

Projecte de Fi de Carrera
Enginyer de materials

Implementación de películas magnetorresistivas Co-Ag electrodepositadas en dispositivos microelectrónicos

MEMÒRIA

Autor: José Manuel García Torres
Directores: Elvira Gómez Valentín
Elisa Vallés Giménez
Ponent: Núria Llorca Isern
Convocatòria: Octubre 2010



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resumen

Debido a la progresiva automatización que está experimentado el entorno que nos rodea y en respuesta a las exigencias de la sociedad actual, científicos e ingenieros de la industria microelectrónica han dedicado parte de sus esfuerzos en los últimos años a la investigación y desarrollo de nuevos materiales que satisfagan las exigencias de un mercado en continua evolución. Uno de los fenómenos más fascinantes de las últimas décadas y que ha contribuido enormemente al desarrollo tecnológico en general, y al de la industria microelectrónica en particular, es el fenómeno de la magnetorresistencia gigante (GMR). Por otro lado, si bien es cierto que estos materiales avanzados han sido comúnmente preparados por técnicas de deposición físicas, la tecnología electroquímica se está posicionando como una tecnología alternativa a los métodos físicos debido no sólo a toda una serie de ventajas con respecto a aquéllos sino a la calidad de los materiales obtenidos. Es por ello que el presente proyecto se centra en el desarrollo de dispositivos microelectrónicos (sensores de posición) basados en el fenómeno GMR, preparándose las láminas de grosor nanométrico del material magnetorresistivo (siendo éste el sistema cobalto-plata (Co-Ag)) mediante electrodeposición.

En una primera etapa se estudió el proceso de electrodeposición del sistema Co-Ag para proceder, posteriormente, a la preparación de dicho material. Una vez sintetizados, los materiales fueron primeramente caracterizados desde un punto de vista estructural, morfológico y de composición para después determinar las propiedades de interés: magnéticas y magnetorresistivas. Con la variación de las condiciones de electrodeposición se consiguió una variación de la composición y de la microestructura de las películas Co-Ag obtenidas, lo que repercutió directamente en las propiedades magnetorresistivas de las mismas. Este estudio previo permitió, a su vez, conocer la relación estructura-propiedades del material Co-Ag electrodepositado. Acorde a esta relación, se modificaron las condiciones de electrodeposición con el objetivo de maximizar los valores de magnetorresistencia, obteniéndose valores de GMR de hasta el 7%, valores nunca obtenidos antes por electrodeposición.

Con el material optimizado y en una segunda etapa, se diseñó y caracterizó un sensor de posición lineal, pudiéndose observar que el material electrodepositado es sensible no sólo a la presencia de un campo magnético sino a la distancia a la cual está presente, siendo viable, por tanto, su utilización como sensor de posición lineal. Los ensayos de sensibilidad permitieron evaluar las características del dispositivo como sensor de posición en un eje vertical (eje Z) y sobre el eje X ó Y, estableciéndose así las condiciones de operabilidad del dispositivo.





SUMARIO

RESUMEN	1
SUMARIO	3
GLOSARIO	5
1. INTRODUCCIÓN	7
2.1. Origen del proyecto	7
2.2. Objetivos del proyecto	8
2.3. Alcance del proyecto	8
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. Técnicas de deposición	9
2.1.1 Electrodeposición: Una alternativa real en la preparación de películas delgadas	9
2.1.2 La técnica de electrodeposición	11
2.1.3. Métodos electroquímicos de preparación de materiales	12
2.2. Magnetorresistencia	13
2.2.1 Definición y diferentes efectos magnetorresistivos	13
2.2.2 Magnetorresistencia anisótropa	14
2.2.3 Magnetorresistencia gigante	15
2.3. Aplicaciones	20
2.4. Elección del material bajo estudio: El sistema Co-Ag	22
2.4.1 Antecedentes bibliográficos	23
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	25
3.1. Preparación de las películas granulares	25
3.2. Estudio electroquímico	25
3.2.1 Instrumentación	25
3.2.2 Disoluciones	25
3.2.3 Celdas y electrodos	26
3.2.4 Técnicas electroquímicas	27
3.3. Métodos de caracterización <i>ex-situ</i>	29
3.3.1 Análisis morfológico	29
3.3.2 Análisis composicional	29
3.3.3 Caracterización estructural	29



3.3.4	Propiedades magnéticas.....	30
3.3.5	Propiedades de magnetotransporte	31
3.4.	Caracterización de los dispositivos sensores	34
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	35
4.1	Consideraciones previas	35
4.2	Estudio electroquímico y preparación de los depósitos	36
4.3	Caracterización.....	38
4.4	Propiedades de magnetotransporte.....	44
4.4.1	Influencia de la concentración de cobalto.....	45
4.4.1	Influencia del grosor	49
4.4.2	Análisis numérico.....	50
4.5	Propiedades magnéticas.....	55
4.6	Optimización de la microestructura de los electrodepósitos: Método pulsante	57
4.4.1	Caracterización electroquímica.....	58
4.4.1	Caracterización	60
4.4.2	Propiedades de magnetotransporte	62
4.7	Implementación de las películas magnetorresistivas en sensores de posición lineal	65
4.7.1	Banco de ensayo	65
4.7.2	Preparación de las microestructuras de test y caracterización	66
4.7.3	Electrodeposición de las microestructuras de test y caracterización	67
4.7.4	Estudio de la viabilidad del sistema Co-Ag como sensor de posición lineal	69
5.	CONCLUSIONES	73
6.	EVALUACIÓN DE LOS COSTES DEL PROYECTO	75
7.	IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	77
	AGRADECIMIENTOS	79
	BIBLIOGRAFÍA	81



GLOSARIO

Siglas

ALSV	Voltamperometría de redisolución anódica (del inglés <i>Anodic Linear Sweep Voltammetry</i>)
AMR	Magnetorresistencia anisótropa (del inglés <i>Anisotropic Magnetoresistance</i>)
EDS	Espectroscopía de energía dispersada de rayos X (del inglés <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
FE-SEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (del inglés <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>)
FFT	Transformada rápida de Fourier (del inglés <i>Fast Fourier Transform</i>)
FM	Ferromagnetismo
GMR	Magnetorresistencia gigante (del inglés <i>Giant Magnetoresistance</i>)
GMR _{SPM}	Contribución superparamagnética
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (del inglés <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
ITO	Óxido de estaño e indio (del inglés <i>Indium Tin Oxide</i>)
LMR	Magnetorresistencia longitudinal (del inglés <i>Longitudinal magnetoresistance</i>)
MR	Magnetorresistencia
MR _{FM}	Contribución ferromagnética
SAED	Difracción de electrones de área seleccionada (del inglés <i>Selected Area Electron Diffraction</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (del inglés <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SPM	Superparamagnetismo
SQUID	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (del inglés <i>Superconductor Quantum Interference Device</i>)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (del inglés <i>Transmission Electron Microscopy</i>)



TMR	Magnetorresistencia transversal (del inglés <i>Transverse Magnetoresistance</i>)
XRD	Difracción de rayos X (del inglés <i>X-Ray Diffraction</i>)
ZFC	Curvas de enfriamiento a campo magnético cero (del inglés <i>Zero Field Cooled</i>)

Símbolos

d	Espaciado interatómico
E°	Potencial estándar
E	Potencial
H	Campo magnético
H_c	Campo coercitivo
H_s	Campo de saturación
i	Corriente eléctrica
j	Densidad de corriente
K_B	Constante de Boltzman
$L(x)$	Función de Langevin
M	Magnetización
M_s	Magnetización de saturación
R_H	Resistencia eléctrica con campo magnético aplicado
R_0	Resistencia eléctrica a campo magnético cero
t	Tiempo
T	Temperatura



1. Introducción

1.1. Origen del proyecto

Las aplicaciones de la electrónica, presentes actualmente en innumerables aspectos de nuestra vida cotidiana, no serían posible sin los sensores. La utilización de sensores es indispensable en la automatización de industrias de proceso y manufacturados, incluida la robótica, en ingeniería experimental, en sectores no productivos como son el ahorro energético y el control medioambiental, en automóviles y electrodomésticos, en la agricultura y medicina, etc.

De entre los diferentes tipos de sensores disponibles hoy en día, los sensores magnéticos han experimentado un gran auge debido a que éstos muestran características diferenciadas con respecto al resto: permiten la medida sin contacto y, consecuentemente, la medida de propiedades, como ángulo de rotación o velocidad angular, sin la necesidad de rozamiento. Además, son robustos y no se ven alterados por condiciones ambientales de suciedad o contaminación. Dentro de la oferta actual de esta clase de dispositivos, la irrupción de los materiales magnetorresistivos ha supuesto toda una revolución ya que ofrecen nuevas ventajas como mayor sensibilidad, medidas más precisas, amplio rango de temperaturas de trabajo o mayores distancias de trabajo, lo que permite diseñar sensores cada vez más pequeños. Pero es en la industria de la automoción donde esta clase de sensores parecen presentar mayor aplicabilidad como sensores de posición lineal o de posición angular, entre otros.

Los métodos tradicionales de preparación de los materiales magnetorresistivos han sido los métodos físicos. Sin embargo, en las últimas décadas una tecnología emergente, la tecnología electroquímica, ha empezado a desbancar a aquéllas en un gran número de aplicaciones, consolidándose así como una técnica útil para la obtención de materiales de muy alta calidad. Ello es debido a que la técnica de electrodeposición reúne una serie de ventajas que la hacen interesante con respecto a los métodos físicos: técnica sencilla, bajos costes de producción,... Por otro lado, el material magnetorresistivo seleccionado (Co-Ag) ha sido un sistema poco estudiado y poco preparado por electrodeposición.

En el presente proyecto se plantea la posibilidad de desarrollar un sensor de posición lineal, basado en el efecto magnetorresistivo, obteniéndose el material sensor mediante electrodeposición.



1.2. Objetivos del proyecto

El objetivo del presente proyecto se centra no sólo en la preparación de películas magnetorresistivas Co-Ag por electrodeposición sino también en la caracterización de las mismas, a fin de identificar qué parámetros modifican la magnetorresistencia para así poder optimizar las condiciones de preparación. Finalmente, se estudiará la viabilidad de desarrollar un sensor de posición lineal utilizando la película Co-Ag que presente las mejores prestaciones.

1.3. Alcance del proyecto

- Estudio del proceso de electrodeposición del sistema Co-Ag así como determinación de la viabilidad de dicha técnica en la obtención de películas heterogéneas Co-Ag.
- Preparación de las películas magnetorresistivas bajo diferentes condiciones de electrodeposición y estudio de la influencia de éstas en la morfología, estructura y microestructura.
- Estudio de las propiedades magnéticas y magnetorresistivas de las películas obtenidas en las diferentes condiciones de electrodeposición. Establecimiento de la relación estructura-propiedades. Optimización del proceso de electrodeposición en base al conocimiento de la relación anterior.
- Estudio de la viabilidad de implementar las películas electrodepositadas continuas en sensores de posición lineal.
- Preparación y caracterización de las microestructuras de test.
- Electrodeposición de las microestructuras de test y caracterización.
- Evaluación de la viabilidad de las microestructuras como sensor de posición lineal.



2. Marco teórico

El gran avance de los dispositivos electrónicos en el panorama industrial actual hace que el mercado solicite productos cada vez más fiables, con unos ciclos de vida más largos y con unas prestaciones muy refinadas. La progresiva automatización de los procesos industriales obliga a su vez a incluir multitud de sensores y actuadores y es, en este ámbito, donde la nanociencia y la nanotecnología parecen representar una vía para alcanzar este objetivo debido al desarrollo de nuevos materiales con nuevas propiedades y, por consiguiente, nuevas potenciales prestaciones.

Un claro ejemplo que ha revolucionado el mundo de la nanociencia y la nanotecnología dando lugar a una propiedad completamente nueva y, por ende, a nuevas aplicaciones, fue el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) en 1988 [1,2]. El fenómeno de la GMR, que es una propiedad que tienen ciertos materiales de variar su resistencia eléctrica cuando son sometidos a un campo magnético externo, es considerado uno de los descubrimientos más fascinantes de las últimas décadas ya que combina un potencial tecnológico tremendo junto con una importante física fundamental. Los materiales que presentan GMR se caracterizan por ser materiales heterogéneos combinación de, al menos, un metal ferromagnético y otro no magnético. La importancia de la GMR es fácilmente demostrable ya que tan solo una década después de su descubrimiento ya estaban disponibles en el mercado dispositivos basados en este fenómeno. Por otro lado, los padres del descubrimiento (Albert Fert y Peter Grünberg) fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 2007.

2.1. Técnicas de deposición

2.1.1. Electrodeposición: Una alternativa real en la preparación de películas delgadas

El descubrimiento de la magnetorresistencia gigante se ha atribuido, en gran medida, al progreso que han experimentado las técnicas de deposición de capas finas, lo que propició la fabricación de capas de materiales con precisión nanométrica. Los métodos más comúnmente empleados para la obtención de estos materiales han sido los métodos físicos (deposición física en fase vapor (PVD), deposición química en fase vapor (CVD) o polvorización catódica (*sputtering*), entre otros) [3-7]. Sin embargo, desde hace unas décadas la electrodeposición se ha consolidado como una técnica alternativa a las anteriores en la preparación de materiales de elevado valor añadido [8-12].



La razón principal es que la técnica de electrodeposición presenta una serie de ventajas con respecto a los métodos físicos que la hacen irremplazable en determinadas aplicaciones. Una de estas ventajas es su bajo coste. Los equipos de electrodeposición son económicos y apenas requieren mantenimiento. Además, mientras que en los sistemas de vacío gran parte de los materiales precursores se depositan en las paredes de la cámara de vacío y se pierden, en la electrodeposición sólo se deposita en la zona de interés, dando lugar así a un menor consumo de materiales precursores.

Por otro lado, al utilizarse disoluciones acuosas para preparar los materiales la temperatura ambiente es la temperatura habitual de crecimiento de los recubrimientos o, por lo menos, temperaturas inferiores a 100 °C. Esto elimina problemas de tensiones mecánicas inducidas al enfriarse los sustratos tras el crecimiento.

Otra de sus ventajas reside en la velocidad de crecimiento de los materiales, muy superior a la que se consigue con las técnicas de vacío, lo que permite producir películas de espesor considerable en tiempos cortos. Esto hace insustituible la electrodeposición en determinadas aplicaciones como la fabricación de cabezas de grabación magnética y de los núcleos magnéticos de los sistemas de tipo inductivo [13,14], así como en la mejora de la respuesta de los sensores de tipo piezoeléctrico-magnetostrictivo [15].

Una de las grandes ventajas de la electrodeposición, y seguramente la que más ha contribuido a su incorporación en la industria microelectrónica, es el hecho de que se obtiene el material deseado únicamente sobre las partes conductoras del sustrato adaptándose a su forma, dejando sin cubrir las zonas aislantes. Por lo tanto, al crecer un material por electrodeposición sobre un sustrato litografiado, se consigue sobre éste el patrón diseñado, sin necesidad de utilizar procesos posteriores de ataque químico o *lift-off*.

A pesar de sus grandes ventajas, la técnica de electrodeposición presenta algunos inconvenientes que hay que tener en cuenta. Por un lado, la uniformidad de las películas electrodepositadas (espesor y composición) depende no sólo de la geometría de la celda electroquímica [16] sino también de la hidrodinámica del proceso [17] factores que son, en algunos casos, difíciles de controlar. Por otro lado, también es necesario considerar el agotamiento del electrolito en aquellos casos en los que la concentración sea un parámetro crítico.



La electrodeposición se presenta, por tanto, como una alternativa a las técnicas de vacío para la producción de recubrimientos y películas delgadas que, para determinadas aplicaciones, supone una mejora en las propiedades de los dispositivos y una reducción de los costes de producción. Por todo ello, la electrodeposición será la técnica utilizada para la preparación de las películas magnetorresistivas en este proyecto.

2.1.2. La técnica de electrodeposición

La electrodeposición es un proceso en el que iones metálicos presentes en una disolución se incorporan sobre un sustrato conductor por medio de una reacción química del tipo:



dando lugar a la formación de una película sobre el sustrato. Este proceso tiene lugar gracias a la aplicación de corriente eléctrica a través de la disolución conteniendo los iones metálicos. La reacción en (1) se caracteriza por un potencial conocido como potencial de equilibrio (E°), siendo éste característico para cada especie. La reacción de reducción de las especies iónicas tendría lugar a valores de potencial más negativos que el potencial de equilibrio, pero el valor de potencial exacto al cual se inicia el proceso depende de los sobrepotenciales de nucleación y crecimiento. Esto implica realizar un estudio electroquímico previo a fin de establecer los potenciales en los que cada proceso tiene lugar y en las condiciones experimentales seleccionadas.

Los elementos básicos necesarios para realizar el proceso de electrodeposición son el electrolito, la celda electrolítica, los electrodos y el potencióstato/galvanostato. El electrolito es una solución, generalmente acuosa, que contiene los iones de las especies metálicas a depositar y habitualmente conocidos como especies electroactivas. Además, se suelen adicionar otras especies al electrolito con finalidades diferentes: controlar el pH, aumentar la conductividad de la disolución o mejorar la calidad de las películas depositadas, entre otras. El receptáculo que contiene el electrolito se conoce como celda electrolítica. Para llevar a cabo la electrodeposición se necesitan, al menos, dos electrodos: un sustrato conductor (normalmente conocido como electrodo de trabajo y dónde la reducción de las especies electroactivas tendrá lugar) y el electrodo auxiliar o contraelectrodo que actuará de ánodo del proceso. Con la finalidad de conseguir un mejor control del proceso de electrodeposición se utiliza un tercer



electrodo, electrodo de referencia, que permitirá controlar el potencial del electrodo de trabajo. Finalmente, el equipo necesario para aplicar y registrar la señal durante el proceso de electrodeposición es el potenciostato/galvanostato.

Aunque a simple vista el proceso de electrodeposición puede parecer un método de preparación de materiales sencillo, es necesario un control exhaustivo de un gran número de parámetros (composición del electrolito, pH, temperatura, valor de potencial o corriente aplicados, entre otros) porque pequeñas variaciones de estas variables pueden modificar las características de las películas obtenidas (grosor, composición, tamaño de grano o estructura cristalina) que, a su vez, modificarán las propiedades de estos materiales.

2.1.3. Métodos electroquímicos de preparación de materiales

La electrodeposición engloba una serie de técnicas electroquímicas de preparación de materiales y se clasifican, de forma general, en métodos continuos (cronométricos) y métodos pulsantes. De entre los cronométricos existen dos técnicas diferenciadas dependiendo del tipo de señal aplicada: 1) potencial (E), en cuyo caso hablaremos de cronoamperometría o técnica potencioestática, y 2) corriente eléctrica (i) dando lugar así a la cronopotenciometría o técnica galvanostática. Mientras que en el primer caso se aplica un potencial constante y se registra la curva intensidad de corriente (i)-tiempo (t), en el segundo caso se aplica una intensidad de corriente fija registrándose la curva potencial-tiempo. En ambos casos el valor de E ó i se aplica durante el tiempo necesario para tener el grosor deseado.

Por otro lado, los métodos pulsantes consisten en la deposición alterna de los metales a depositar. En nuestro caso el metal magnético y el metal no magnético se depositan alternativamente variando la señal aplicada entre dos valores diferentes y correspondientes a la deposición de cada metal. Esta etapa se repite tantas veces como sea necesario para alcanzar el grosor deseado. La figura 2.1 muestra un ejemplo de una señal pulsante. Esta señal consiste en la aplicación de un primer potencial (E_1) durante un tiempo determinado (t_1), para después aplicar un segundo potencial (E_2) durante un tiempo t_2 , registrándose simultáneamente las curvas j - t . Como uno puede imaginar, la combinación de pulsos es innumerable ya que se pueden modificar un gran número de parámetros (tipo de señal (potencial o corriente) y valor de la señal, tiempo aplicado, ...).



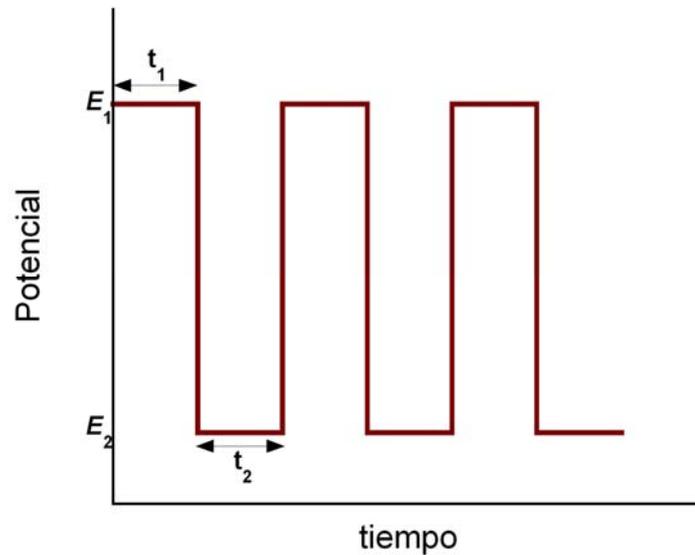


Figura 2.1. Ejemplo de una señal pulsante. El potencial aplicado varía entre dos valores diferentes (E_1 , E_2) y durante dos tiempos diferentes (t_1 , t_2) donde se depositan alternativamente dos especies metálicas diferentes.

2.2. Magnetorresistencia

2.2.1. Definición y diferentes efectos magnetorresistivos

La magnetorresistencia (MR) se podría definir como la variación de la resistencia eléctrica de un material cuando se aplica un campo magnético (H) externo: $\Delta R = R_H - R_0$, donde R_H y R_0 son la resistencia medida en presencia y ausencia de un campo magnético, respectivamente. Sin embargo, la MR se suele expresar habitualmente como la relación:

$$MR(H) = \Delta R/R_0 = (R_H - R_0) \cdot 100 / R_0 \quad (2)$$

Aunque a partir de la definición anterior uno podría pensar que el fenómeno de la magnetorresistencia es un fenómeno único, hoy en día se conocen diferentes efectos bajo el término magnetorresistencia: magnetorresistencia ordinaria, magnetorresistencia anisótropa, magnetorresistencia gigante, magnetorresistencia túnel y magnetorresistencia colosal. Aunque



todos estos fenómenos comparten la definición, los materiales en los que estos efectos tienen lugar y los mecanismos responsables de la variación de la resistencia con H son completamente diferentes. En este proyecto nos centraremos únicamente en las magnetorresistencias anisótropa y gigante que aparecen en metales ferromagnéticos y sus aleaciones y en nanoestructuras magnéticas compuestas de metales ferromagnéticos y no magnéticos, respectivamente.

2.2.2. Magnetorresistencia anisótropa

Los metales ferromagnéticos y sus aleaciones experimentan una variación de la resistencia eléctrica cuando se aplica un campo magnético, variación que depende de la orientación relativa entre el campo magnético externo y la corriente aplicada (Figura 2.2). Este fenómeno, denominado magnetorresistencia anisótropa (AMR), se debe a la interacción espín-órbita, siendo ésta la responsable de que la resistencia eléctrica dependa de la orientación relativa entre el campo magnético y la corriente eléctrica. La razón de dicha anisotropía se debe a que los orbitales electrónicos alrededor de cada núcleo se deforman ligeramente dependiendo de la dirección del campo magnético, deformación que da lugar a un cambio en la probabilidad de dispersión de los electrones de conducción cuando circulan por el material. Mientras que existe una amplia sección para la dispersión de los electrones cuando el campo magnético es paralelo a la dirección de la corriente, dando lugar a un estado de alta resistencia (la resistencia incrementa con el campo magnético) (Figura 2.2A), existe una sección estrecha para la dispersión de los electrones cuando el campo magnético y la corriente son perpendiculares a la corriente, obteniéndose un estado de baja resistencia (la resistencia disminuye con el campo magnético) (Figura 2.2B). La diferencia de resistencia entre ambos estados se conoce como magnetorresistencia anisótropa (AMR) (véase figura 2.2).



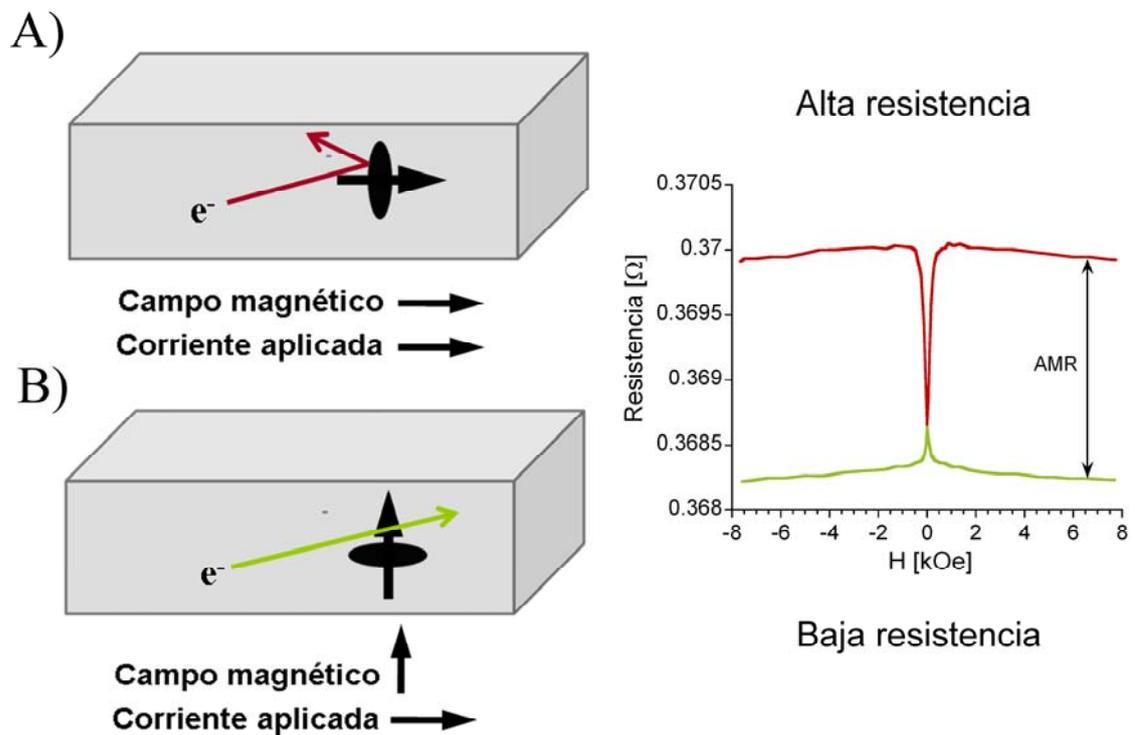


Figura 2.2. Esquema que representa el origen físico de la magnetorresistencia anisótropa. Las elipses negras representan los orbitales electrónicos donde los electrones experimentarán los procesos de dispersión. A) Cuando el campo magnético aplicado es paralelo a la dirección de la corriente existe una sección amplia donde los electrones experimentarán dispersión, dando lugar a un estado de alta resistencia. B) Cuando el campo magnético y la dirección de la corriente son perpendiculares, dicha sección disminuye dando lugar a un estado de baja resistencia.

2.2.3. Magnetorresistencia gigante

El fenómeno de la magnetorresistencia gigante (GMR) fue descubierto en multicapas metálicas Fe/Cr compuestas de capas nanométricas alternas de metal ferromagnético (Fe)/metal no magnético (Cr). Ambos observaron una disminución brusca de la resistencia eléctrica del material cuando la configuración de la magnetización (M) entre capas magnéticas adyacentes cambió de antiferromagnética (AF) a ferromagnética (F) tras la aplicación de un campo magnético, fenómeno que se muestra esquemáticamente en la figura 2.3.



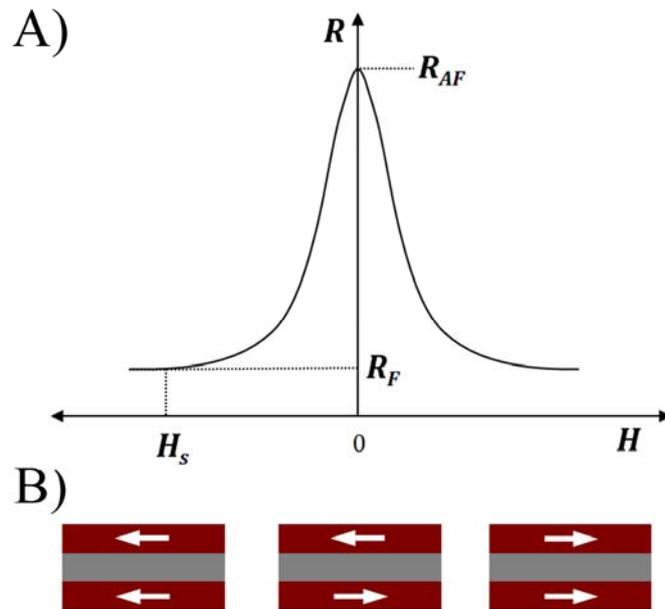


Figura 2.3. Representación esquemática del fenómeno GMR en multicapas. A) Cambio de la resistencia eléctrica de la multicapa en función del campo magnético aplicado (H). B) Cambio de la configuración de la magnetización entre dos capas magnéticas adyacentes con el campo magnético aplicado. La magnetización es antiparalela a $H = 0$, mientras que es paralela cuando el campo magnético es mayor que el campo magnético de saturación (H_s).

El mecanismo responsable de la disminución de la resistencia eléctrica con H externo aplicado se ha explicado satisfactoriamente en base a los modelos de Mott y de conducción de la corriente en dos canales (en inglés, *two-current model*) [18-20]. Puesto que la explicación de estos modelos se escapa del objetivo de este proyecto, se procederá a una explicación sencilla y comprensible del mecanismo de la GMR, para ello son necesarias unas premisas previas:

- La resistividad de metales ferromagnéticos se puede describir en términos de dos canales de conducción independientes y correspondientes a los electrones con espín *up* y espín *down*.



- La velocidad de dispersión de los electrones con espín *up* (\uparrow) y con espín *down* (\downarrow) son bastante diferentes, ya que las resistividades (ρ) también lo son:

$$\rho_{\uparrow} < \rho_{\downarrow}$$

siendo los principales responsables de la conducción los electrones con espín *up*.

- Los electrones con espín antiparalelo a la dirección de magnetización del elemento magnético serán dispersados, mientras que los que presentan una alineación paralela no experimentarán dispersión.

A campo magnético cero donde existe una configuración antiferromagnética (Figura 2.4A) los electrones con espín *up* y espín *down* serán dispersados en aquellas capas del metal ferromagnético donde la magnetización es antiparalela, siendo la resistencia de la multicapa en dicha configuración antiparalela máxima. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético la configuración de la magnetización cambia a ferromagnética (Figura 2.4B), situación en la que los electrones con espín *up* no experimentarán dispersión alguna ya que el espín del electrón es paralelo a la dirección de magnetización, dando así lugar a un estado de baja resistencia. Por el contrario, los electrones con espín *down* serán dispersados en todas las capas magnéticas, dando lugar a un estado de alta resistencia. Ya que la conducción ocurre en paralelo para los dos canales de espín y la resistividad total viene principalmente determinada por los electrones con espín *up* altamente conductores, se observa una disminución de la resistencia global de la multicapa.

Aunque el fenómeno GMR fue descubierto en multicapas Fe/Cr, posteriormente se descubrió que materiales constituidos por combinaciones diferentes de elementos magnéticos/no magnéticos también mostraban el efecto GMR (Co/Cu [21], Fe/Cu [22], CoNiFe/Cu [23], Ni/Ag [24] ó Cu/Ru [25], entre otros).

Por otro lado, años después Berkowitz *et al.* [26] y Xiao *et al.* [27] observaron que el efecto GMR no sólo era exclusivo de multicapas, sino que también aparecía en los denominados sistemas granulares. Los sistemas granulares se definen como una dispersión de partículas nanométricas de un metal ferromagnético (Co, Fe,...) en una matriz no magnética (Ag, Cu,...).



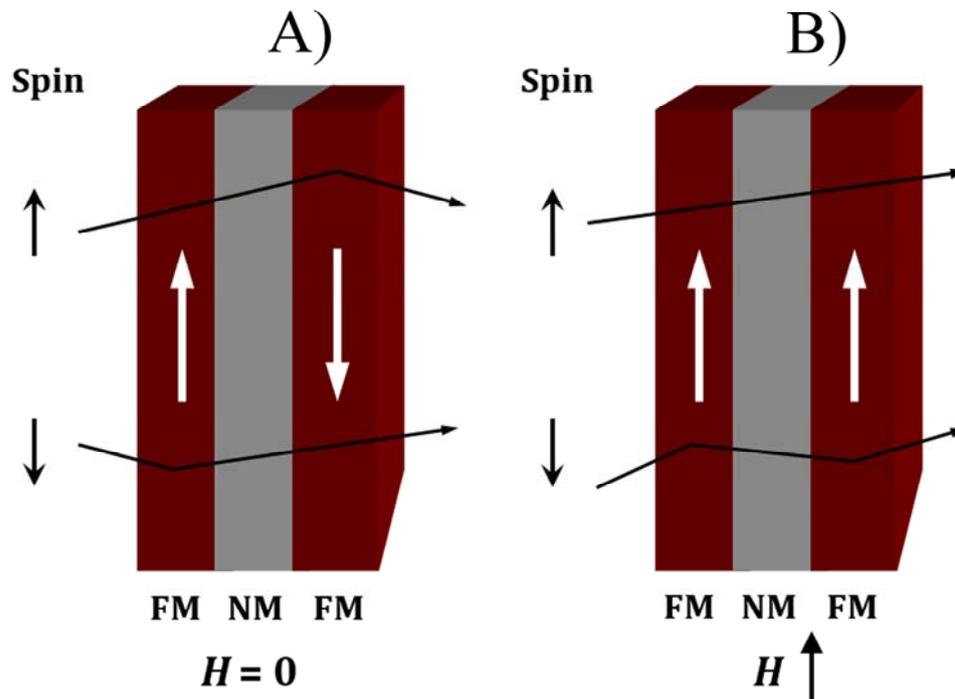


Figura 2.4. Interpretación de los procesos de dispersión dependientes de espín para la explicación de la GMR en multicapas. A) En el caso de alineamiento antiferromagnético, los electrones en ambos canales de conducción experimentan la misma resistividad cuando atraviesan la estructura en multicapa. B) En el caso de que la configuración de la magnetización sea paralela, los electrones de conducción cuyo espín está alineado paralelamente a la magnetización no experimentará dispersión en las capas magnéticas, mientras que los electrones de conducción con espín antiparalelo experimentará una alta resistividad en ambas capas ferromagnéticas. Esta diferente situación se traduce en una disminución global de la resistencia eléctrica.

El mecanismo responsable de la magnetorresistencia en los sistemas granulares se puede explicar satisfactoriamente en base a lo anteriormente expuesto: En ausencia de campo magnético los momentos magnéticos de las partículas ferromagnéticas están dispuestos al azar (Figura 2.5A). En estas condiciones existe una alta probabilidad de que la orientación entre los momentos magnéticos y el espín del electrón no estén alineados, dando lugar a procesos de dispersión y, por tanto, un estado de alta resistencia. Por el contrario, cuando se aplica un campo magnético los momentos magnéticos se alinean en la dirección de éste (Figura 2.5B), dando lugar a una disminución del número de dispersiones y, en consecuencia, una disminución de la resistencia eléctrica.



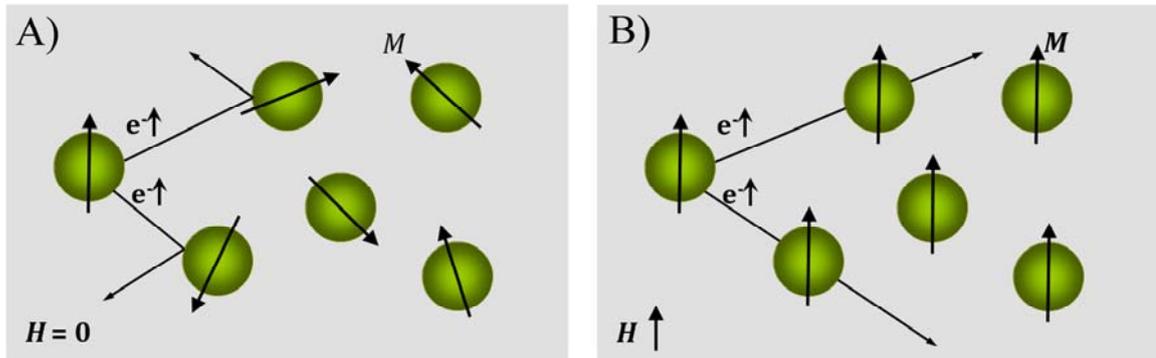


Figura 2.5. Interpretación de los procesos de dispersión dependientes de espín para la explicación de la GMR en sistemas granulares. Las flechas sobre cada partícula representan el momento magnético (M) de la misma. Las flechas que conectan dos partículas indican el camino de un electrón de conducción entre ambas. A) Debido a la falta de correlación y la rápida fluctuación de los momentos magnéticos a campo magnético cero, un electrón polarizado por la primera partícula magnética encontrará una segunda partícula con un momento magnético de orientación diferente, dando lugar a la dispersión del electrón. B) Cuando todos los momentos magnéticos están alineados, los electrones cuyo espín es paralelo a M no experimentarán dispersión alguna, disminuyendo así la resistividad global del material.

En base al mecanismo anterior, los parámetros más importantes que influyen de una manera directa en las propiedades de magnetotransporte son el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas magnéticas, la fracción en volumen, la relación área superficial/volumen, la separación intergranular y la densidad de partículas, parámetros que están interrelacionados los unos con los otros, así como la magnetización efectiva de las partículas magnéticas.

Tal y como se ha puesto de manifiesto en párrafos anteriores, existen diferentes tipos de nanoestructuras magnéticas que podrían dar lugar al fenómeno GMR, sin embargo este proyecto se centrará únicamente en la preparación de los sistemas granulares. A partir de este punto y en las siguientes secciones, las siglas GMR y MR se utilizarán indistintamente para referirnos al fenómeno de la magnetorresistencia gigante.



2.3. Aplicaciones

La importancia de la GMR se puso de manifiesto rápidamente, pues una década después de su descubrimiento ya se empezaban a comercializar dispositivos electrónicos basados en este fenómeno. Esto ha sido posible gracias a las características que presentan los sensores magnetorresistivos, características que los hacen tremendamente útiles en la industria moderna:

- La elevada sensibilidad de los dispositivos magnetorresistivos hace que su aplicación sea directa en la industria. No se hace necesario el empleo de equipos de adecuación y amplificación de las señales.
- Fácil integración con otros dispositivos. Las técnicas de fabricación de estos dispositivos son sencillas. Son plenamente compatibles con la tecnología CMOS (del inglés *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) por lo que su implantación es rápida.
- Sencillez de fabricación, la tecnología necesaria para construir sensores del tipo magnetorresistivo es sencilla y no difiere de los procesos habituales en el desarrollo de dispositivos microelectrónicos. La posibilidad de emplear diferentes sustratos, Si o Al_2O_3 por ejemplo, hace muy versátil el producto dependiendo de la aplicación final.
- Bajo coste. El empleo de técnicas y materiales habituales en los procesos microelectrónicos conlleva unos costes de fabricación reducidos lo que impulsa a la industria a favorecer investigaciones en este campo.
- Dispositivos de vida media elevada. Una de las características más importantes que ha potenciado el empleo de sensores magnéticos en las aplicaciones críticas de la industria es la gran vida útil que presentan ya que en muchas aplicaciones son dispositivos sin contacto, lo que permite actuar sobre ellos sin necesidad de contacto físico, evitando así desgastes mecánicos por rozamiento.

El conjunto de características citadas hace que estos dispositivos posean un gran abanico de posibles aplicaciones en la industria. Los campos de aplicación de los dispositivos magnetorresistivos son los siguientes. Se pueden diferenciar entre medidas directas de campo o detecciones de tipo mecánico:



- Medida directa de campo: Dispositivos informáticos de almacenamiento de datos en soportes magnéticos (discos duros por ejemplo), cabezas lectoras en productos de consumo como radiocassetes o sistema de video magnéticos (VHS), medidores de campo magnético, brújulas.
- Detección mecánica: Habitualmente un imán permanente se fija al objeto del que se desea medir su posición. El sensor detecta el cambio en el campo magnético como resultado del movimiento del objeto. Principalmente este tipo de aplicaciones se dan en la automoción como sensores de:
 - Posición lineal y angular.
 - Velocidad lineal y de rotación.
 - Aceleración.
 - Fuerza.
 - Par.

Otras áreas de aplicación dentro de la medida de posición son la robótica y las cadenas de montaje.

El gran auge sufrido por las tecnologías de los microsistemas tanto en la industria de la automoción como en la industria informática ha supuesto un gran desarrollo del campo de los sensores magnetorresistivos. La incipiente necesidad de la industria de nuevos dispositivos con unos requerimientos técnicos cada vez más exigentes ha motivado la investigación. Conocer y profundizar en el conocimiento de los fenómenos físicos que están detrás de los dispositivos magnetorresistivos y, con ello, diseñar y fabricar nuevos dispositivos que cumplan con las necesidades de la industria han sido el eje fundamental de este trabajo.



2.4. Elección del material bajo estudio: El sistema Co-Ag

En este proyecto, el sistema seleccionado para estudiar las propiedades de magnetotransporte y la viabilidad de su implementación en dispositivos microelectrónicos es el sistema Co-Ag. Este sistema, que es uno con los mayores valores de GMR publicados [28,29], es muy interesante ya que el diagrama de fases (Figura 2.6) indica una práctica insolubilidad entre ambos metales a temperatura ambiente. La insolubilidad entre cobalto y plata es necesaria ya que el objetivo es obtener partículas de Co en la matriz de plata, es decir, obtener materiales en el que las interfases entre ambos metales estén muy bien definidas, que a su vez es una característica indispensable para obtener valores elevados de GMR.

Por otro lado, la preparación del sistema Co-Ag por electrodeposición es todo un reto ya que ha sido un tema muy poco estudiado a su vez que un sistema muy difícil de electrodepositar debido a la importante diferencia entre los potenciales de equilibrio de ambos metales.

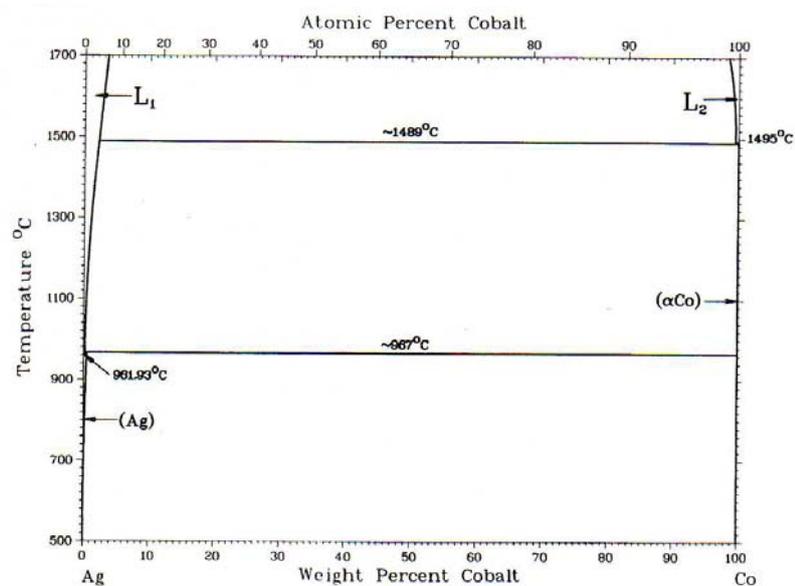


Figura 2.6. Diagrama de equilibrio del sistema cobalto-plata.



2.4.1. Antecedentes bibliográficos

Hasta la fecha, tan solo dos grupos de investigación en todo el mundo han dedicado sus esfuerzos a la preparación de películas granulares Co-Ag por electrodeposición y al estudio y mejora de las propiedades magnetorresistivas de éstos. Los primeros estudios fueron realizados por Zaman *et al.* [30,31] quienes prepararon dichos materiales por deposición galvanostática a partir de disoluciones alcalinas conteniendo las sales de los metales a depositar utilizando citrato de sodio como agente complejante. El análisis estructural no sólo puso de manifiesto la naturaleza fcc de ambos metales sino también permitió descartar la formación de solución sólida entre ambos elementos en todas las condiciones de trabajo. La única diferencia estructural detectada fue el menor tamaño de las partículas ferromagnéticas a medida que la densidad de corriente (j) (intensidad de corriente referida al área geométrica del electrodo) se hizo más negativa. A partir de las curvas de magnetización ZFC (*Zero Field Cool*) pudieron estimar un tamaño medio de partícula, siendo éste de 10 nm para una $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$. Estos investigadores obtuvieron un valor máximo de GMR de 5 % a temperatura ambiente a campos magnéticos de 21 kOe en películas obtenidas a -10 mA cm^{-2} .

Posteriormente, Kenane *et al.* [32,33] prepararon las películas Co-Ag mediante la técnica de deposición por pulsos. El electrolito empleado en este caso contenía las sales metálicas y cloruro de sodio. La caracterización estructural evidenció, también en este caso, la naturaleza fcc de ambos metales. Se detectaron tamaños de partícula de entre 3 y 9 nm para contenidos de cobalto de entre 5 y 40 at.%, respectivamente. El máximo valor de GMR obtenido a temperatura ambiente fue 4 % para campos magnéticos aplicados de 20 kOe.

El reducido número de estudios sobre la electrodeposición de películas granulares Co-Ag nos hizo pensar que existía la posibilidad de optimizar las condiciones de electrodeposición para obtener depósitos Co-Ag con mayores valores de GMR.





3. Procedimiento experimental

3.1. Preparación de las películas granulares

De entre los diferentes métodos electroquímicos disponibles para la preparación de las películas magnetorresistivas, la cronoamperometría y la técnica pulsante fueron las técnicas empleadas. En la sección de resultados y discusión se justificará el uso de una u otra técnica para la preparación del material Co-Ag.

3.2. Estudio electroquímico

3.2.1. Instrumentación

Los experimentos electroquímicos y la preparación de las películas granulares se ha llevado a cabo con un potenciostato/galvanostato Autolab equipado con un PGSTAT30 y software GPES (Figura 3.2).



Figura 3.2. Imagen de un potenciostato/galvanostato Autolab.

3.2.2. Disoluciones

Todas las disoluciones se han preparado con reactivos de pureza analítica y agua desionizada, bidestilada y posteriormente tratada con un sistema Millipore-Milli Q. Antes de la realización de los ensayos electroquímicos, las disoluciones se han desaireado con argón del 99,99 % de pureza y manteniéndolas durante los experimentos siempre bajo presión de argón. El sistema se ha termostatizado siempre a una temperatura de 25 °C. Los reactivos utilizados son los que se detallan a continuación:



- Nitrato de plata (AgNO_3) de Merck
- Cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de Merck
- Cloruro de sodio (NaCl) de Merck

En un estudio general previo se ha establecido que la composición de la disolución utilizada para el estudio electroquímico y preparación de los depósitos es:



ajustándose el pH de todas las disoluciones a un valor de 2.7 mediante la adición de ácido clorhídrico (HCl).

3.2.3. Celdas y electrodos

El estudio electroquímico se ha realizado en una celda convencional de tres electrodos con camisa de termostatación para el control de la temperatura del proceso (Figura 3.3).

Como electrodo de referencia se ha utilizado un $\text{Ag/AgCl}/1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ *Metrohm*, consiguiéndose el contacto de dicho electrodo a través de un capilar de *Luggin*. Como electrodo auxiliar se ha utilizado una espiral de platino.

En función del experimento electroquímico, se han utilizado diferentes electrodos de trabajo. Cada tipo de electrodo se ha pulido o tratado siguiendo un determinado procedimiento con la finalidad de conseguir reproducibilidad en los experimentos. Mediante una cinta de teflón se ha controlado el área de estos electrodos. Los electrodos de trabajo utilizados han sido:

- Barra de carbono vítreo (*Metrohm*) de 0.0314 cm^2 de área. Este electrodo se ha escogido para realizar el estudio electroquímico del proceso. La preparación de la superficie se ha llevado a cabo por pulido mecánico en alúmina de diferente tamaño de partícula (3.75 y $1.87 \mu\text{m}$) sobre paños de pulir *DP-mol Struers* hasta conseguir un acabado especular de la superficie. Para eliminar los restos de alúmina del electrodo, éste se sumergió en un baño de ultrasonido durante 2 minutos aproximadamente.



- Electrodo de vidrio/ITO. Estos electrodos consisten en un óxido mixto de indio y estaño (ITO) pulverizado catódicamente sobre vidrio. El grosor de la capa de ITO es de 25 nm. Estos electrodos fueron lavados primeramente con acetona, luego etanol y finalmente agua. El electrodo de vidrio/ITO fue el seleccionado para la preparación y posterior caracterización de los depósitos.



Figura 3.3. Celda electroquímica utilizada junto con los tres electrodos: (1) Electrodo de referencia, (2) electrodo auxiliar y (3) electrodo de trabajo.

3.2.4. Técnicas electroquímicas

3.2.4.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica ha permitido establecer el comportamiento general del proceso de electrodeposición en las diferentes disoluciones estudiadas. En todos los casos se ha registrado un único ciclo voltamétrico, iniciando el barrido en un valor de potencial en el que no se detecta corriente y continuándolo hacia potenciales negativos (barrido catódico). Durante este barrido se produce la reducción de las especies electroactivas presentes en el electrolito (cobalto y plata). Alcanzado el límite catódico fijado, se invierte el sentido del barrido. Durante el barrido hacia potenciales más positivos (barrido anódico) se produce la oxidación total o parcial de las especies previamente electrodepositadas. Hay que acotar tanto el límite catódico con el



fin de evitar o minimizar la evolución de hidrógeno como el límite anódico para evitar la evolución de oxígeno o, dependiendo de su naturaleza, la oxidación del sustrato. En todos los casos el barrido voltamétrico se ha realizado a una velocidad de 50 mV s^{-1} . La figura 3.4 muestra un ejemplo de señal aplicada y de respuesta en una voltametría cíclica.

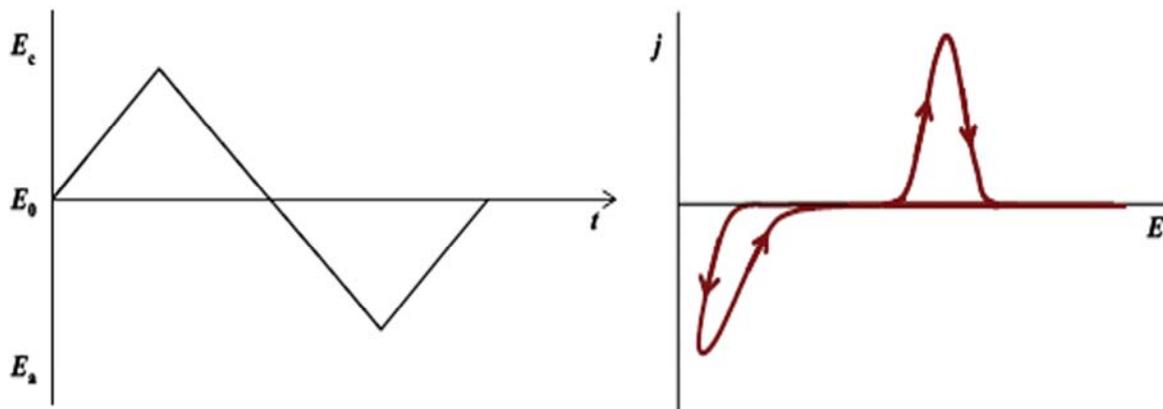


Figura 3.4. Esquema de la señal aplicada (izquierda) y la respuesta registrada (derecha) durante una voltametría cíclica.

3.2.4.2. Técnicas de redisolución anódica (ALSV)

Las técnicas de redisolución anódica, también conocidas como técnica de *stripping*, permiten analizar *in-situ* el tipo de depósito formado gracias al hecho de que las diferentes fases que constituyen un depósito pueden oxidarse a valores de potencial muy diferentes. La oxidación de los depósitos, que se ha realizado siempre inmediatamente después de la deposición, se ha provocado siempre potenciodinámicamente, iniciándose el barrido en un valor de potencial en el que no hay deposición y barriendo hacia potenciales positivos a una velocidad de 10 mV s^{-1} . El análisis por *stripping* se ha realizado en la misma disolución de electrodeposición, no observándose influencia de la misma en la curva voltamétrica registrada.



3.3. Métodos de caracterización *ex-situ*

3.3.1. Análisis morfológico

La caracterización morfológica de los depósitos obtenidos se ha realizado mediante dos equipos de microscopía electrónica de rastreo (SEM): Leica Stereoscan 360 y un Hitachi S-4100 con emisión de campo (FE-SEM: *Field Emission Scanning Electron Microscope*) para obtener imágenes de la topografía superficial. En el SEM se focaliza un haz de electrones que explora la superficie de la muestra mediante un movimiento de rastreo en forma de líneas y cuadros. La interacción de este haz de electrones acelerados con cada punto de la superficie de la muestra da lugar a una serie de señales que contienen información sobre el material como topografía superficial o composición.

Aprovechando el carácter conductor de las muestras, la observación de éstas se ha llevado a cabo directamente sin necesidad de recubrir su superficie. Únicamente ha sido necesaria la aplicación de contactos con pistas de plata coloidal cuando se utilizaba vidrio/ITO debido al carácter poco conductor de este sustrato.

3.3.2. Análisis composicional

La composición de las películas Co-Ag se ha determinado mediante espectroscopía EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Los rayos-X generados por la interacción electrones-muestra son captados por un espectrómetro de separación de energías. Para obtener medidas cuantitativas fiables y reproducibles se ha trabajado con un voltaje de 15 kV y 1 nA de corriente de sonda. Las medidas se han realizado siempre tras una calibración previa del equipo.

3.3.3. Caracterización estructural

Se han utilizado diferentes técnicas con el objetivo de revelar algunos aspectos acerca de la microestructura de los materiales:

Difracción de rayos-X (XRD): Es una técnica analítica que proporciona información acerca de la estructura cristalográfica, composición de las fases y propiedades físicas del material. La longitud de onda de los rayos X es del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como verdaderas redes de difracción. Los cristales difractan los rayos X en unas determinadas direcciones y con unas intensidades también determinadas. Esta



combinación de direcciones e intensidades constituye un reflejo de la estructura cristalina del sólido. En este proyecto se ha utilizado la difracción de polvo para caracterizar la estructura cristalina y la orientación preferente de los depósitos. El equipo utilizado es un Siemens D-500 que emplea la radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Los difractogramas se han registrado en el rango 5-110 ° 2 θ con un intervalo de 0.05°.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones de área seleccionada (SAED): Ambas técnicas fueron utilizadas a fin de revelar aspectos microestructurales de las películas Co-Ag. TEM es una técnica microscópica donde un haz de electrones es transmitido a través de una muestra ultra fina, interaccionando con ésta cuando pasa a su través, formándose una imagen debido a la interacción que han experimentado los electrones transmitidos; la imagen se magnifica y detecta mediante un sensor como una cámara CCD (del inglés, *Charge-coupled device*). La difracción de electrones, que es una técnica cristalográfica, se realizó junto con los análisis por TEM.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), es un modo de imagen del microscopio electrónico de transmisión y permite la visualización de la estructura cristalográfica de la muestra a escala atómica, se utilizó porque es una herramienta valiosísima para estudiar las propiedades de los materiales en la nanoescala debido a su elevada resolución. Además, la aplicación de la transformada rápida de Fourier (FFT) en las imágenes de alta resolución obtenidas también permitió estudiar la estructura cristalina de los materiales. TEM, HRTEM, SAED y FFT se llevaron a cabo con un microscopio Jeol 2100 y software Gatan.

La observación de los depósitos por microscopía electrónica de transmisión requirió una preparación minuciosa de las muestras, ya que éstas no pueden ser más gruesas que unas pocas decenas de nanómetros. El procedimiento de preparación consistió en cortar inicialmente una pequeña sección de la muestra a analizar con una sierra mecánica utilizando un disco de diamante. Posteriormente, se redujo su grosor hasta unas 70 μm mediante pulido mecánico plano, para después reducirlo hasta unas 20 μm mediante pulido mecánico cóncavo. Finalmente, se sometió la muestra a un adelgazamiento iónico a fin de obtener el grosor necesario para la observación.

3.3.4. Propiedades magnéticas

La caracterización magnética de las películas Co-Ag se ha realizado registrando los ciclos de histéresis a temperatura ambiente mediante un magnetómetro SQUID. Las curvas de magnetización-campo magnético (curvas *M-H*) (Figura 3.5) se registraron con el campo



magnético aplicado paralelo a las muestras, realizándose el barrido de campo magnético desde -20 a 20 kOe. Dos de los parámetros que caracterizan los ciclos de histéresis son la magnetización de saturación (M_s) y la coercitividad o fuerza coercitiva (H_c). Mientras que M_s es la máxima magnetización posible de un material, H_c es el campo *magnético* necesario para reducir la magnetización del material a cero después de haberlo llevado a la magnetización de saturación. En otras palabras, H_c mide la resistencia de un material ferromagnético a ser desmagnetizado.

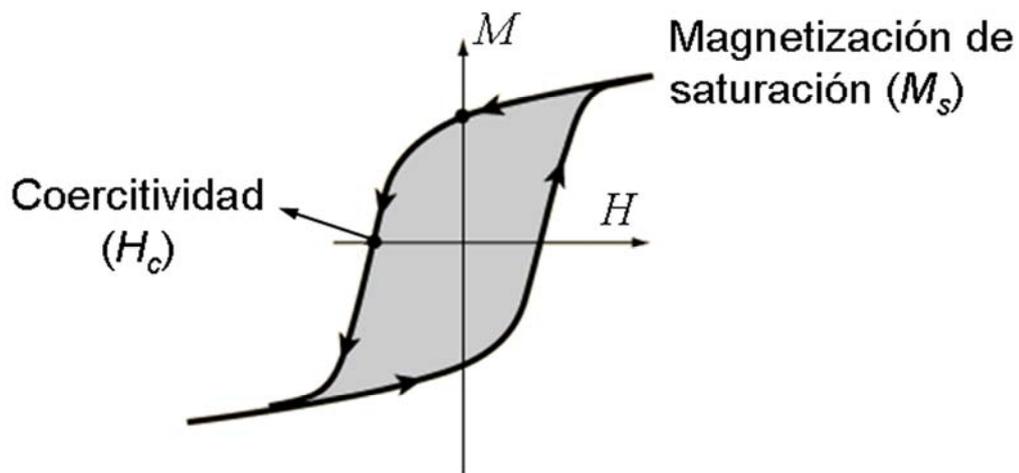


Figura 3.5. Ejemplo de una curva magnetización-campo magnético mostrando dos de los parámetros que caracterizan dichas curvas: coercitividad y magnetización de saturación.

3.3.5. Propiedades de magnetotransporte

La medida de la resistencia eléctrica en un campo magnético variable (magnetorresistencia o propiedades de magnetotransporte) se llevó a cabo con el método de las cuatro puntas (Figura 3.6). En este método, los cuatro contactos eléctricos se colocan en línea y a lo largo de la muestra. Entre los contactos externos se aplica corriente continua, midiéndose el voltaje entre los contactos internos. Este método permite eliminar simultáneamente el efecto de la resistencia de los cables y contactos como así también los potenciales de contacto.



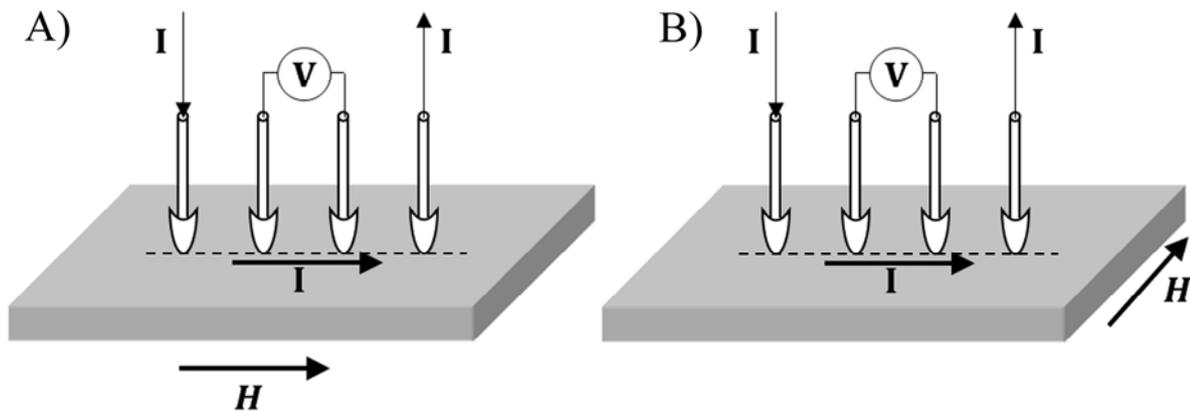


Figura 3.6. Esquema representando el método de las cuatro puntas utilizado para la medida de la magnetorresistencia. La corriente y el campo magnético aplicados pueden ser A) paralelos ó B) perpendiculares, lo que permite medir la magnetorresistencia longitudinal (LMR) y transversal (TMR), respectivamente.

Durante la medida el campo magnético aplicado puede ser paralelo (Figura 3.6A) o perpendicular (Figura 3.6B) a la dirección de la corriente, lo que permite obtener la magnetorresistencia longitudinal (LMR) y la magnetorresistencia transversal (TMR), respectivamente. Es interesante realizar la medida tanto de la LMR como de la TMR ya que nos permite determinar la contribución de la magnetorresistencia anisótropa (AMR) a la magnetorresistencia total (GMR), que no es más que la diferencia entre LMR y TMR ($AMR = TMR - LMR$). La figura 3.7 muestra un ejemplo de curvas LMR y TMR así como la contribución AMR.



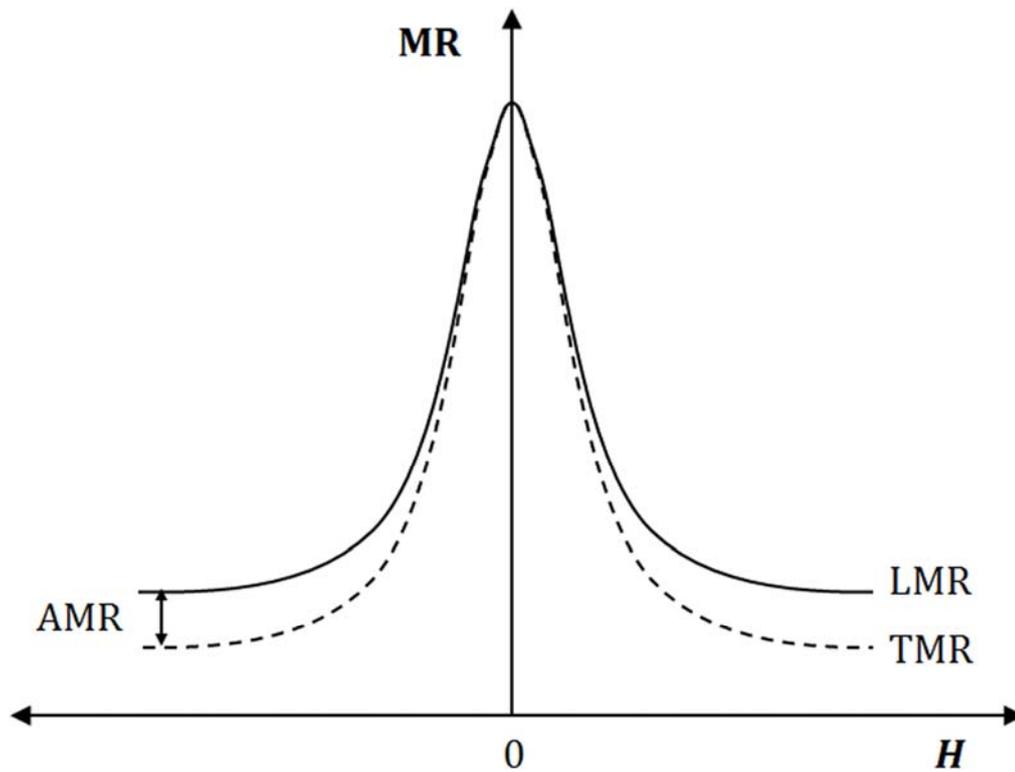


Figura 3.7. Curvas LMR y TMR, así como la contribución anisótropa (AMR).

El campo magnético (H) fue generado con un electroimán permitiendo variarlo entre -8 kOe y +8 kOe. La medida de H se realizó con un gaussímetro Lake Shore 421 con una precisión de 20 Oe. La corriente se aplicó con una fuente de corriente de la marca Keithley 6221 DC/AC, mientras que el voltaje se midió con un nanovoltímetro Keithley 2182A. El valor de corriente aplicado (1 mA) fue muy bajo para evitar el calentamiento de la muestra durante la medida. Los cuatro contactos eléctricos se hicieron con hilos de cobre que se contactaron mecánicamente sobre la muestra con indio metálico (Figura 3.8).



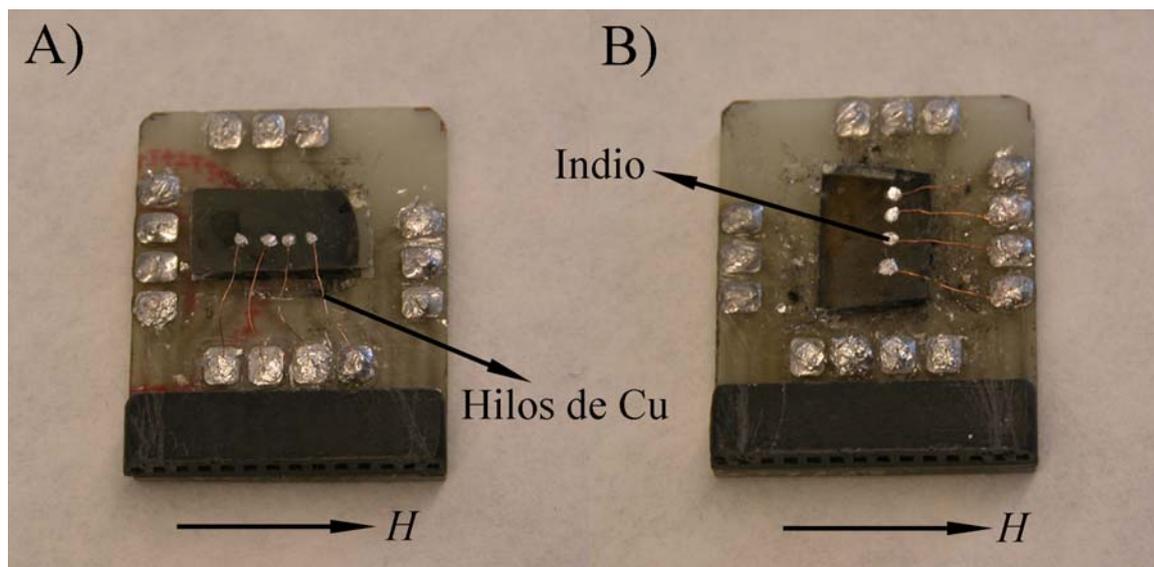


Figura 3.8. Sistema experimental utilizado para la medida de la magnetorresistencia de las películas electrodepositadas. Los hilos de cobre se unieron mecánicamente sobre la superficie de la muestra con pequeñas cantidades de indio metálico. Medida de la magnetorresistencia A) longitudinal y B) transversal.

3.4. Caracterización de los dispositivos sensores

En este proyecto se han caracterizado dos tipos diferentes de dispositivos sensores: uno utilizando las películas magnetorresistivas electrodepositadas directamente sobre los sustratos de vidrio/ITO, y un segundo dispositivo más elaborado consistente en electrodepositar el material magnetorresistivo Co-Ag sobre sustratos fotolitografiados siguiendo unos motivos determinados (y que más adelante se llamarán microestructuras de test). A fin de obtener información de la forma y del perfil de estas microestructuras electrodepositadas, se ha utilizado tanto un microscopio óptico Olympus PMG 3 con captación de imagen mediante una cámara Olympus UC 30 y software analiSYS como un microscopio confocal e interferométrico (Dual Core 3D *Measuring microscope* DCM 3D) con software SensoScan DCM 3D 3.1. Antes de reseguir el perfil de las microestructuras se ha eliminado la resina con acetona. Los valores de resistencia eléctrica de los dispositivos evaluados se midieron con un multímetro Hewlett Packard. El campo magnético necesario para observar el efecto GMR se creó con un imán de hierro-boro-neodimio (Fe-B-Nd).



4. Resultados experimentales y Discusión

4.1. Consideraciones previas

La elevada diferencia entre los potenciales estándar del cobalto ($E^{\circ}_{\text{Co}} = -0.28 \text{ V}$) y de la plata ($E^{\circ}_{\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$) hace que la electrodeposición simultánea de ambos metales no sea una tarea fácil. Por estos motivos aparecen problemas subyacentes durante el proceso de codeposición, siendo éstos:

- La deposición preferente de la plata a potenciales correspondientes a la codeposición (potenciales iguales o más negativos que el correspondiente al inicio de la deposición de cobalto) dificultando así la obtención de películas Co-Ag de composición variable.
- La aparición de reacciones paralelas (evolución de hidrógeno) a potenciales de deposición muy negativos puede provocar el deterioro de los depósitos así como una disminución de la eficiencia de corriente, lo que se traduce en un incremento de costes.
- La aparición de morfología dendrítica de la plata a los potenciales de codeposición, obteniéndose así películas de muy baja calidad.

Por todo esto, el punto de partida del presente proyecto consistió en dar solución a los problemas existentes. Por un lado, la concentración de cobalto (Co(II)) en disolución debía ser mucho mayor que la correspondiente a la plata (Ag(I)) con el objetivo de favorecer la incorporación del primero en el depósito. Por otro lado, fue necesaria la adición de agentes complejantes al electrolito por diferentes razones:

- Desplazar el potencial de deposición de la plata hacia potenciales próximos a la codeposición, favoreciendo así la deposición de Co.
- Impedir el crecimiento dendrítico de la matriz de plata.

A fin de evitar la perniciosa incorporación de terceras especies en los depósitos procedentes de los agentes complejantes utilizados (principalmente de tipo orgánico) y cuyo efecto es destruir el efecto GMR [34], se decidió utilizar como especie complejante de la plata los iones cloruro (Cl^-).



4.2. Estudio electroquímico y preparación de los depósitos

El proceso de codeposición de Co-Ag se estudió inicialmente mediante voltametría cíclica con el objetivo de conocer si el baño seleccionado conducía a la obtención de depósitos heterogéneos, característica indispensable para que los depósitos magnéticos/no magnéticos muestren magnetorresistencia. En la figura 4.1A se muestra un voltamograma cíclico registrado a partir de la disolución 0.002 M AgNO_3 + 0.02 M CoCl_2 + 3.5 M NaCl y en el que se pueden observar los picos correspondientes a la deposición separada de los dos metales: un primer pico de reducción alrededor de -0.3 V (ver interior Figura 4.1A) correspondiente a la deposición de plata; a potenciales más negativos se registra un incremento brusco de la corriente dando lugar a un segundo pico (alrededor de -0.9 V) asociado principalmente a la reducción de cobalto.

Durante el barrido anódico se pueden observar dos picos claramente diferenciados y relacionados con la oxidación independiente de ambos metales, planteando así la posibilidad de formación de películas heterogéneas Co-Ag. Los voltamogramas cíclicos registrados a partir de soluciones conteniendo mayores concentraciones de cobalto (Figura 4.1B) son cualitativamente similares, observándose un desplazamiento del pico de oxidación de cobalto hacia el de la plata y debido a la variación de potencial del par Co/Co^{2+} con la concentración, de acuerdo con la ecuación de Nernst.

Una vez estudiado el proceso de electrodeposición Co-Ag se procedió a la preparación de las películas sobre sustratos planos mediante cronoamperometría y en condiciones de agitación para mantener constante la contribución de las especies electroactivas hacia el electrodo lo que conlleva asegurar composición constante en todo el espesor/grosor del depósito. Se aplicaron diferentes valores de potencial (siempre más negativos que el correspondiente al inicio de la deposición de cobalto) a fin de obtener materiales Co-Ag de composición variable.



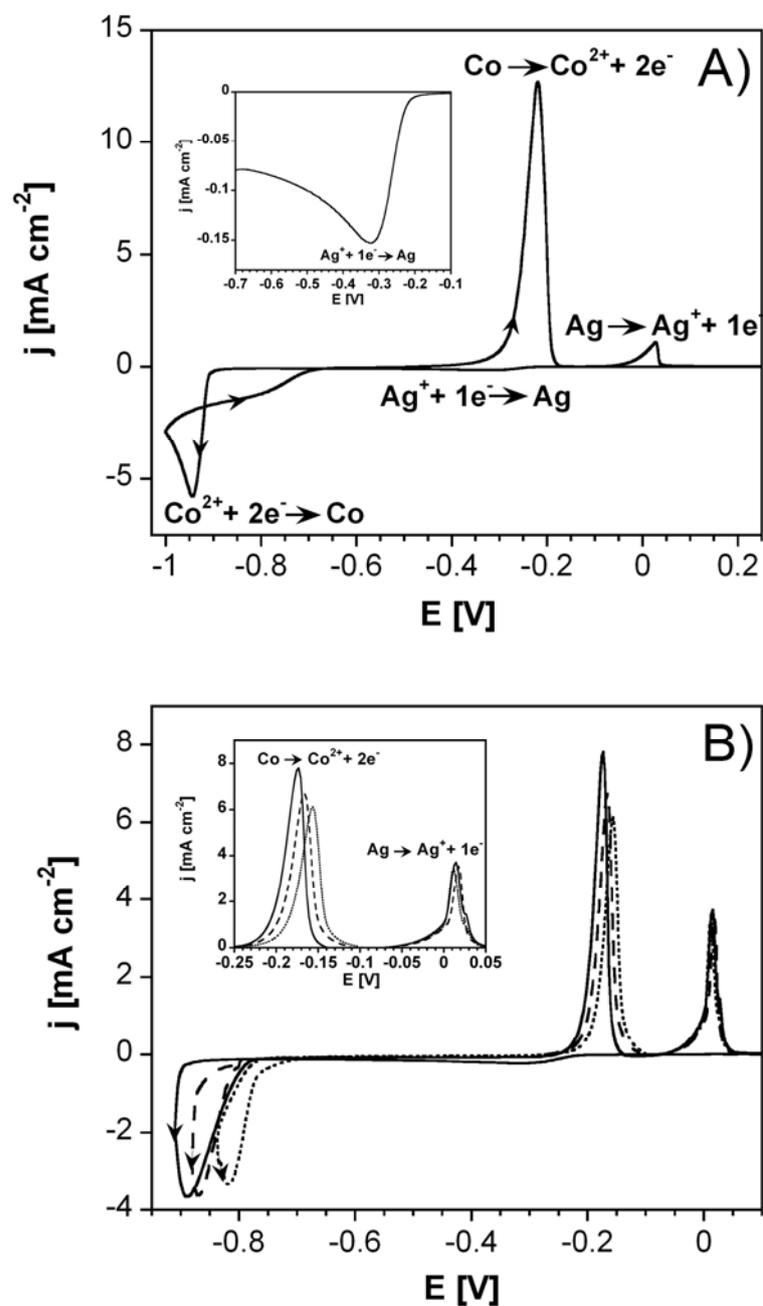


Figura 4.1. A) Voltamograma cíclico registrado a partir de la disolución 0.002 M AgNO_3 + 0.02 M CoCl_2 + 3.5 M NaCl sobre carbono vítreo. El *inset* muestra una ampliación del pico de reducción de la plata. B) Voltamogramas cíclicos registrados a partir de la disolución 0.002 M AgNO_3 + x M CoCl_2 + 3.5 M NaCl , (línea continua) x = 0.02, (línea discontinua) x = 0.1 y (línea punteada) x = 0.4. El *inset* muestra una ampliación del barrido anódico.



La figura 4.2 muestra algunas de las curvas densidad de corriente (j)-tiempo (t) registradas durante el proceso de electrodeposición para diferentes potenciales aplicados. En todas y cada una de ellas se observa un incremento continuo de la densidad de corriente con el tiempo, atribuyéndose éste al aumento de la rugosidad del depósito.

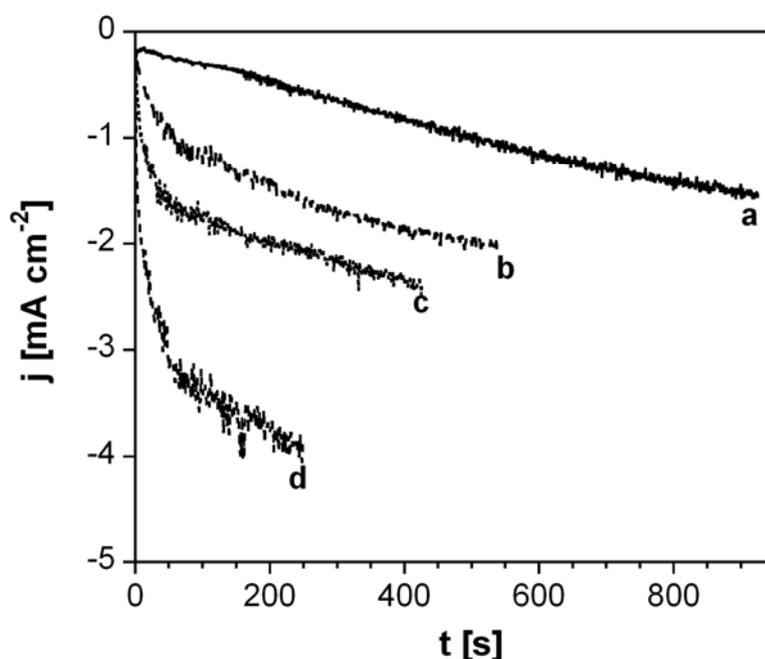


Figura 4.2. Curvas densidad de corriente (j)- tiempo (t) registradas a partir de la disolución 0.002 M AgNO_3 + 0.02 M CoCl_2 + 3.5 M NaCl a diferentes potenciales. a) -750 mV, b) -800 mV, c) -850 mV y d) -870 mV.

4.3. Caracterización

Una primera caracterización de los depósitos preparados se realizó *in-situ* mediante voltamperometría de redisolución anódica (ALSV) (también llamada *stripping*) a fin de conocer las características de aquéllos. La figura 4.3 muestra un ejemplo de *stripping* voltamétrico de las películas Co-Ag en el que se pueden observar dos picos claramente independientes y correspondientes a la oxidación separada de Co y Ag. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por voltametría cíclica lo que nos indica que ambos metales no forman disolución sólida sino que se depositan por separado, dando lugar a películas heterogéneas.



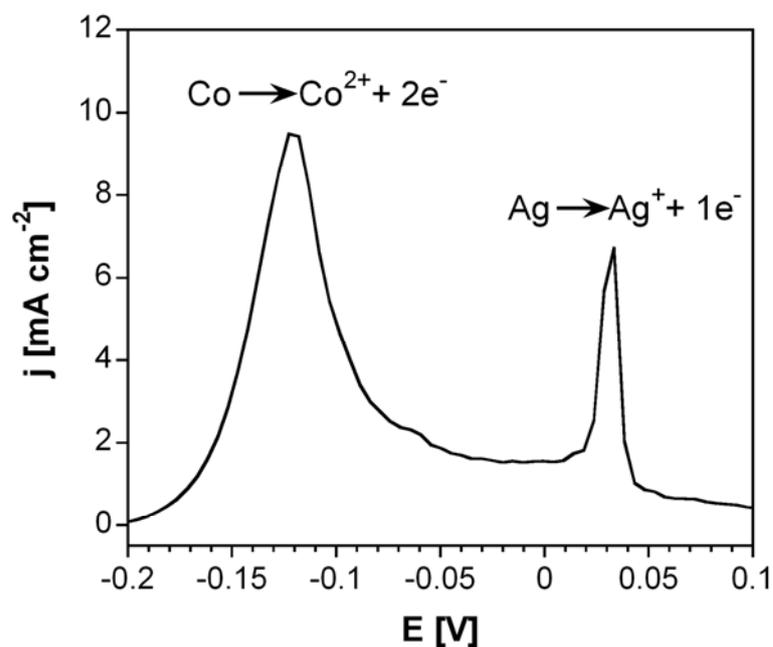


Figura 4.3. *Stripping* voltamétrico de depósitos potenciostáticos obtenidos a partir de la disolución 0.002 M AgNO₃ + 0.2 M CoCl₂ + 3.5 M NaCl.

El análisis composicional de los depósitos puso de manifiesto una clara dependencia de la composición con el potencial aplicado: como era de preveer, valores de potencial más negativos dieron lugar a mayores incorporaciones de cobalto (Tabla 4.1), observándose la misma tendencia en todas las disoluciones en estudio. El análisis morfológico de los depósitos por SEM (Figura 4.4) puso de manifiesto que los depósitos son compactos y homogéneos presentando una morfología granular. No se observaron diferencias significativas entre los depósitos obtenidos en las diferentes condiciones de deposición (diferentes potenciales aplicados, disoluciones o tiempos de deposición).



- E/ mV	wt.% Co
800	12.0
850	20.0
900	30.0
925	35.0
950	42.0

Tabla 4.1. Variación del contenido en cobalto de las películas con el potencial aplicado.

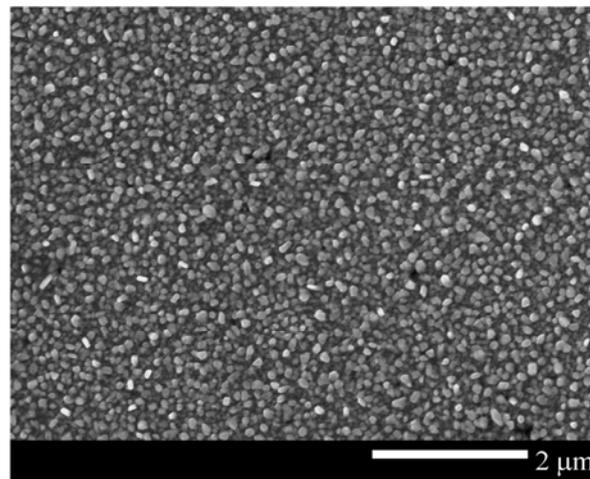


Figura 4.4. Imagen SEM de un depósito Co-Ag obtenido a -870 mV. Grosor nominal 1050 nm.

La estructura cristalina de las películas Co-Ag se estudió mediante difracción de rayos-X (XRD) (Figura 4.5). Tal y como se observa en dicha figura, los picos del difractograma corresponden principalmente a una estructura policristalina fcc de la plata, presentando una orientación preferente en la dirección (1 1 1). Por otro lado, dos picos localizados a 41.6° y 75.9° están atribuidos a los planos (1 0 0) y (1 1 0) del cobalto con estructura hcp, respectivamente. El parámetro de red de la plata calculado (0.4085 nm) a partir de la posición de las diferentes reflexiones coincide con el parámetro de red tabulado (0.40779 nm) [35], lo que indica que no hay formación de solución sólida entre Co y Ag, en otras palabras, indica la deposición separada de ambos metales.



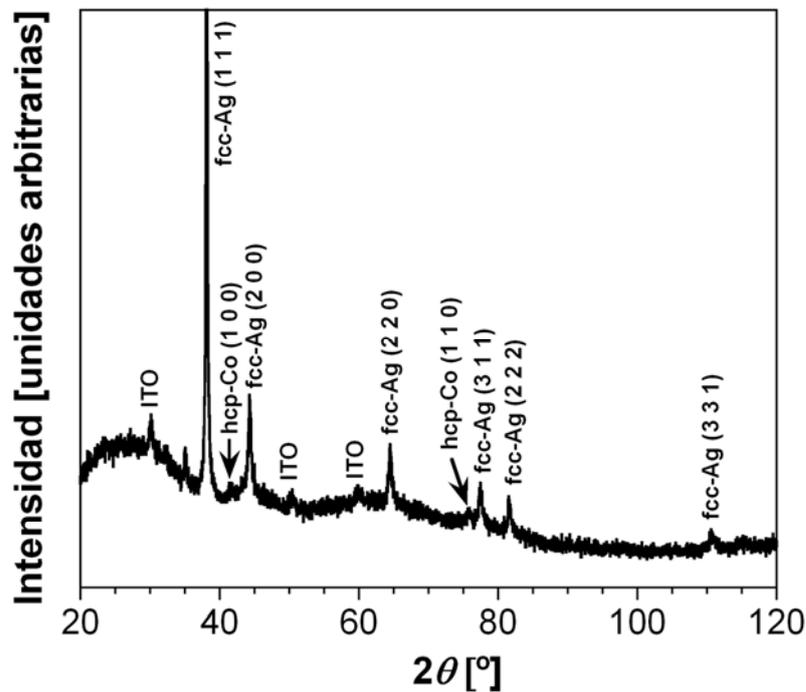


Figura 4.5. Difractograma de rayos X de una muestra Co-Ag conteniendo 27.5 wt.%Co.

La figura 4.6A muestra una micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un depósito de Co-Ag preparado a partir del baño conteniendo 0.4 M en Co(II). En dicha imagen se puede observar una distribución al azar de partículas nanométricas (regiones oscuras) en una matriz (región clara) con una distribución de tamaños centrada entre 2-3 nm. También se pudo observar la presencia minoritaria de partículas de unas cuantas decenas de nanómetros (interior Figura 4.6A). Teniendo en cuenta que las partículas de Co presentan comportamiento superparamagnético para tamaños iguales o inferiores a unos 10 nm [36], se puede decir que un elevado porcentaje de partículas (alrededor de un 70 %) muestran un comportamiento superparamagnético (SPM). Sin embargo, vale la pena destacar que aunque las partículas ferromagnéticas (FM) son pocas en número, su fracción en volumen es importante. La disminución de la concentración de Co(II) en el baño dio lugar a distribuciones de tamaño más estrechas.

El patrón de difracción que se muestra en la figura 4.6B indica la naturaleza policristalina de las películas obtenidas. Los espaciados atómicos (d) calculados a partir de la posición de los puntos más intensos (2.360 Å, 2.175 Å y 1.918 Å) corresponden con los espaciados de los



planos atómicos: Ag-fcc (1 1 1), Co-hcp (1 0 0) y Co-hcp (1 0 1), respectivamente. Además, también se detectaron valores de $d = 2.050 \text{ \AA}$ pudiendo corresponder a los planos Co-hcp (0 0 2), Co-fcc (1 1 1) o Ag-fcc (2 0 0). La presencia de Co-fcc se pudo corroborar ya que se detectaron espaciados interplanares de valor 1.764 \AA , valor correspondiente a Co-fcc (2 0 0). Vale la pena comentar que las reflexiones observadas por XRD también se han observado por difracción de electrones, indicando concordancia entre ambas técnicas.

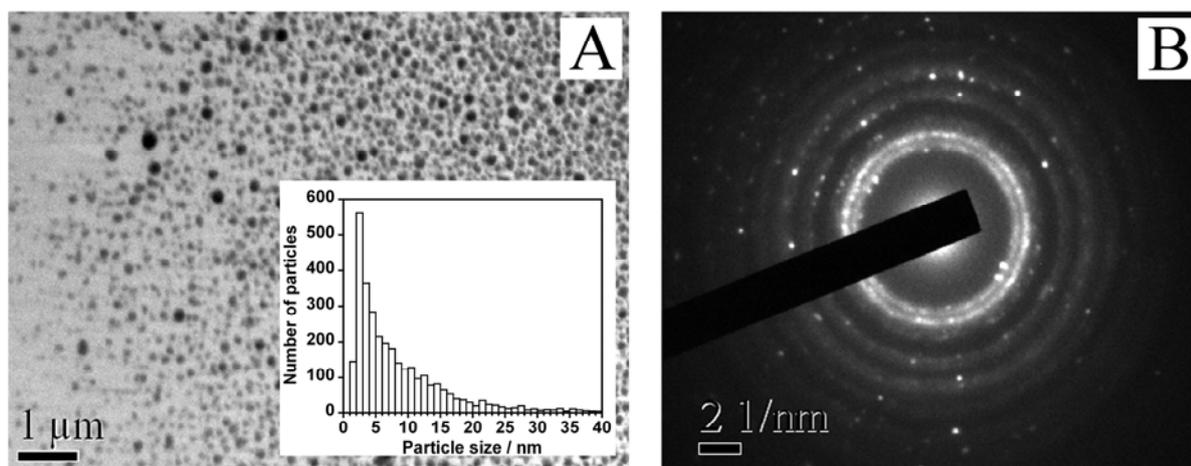


Figura 4.6. Imagen TEM de una muestra Co-Ag con un 40 wt.% Co y obtenida a partir de la disolución $0.002 \text{ M AgNO}_3 + 0.02 \text{ M CoCl}_2 + 3.5 \text{ M NaCl}$. El *inset* muestra la distribución de tamaños de las partículas de cobalto. B) Difractograma de electrones.

También se llevaron a cabo análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) con el objetivo de establecer unívocamente la estructura cristalina de las películas. Con este fin, se realizaron análisis por transformada rápida de Fourier (FFT) en las imágenes HRTEM (Figura 4.7) detectándose espaciados interplanares típicos de Co-hcp ($d_{(1\ 0\ 1)} = 1.992 \text{ \AA}$ y $d_{(1\ 0\ 0)} = 2.175 \text{ \AA}$) en las regiones oscuras (puntos 1,2 y 3,4, respectivamente. FFT superior figura 4.7). También se detectaron espaciados atómicos de valores alrededor de 1.777 \AA confirmando la presencia de Co-fcc. Se cree que la estructura principal de cobalto es hcp ya que ésta fue más fácilmente detectable no solamente mediante el uso de FFT sino también por difracción de electrones. Por otro lado, cuando los análisis por FFT se realizaron en las regiones correspondientes a la matriz se detectaron espaciados atómicos de 2.344 \AA correspondientes a Ag-fcc (puntos 5,6. FFT inferior figura 4.7).



Los resultados de TEM corroboran la naturaleza heterogénea de las películas obtenidas mostrando una distribución amplia de tamaños de partícula de cobalto, lo que conlleva a que las partículas presenten un comportamiento desde superparamagnético a ferromagnético. Aunque no se puede descartar una mezcla entre Co y Ag en la interfase, se esperan interfases magnéticas/no magnéticas bien definidas ya que no se ha detectado ningún indicio de la presencia de plata en el interior de las partículas de cobalto. Una vez comprobada la heterogeneidad de las películas y, por ende, la presencia de interfases magnéticas/no magnéticas, se procedió a la medida de las propiedades de magnetotransporte.

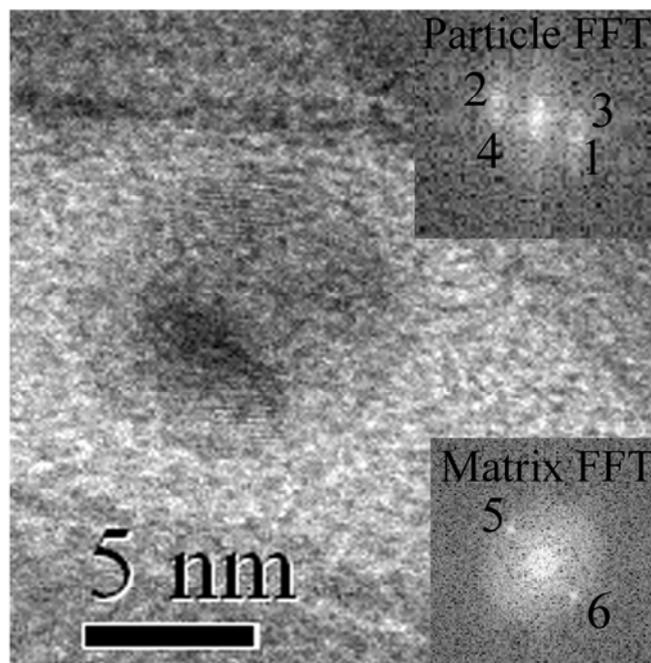


Figura 4.7. Imagen HRTEM de una muestra Co-Ag con un 40 wt.% Co y obtenida a partir de la disolución $0.002 \text{ M AgNO}_3 + 0.02 \text{ M CoCl}_2 + 3.5 \text{ M NaCl}$. Los *insets* muestran los patrones de la transformada rápida de Fourier (FFT) de la matriz y de las partículas.



4.4. Propiedades de magnetotransporte

Se inició el estudio con la medida de la magnetorresistencia de las muestras Co-Ag obtenidas a partir de la disolución conteniendo 0.02 M Co(II). Todas las muestras medidas presentaron magnetorresistencia gigante (GMR), ya que tanto la magnetorresistencia medida longitudinal (LMR) como transversalmente (TMR) fueron negativas en todo el rango de campo magnético aplicado. La figura 4.8 muestra una curva de magnetorresistencia ($MR(H)$) típica medida a temperatura ambiente. Todas las curvas $MR(H)$ medidas comparten unas características comunes:

- Las curvas de magnetorresistencia no saturan incluso al campo magnético aplicado más alto (± 8 kOe).
- Las curvas $MR(H)$ presentan histéresis a campo magnético cero.
- Las curvas LMR son siempre menores en magnitud que las curvas TMR (la diferencia entre las componentes longitudinal y transversal se define como magnetorresistencia anisótropa ($AMR = LMR - TMR$)).

Mientras que la ausencia de saturación de las curvas se debe a la presencia de partículas superparamagnéticas, la presencia de histéresis y la contribución AMR aparecen como consecuencia de las partículas ferromagnéticas detectadas.

Para esta disolución, el valor de magnetorresistencia más elevado medido en todo el rango de composición estudiado (10 wt.% - 50 wt.%) fue -1.23 %. Estos resultados confirmaron que el electrolito basado en cloruros era un electrolito adecuado para la preparación de películas magnetorresistivas Co-Ag, requiriéndose eso sí, una modificación de las condiciones de electrodeposición para mejorar los valores de GMR.



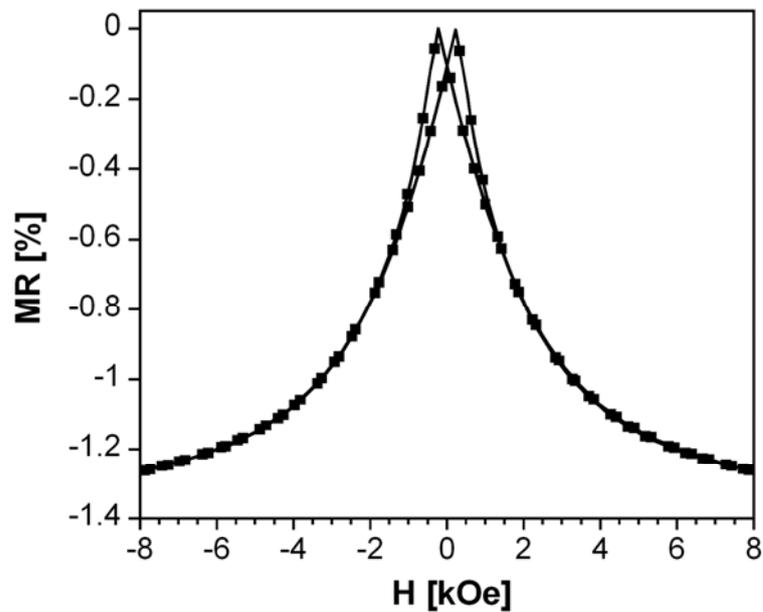


Figura 4.8. Curva de magnetorresistencia ($MR(H)$) registrada a temperatura ambiente de una película conteniendo 25 wt.% Co y obtenida a partir de la disolución 0.002 M $AgNO_3$ + 0.02 M $CoCl_2$ + 3.5 M NaCl.

4.4.1. Influencia de la concentración de cobalto

Nuestro interés se centró en la influencia tanto de la concentración de cobalto en el electrolito como del porcentaje de cobalto en los depósitos sobre el valor de la GMR. Con este propósito, se prepararon series de depósitos de diferente composición a partir de disoluciones conteniendo concentraciones variables de Co(II): 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M. Todas las películas preparadas presentaron GMR, mostrando las curvas de magnetorresistencia las mismas características que las anteriormente descritas para depósitos obtenidos a partir de la disolución conteniendo 0.02 M Co(II).

Para todas y cada una de las disoluciones en estudio se ha observado una clara dependencia de la magnetorresistencia con la composición de los depósitos se ha observado (Figura 4.9). Para una determinada concentración de Co(II) en disolución se puede observar que la GMR inicialmente aumenta con el porcentaje de cobalto del depósito hasta alcanzar un máximo, punto a partir del cual un incremento posterior del metal ferromagnético da lugar a una disminución de la magnetorresistencia. Los valores máximos de GMR se encuentran en el rango 28-36 wt.% Co (porcentaje en peso de cobalto), dependiendo éstos de la concentración de cobalto en solución. El valor máximo de



magnetorresistencia se desplaza hacia contenidos de cobalto mayores a medida que la concentración de Co(II) aumenta. El valor máximo de GMR medido es -5.75 % obtenido a partir de la disolución conteniendo 0.1 M Co(II).

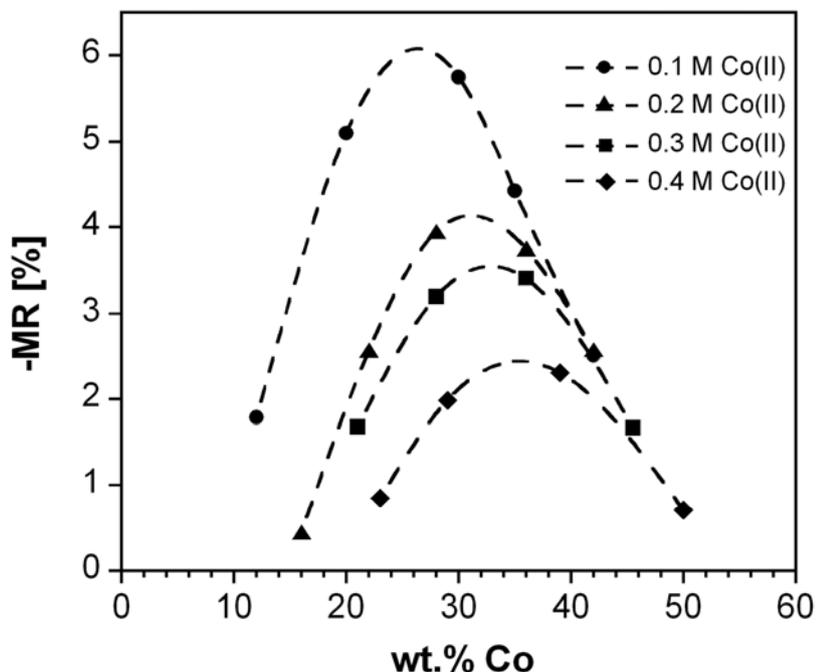


Figura 4.9. Dependencia de la magnetorresistencia con el porcentaje de cobalto en las películas y la concentración de cobalto en el baño.

El fenómeno de la magnetorresistencia se debe a los procesos de dispersión de electrones dependiente de espín que tienen lugar principalmente en las interfases metal magnético/no magnético y, en menor proporción, en el interior de las partículas magnéticas. Asumiendo este mecanismo, el tamaño de las partículas magnéticas, la relación área superficial/volumen o la densidad de partículas desempeñan un papel clave.

En este sentido, los bajos valores de GMR medidos en películas con un bajo contenido en cobalto se deben a la elevada separación interpartícula así como al reducido número de partículas. Ambos factores dan lugar a una disminución del número de centros de dispersión de electrones y, por tanto, a pequeños valores de magnetorresistencia. El posterior incremento de la GMR con el contenido en cobalto está relacionado con una mayor relación área superficial/volumen. Cuanto mayor es esta relación, mayor número de centros de



dispersión de electrones y mayor es la GMR. Más allá del máximo, la disminución de la magnetorresistencia se debe a la formación de agregados entre las partículas de Co lo que reduce la relación área superficial/volumen, implicando a su vez una disminución de los centros de dispersión y una consecuente disminución de la GMR. La disminución de la magnetorresistencia con el aumento de la concentración de Co(II) en el baño podría estar relacionada con mayores tamaños de partícula.

El porqué de las diferencias presentadas en las líneas anteriores entre depósitos obtenidos con diferentes porcentajes de cobalto y a partir de disoluciones diferentes se explica teniendo en cuenta los procesos electroquímicos subyacentes que son los que gobiernan el crecimiento de las películas. El método electroquímico empleado consiste en la aplicación de un potencial fijo durante un cierto tiempo con el objetivo de hacer circular la carga deseada, fijando así el grosor del depósito. El valor de potencial aplicado se va haciendo más negativo a fin de tener películas con mayores contenidos en cobalto cada vez. Sin embargo, como los potenciales más negativos favorecen la nucleación frente al crecimiento, a medida que el potencial aplicado se hace más negativo mayor es el número de partículas y menor el tamaño de éstas. Estos factores contribuyen positivamente a la magnetorresistencia: un mayor número de partículas de menor tamaño da lugar a un incremento de la relación área superficial/volumen y, por tanto, de la GMR. Sin embargo, la aplicación de potenciales muy negativos da lugar a una incorporación muy elevada de partículas de cobalto favoreciéndose en estas condiciones la coalescencia de éstas, lo que se traduce en una reducción de la magnetorresistencia.

De forma contraria a lo expuesto anteriormente, el crecimiento de grano está favorecido sobre la nucleación a medida que la concentración de cobalto en el electrolito aumenta dando lugar a tamaños de partícula mayores, resultados que se han comprobado experimentalmente mediante microscopía electrónica de transmisión. De acuerdo con esto, cuando se comparan depósitos Co-Ag de la misma composición pero obtenidos a partir de disoluciones más concentradas en Co(II) cada vez, se observan menores valores de GMR.

Otra evidencia de la variación del tamaño medio de partícula es la mayor o menor contribución de la magnetorresistencia anisótropa (AMR). En sistemas granulares conteniendo únicamente partículas superparamagnéticas (SPM) las componentes LMR y TMR son indistinguibles, ya que los procesos de dispersión de electrones en el interior de las partículas magnéticas, y que dan lugar a la AMR, están impedidos físicamente. En este estudio, la diferencia observada entre las curvas LMR y TMR es indicativa de la presencia de partículas ferromagnéticas. La tabla 4.2 muestra valores de AMR de depósitos obtenidos a partir del mismo electrolito pero con diferentes porcentajes de cobalto. El mínimo valor de AMR se ha detectado en el depósito que muestra el máximo valor de GMR, que



corresponde a películas Co-Ag con los menores tamaños de las partículas de Co. Por otro lado, el efecto de la composición del electrolito en la AMR también se ha estudiado (Tabla 4.3). El incremento de la AMR con la concentración de Co(II) se debe a que se obtienen mayores tamaños de partícula. A pesar de la presencia de magnetorresistencia anisótropa, se han obtenido valores muy pequeños de AMR dejando claro que la principal contribución a la magnetorresistencia total procede de las partículas SPM.

wt.% Co	- LMR _{Experimental} / %	- TMR _{Experimental} / %	AMR/%
12.0	1.79	1.91	0.12
20.0	5.10	5.18	0.08
30.0	5.75	5.80	0.05
35.0	4.42	4.59	0.17
42.0	2.51	2.73	0.22

Tabla 4.2. Dependencia de la magnetorresistencia anisótropa (AMR) con la composición de películas obtenidas a partir de la disolución conteniendo 0.1 M Co(II).

wt.% Co	[Co(II)] / M	- LMR _{Experimental} / %	- TMR _{Experimental} / %	AMR/%
28.0	0.02	1.23	1.23	0.00
30.0	0.10	5.75	5.80	0.05
28.0	0.20	3.95	4.12	0.17
28.0	0.30	3.20	3.42	0.22
29.0	0.40	1.99	2.26	0.27

Tabla 4.3. Dependencia de la magnetorresistencia anisótropa (AMR) con el contenido en cobalto del baño.



4.4.2. Influencia del grosor

Otro punto de interés fue la optimización del espesor de las películas preparadas. La influencia del grosor en la GMR se estudió en depósitos obtenidos a partir del baño con una concentración de Co(II) de 0.1 M, ya que es a partir de esta disolución con la que se obtuvieron los mayores valores de magnetorresistencia. Se prepararon películas con el mismo contenido en cobalto pero diferente grosor. La tendencia observada para las diferentes composiciones investigadas supone un incremento de la MR con el grosor del depósito hasta unos 840 nm (Figura 4.10), valor a partir del cual un aumento posterior del espesor da lugar a menores valores de magnetorresistencia. Las diferencias en los valores de MR se atribuyen nuevamente a variaciones en el tamaño medio de partícula. El máximo valor de magnetorresistencia medido fue -5.85 % en una película conteniendo 30 wt.% Co y con un espesor nominal de 840 nm.

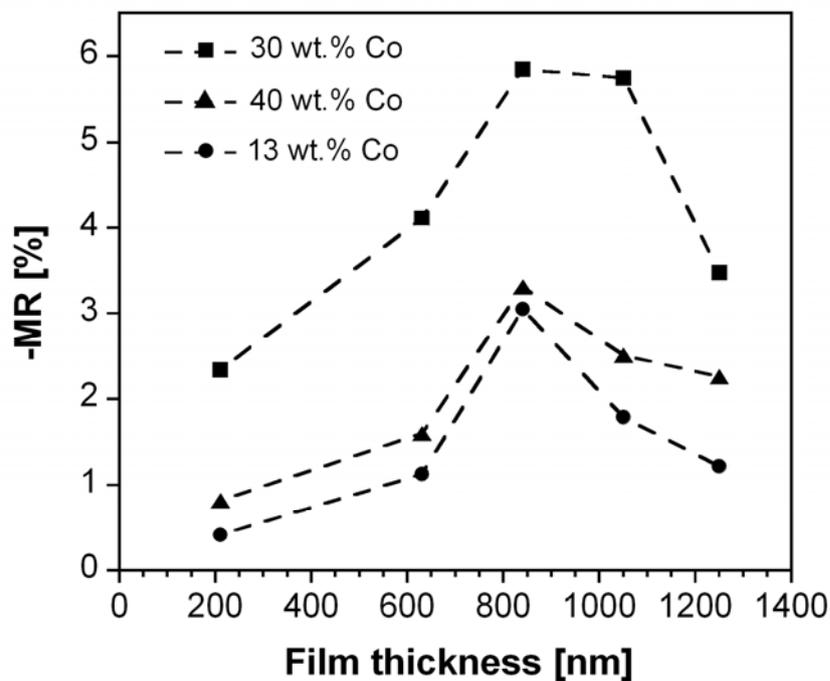


Figura 4.10. Dependencia de la magnetorresistencia con el grosor de las películas.



4.4.3. Análisis numérico

Desde el descubrimiento de la GMR se han desarrollado diferentes modelos matemáticos para describir la dependencia de la MR con el campo magnético [37-40]. Mientras que para sistemas granulares compuestos exclusivamente de partículas superparamagnéticas la magnetorresistencia es proporcional al cuadrado de la magnetización ($MR(H) \propto [L(x)]^2$) [37,38], sistemas granulares con una distribución de tamaños de partícula (desde partículas SPM hasta FM) presentan una dependencia lineal ($MR(H) \propto [L(x)]$) (Modelo de Wiser-Hickey) [39,40], donde $L(x)$ es la función de Langevin y $x = \mu H/K_B T$ (μ es el momento magnético promedio de las partículas SPM).

La presencia simultánea de partículas SPM y FM requiere de la distinción entre tres caminos diferentes cuando se tiene en cuenta los fenómenos de dispersión de electrones dependiente de espín y que tienen lugar a lo largo del camino general: "Región magnética 1 \rightarrow Región no magnética \rightarrow Región magnética 2": I) Ambas regiones magnéticas son SPM, II) ambas regiones magnéticas son FM y III) una de las regiones magnéticas es SPM y la otra es FM. Cada uno de estos caminos contribuye de forma diferente a la dependencia de la magnetorresistencia con el campo magnético (H) ya que el H necesario para alinear las partículas SPM o FM es muy diferente. Mientras que para las partículas FM el campo magnético es típicamente de unos pocos kOe, se requieren campos superiores a una decena de kOe para saturar las partículas SPM.

El caso I) corresponde al caso previamente descrito en el que $MR(H)$ depende del cuadrado de la magnetización ya que todas las partículas son SPM. En el caso II), se requieren campos magnéticos bajos para saturar las partículas FM, por lo tanto, un incremento posterior del campo magnético no da lugar a un cambio en la resistencia eléctrica del material. De manera que el caso II) no contribuye a la dependencia de la MR con H a campos altos. Sin embargo, cuando se considera el caso III) a campos magnéticos altos donde los momentos magnéticos de las partículas FM están completamente alineados, la correlación de los momentos magnéticos involucrados en el proceso de dispersión depende únicamente de la orientación espacial del momento magnético de la partícula SPM, cumpliéndose en este caso la relación $MR(H) \propto L(x)$. La conclusión a la que Wiser y Hickey llegaron fue que los procesos de dispersión de electrones dependiente de espín que contribuyen a la GMR son aquéllos que involucran partículas FM, siendo los casos II) y III) los que principalmente contribuyen a la magnetorresistencia total.

Posteriormente, Bakonyi *et al.* [41] basándose en los resultados obtenidos por Wiser y Hickey elaboraron un modelo para describir la dependencia de la magnetorresistencia con el campo magnético en multicapas presentando simultáneamente regiones FM y SPM. Es este



último modelo el que se aplicó para descomponer las curvas $MR(H)$ en los términos MR_{FM} (contribución ferromagnética) y GMR_{SPM} (contribución superparamagnética) correspondientes a los caso II) y III), respectivamente. No fue necesario considerar un término en el que la MR dependiera del cuadrado de la magnetización (caso I)) ya que el ajuste con los primeros dos términos dio lugar a muy buenos resultados.

El modelo aplicado asume que para campos magnéticos $H > H_S$, las curvas de $MR(H)$ pueden ser descritas mediante la expresión:

$$MR(H) = MR_{FM} + GMR_{SPM} L(x) \quad (3)$$

donde $MR_{FM} = AMR + GMR_{FM}$ es un término constante y H_S es el campo de saturación de las partículas FM.

Los datos experimentales de $MR(H)$ se ajustan con la función de Langevin para campos magnéticos superiores a H_S ($H_S \approx 1.7$ kOe) y esto permite obtener la contribución $GMR_{SPM}(H)$. Restando la contribución superparamagnética de los valores experimentales se obtiene la contribución $MR_{FM}(H)$. Tal y como se puede observar en la figura 4.11, los datos de $MR(H)$ por encima de H_S se ajustan perfectamente mediante la relación $MR(H) \propto L(x)$. Además, el análisis permite diferenciar entre las contribuciones GMR_{SPM} y MR_{FM} a la magnetorresistencia total.

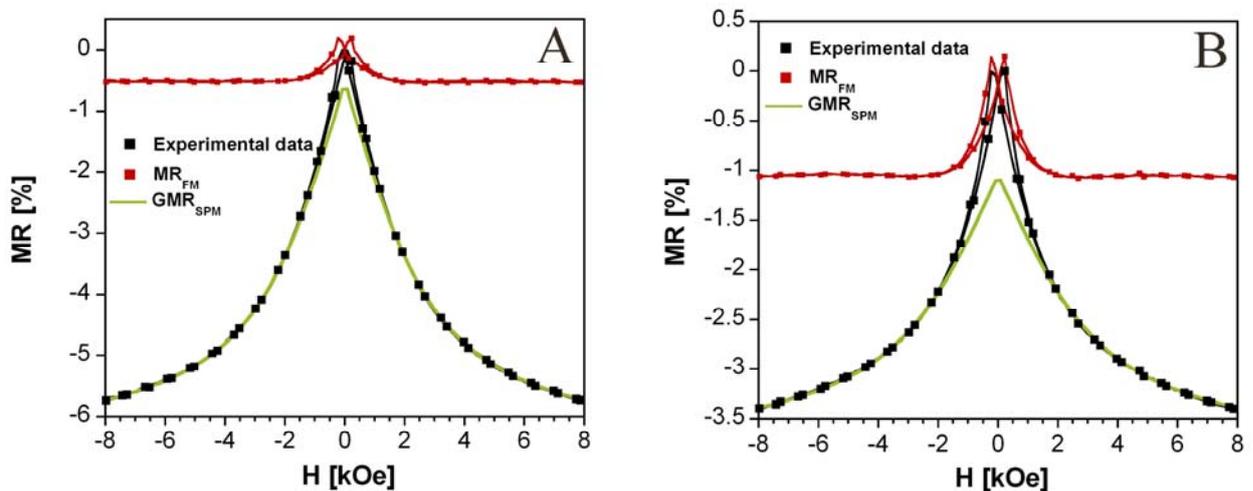


Figura 4.11. Descomposición de las curva de magnetorresistencia longitudinal de películas Co-Ag con diferente contribución superparamagnética (GMR_{SPM}) y ferromagnética (MR_{FM}) y obtenidas a partir de las disoluciones A) 0.002 M $AgNO_3$ + 0.1 M $CoCl_2$ + 3.5 M NaCl, 30 wt. % Co; B) 0.002 M $AgNO_3$ + 0.3 M $CoCl_2$ + 3.5 M NaCl, 40 wt.% Co.



En la tabla 4.4 se muestran los resultados experimentales de GMR así como los resultados obtenidos del análisis numérico para los depósitos obtenidos a partir de todas las disoluciones en estudio: los valores de GMR una vez todos los momentos magnéticos estuvieran alineados con el campo magnético aplicado ($GMR_{\text{Saturación}}$), los términos GMR_{SPM} y MR_{FM} y el peso relativo de cada contribución (%SPM, %FM). Una característica común de todas las muestras analizadas es un claro predominio de la contribución superparamagnética independientemente de la composición del baño o de los depósitos. Sin embargo, se pueden observar tendencias para cada uno de los baños analizados: el porcentaje de contribución SPM (%SPM) inicialmente aumenta con el contenido en Co de la película hasta un máximo, a partir del cual disminuye en depósitos más ricos en cobalto. Por otro lado, la contribución SPM disminuye en electrolitos más concentrados en Co(II). Vale la pena remarcar que la contribución SPM fue mayor en depósitos obtenidos a partir de la disolución conteniendo 0.1 M Co(II), depósitos que a su vez mostraron los máximos valores de GMR. También es importante destacar que los valores máximos de GMR obtenidos en el resto de disoluciones siempre corresponden con las mayores contribuciones superparamagnéticas.

Estos resultados concuerdan con la interpretación electroquímica del proceso: a medida que el potencial aplicado es más negativo las partículas de Co son más pequeñas en tamaño, de manera que la contribución SPM aumenta. A partir del máximo en la contribución SPM, la coalescencia de las partículas de cobalto da lugar a una disminución de %SPM. Por otro lado, concentraciones mayores de Co(II) en el electrolito favorecen mayores tamaños de partícula y, por tanto, menores valores de contribución SPM.

El análisis numérico también se aplicó a las curvas de magnetorresistencia de las películas con diferentes grosores. La tabla 4.5 muestra una comparación de películas con el mismo contenido en cobalto y diferente grosor. Para una determinada composición de la película, un aumento del grosor da lugar a una disminución de la contribución SPM.



[Co(II)] = 0.1 M						
wt.% Co	- GMR _{Experimental} / %	- GMR _{Saturación} / %	- GMR _{SPM} / %	- MR _{FM} / %	% SPM	% FM
12.0	1.79	1.86	1.63	0.23	87.63	12.37
20.0	5.10	5.95	5.38	0.57	90.42	9.58
30.0	5.75	6.69	6.15	0.54	91.93	8.07
35.0	4.42	5.65	4.96	0.69	87.79	12.21
42.0	2.51	2.93	2.51	0.42	85.67	14.33
[Co(II)] = 0.2 M						
wt.% Co	- GMR _{Experimental} / %	- GMR _{Saturación} / %	- GMR _{SPM} / %	- MR _{FM} / %	% SPM	% FM
16.0	0.45	0.54	0.43	0.11	79.63	20.37
22.0	2.57	3.22	2.6	0.62	80.75	19.25
28.0	3.95	4.49	3.71	0.78	82.63	17.37
35.0	3.41	3.98	3.22	0.76	80.90	19.10
42.0	2.58	2.98	2.31	0.67	77.52	22.48
[Co(II)] = 0.3 M						
wt.% Co	- GMR _{Experimental} / %	- GMR _{Saturación} / %	- GMR _{SPM} / %	- MR _{FM} / %	% SPM	% FM
21.0	1.68	2.01	1.52	0.49	75.62	24.38
28.0	3.20	3.70	2.87	0.83	77.57	22.43
36.0	3.41	3.90	3.05	0.85	78.21	21.79
45.5	1.67	2.01	1.51	0.50	75.12	24.88
[Co(II)] = 0.4 M						
wt.% Co	- GMR _{Experimental} / %	- GMR _{Saturación} / %	- GMR _{SPM} / %	- MR _{FM} / %	% SPM	% FM
23.0	0.85	0.97	0.65	0.32	67.01	32.99
29.0	1.99	2.23	1.51	0.72	67.71	32.29
39.0	2.31	2.62	1.81	0.81	69.08	30.92
50.0	0.71	0.93	0.62	0.31	66.67	33.33

Tabla 4.4. Dependencia de la magnetorresistencia con la composición de las películas Co-Ag y del electrolito utilizado. Descomposición de la magnetorresistencia total en sus contribuciones superparamagnética (GMR_{SPM}) y ferromagnética (MR_{FM}). También se muestran las contribuciones superparamagnética y ferromagnética relativas (%SPM, %FM).



Thickness / nm	wt.% Co	-GMR _{Experimental} / %	-GMR _{Saturación} / %	-GMR _{SPM} / %	-MR _{FM} / %	% SPM	% FM
210	12.0	0.42	0.49	0.45	0.04	91.84	8.16
630	12.0	1.13	1.22	1.11	0.11	90.98	9.02
840	12.0	3.05	3.63	3.27	0.36	90.08	9.92
1050	12.0	1.79	1.86	1.63	0.23	87.63	12.37
1250	12.0	1.22	1.39	1.16	0.23	83.45	16.55
210	30.0	2.34	2.60	2.45	0.15	94.23	5.77
630	30.0	4.11	4.77	4.42	0.35	92.66	7.34
840	30.0	5.85	7.33	6.76	0.57	92.22	7.78
1050	30.0	5.75	6.69	6.15	0.54	91.93	8.07
1250	30.0	3.48	4.10	3.64	0.46	88.78	11.22
210	42.0	0.82	0.91	0.85	0.06	93.41	6.59
630	42.0	1.60	1.90	1.72	0.18	90.53	9.47
840	42.0	3.31	3.94	3.54	0.40	89.85	10.15
1050	42.0	2.51	2.93	2.51	0.42	85.67	14.33
1250	42.0	2.26	2.69	2.25	0.44	83.64	16.36

Tabla 4.5. Dependencia de la magnetorresistencia con el grosor de las películas. Descomposición de la magnetorresistencia total en sus contribuciones superparamagnética (GMR_{SPM}) y ferromagnética (MR_{FM}). También se muestran las contribuciones superparamagnética y ferromagnética relativas (%SPM, %FM).

De la discusión anterior y de los resultados experimentales se puede concluir que en sistemas heterogéneos conteniendo una distribución de tamaños de partícula (desde SPM a FM) y cualquiera que sea el campo magnético aplicado, el principal camino electrónico que da lugar a la dispersión dependiente de espín es: "Partícula FM → Región no magnética → Partícula SPM" (o el camino inverso). La razón principal por la que este mecanismo tiene lugar en todo el rango de campo magnético es la distribución aleatoria de los momentos magnéticos de las partículas SPM incluso a los campos magnéticos más altos aplicados. Los electrones polarizados en una partícula FM(SPM) alcanzará otra partícula SPM(FM) con una alta probabilidad de que su momento magnético presente una orientación diferente, experimentando así el electrón un proceso de dispersión. El camino: "Partícula FM 1 → Región no magnética → Partícula FM 2" también contribuye a la GMR pero a campos magnéticos bajos.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el término MR_{FM} es la suma de dos contribuciones: AMR+GMR_{FM}. Aunque no hay forma de cuantificar cada contribución por separado, se puede asumir que en las películas heterogéneas preparadas el término dominante es GMR_{FM} ya que los valores AMR son muy pequeños.



4.5. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los depósitos se evaluaron registrando el ciclo de histéresis, mostrándose en la figura 4.12A,B dos curvas típicas de magnetización ($M(H)$). Por un lado, se puede observar un claro comportamiento ferromagnético con valores de coercitividad similares independientemente del contenido en cobalto de las películas. Por otro lado, la magnetización de saturación (M_s) se alcanza a valores de H relativamente bajos, siendo éstos menores para un depósito conteniendo 20 wt.% Co que para depósitos conteniendo 30 wt.% Co. Estos resultados concuerdan con el análisis numérico de las curvas $MR(H)$ en el que se observó una mayor contribución FM para menores contenidos de Co.

El valor de M_s (que se ha calculado dividiendo por el peso total del depósito) es alrededor de 30 emu/g y 70 emu/g para depósitos con 20 wt.% Co y 30 wt.% Co, respectivamente. Si en el cálculo de M_s se tiene en cuenta únicamente el peso del metal ferromagnético se obtienen valores de M_s próximos al valor del cobalto puro, lo que indica una vez más que Co y Ag no forman solución sólida.

La figura 4.12C,D muestra las curvas $MR(H)$ de las mismas muestras que la figura 4.12A,B existiendo controversia entre ambos resultados: mientras que las curvas $M(H)$ saturan a campos relativamente bajos, las curvas de $MR(H)$ no saturan incluso a los campos más altos aplicados. Esta diferencia se atribuye al hecho de que la magnetización viene determinada por la fracción en volumen de las partículas FM y SPM, mientras que la magnetorresistencia depende además de la distribución espacial de ambos tipos de partículas. Considerando los resultados obtenidos por TEM, la fracción en volumen de las partículas FM es importante en comparación al de las partículas SPM, siendo las primeras las responsables del comportamiento ferromagnético de las películas. Por otro lado, la ausencia de saturación de las curvas de magnetorresistencia se debe al elevado número de partículas SPM.



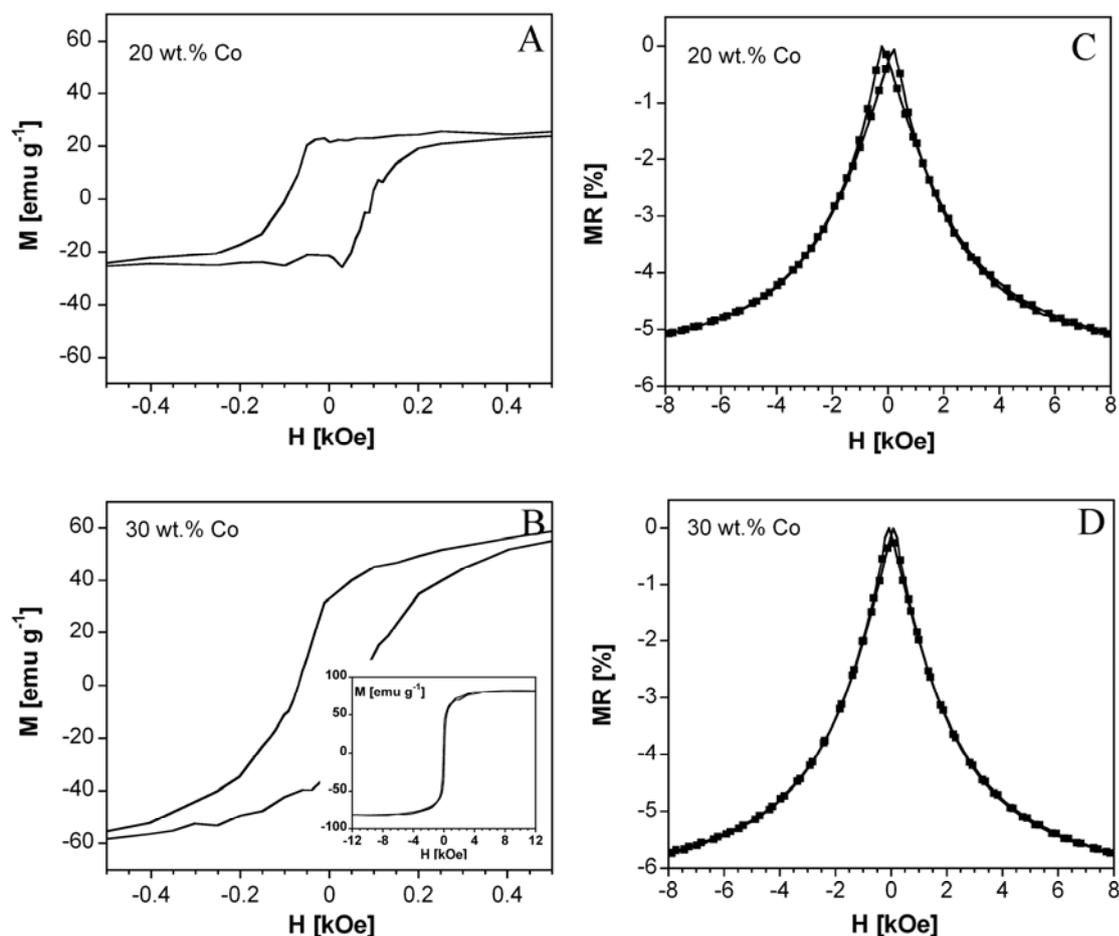


Figura 4.12. A,B) Ciclos de histéresis de películas Co-Ag obtenidas a partir de la disolución $0.002 \text{ M AgNO}_3 + 0.1 \text{ M CoCl}_2 + 3.5 \text{ M NaCl}$ y conteniendo diferentes porcentajes de cobalto. C,D) Correspondientes curvas de magnetorresistencia.

Tal y como se ha podido observar en esta sección, las condiciones de electrodeposición (concentración de Co(II) en el electrolito, potencial aplicado o tiempo de deposición) influyen claramente en las propiedades de magnetotransporte de las películas preparadas, existiendo una clara influencia del tamaño de las partículas ferromagnéticas en la magnetorresistencia: una disminución del tamaño de partícula favorece mayores valores de GMR. El máximo valor obtenido ha sido -5.85% , valor de magnetorresistencia superior a los encontrados en la literatura [30-33].



4.6. Optimización de la microestructura de los electrodepuestos: Método pulsante

Debido a que el tamaño de partícula desempeña un papel primordial en el valor de GMR, se estudió la posibilidad de modificarlo mediante la aplicación de una técnica electroquímica diferente: la técnica de deposición por pulsos. Se decidió utilizar la técnica pulsante para crecer las películas Co-Ag ya que con esta técnica se favorece la nucleación frente al crecimiento, favoreciéndose así tamaños de partícula menores.

Este método electroquímico consiste en la aplicación de potenciales alternos durante cortos periodos de tiempo para la deposición de cobalto y plata. Los parámetros de electrodeposición fueron seleccionados tras un proceso de optimización en el que la composición y la morfología fueron los parámetros controlados. El potencial de deposición de la plata se escogió suficientemente negativo de manera que la oxidación del cobalto no tuviera lugar. En todas las disoluciones estudiadas, los parámetros de la señal pulsante se fijaron en los siguientes valores: $E_{Ag} = -700$ mV, $t_{Ag} = 0.3$ s y $t_{Co} = 0.35$ s. El potencial aplicado para la deposición de Co fue modificado con la finalidad de obtener películas de diferente composición. A parte de las dos etapas anteriores se incluyó una tercera etapa de oxidación de cobalto a un potencial (E_{Ox}) y un tiempo controlados (t_{Ox}) a fin de evitar el crecimiento masivo de las partículas de Co ($E_{Ox} = -500$ mV; $t_{Ox} = 0.035$ s). La figura 4.13A muestra la señal utilizada para preparar los depósitos y la figura 4.13B la respuesta registrada durante un ciclo del proceso de deposición. Debido a la diferente concentración de ambos metales en el electrolito, la densidad de corriente registrada durante la deposición de Co es mucho mayor que aquella para la deposición de Ag.



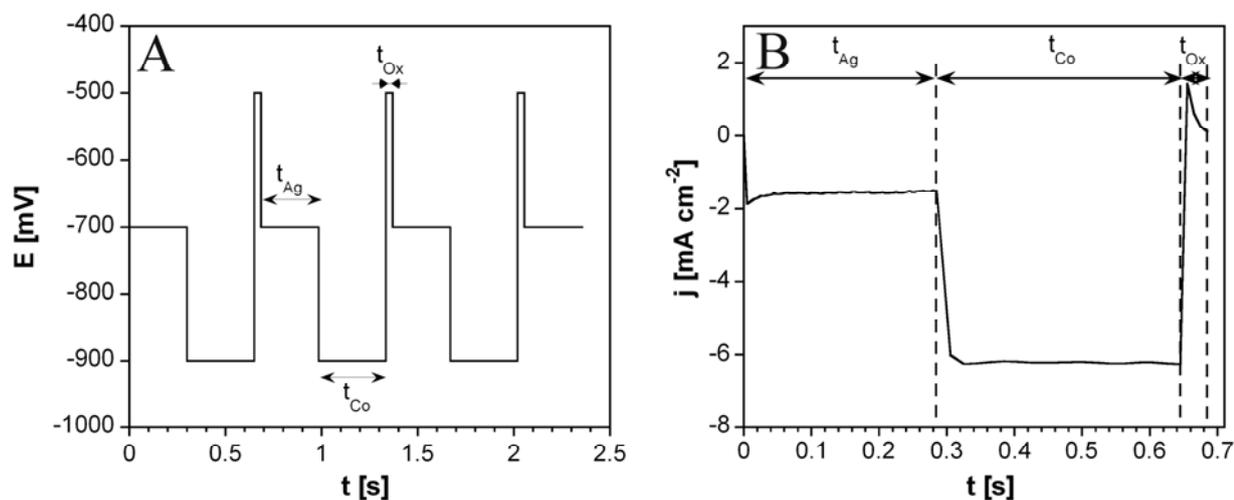


Figura 4.13. A) Señal aplicada para la preparación de las películas Co-Ag. B) Respuesta registrada durante un ciclo del proceso de deposición a partir de la disolución 0.002 M AgNO_3 + 0.2 M CoCl_2 + 3.5 M NaCl.

4.6.1. Caracterización electroquímica

Ya que con la técnica electroquímica aplicada se pretende modificar la microestructura de los depósitos (tamaño de grano, estructura,...), el primer paso fue comparar los *strippings* voltamétricos de los depósitos obtenidos por cronoamperometría y deposición pulsante con la finalidad de detectar las diferencias. La figura 4.14 muestra los *strippings* voltamétricos de los diferentes depósitos preparados y en los que se observan, independientemente de la técnica, dos picos de oxidación claramente diferenciados y correspondientes a la oxidación de Co y Ag. Aunque los *strippings* voltamétricos son cualitativamente similares se puede observar una notable diferencia dependiendo de la técnica utilizada: la anchura del pico de cobalto es mayor en los depósitos potencioestáticos (Figura 4.13A, línea discontinua) que en los depósitos obtenidos por pulsos (Figura 4.13A, línea continua), pudiéndose atribuir dicha diferencia a una distribución de tamaños de las partículas de Co diferente. Mientras que se espera una distribución de tamaños más estrecha para los depósitos obtenidos por la técnica pulsante, cabría esperar una distribución más amplia para los depósitos potencioestáticos. El hecho de que no se observe una caída brusca de la corriente de oxidación a valores próximos a 0 mA en el *stripping* voltamétrico de los depósitos potencioestáticos parece indicar que en éstos se obtienen partículas de mayor tamaño más difícilmente oxidables.



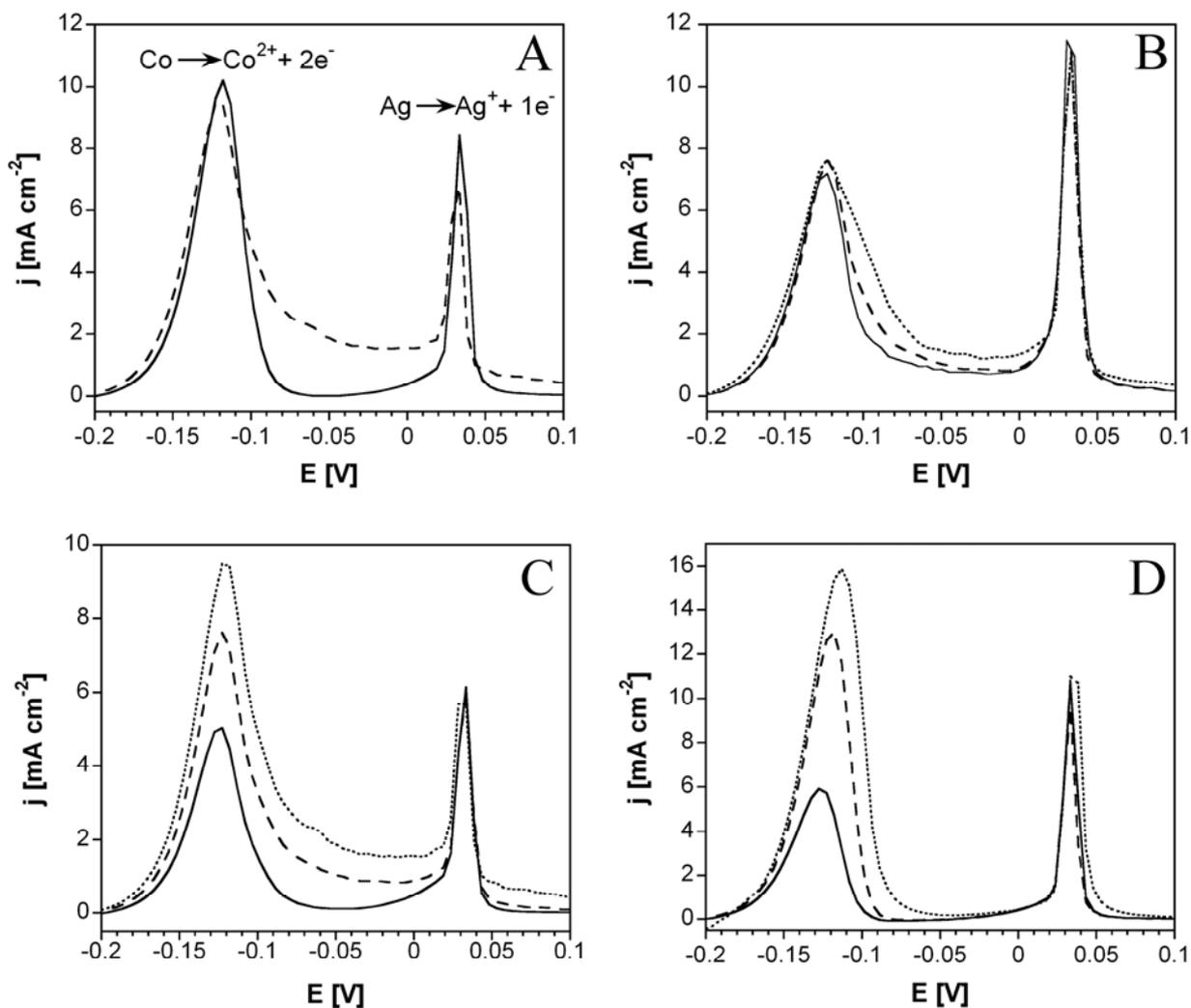


Figura 4.14. *Strippings* voltamétricos de depósitos de carga baja preparados a partir de la disolución 0.002 M AgNO_3 + 0.2 M CoCl_2 + 3.5 M NaCl . A) Comparación de depósitos obtenidos por diferentes técnicas: línea discontinua) películas potenciostáticas, $Q = -110 \text{ mC cm}^{-2}$, línea continua) películas obtenidas por pulsos, $Q = -120 \text{ mC cm}^{-2}$. B) Comparación del potencial aplicado en películas potenciostáticas: línea continua) -850 mV , línea discontinua) -830 mV , línea punteada) -800 mV . C) Comparación de la carga en películas potenciostáticas: línea continua) -35 mC cm^{-2} , línea discontinua) -64 mC cm^{-2} , línea punteada) -110 mC cm^{-2} . D) Comparación de la carga de deposición en películas obtenidas por pulsos: línea continua) -45 mC cm^{-2} , línea discontinua) -60 mC cm^{-2} , línea punteada) -75 mC cm^{-2} .



A fin de confirmar esta hipótesis, se estudió la influencia tanto del potencial de deposición como de la carga circulada (o dicho de otra forma, el grosor de los depósitos) en la forma de la curva voltamétrica para las dos tipos de depósitos. Cuando se comparan depósitos potenciostáticos de la misma carga pero obtenidos a diferentes potenciales, se puede observar que a medida que el potencial se hace más negativo el pico asociado a la oxidación de cobalto se vuelve más estrecho (Figura 4.14B), debido a que se favorecen tamaños de partícula menores a potenciales más negativos.

Por otro lado, la carga de deposición también influye claramente en la forma del pico de oxidación del Co dependiendo de la técnica de deposición (Figura 4.14C,D). Mientras que se observa una caída brusca de la corriente hacia valores próximos a 0 mA para depósitos obtenidos por pulsos independientemente de la carga aplicada (Figura 4.14D), se registra una disminución gradual de la corriente en depósitos obtenidos potenciostáticamente, no llegándose a alcanzar valores de corriente de 0 mA para las cargas más altas (Figura 4.14C). Todo lo anteriormente expuesto parece confirmar que la técnica de deposición por pulsos permite obtener películas con distribuciones de tamaño más estrechas. Debido a estas notables diferencias se analizaron las propiedades de las películas Co-Ag obtenidas mediante la técnica pulsante.

4.6.2. Caracterización

El análisis composicional puso de manifiesto nuevamente la dependencia de la composición con el valor de potencial aplicado (Tabla 4.6), observándose un incremento del contenido de Co a medida que el potencial de deposición de cobalto se hizo más negativo. La figura 4.15A muestra una imagen SEM de las películas Co-Ag obtenidas. Independientemente de la secuencia de pulsos aplicada, todos los depósitos se caracterizaron por ser compactos, continuos y de morfología nodular. La caracterización estructural de los depósitos tanto por XRD como por difracción de electrones confirmó la presencia de Ag-fcc, Co-hcp y Co-fcc, descartándose también en estas condiciones de preparación la formación de solución sólida entre ambos metales.



$-E_{Co}/\text{mV}$	wt.% Co
780	13.0
810	19.0
850	25.0
870	28.0
900	32.5
930	38.0

Tabla 4.6. Variación del contenido en cobalto de las películas con el potencial aplicado de cobalto (E_{Co}).

Una vez más la heterogeneidad de las películas Co-Ag se pudo corroborar por microscopía electrónica de transmisión. La imagen de TEM en la figura 4.15B muestra una distribución al azar de partículas de cobalto cuasi esféricas sobre la matriz de plata. Aunque la distribución de tamaños se centra en torno 1-2 nm se pudieron observar tamaños de hasta 20 nm. Esta distribución de tamaños está centrada a tamaños de partícula menores y es más estrecha que la encontrada anteriormente en los depósitos preparados por cronoamperometría, resultados que concuerdan con los obtenidos mediante la técnica ALSV.

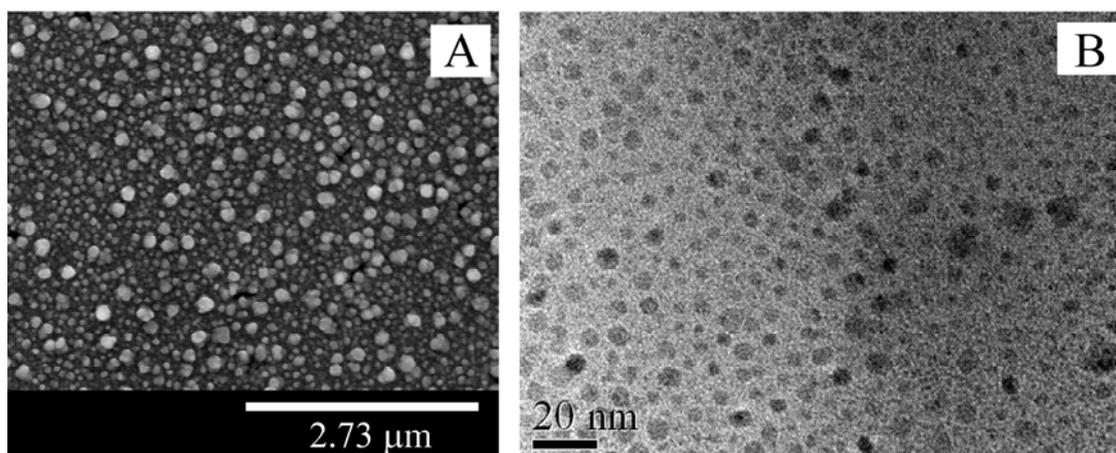


Figura 4.14. A) Imagen SEM de los depósitos preparados mediante la técnica de deposición por pulsos. B) Imagen TEM de películas Co-Ag con un 30 wt.% Co y preparadas a partir de la disolución 0.002 M AgNO_3 + 0.2 M CoCl_2 + 3.5 M NaCl .



4.6.3. Propiedades de magnetotransporte

Una vez demostrado que se han conseguido tamaños de partícula menores, se procedió a estudiar el efecto de la composición tanto de los depósitos como de la disolución electrolítica en las propiedades de magnetotransporte. La figura 4.16 muestra curvas de MR de depósitos de diferente composición obtenidos a partir de la disolución conteniendo 0.2 M Co(II). Al igual que para el caso de los depósitos obtenidos potencioestáticamente, las curvas $MR(H)$ se caracterizan por la ausencia de saturación de las curvas y por el desdoblamiento a campo magnético cero debido a la presencia de partículas SPM y FM, respectivamente. En la figura 4.16 se muestran curvas de MR de depósitos obtenidos a diferente potencial, en las que se puede observar una clara dependencia de la MR con la composición de los depósitos: la GMR aumenta su valor con el contenido en cobalto del depósito hasta alcanzar un máximo a partir del cual disminuye al incrementar el porcentaje de cobalto, siendo el motivo de dicha variación el mismo que el expuesto anteriormente, la modificación del tamaño de partícula.

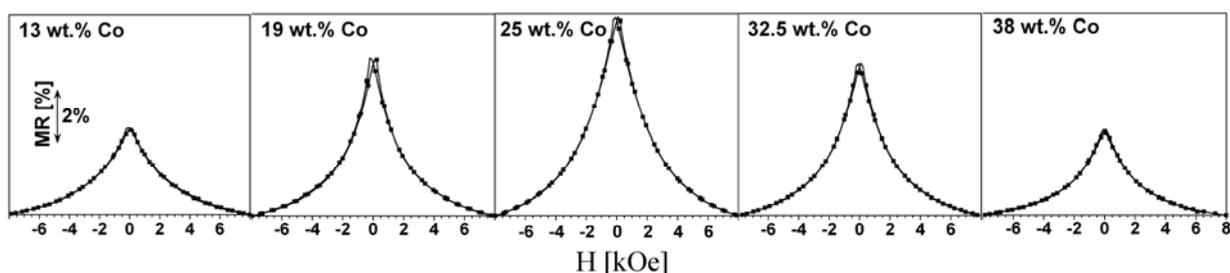


Figura 4.16. Curvas LMR medidas a temperatura ambiente de películas con diferente composición y obtenidas a partir de la disolución 0.002 M $AgNO_3$ + 0.2 M $CoCl_2$ + 3.5 M $NaCl$.

Con los depósitos preparados se siguió el mismo tratamiento matemático que el realizado con los depósitos obtenidos por cronoamperometría. La tabla 4.7 recoge los datos experimentales para todas las disoluciones en estudio así como los resultados obtenidos después del análisis numérico de las curvas $MR(H)$. Es de destacar que se consiguen valores de GMR mayores que los obtenidos con la técnica continua, siendo el máximo valor un 7% para un depósito con un 25 wt.% Co y preparado a partir de la disolución conteniendo 0.2 M Co(II). Los valores de contribución superparamagnética (%SPM) son también mayores en los depósitos preparados mediante la técnica de pulsos que los preparados potencioestáticamente, lo que concuerda con lo expuesto anteriormente de que se obtienen partículas de Co de tamaños menores utilizando la técnica pulsante.



[Co(II)] = 0.1 M						
wt.% Co	- GMR _{Experimental} / %	- GMR _{Saturación} / %	- GMR _{SPM} / %	- GMR _{FM} / %	% SPM	% FM
13.00	2.48	2.98	2.73	0.25	91.61	8.39
23.00	5.39	6.23	5.78	0.45	92.74	7.26
27.00	2.89	3.21	2.94	0.27	91.59	8.41
32.00	2.30	2.64	2.47	0.17	93.56	6.44
45.00	1.24	1.39	1.21	0.18	87.13	12.87
[Co(II)] = 0.2 M						
wt.% Co	- GMR _{Experimental} / %	- GMR _{Saturación} / %	- GMR _{SPM} / %	- GMR _{FM} / %	% SPM	% FM
13.00	3.14	3.86	3.42	0.44	88.60	11.40
19.00	5.56	6.41	5.83	0.58	91.01	8.99
25.00	7.00	7.79	7.22	0.57	92.68	7.32
28.00	5.92	6.91	6.35	0.56	91.90	8.10
32.50	5.37	6.15	5.48	0.67	89.11	10.89
38.00	2.90	3.26	2.81	0.45	86.20	13.80
[Co(II)] = 0.3 M						
wt.% Co	- GMR _{Experimental} / %	- GMR _{Saturación} / %	- GMR _{SPM} / %	- GMR _{FM} / %	% SPM	% FM
14.00	2.38	2.72	2.23	0.49	81.99	18.01
17.00	3.00	3.34	2.77	0.57	82.93	17.07
20.00	3.56	4.28	3.59	0.69	83.88	16.12
24.50	5.27	6.21	5.32	0.89	85.67	14.33
31.00	5.38	6.29	5.58	0.71	88.71	11.29
35.00	3.84	4.40	3.72	0.68	84.46	15.54
43.00	1.80	2.12	1.75	0.37	82.57	17.43

Tabla 4.7. Dependencia de la magnetorresistencia con la composición de las películas Co-Ag y del electrolito utilizado. Descomposición de la magnetorresistencia total en sus contribuciones superparamagnética (GMR_{SPM}) y ferromagnética (GMR_{FM}). También se muestran las contribuciones superparamagnética y ferromagnética relativas (%SPM, %FM).

Finalmente, se estudió la influencia del grosor en el valor de GMR para depósitos preparados a partir de la disolución 0.2 M Co(II) (Figura 4.17), observándose la misma tendencia que la anteriormente explicada para los depósitos potencioestáticos: GMR incrementa con el grosor hasta alcanzar un valor nominal de 450 nm, disminuyendo posteriormente para mayores grosores.



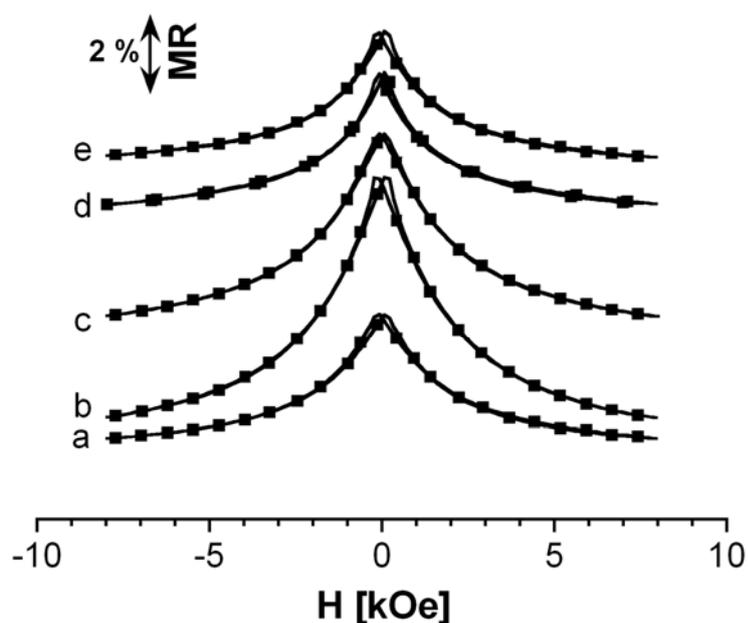


Figura 4.17. Dependencia de la magnetorresistencia con el grosor de las películas (28 wt.% Co). a) 225 nm, b) 450 nm, c) 900 nm, d) 1300 nm, f) 1800 nm.

Nuevamente en este caso se evaluó la contribución anisótropa de la magnetorresistencia (AMR) (Tabla 4.8), obteniéndose valores algo menores a los obtenidos en los depósitos potencioestáticos. Los pequeños valores medidos concuerdan con la naturaleza cuasi esférica de las partículas de Co observadas por TEM.

wt.% Co	- LMR _{Experimental} / %	- TMR _{Experimental} / %	AMR / %
13.00	3.14	3.22	0.08
19.00	5.56	5.62	0.06
25.00	7.00	7.03	0.03
28.00	5.92	6.00	0.08
32.50	5.37	5.51	0.14
38.00	2.90	3.08	0.18

Tabla 4.8. Dependencia de la magnetorresistencia anisótropa (AMR) con la composición de películas obtenidas a partir de la disolución conteniendo 0.2 M Co(II).



Todo ello confirma que la técnica pulsante favorece la preparación de películas Co-Ag con mayores valores de magnetorresistencia debido a los menores tamaños de partícula que se consiguen con este método. Es por ello, que han sido los materiales preparados con esta técnica los escogidos para intentar desarrollar un dispositivo microelectrónico basados en el fenómeno GMR, concretamente un sensor de posición lineal.

4.7. Implementación de las películas magnetorresistivas en sensores de posición lineal

El ensayo preliminar fue determinar si las películas magnetorresistivas preparadas podían ser implementadas en sensores de posición lineal, es decir si estas láminas continuas respondían y/o eran suficientemente sensibles a la presencia de un imán permanente y si se obtenían valores fácilmente medibles y reproducibles. Para ello se preparó el dispositivo más simple posible que fue utilizar como elemento sensor una única resistencia que en este caso es la película magnetorresistiva. La forma de medida se detalla a continuación.

4.7.1. Banco de ensayo

Con este ensayo se trató de caracterizar el dispositivo como sensor de posición en un eje vertical (Z) y sobre el eje X ó Y. Se contactó eléctricamente la muestra y se midieron los valores de resistencia eléctrica con un multímetro. El imán utilizado para producir el campo magnético fue de neodimio-hierro-boro (Nd-Fe-B) en forma de paralelepípedo y capaz de generar un campo magnético en su superficie de 3.5kOe. El imán se fijó a un soporte móvil y utilizando un tornillo micrométrico con movimiento en dos ejes se fue acercando a la muestra primero en el rango Z (∞ , 0) y, en una segunda etapa, en el rango X, Y ($-\infty$, $+\infty$) (Figura 4.18). En este último caso se mantuvo constante la altura del imán respecto a la muestra.

El resultado de este primer ensayo fue confirmar que las películas continuas preparadas eran sensibles a la presencia de un imán permanente, observándose una disminución de su resistencia eléctrica a medida que éste se aproximaba, demostrándose así la posibilidad real de desarrollar dispositivos sensores. Sin embargo, los pequeños valores de resistencia eléctrica medidos (del orden de pocos ohmios) nos llevaron a preparar el material Co-Ag sobre microestructuras de test diseñadas para incrementar los valores de resistencia eléctrica, aumentando la longitud y minimizando la sección del material electrodepositado.

Sobre el sustrato de vidrio/ITO se ha impreso un patrón por fotolitografía consistente en una bobina plana de forma cuadrada. El objetivo es aumentar la longitud de la zona depositada y



disminuir el área de deposición con el objetivo de incrementar la resistencia eléctrica del material, para tener así datos más fácilmente medibles y fiables.

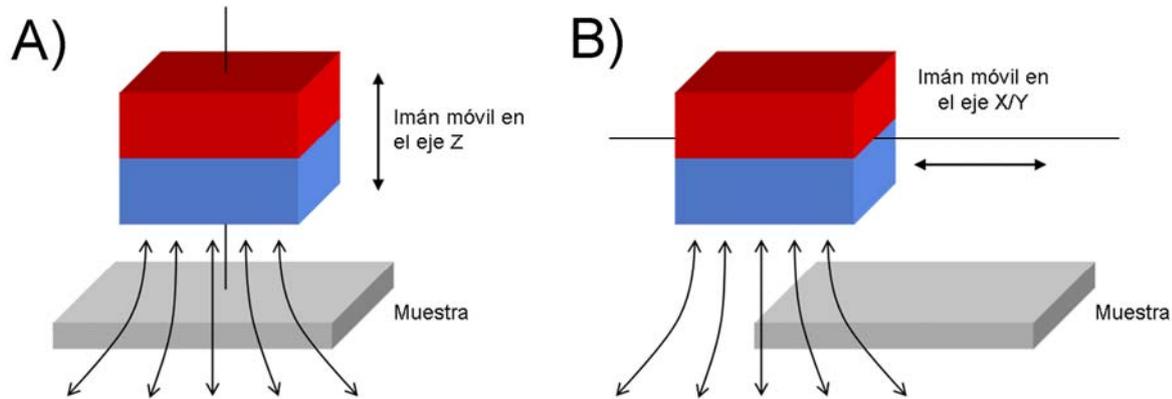


Figura 4.18. Ensayo como detector de posición en el eje A) Z y B) X/Y.

4.7.2. Preparación de las microestructuras de test y caracterización

Los sustratos microestructurados, que posteriormente serán las microestructuras de test para estudiar la viabilidad de implementar las películas Co-Ag en sensores de posición, se han fabricado por fotolitografía sobre el sustrato de vidrio/ITO. El proceso fotolitográfico utilizado para definir los motivos geométricos que forman las pistas sensibles fue el siguiente:

- Aplicación de la resina fotorresistente. Se aplica sobre el sustrato vidrio/ITO una capa de la resina fotorresistente MAP1275, resina que cambia sus características químicas con la exposición a la luz.
- Introducción en el horno. En esta etapa se fija la resina sobre el sustrato vidrio/ITO.
- Exposición a la luz. Se utiliza una placa (fotomáscara) con áreas opacas y transparentes con el patrón a imprimir. La fotomáscara se coloca interponiéndose entre el sustrato y la fuente luminosa, de este modo sólo se exponen a la luz ciertas zonas de la fotorresina, mientras que otras quedan ocultas en la oscuridad. En esta etapa se consigue que la fotorresina irradiada y la no irradiada tengan una estructura diferente y, por tanto, puedan ser atacadas selectivamente.



- Ataque químico. En esta etapa se ataca la fotorresina irradiada, dejando el patrón de la fotomáscara grabado en el sustrato.
- Introducción en el horno. Se fijan los cambios que la impresión ha realizado anteriormente.

El diseño de las bobinas es el que se muestra en la figura 4.19. La microestructura de test es una bobina cuadrada con una superficie de 1 cm^2 y un núcleo central de $8 \times 8 \text{ cm}^2$. En la imagen de la figura 4.19A se puede observar claramente la forma cuadrada de la bobina, mientras que las imágenes B y C muestran detalles de la bobina obtenidos por microscopía óptica.

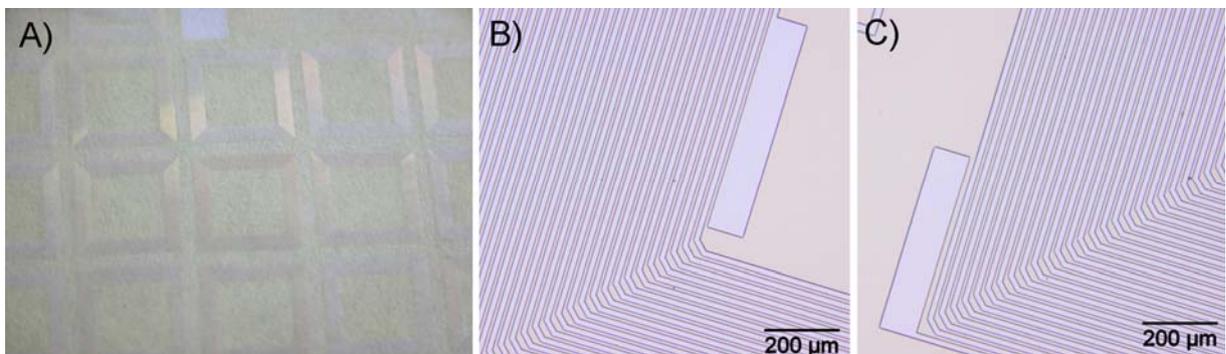


Figura 4.19. A) Imagen de una oblea después del proceso de fotolitografía para definir las bobinas cuadradas. B), C) Imágenes de microscopía óptica donde se pueden observar detalles de las bobinas.

4.7.3. Electrodeposición de las microestructuras de test y caracterización

Una vez preparado el sustrato fotolitografiado se electrodepositó el material Co-Ag utilizando la técnica de deposición por pulsos en las condiciones previamente optimizadas: $E_{Ag} = -700 \text{ mV}$, $t_{Ag} = 0.3 \text{ s}$, $E_{Co} = -850 \text{ mV}$, $E_{Co} = 0.35 \text{ s}$, $E_{Ox} = -500 \text{ mV}$, $t_{Ox} = 0.035 \text{ s}$, con las que se consigue un contenido de cobalto de un 25 wt.%, aproximadamente. La figura 4.20 muestra una serie de imágenes obtenidas por microscopía óptica de una microestructura de test electrodepositada. En estas imágenes se puede observar que el material electrodepositado define la forma del sustrato perfectamente, obteniéndose pistas claramente independientes.



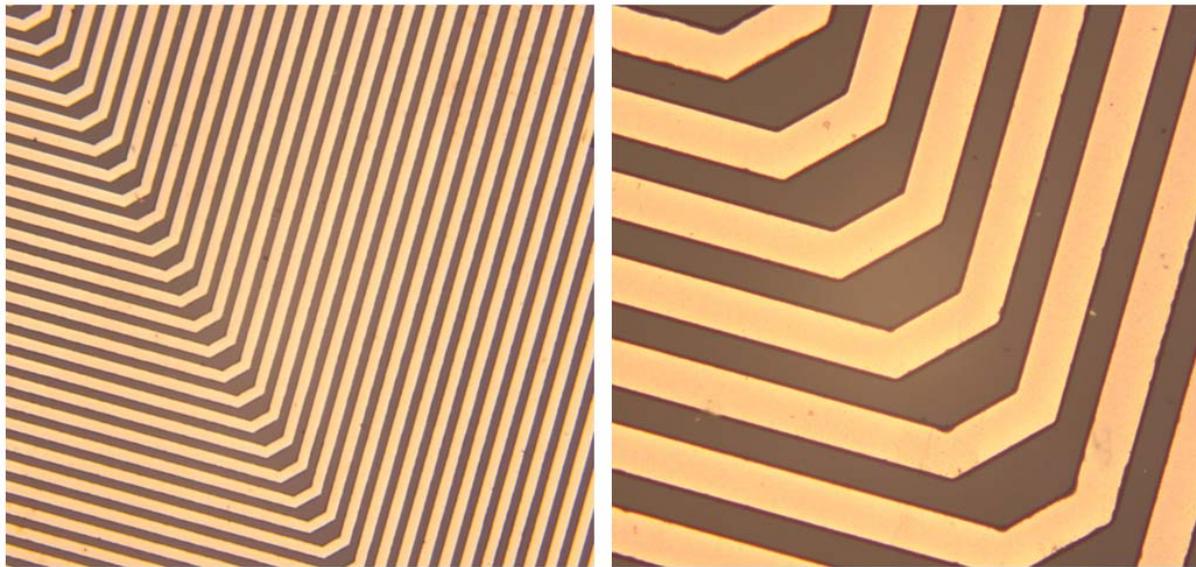


Figura 4.20. Imágenes de microscopía óptica de microestructuras de test electrodepositadas en las condiciones optimizadas. Las zonas más claras corresponden al material Co-Ag electrodepositado.

Eliminada la resina con acetona, se ha observado el perfil de las estructuras formadas por interferometría (Figura 4.21) confirmándose la correcta definición de las pistas y demostrándose el relleno completo del volumen definido por el perfil de la resina. También se puede observar la homogeneidad de las pistas, presentan un grosor contante y una buena definición de las paredes verticales, demostrándose así que se ha conseguido un buen seguimiento del sustrato fotolitografiado a partir de las condiciones seleccionadas confirmando que la electrodeposición de Co-Ag permite preparar estructuras de pistas continuas.

Antes de estudiar la viabilidad de las microestructuras de test como sensores de posición, fue necesario eliminar la capa conductora de ITO para evitar que las pistas estuvieran cortocircuitadas. Esta capa de ITO fue eliminada con HF al 5 %. Ya que esta solución también ataca al depósito Co-Ag, fue necesario electrodepositar mayores cantidades de material que el determinado en la optimización para conseguir, después del ataque, tener el grosor deseado.



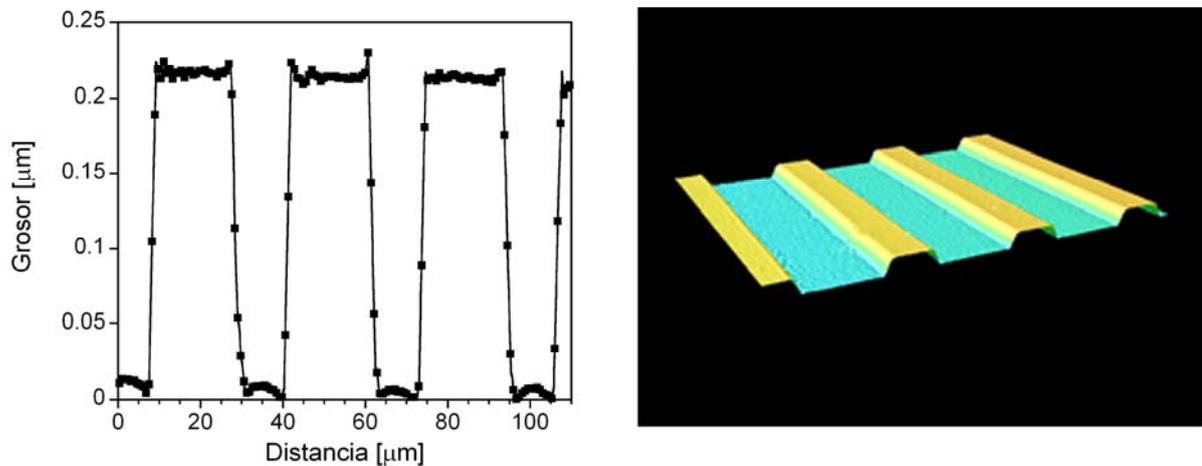


Figura 4.21. Perfilometría de las microestructuras de test utilizadas.

4.7.4. Estudio de la viabilidad del sistema Co-Ag como sensor de posición lineal

Los resultados de la caracterización del comportamiento de la microestructura de test se muestran en los siguientes apartados. Se han realizado ensayos de aproximación de imanes en las distintas direcciones según las especificaciones y metodología de medida descritas en la sección 4.7.1.

4.7.4.1. Sensibilidad lineal perpendicular

El ensayo que se describe a continuación muestra la resistencia eléctrica de la microestructura de test en función de la aproximación del imán desde una altura ∞ hasta 0, entendiéndose que ∞ es la distancia a la cual el sensor no detecta la presencia del imán. La figura 4.22 muestra los resultados de este ensayo en la que se puede observar que existe una variación de la resistencia eléctrica a medida que varía la distancia del imán respecto a la superficie de la muestra. El dispositivo comienza a “notar” la presencia del imán cuando éste se encuentra a 10 mm del dispositivo. Estos ensayos se han repetido unas 15 veces con lo que se ha confirmado su reproducibilidad.



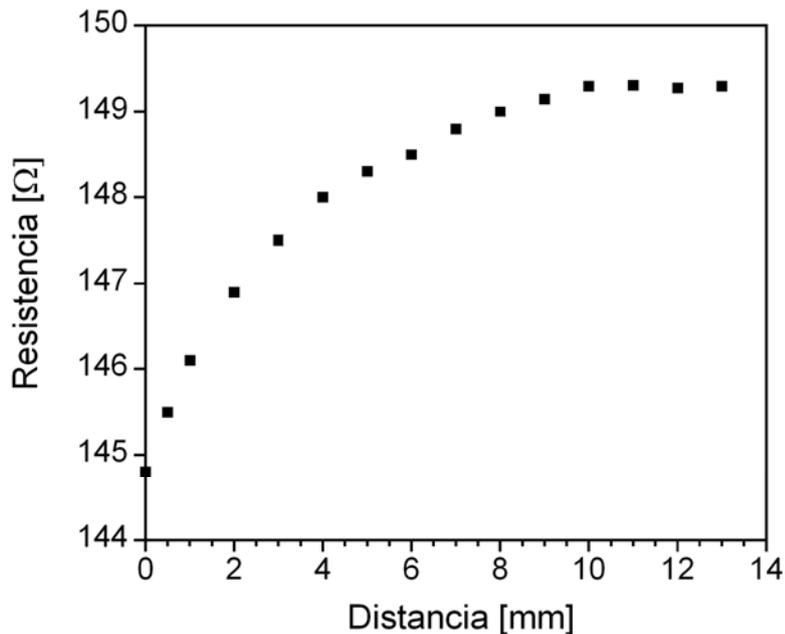


Figura 4.22. Variación de la resistencia eléctrica de las microestructuras de test en función de la distancia de aproximación perpendicular (Z) del imán.

4.7.4.2. Sensibilidad lineal paralela

De la misma forma, se ha evaluado la respuesta de la microestructura test ante la aproximación de un imán a lo largo de un eje paralelo al plano del sensor barriendo la distancia desde $-\infty$ hasta $+\infty$. Cabe resaltar nuevamente la dependencia de la resistencia eléctrica con la posición del imán (Figura 4.23). También cabe destacar la simetría de la curva, lo que indica que la película Co-Ag responde de la misma forma independiente de la posición por la que se aproxime el imán, hecho que indica que dicha película es homogénea en cuanto a las propiedades de magnetotransporte se refiere, lo que confirma que las partículas nanométricas de Co están homogéneamente distribuidas.



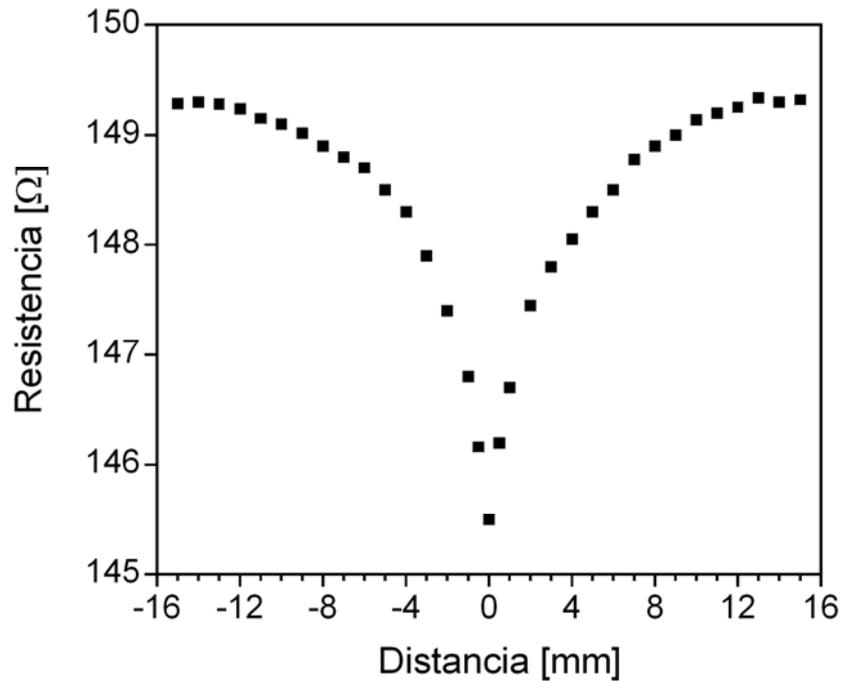


Figura 4.23. Variación de la resistencia eléctrica de las microestructuras de test en función de la distancia de aproximación paralela (X,Y) del imán. El imán se encuentra a una distancia de 0.5 mm sobre la microestructura de test para permitir su desplazamiento sobre ésta y evitar así el deterioro del dispositivo.

Todos estos resultados ponen de manifiesto que se podrían desarrollar dispositivos sensores de posición lineal con estas microestructuras de test debido a la sensibilidad y reproducibilidad mostradas. Sin embargo, aunque una única resistencia podría utilizarse como elemento sensor (como en este caso) no es la más adecuada pues existen otras configuraciones mejores. Una de estas configuraciones es conectar las resistencias en un puente de Wheatstone lo que incrementa la sensibilidad y elimina posibles interferencias como la influencia de la temperatura.





5. Conclusiones

La técnica de electrodeposición ha permitido la preparación de películas Co-Ag mostrando el efecto de magnetorresistencia gigante. Asimismo, se ha demostrado la viabilidad de implementar estas películas magnetorresistivas en dispositivos microelectrónicos como los sensores de posición lineal.

El baño electrolítico empleado basado en cloruros ha permitido la preparación de películas heterogéneas Co-Ag en las que se ha detectado una distribución aleatoria de partículas de cobalto en la matriz de plata, dando lugar a interfases metal magnético/metal no magnético bien definidas. Debido a esta característica de las películas sintetizadas, todas ellas presentaron magnetorresistencia gigante a temperatura ambiente.

Existe una clara dependencia de las propiedades de magnetotransporte con las condiciones de electrodeposición (concentración de Co(II) en el electrolito, potencial aplicado, tiempo de deposición o técnica electroquímica), siendo la variación de la microestructura de las películas (tamaño y distribución de tamaños de las partículas de Co, densidad de partículas o relación área superficial/volumen) la responsable de dicha dependencia. Cuanto menor es el tamaño de partícula mayor es el valor de GMR medido debido a que la relación área superficial/volumen es mayor y, por tanto, lo es el número de centros de dispersión de electrones, lo que contribuye a aumentar la magnetorresistencia.

El análisis numérico de las curvas $MR(H)$ permitió cuantificar la contribución superparamagnética y ferromagnética de la magnetorresistencia total. Se observó una elevada contribución superparamagnética en todas las muestras sintetizadas, demostrando la presencia principal de partículas con comportamiento superparamagnético. Asimismo, también se pudo comprobar que los valores máximos de GMR siempre coincidían con los máximos de la contribución superparamagnética. Todo lo anterior pone de manifiesto que tamaños de partícula menores favorecen mayores valores de GMR.

Se ha demostrado que las películas Co-Ag optimizadas (mostrando un valor máximo de GMR del 7%) pueden ser implementadas en sensores de posición lineal debido a que estas películas son sensibles no sólo a la presencia de un imán permanente sino a la distancia a la cual éste se encuentra. Los ensayos de sensibilidad también permitieron comprobar que el dispositivo es sensible no sólo en dirección perpendicular sino también paralela a la superficie del sensor.





6. Evaluación de los costes del proyecto

A continuación se adjunta una estimación del coste económico que ha representado la realización del presente proyecto.

RECURSOS HUMANOS

	Dedicación (h)	Coste unitario (€/h)	Coste total (€)
Búsqueda bibliográfica	15	24	360,00
Estudio bibliográfico	15	24	360,00
Trabajo de laboratorio	600	24	14.400,00
Tratamiento de datos	50	24	1.200,00
Confección de la memoria	120	24	2.880,00
Total recursos humanos			19.200,00 €

MÉTODOS INSTRUMENTALES

	Dedicación (h)	Coste unitario (€/h)	Coste total (€)
Técnicas electroquímicas	200	50	10.000,00
OM	1	51,75	51,75
FE-SEM	10	98,02	980,20
EDS	10	101,33	1.013,30
XRD	20	37,02	740,40
Preparación muestras	10	24,59	245,90
TEM	18	198,00	3.564,00
SQUID	20	21,64	432,80
Medida MR	200	30,00	6.000,00
Fotolitografía			400,00
Total métodos instrumentales			23.437,35 €



MATERIAL

	Cantidad	Coste unitario (€)	Coste total (€)
Celda electroquímica + electrodos	4	940	3.760,00
Nitrato de plata	1 de 25 g	88,50	88,50
Cloruro de cobalto	1 de 100g	141,00	141,00
Cloruro de sodio	1 de 1 kg	13,10	13,10
Teflón	5	0,50	2,50
Material general de laboratorio			300,00
Material de oficina			100,00
Total métodos instrumentales			4.372,10 €

COSTES GENERALES

Agua, electricidad	100,00 €
Total costes generales	100,00 €

SUMA TOTAL	47.109,45 €
I.V.A (16%)	8.479,70 €
TOTAL	55.589,15 €



7. Impacto medioambiental

La evaluación del impacto medioambiental es un procedimiento de carácter preventivo que tiene como objetivo incorporar la variable ambiental en la toma de decisiones sobre determinados proyectos.

El principal inconveniente que se presenta en este proyecto es el uso de sales de cobalto. Concretamente, la ficha de seguridad del cloruro de cobalto indica claramente que se trata de una sustancia peligrosa para el medio ambiente ya que origina efectos muy tóxicos para los organismos acuáticos, pudiendo provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático, tal y como lo indican el pictograma de seguridad y las frases R50-53 (Figura 7.1)



R50: Muy tóxico para los organismos acuáticos

R51: Tóxico para los organismos acuáticos

R52: Nocivo para los organismos acuáticos

R53: Puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático

Figura 7.1. Pictograma de seguridad que indica peligrosidad para el medio ambiente y frases R relacionadas.

Sin embargo, por ser este un proyecto de investigación a escala de laboratorio, el impacto ambiental del mismo puede considerarse despreciable. De todas formas, se hace una evaluación de la generación de residuos que conlleva la realización de este trabajo.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el principal inconveniente es el uso de sales de cobalto, pero también el uso en casos puntuales de ácidos como HCl ó HF. La forma de gestionar los residuos generados en el *Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió* de la *Universitat*



de Barcelona es llevarlos a un gestor de residuos. Previamente los residuos generados se clasifican en grupos genéricos para facilitar la recogida selectiva y posterior tratamiento: metales pesados, cianuro en medio básico, óxidos e hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos, compuestos de cromo hexavalente, compuestos inorgánicos de otros metales, disolventes halogenados, disolventes no halogenados y ácidos concentrados. Los residuos se recogen en bidones de 5 litros convenientemente etiquetados y se almacenan temporalmente en el laboratorio. Posteriormente se transportan al punto de recogida indicado por la *Universitat de Barcelona*.



Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a la Dra. Elvira Gómez y a la Dra. Elisa Vallés la oportunidad brindada de hacer el proyecto final de carrera en su grupo de investigación: el *Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió* del *Departament de Química Física* de la *Universitat de Barcelona*. También me gustaría agradecer al Dr. Daniel Prades del *Departament d'Electrònica de la Universitat de Barcelona* por la ayuda recibida.

Finalmente y no por ello menos importante, agradecer a mi familia y a mi pareja el apoyo incondicional recibido en todas las decisiones tomadas a lo largo de mi vida.





Bibliografía

Referencias bibliográficas

- [1] BAIBICH, M.N., BROTO, J.M., FERT, A., NGUYEN VAN DAU, F., PETROFF, F., EITENNE, P., CREUZET, G., FRIEDERICH, A., CHAZELAS, J. *Giant magnetoresistance of (0 0 1)Fe/(0 0 1)Cr magnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett. Vol. 61, 1988, p. 2472-2474.
- [2] BINASCH, G., GRÜNBERG, P., SAURENBACH, F., ZINN, W. *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Phys. Rev. B. Vol. 39, 1989, p. 4828-4830.
- [3] REICHETT, K., JIANG, X. *The preparation of thin films by physical vapour deposition methods*. Thin Solid Films. Vol. 191(1), 1990, p. 91-126.
- [4] AL-SHARAB, J.F., WITTIG, J.E., BERTERO, G., YAMASHITA, T., BENTLEY, J., EVANS, N.D. *Magnetic energy distribution in polycrystalline sputtered CoCr magnetic thin films*. Eur. Phys. J. Appl. Phys. Vol. 42(2), 2008, p. 125-128.
- [5] ZHANG, K., UHRMACHER, M., HOFSAESS, H., KRAUSER, J. *Magnetic texturing of ferromagnetic thin films by sputtering induced ripple formation*. J. Appl. Phys. Vol. 103(8), 2008, p. 083507/1-083507/7.
- [6] GURUSWAMY, D., SHIELD, J.E., TARACKI, M. *Control of crystallographic texture in magnetic thin films for ultra-high density storage media*. Scripta Mater. Vol. 39(4/5), 1998, p. 647-652.
- [7] ZHOU, L., WIGEN, P.E., BOYD, E.P., DENG, H. SHORE, S.G. *Synthesis and evaluation of magnetic thin films*. IEEE T. Magn. Vol. 29(6), 1993, p. 3052-3054.
- [8] ROSS, C.A. *Electrodeposited multilayer thin film*. Ann. Rev. Mater. Sci. Vol. 24, 1994, p. 159-188.
- [9] GOMEZ, E., PELLICER, E., VALLES, E. *Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt-nickel-molybdenum alloys*. Electrochem. Commun. Vol. 7(3), 2005, p. 275-281.
- [10] TOTH-KADAR, E., PETER, L., BECSEI, T., TOTH, J., POGANYI, L., TARNOCZI, T., KAMASA, P., BAKONYI, I., LANG, G., CZIRAKI, A., SCHWARZACHER, W. *Preparation and magnetoresistance characteristics of electrodeposited Ni-Cu alloys and Ni-Cu/Cu multilayers*. J. Electrochem. Soc. Vol. 147(9), 2000, p. 3311-3318.
- [11] HAYASHI, Y., KASHIWABARA, S., JYOKO, Y. *Preparation and characterization of electrodeposited metallic multilayers*. Physica B: Condens. Matter Vol. 239(1-2), 1997, p. 35-40.



- [12] DALVIN, A.-L., ADDAD, A., CHOPART, J.-P. *Potentiostatic deposition and characterization of cuprous oxide films and nanowires*. J. Crys. Growth Vol. 282(3-4), 2005, p. 414-420.
- [13] RIPKA, P., KAWAHITO, S., CHOI, S.O., TIPEK, A., ISHIDA, M. *Micro-fluxgate sensor with closed core*. Sensor Actuat. A Vol. 91, 2001, p. 65-69.
- [14] RUYTHOOREN, W., BEYNE, E., CELIS, J.-P., DE BOECK, J. IEEE Trans. Magn. Vol. 38(5), 2002, p. 3498-3504.
- [15] PRIETO, J. L., SANCHEZ, P., AROCA, C., LOPEZ, E., SANCHEZ, M. C., DE ABRIL, O., PEREZ, L. *Improving the characteristics in magnetostrictive-piezoelectric sensors when the viscous interface is removed*. Sensor Actuat. A Vol. 84, 2000, p. 338-341.
- [16] RUYTHOOREN, W., DE WIT, E., DE BOECK, J., CELIS, J. P. *Electrodeposited CoP: structural and magnetic properties*. Electrochem. Soc. Proc. Vol. 2000-29, 2000, p. 309-316.
- [17] HUTH, J.M., SWINNEY, H.L., MCCORMICK, W.D., KUHN, A., ARGOUL, F. *Role of convection in thin-layer electrodeposition*. Phys. Rev. E Vol. 51 (4), 1995, p. 3444-3458.
- [18] MOTT, N.F. *The electrical conductivity of transition metals*. Proc. Roy. Soc. Vol. 153, 1936, p. 699-717; *The resistance and thermoelectric properties of the transition metals*. Proc. Roy. Soc. Vol. 156, 1936, p. 368-382; *Electrons in transition metals*. Adv. Phys. Vol. 13, 1964, p. 325-422.
- [19] FERT, A., CAMPBELL, I.A. *Two-current conduction in nickel*. Phys. Rev. Lett. Vol. 21, 1968, p. 1190-1192.
- [20] CAMPBELL, I.A., FERT, A. (WOHLFARTH, E.P., Editor), *Transport properties of ferromagnets*. Amsterdam, North-Holland, 1982, Vol.3, p. 747-807.
- [21] PARKIN, S.S.P., BHADRA, R., ROCHE, K.P. *Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers*. Phys. Rev. Lett. Vol. 66, 1991, p. 2152-2155.
- [22] BENNET, W. R., SCHWARZACHER, W., EGELHOFF, W.F. *Concurrent enhancement of Kerr rotation and antiferromagnetic coupling in epitaxial iron/copper/iron structures*. Phys. Rev. Lett. Vol. 65, 1990, p. 3169-3172.
- [23] PARKER, M.R., HOSSAIN, S., SEALE, D. *Low-field giant magnetoresistance in Co/Cu, Co-Fe/Cu and Co-Ni-Fe/Cu multilayer systems*. IEEE Trans. Magn. Vol. 30, 1994, p. 358-363.
- [24] RODMACQ, B., VAEZZADEH, M., GEORGE, B., MANGIN, Ph. *Influence of annealing on the magnetic and transport properties of silver/nickel multilayers*. J. Magn. Magn. Mat. Vol. 121, 1993, p. 213-215.



- [25] BAKONYI, I., TÓTH-KÁDÁR, E. CZIRÁKI, Á., TÓTH, J., KISS, L. F., ULHAQ-BOUILLET, C., PIERRON-BOHNES, V., DINIA, A., ARNOLD, B., WETZIG, K., SANTIAGO, P., YACAMÁN, M.-J, *Preparation, Structure, Magnetic, and Magnetotransport Properties of Electrodeposited Co(Ru)/Ru Multilayers*. J. Electrochem. Soc. Vol. 149(10), 2002, C469, C-472.
- [26] BERKOWITZ, A.E., MITCHELL, J.R., CAREY, J., YOUNG, A.P., ZHANG, S., SPADA, F.E., PARKER, F.T., HUTTEN, A., THOMAS, G. *Giant Magnetoresistance in heterogeneous copper-cobalt alloys*. Phys. Rev. Lett., Vol. 68, 1992, p. 3745-3748.
- [27] XIAO, J.Q., JIANG, J.S., CHIEN, C.L. *Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems*. Phys. Rev. Lett. Vol. 68(25), 1992, p. 3749-3752.
- [28] BARNARD, J.A., HOSSAIN, S., PARKER, M.R., WAKINS, A., WATSON, M.L. *"Giant" magnetoresistance in sputtered cobalt-silver alloy thin films*. J. Appl. Phys. Vol. 73, 1993, p. 6372-6374.
- [29] BERKOWITZ, A.E., MICHELL, J.R., CAREY, M.J., YOUNG, A.P., RAO, D., STARR, A., ZHANG, S., SPADA, F.E., PARKER, F.T., HUTTEN, A., THOMAS, G. *Giant magnetoresistance in heterogeneous copper-cobalt and silver-cobalt alloy films*. J. Appl. Phys. Vol. 73(10), 1993, p. 5320-5325.
- [30] ZAMAN, H., YAMADA, A., FAKUDA, H., HUEDA, Y. *Magnetoresistance effect in Co-Ag and Co-Cu alloy films prepared by electrodeposition*. J. Electrochem. Soc. Vol. 145(29), 1998, p. 565-568.
- [31] ZAMAN, H., IKEDA, S., UEDA, Y. *Magnetoresistance in Co-Ag multilayers and granular films produced by electrodeposition method*. IEEE Trans. Magn. Vol. 33(5), 1997, p. 3517-3519.
- [32] KENANE, S., CHAINET, E., NGUYEN, B., KADRI, A., BENBRAHIM, N., VOIRON, J. *Giant magnetoresistance in Co-Ag granular films prepared by electrodeposition*. Electrochem. Commun. Vol. 4, 2002, p. 167-170.
- [33] KENANE, S., VOIRON, J., BENBRAHIM, N., CHAINET, E., ROBANT, F. *Magnetic properties and giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Ag granular films*. J. Magn. Magn. Mat. Vol. 297(2), 2006, p. 99-106.
- [34] CHASSAING, E. *Effect of organic additives on the electrocrystallization and the magnetoresistance of Co-Cu multilayers*. J. Electrochem. Soc. Vol. 148(10), 2001, C690-C694.
- [35] PDF#89-3722
- [36] PUENTES, V.F., KRISHNAN, K.M. *Synthesis, structural order and magnetic behavior of self-assembled ϵ -Co nanocrystal arrays*. IEEE Trans. Magn. Vol. 37(4), 2001, p. 2210-2212.



- [37] GITTLEMAN, J.L., GOLDSTEIN, Y., BOZOWSKI, S. *Magnetic properties of granular nickel films*. Phys. Rev. B. Vol. 5, 1972, p. 3609-3621.
- [38] ZHANG, S. *Theory of giant magnetoresistance in magnetic granular films*. Appl. Phys.Lett. Vol. 61, 1992, p. 1855-1857.
- [39] WISER, N. *Phenomenological theory of the giant magnetoresistance of superparamagnetic particles*. J. Magn. Magn. Mater. Vol. 159, 1996, p. 119-124.
- [40] HICKEY, B.J. HOWSON, M.A., MUSA, S.O., WISER, N. *Giant magnetoresistance for superparamagnetic particles: Melt-spun granular CuCo*. Phys. Rev. B Vol. 51, 1995, p. 667-669.
- [41] BAKONYI, I., PETER, L., ROLIK, Z., KISS-SZABÓ, K., KUPAY, Z., TÓTH, J., KISS, L.F., PÁDÁR, *Decomposition of the magnetoresistance of multilayers into ferromagnetic and superparamagnetic contributions*. J. Phys. Rev. B Vol. 70, 2004, p. 054427(1)-054427(10).

Bibliografía complementaria

- SMITH, W. F. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. México D. F., McGraw-Hill Interamericana, 2007.
- BOCKRIS, J.O'M. *Modern Electrochemistry*. New York, Plenum Press, 1998.
- BRETT, C.M. *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford, Oxford University Press, 1993.
- PLIETH, W. *Electrochemistry for materials science*. Amsterdam, Elsevier, 2008.
- PALLÁS ARENY, R. *Sensores y acondicionadores de señal*. Barcelona, Marcombo Boixareu, 2007.

