únicament a temperatures criogèniques. Un estudi posterior va permetre confirmar que el sofre es localitzava tant a la interfase metall magnètic/metall no magnètic com a l'interior de la xarxa cristal·lina del cobalt. La no detecció de magnetorresistència en dipòsits amb petites quantitats de sofre es va atribuir a la "barrera" de sofre present a la interfase magnètica/no magnètica, ja que aquesta actua sempre com a punt de dispersió dels electrons independentment de la direcció del seu spin ("up" o "down"), de la direcció de magnetització de les partícules de cobalt o del camp magnètic aplicat.

Tenint en compte l'efecte negatiu de les inclusions en general i dels sofre en particular, es va procedir a la preparació de dipòsits Co-Ag a partir d'electròlits més simples en composició. El bany sel·leccionat va ser: $0.002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3 + x \text{ mol}$

$\text{dm}^{-3} \text{CoCl}_2 + 3.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaCl}$, amb $0.02 \text{ mol dm}^{-3} < x < 0.4 \text{ mol dm}^{-3}$. Tant la tècnica d'*stripping* com més irrefutablement l'anàlisi per TEM van revelar l'heterogeneïtat de les pel·lícules Co-Ag obtingudes, ja que es va poder observar clarament una dispersió a l'atzar de partícules nanomètriques de cobalt a la matriu de plata (Figura 3.1). A partir d'aquestes anàlisis, paràmetres que afecten directament a les propietats de magnetotransport, com el tamany o la distribució de tamanys, es van poder quantificar.

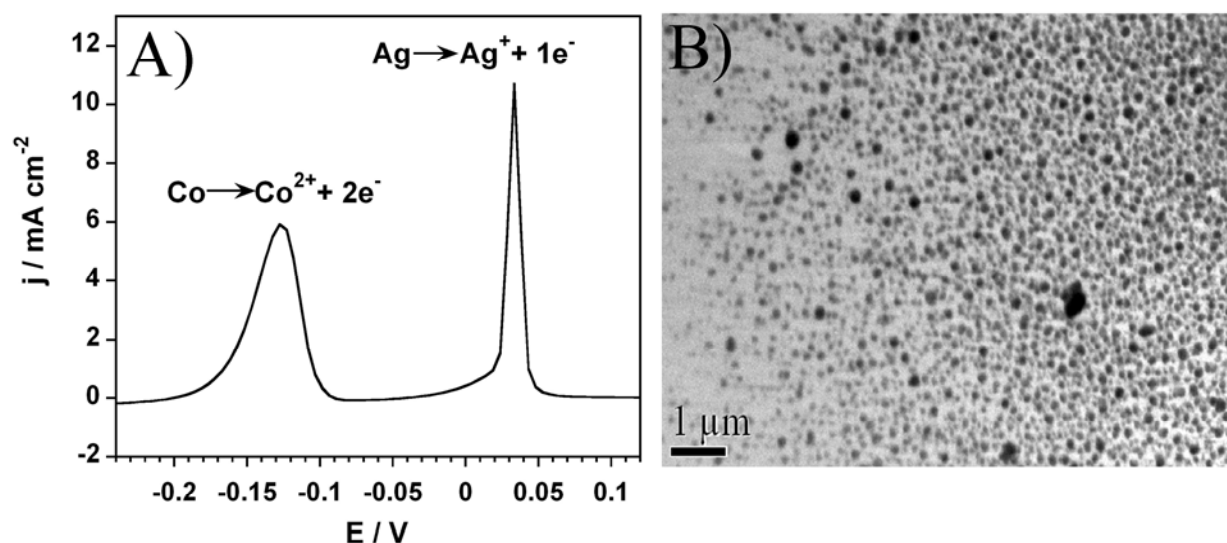


Figura 3.1. A) El doble pic enregistrat amb la tècnica d'*stripping* indica la heterogeneïtat dels dipòsits obtinguts. B) Imatge TEM mostrant una distribució de partícules nanomètriques de cobalt en la matriu de plata.

La modificació de les condicions d'electrodeposició (potencial aplicat, concentració de cobalt al bany, temps de deposició) va afectar clarament les propietats de magnetotransport, essent la principal explicació la modificació del contingut i del tamany de les partícules de cobalt. Valors de GMR de fins a 5.85 % es van obtenir a temperatura ambient en dipòsits Co-Ag obtinguts potencioestàticament, incrementant-se aquest valor fins a un 7 % en dipòsits preparats per deposició per polsos. Però, com la tècnica electroquímica pot afectar la magnetorresistència? La resposta és la modificació dels principals factors que governen les propietats de magnetotransport, ja que els processos de nucleació i creixement són dependents del senyal aplicat, continu o pulsant. Val la pena comentar en aquest punt que els valors de GMR obtinguts en aquest estudi són superiors (pràcticament el doble) que aquells valors publicats per altres investigadors en pel·lícules granulars Co-Ag obtingudes per electrodeposició.

Característiques comunes de totes les corbes de magnetorresistència ($MR(H)$) mesurades són la no saturació de la corba als camps magnètics més alts aplicats (+ 8 kOe) així com el desdoblament observat al voltant de camp magnètic zero (Figura 3.2). Ambdues característiques indiquen una distribució de tamanys de les partícules de cobalt, des de superparamagnètiques fins a ferromagnètiques, d'acord als resultats previs obtinguts per TEM. Amb l'objectiu de quantificar les contribucions superparamagnètica (contribució SPM) i ferromagnètica (contribució FM), es va aplicar el model proposat per Bakonyi *et al.* Aquest model es basa en descriure la variació de la magnetorresistència amb el camp magnètic mitjançant una dependència lineal de la funció de Langevin.

L'anàlisi numèrica va indicar un clar predomini de la contribució SPM en totes les mostres analitzades (Figura 3.2.). No obstant això, una clara dependència en el valor de la contribució SPM amb les condicions d'electrodeposició (concentració de cobalt en el bany, potencial aplicat, temps de deposició o tècnica electroquímica emprada en la preparació dels dipòsits) es va observar.

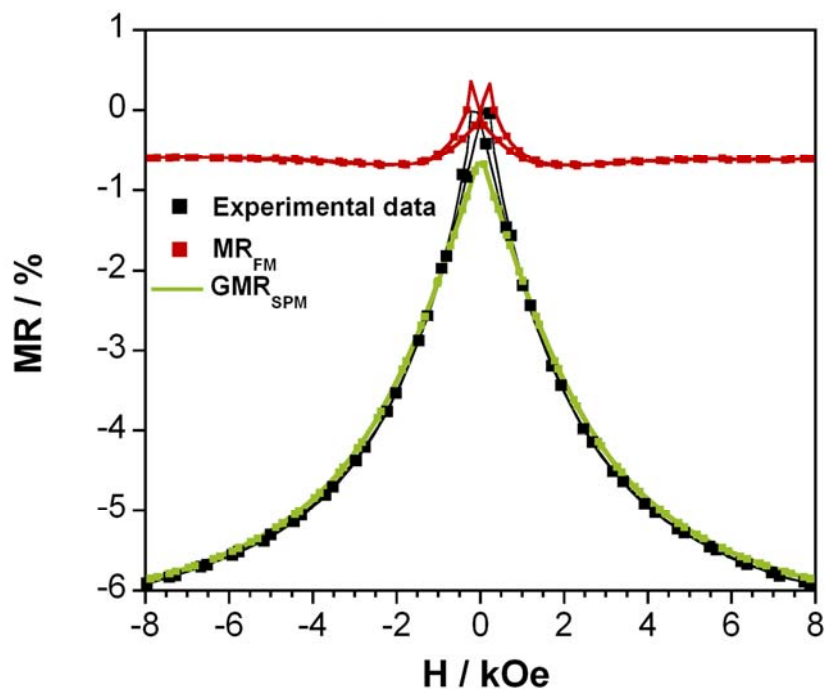


Figura 3.2. Corba de magnetorresistència típica mostrant el desdoblament a camp magnètic zero i la no-saturació de la corba als camps aplicats més alts. A més, es mostren la contribució superparamagnètica (GMR_{SPM}) i la contribució ferromagnètica (MR_{FM}) corresponents.

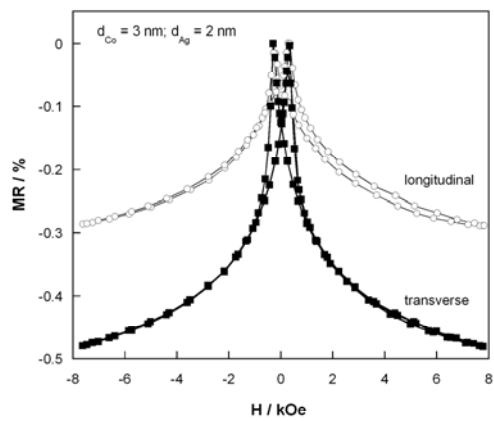
4. Multicapes Co-Ag/Ag

El segon tipus de material nanoestructurat preparat van ser les multicapes Co-Ag/Ag. Per a l'obtenció d'aquest tipus d'estructura, formada per capes alternes de metall ferromagnètic/metall no magnètic, és necessària l'aplicació d'una tècnica polsant caracteritzada per una alternància entre dos valors diferents de la senyal aplicada i corresponents a la deposició de la capa ferromagnètica i no magnètica. L'experiència acumulada pel grup de *Electrodeposited Nanostructures*, on aquesta part de la tesi es va dur a terme, va recomenar el mètode galvanostàtic (G) per a la deposició del cobalt i la tècnica potenciostàtica (P) per a la reducció de la plata, mode G/P.

El bany electrolític utilitzat va ser el més simple possible en termes de composició: les sals dels ions metàl·lics i l'electròlit suport, a causa de l'efecte perniciosos de terceres espècies. Amb l'objectiu d'obtenir multicapes ben definides, va ser necessària l'optimització de les condicions d'electrodeposició per a cada metall per separat. L'optimització de la capa ferromagnètica va consistir en buscar les condicions on la incorporació de plata fos mínima. Corrents massa altes o massa baixes foren descartades per tal de dificultar l'evolució d'hidrogen i minimitzar la incorporació de plata, respectivament. Com a valor òptim de potencial per a la deposició de la capa no magnètica es va escollir aquell en què ni la dissolució ni la deposició de cobalt tenien lloc. Per tal de seleccionar aquest valor òptim, l'examen de les corbes densitat de corrent-temps ($j-t$) enregistrades a diferents potencials i en la zona de difusió de la plata va ser determinant.

Un cop optimitzades les condicions d'electrodeposició, es van preparar multicapes amb paràmetres variables com el gruix individual de les capes o el gruix total. Es va observar una clara variació de les propietats de magnetotransport amb el gruix de la capa de plata i/o de cobalt (Figura 4.1). El valor de GMR s'incrementa inicialment amb el gruix de la capa de plata fins a un gruix de 6 nm, a partir del qual disminueix. La mateixa dependència de la GMR es va observar amb el gruix de la capa de cobalt, obtenint-se el màxim valor amb un gruix de 3 nm. El posterior increment en el gruix de la capa ferromagnètica va donar lloc a l'aparició d'una clara contribució de magnetoresistència anisòtropa (AMR) superimposada a GMR. El màxim valor mesurat de GMR va ser 0.5 % en una mostra amb estructura Co-Ag(3 nm)/Ag(6 nm). De forma contrària, el gruix total sembla no influenciar en les propietats d'aquest material. La caracterització estructural i l'anàlisi numèrica de les corbes $MR(H)$ van suggerir que les capes de cobalt estaven formades per regions superparamagnètiques i ferromagnètiques, indicant la formació de multicapes de tipus granular, el que podria explicar els baixos valors de GMR mesurats.

A)



B)

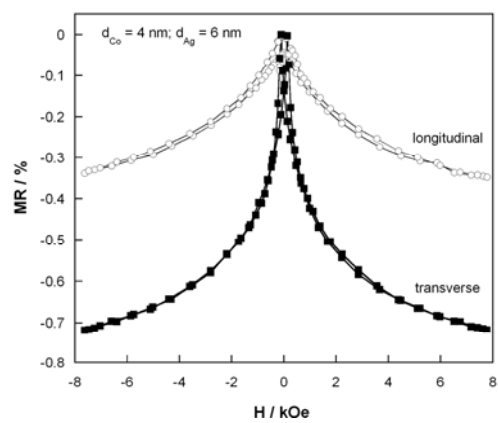
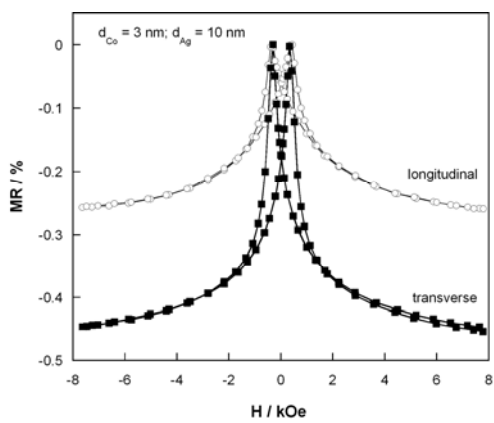
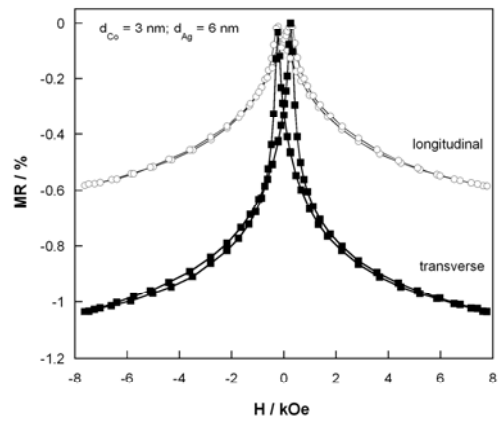
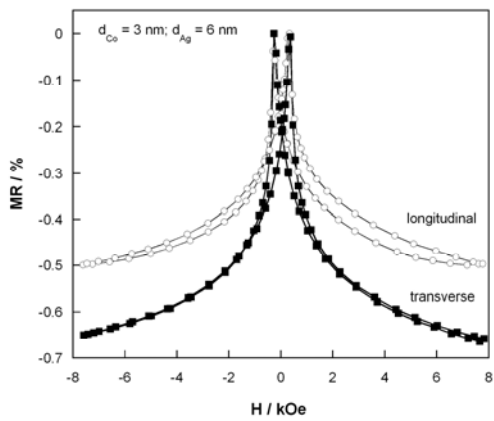
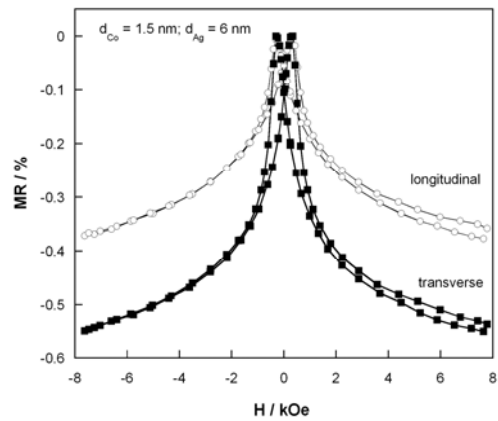


Figura 4.1. Variació de la GMR amb el gruix de les capes individuals de A) plata i B) cobalt.

5. Nanofils Co-Ag

Els nanofils Co-Ag en forma granular i en forma de multicapa es van preparar per reducció de les espècies iòniques a l'interior dels porus, de mida nanomètrica, de membranes de policarbonat. Previ al procés de deposició, les membranes es van recobrir amb una fina capa d'or d'uns 100 nm de gruix per tal que la membrana fos conductora. Un cop recobertes, les membranes es van submergir en aigua Milli-Q durant diverses hores amb la finalitat d'hidrofilitzar els porus de la membrana i, d'aquesta forma, facilitar l'emplenament homogeni dels porus dificultat per la naturalesa hidròfoba de la mateixa.

La preparació de nanofils Co-Ag es va dur a terme a partir d'un electròlit de composició: $0.002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoCl}_2 + 3.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$. L'estudi voltamètric previ va permetre conèixer el rang de potencial i densitat de corrent en el qual cada procés va tenir lloc. La figura 5.1 mostra una voltametria cíclica en la que s'observen dos processos de reducció, així com dos processos d'oxidació, relacionats amb la reducció i oxidació separada d'ambdós metalls.

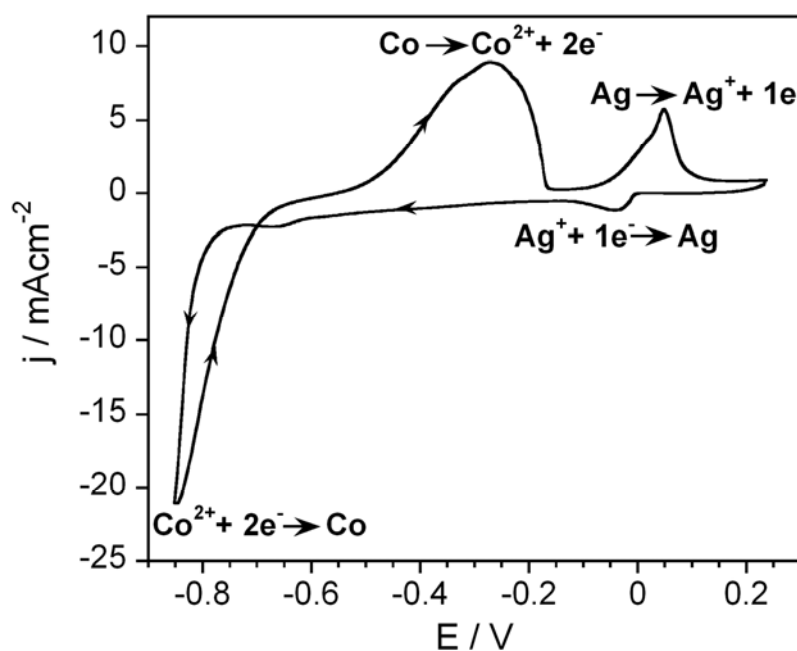


Figura 5.1. Voltametria cíclica enregistrada a partir de la dissolució $0.002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoCl}_2 + 3.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ emprant una membrana recoberta amb or com a electrode de treball.

L'electrodeposició de nanofil·ls granulars Co-Ag es va dur a terme a densitat de corrent constant en el rang $1\text{-}3\text{ mA cm}^{-2}$. Van ser necessàries unes quantes hores per emplenar completament les $20\text{ }\mu\text{m}$ de gruix de la membrana. La figura 5.2 mostra una corba típica potencial-temps (E - t) enregistrada durant el procés d'electrodeposició. Inicialment, el potencial assoleix el valor més negatiu a causa de la nucleació inicial. Després d'un cert temps, el valor de potencial s'incrementa fins adoptar un valor constant, valor que cau en el rang de potencial de codeposició prèviament observat per voltametria cíclica.

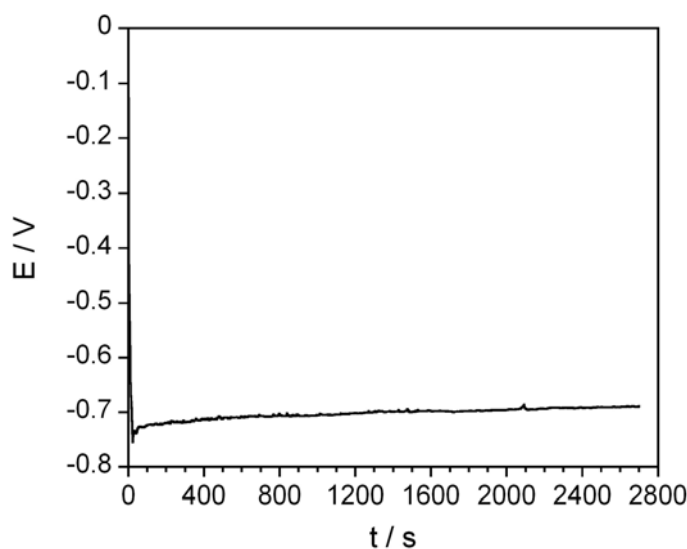


Figura 5.2. Corba típica potencial-temps (E - t) enregistrada durant el procés d'electrodeposició. El valor de potencial estabilitzat cau dins del rang de potencial de codeposició.

Les imatges en secció de les membranes electrodepositades mostren que els nanofil·ls omplen correctament els porus i presenten longituds similars (Figura 5.3A). Un cop extrets de la membrana, es va comprovar la seva estabilitat i continuïtat (Figura 5.3B-D). L'anàlisi composicional per EDS no solament corrobora la presència de plata i cobalt, sinó també la composició variable dels nanofil·ls fabricats. Els estudis de microscòpia electrònica de transmissió i difracció d'electrons van permetre confirmar l'heterogeneïtat dels nanofil·ls i identificar l'estructura fcc i hcp de la plata i el cobalt, respectivament.

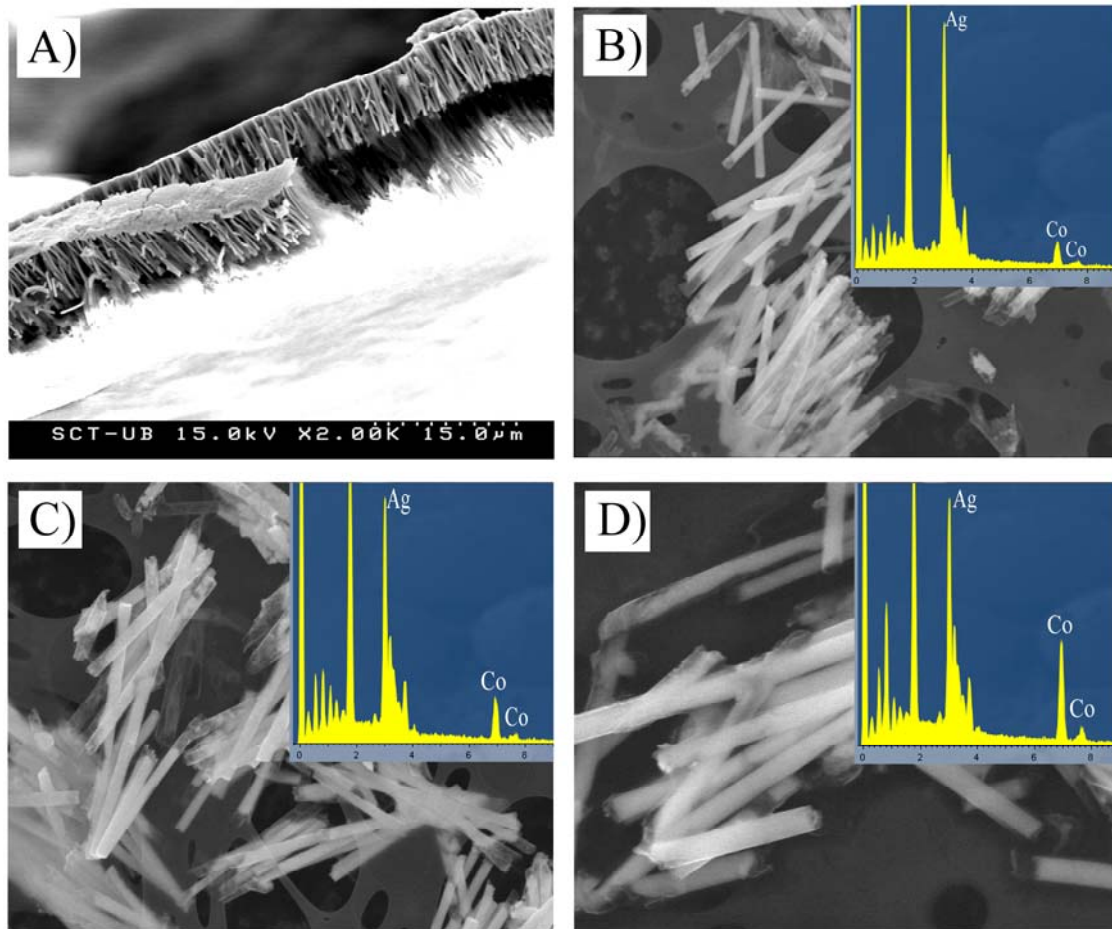


Figura 5.3. A) Imatge en secció d'una membrana electrodepositada. B-D) Imatges de FE-SEM de nanofils alliberats de la membrana. Els insets mostren l'espectre de EDS corresponent.

Encara que els nanofils són ideals per a la mesura de la magnetorresistència perpendicular al substrat (geometria CPP, de l'anglès current-perpendicular to plane), el principal problema d'aquesta mesura rau en la dificultat de contactar elèctricament un únic nanofil. Per tant, les propietats de magnetotransport s'han mesurat en el conjunt de nanofils a l'interior de la membrana. Tanmateix, el nombre de nanofils per a la mesura de la CPP-GMR ha de ser el mínim possible per tal de mesurar canvis apreciables en la resistència elèctrica. Per tant, s'utilitzarà el mètode convencional de les quatre puntes però emprant únicament 2 contactes mecànics, un en la part superior de la membrana i l'altre en la capa d'or de la part posterior de la membrana. El procediment dut a terme per mesurar la magnetorresistència es mostra a la figura 5.4. Un cop dipositats els nanofils (Figura 5.4A), s'esputeritza en la part superior de la membrana un quadrat d'or d'1 mm de costat i d'uns quants nanòmetres de gruix mitjançant una màscara amb la forma i dimensions adequades (Figura 5.4B). Únicament els nanofils que han emergit de la membrana contactaran amb la capa d'or i seran els únics que contribuiran a la mesura de la CPP-GMR. Els

fil·ls de coure es contacten tant al quadrat d'or de la part superior de la membrana (Figura 5.4C) com a la capa d'or de la part posterior d'aquesta (Figura 5.4D) per compressió amb petites quantitats d'indi metall.

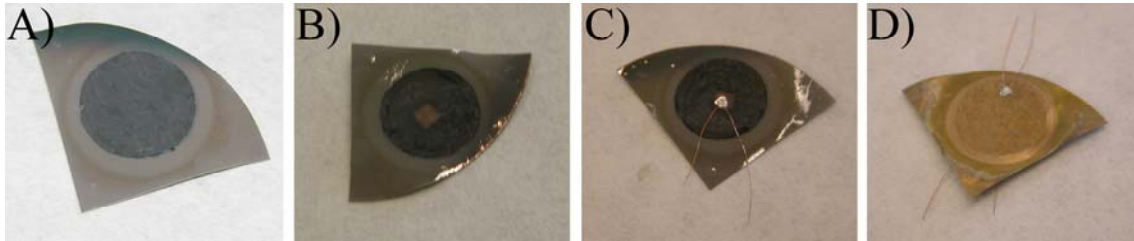


Figura 5.4. Seqüència d'etapes per a la mesura de la magnetorresistència

La figura 5.5A mostra una corba de magnetorresistència a temperatura ambient en la qual no s'observa ni saturació de la mostra ni desdoblament a camp magnètic zero, indicant la única presència de partícules amb comportament superparamagnètic. També en aquest cas es va poder observar una dependència de la GMR amb el contingut de cobalt, essent el màxim valor mesurat de 0.5 % (figura 5.5B). Val la pena remarcar que aquests resultats són prometedors ja que valors mesurats en aquest treball són majors que els valors presentats en l'únic estudi que tracta sobre la magnetorresistència de nanofil·ls granulars Co-Ag (0.2 %).

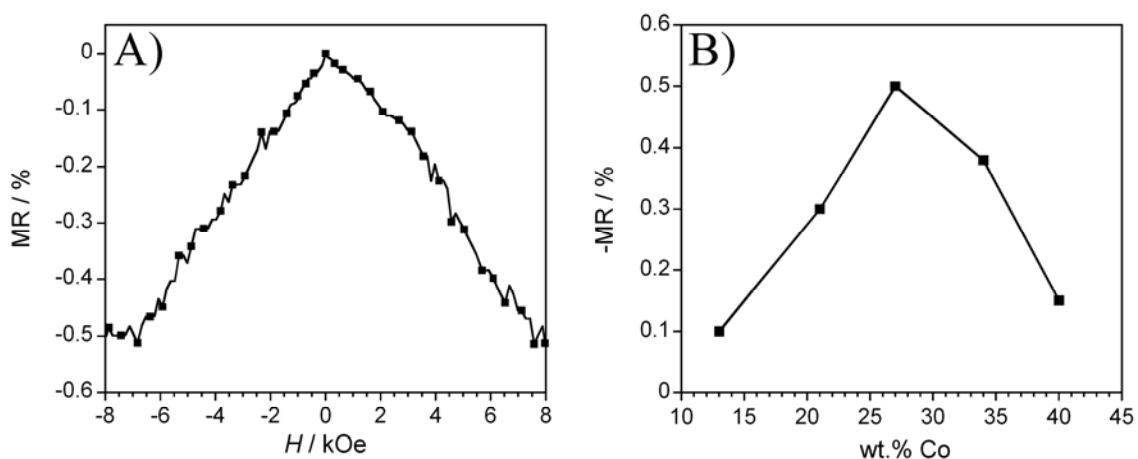


Figura 5.5. A) Corba de magnetorresistència típica dels nanofil·ls granulars mesurada a temperatura ambient. B) Dependència de la GMR amb el contingut de cobalt del nanofil·l.

Els nanofil·ls en forma de multicapa es van preparar a partir de la mateixa dissoluci3 empra·da per als nanofil·ls granulars per3 mitajanç·nt l'aplicaci3 de polsos potencio·st·tics. Els potencials per a cada metall es van seleccionar a partir de l'estudi voltam3tric. Els par·metres d'electrodeposici3 van ser: $E_{Ag} = -650$ mV and $E_{Co} = -1000$ mV. Mentre que la longitud del pols durant la deposici3 de cobalt (t_{Co}) va ser de 0.15 s per tal de fixar el gruix de la capa de cobalt (d_{Co}), el temps de deposici3 de la plata va ser variable per tal de modificar el gruix de la capa de plata (d_{Ag}).

Es va poder observar una clara influ3ncia de la GMR amb el gruix de la capa de plata. A baixos valors de d_{Ag} , es fa palesa una clara contribuci3 anis3tropa en les corbes $MR(H)$ el que indica l'acobalment ferromagn3tic existent entre capes magn3tiques en algunes zones del nanofil·l. Aquest acobalment podria estar associat a la pres3ncia de forats a la capa de plata. A mesura que el d_{Ag} augmenta, la corba $MR(H)$ canvia d'un comportament AMR a un comportament GMR. Gruixos majors donen lloc a una lleugera disminuci3 en el valor de GMR, essent el m·xim valor mesurat a temperatura ambient d'un 1 %.

6. Nanopartícules Co-Ag

Finalment, es van preparar nanopartícules Co-Ag amb una estructura nucli-corona a partir de microemulsions aigua-en-oli (W/O). El mètode va consistir en una doble reducció: en una primera etapa es va obtenir el nucli de cobalt, el qual va actuar com a llavor per al creixement de la corona de plata en una segona etapa. El procés de síntesis s'esquematitza a la figura 6.1. Mentre que el tamany del nucli de cobalt es va mantenir constant, el gruix de la corona de plata es va modificar.

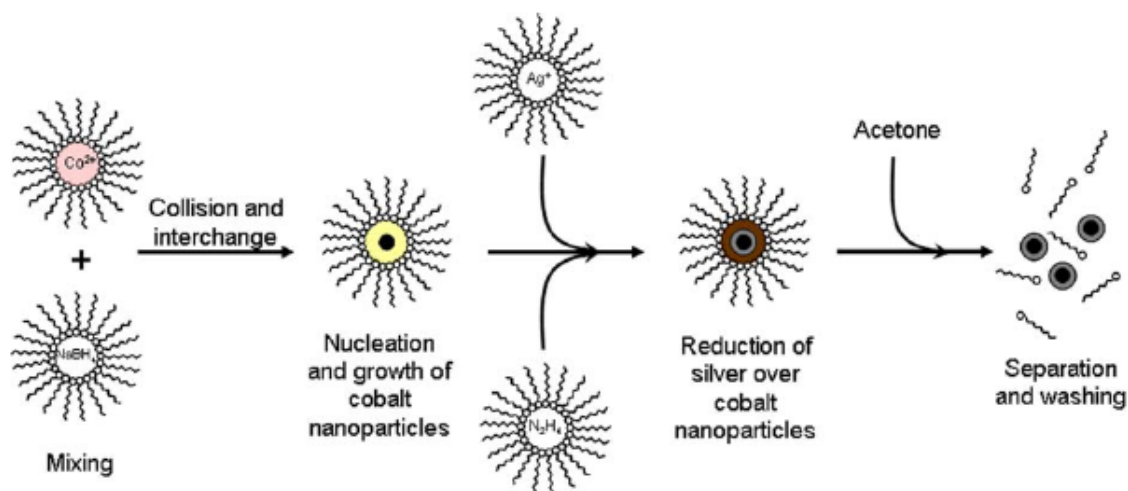


Figura 6.1. Representació esquemàtica del procés de síntesi de nanopartícules $Co_{Nucli}-Ag_{Corona}$. (Nucli de cobalt (cercle negre), corona de plata (cercle gris) i micel·les (cercles blancs i línies en zig-zag)).

La síntesi va conduir a l'obtenció de partícules pràcticament monodisperses amb un tamany mig d'entre 3-5 nm depenent del gruix de la corona de plata. L'estudi de les partícules per HRTEM juntament amb l'anàlisi per FFT van posar clarament de manifest la naturalesa nucli-corona de les partícules sintetitzades (Figura 6.2). La caracterització estructural per XRD i difracció d'electrons van determinar l'estructura fcc de la plata i hcp del cobalt. No es van detectar indicis de solució sòlida. La tècnica de XPS va permetre conèixer la naturalesa metàlica d'ambdós metalls, encara que es va detectar una certa quantitat d'òxids de cobalt.

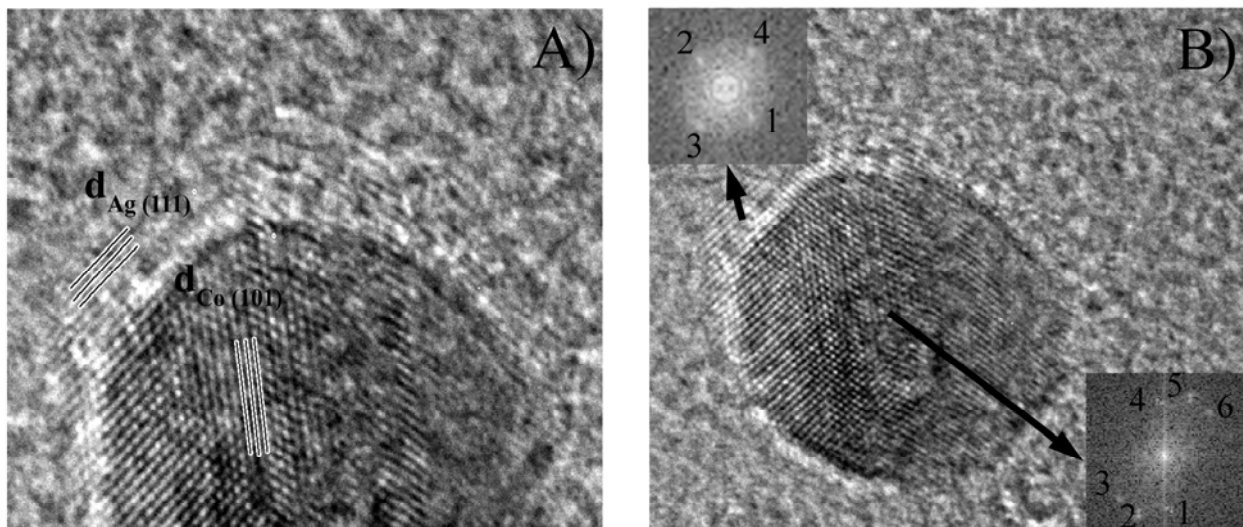


Figura 6.2. A partir d'imatges TEM d'alta resolució es poden obtenir els espaiats atòmics corresponents al nucli i a la corona A) per mesura directa a la imatge o B) emprant la transformada ràpida de fourier. Ambdós formes permeten discriminar la naturalesa nucli-corona de les partícules sintetitzades.

D'altra banda, la resposta voltamètrica de nanopartícules de cobalt, plata i cobalt-plata presenta diferències importants, fet que va permetre utilitzar aquesta tècnica per determinar la correcta formació de l'estructura nucli-corona.

La mesura de les propietats de magnetotransport va ser tot un repte a causa de la dificultat tècnica de contactar elèctricament les nanopartícules. L'únic estudi que ha tractat de mesurar la GMR de nanopartícules ho va fer sobre nanopartícules prèviament sotmeses a compressió. Tanmateix, es creu que les partícules van perdre la seva naturalesa nanomètrica per l'esmentat procés, és per això que es va desenvolupar una nova estratègia de mesura i que consta de les següents etapes (Figura 6.3). Es va seleccionar un substrat no conductor de vidre per tal de forçar el corrent elèctric a passar per les nanopartícules. Primerament, es van esputeritzar quatre pistes d'or de 200 μm d'ample sobre el substrat de vidre per mitjà d'una màscara. Després, una gran quantitat de nanopartícules es dipositaren, per tensió superficial, sobre el substrat. Finalment, els contactes de coure es van unir mecànicament sobre les quatre pistes d'or mitjançant indi metàl·lic. Prèviament es va comprovar que hi havia contacte elèctric entre les quatre pistes d'or, indicant la naturalesa conductora de les nanopartícules sintetitzades.

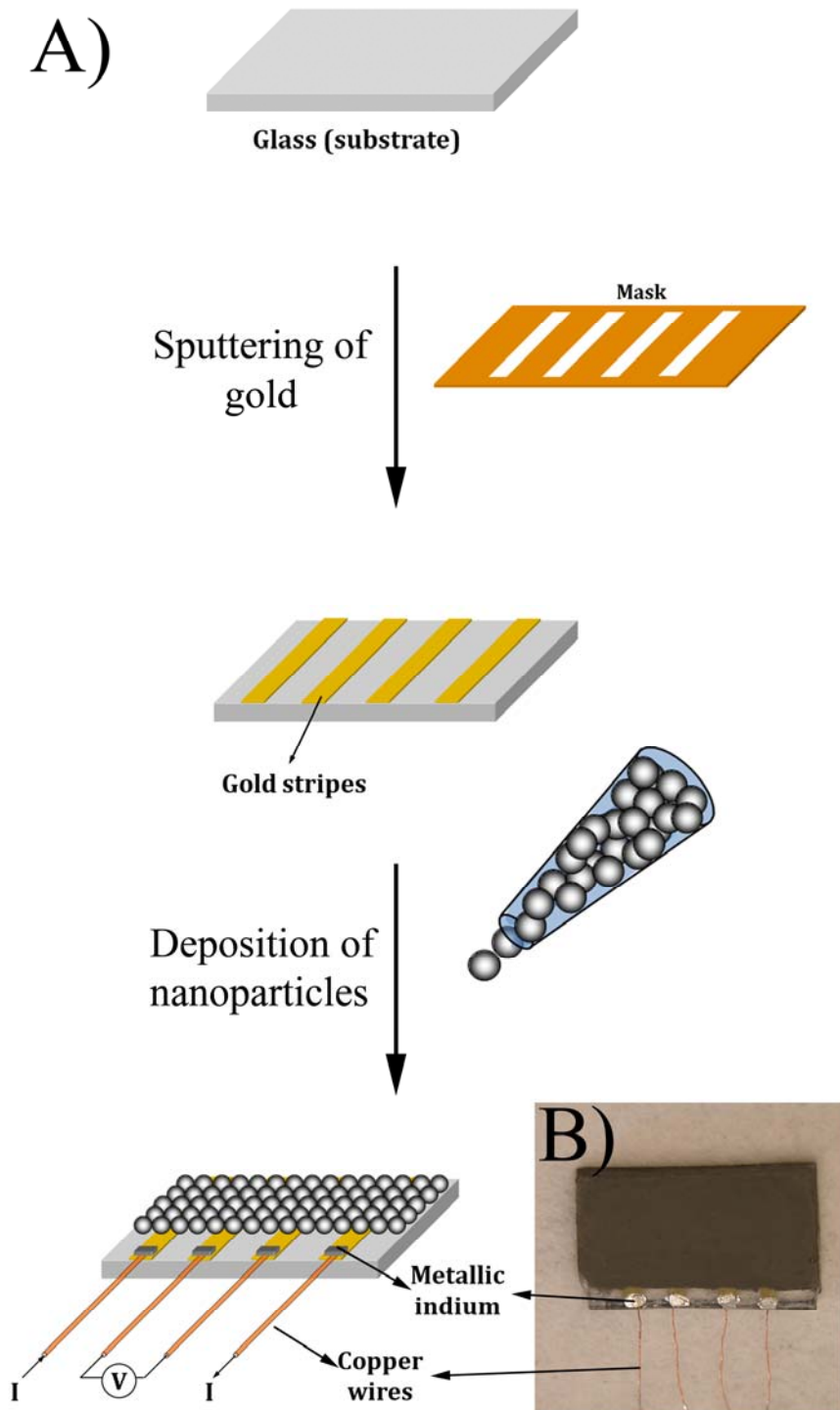


Figura 6.3. Seqüència d'etapes per a la mesura de la magnetorresistència de les nanopartícules.

El mètode va ser exitós ja que va permetre mesurar la magnetorresistència de les nanopartícules, tal i com mostra la figure 6.4. Les corbes $MR(H)$ no presenten saturació ni desdoblament a camp magnètic zero, indicant la presència única de partícules superparamagnètiques. Es van mesurar valors baixos de GMR, sent el valor màxim de 0.1 % a temperatura ambient. Tanmateix, aquest valor és més gran que el trobat en l'únic estudi sobre la magnetorresistència de nanopartícules Co-Ag, en què únicament es va detectar GMR a 2 K.

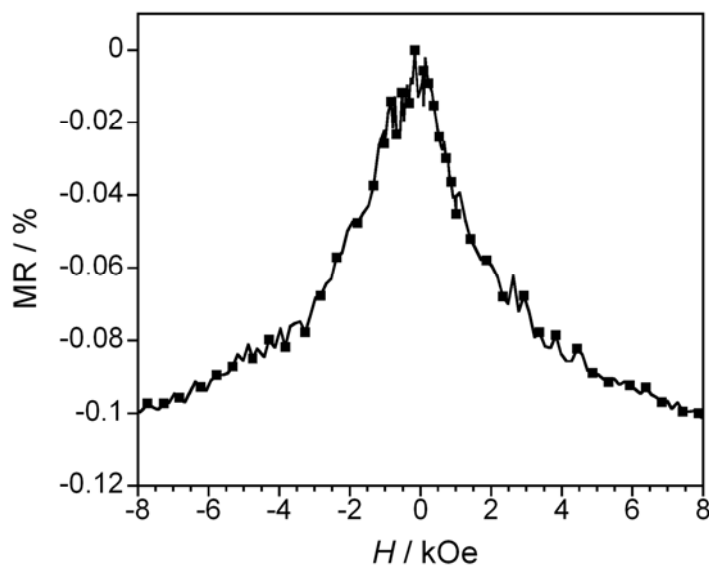


Figura 6.4. Corba de magnetorresistència mesurada en nanopartícules CoNucliAgCorona .