

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Físicas de Materiales



**MATERIALES MAGNÉTICOS BLANDOS OBTENIDOS
POR ELECTRODEPOSICIÓN. APLICACIONES EN
SENSORES INTEGRADOS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Lucas Pérez García

Bajo la dirección de los Doctores:

María del Carmen Sánchez Trujillo
Claudio Aroca Hernández-Ros

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2557-0

Universidad Complutense de Madrid

Departamento de Física de Materiales

Tesis Doctoral



**Materiales magnéticos blandos obtenidos por
electrodeposición.**

Aplicaciones en sensores integrados

Lucas Pérez García

Dirigida por

Dra. María del Carmen Sánchez Trujillo

Dr. Claudio Aroca Hernández-Ros

Abril 2004

A Juan y Tere
A David, Pablo y Jesús
A María

Llegué al Grupo de Dispositivos Magnéticos por casualidad y, con el paso del tiempo, ha resultado ser un lugar magnífico para trabajar. Parte de la culpa la tenéis los directores de esta tesis, M^a Carmen y Claudio, por tener la puerta del despacho abierta para lo que hiciera falta y por enseñar tanto de tantas cosas de esa manera tan particular. También os debo mucho a Pedro y Eloísa, porque siempre habéis estado muy cerca. Gracias por confiar en mi.

En el laboratorio, y fuera de él, he tenido unos compañeros de viaje envidiables. Aprendí mucho de los que empezasteis antes que yo — Cristina, Jose y Marco—, he compartido mucho con los que empezamos hace años — Marina y Miguel Ángel — y, en los últimos años, he pasado momentos inolvidables con Rocío, Miguel, David e Irene. Es genial compartir laboratorios, cafeterías y charlas con todos vosotros.

El Departamento de Física de Materiales se ha convertido durante estos años en mi segunda casa. Gracias a todos los que formáis parte del mismo por preocuparos de mí y por hacer que me sienta tan a gusto.

Siempre recordaré de manera especial los ratos en compañía de Ana, Emilio, Javi y Nacho: ha sido un placer teneros como compañeros de camino y espero que sigamos compartiendo muchas cosas en el futuro. También tengo mucho que agradecer a Carlos, Pedro, David, Pilar, Arantzazu, Carlos, Esther y Fernando.

He disfrutado, y mucho, de la compañía de los que formáis parte del ISOM. No he estado mucho por allí, pero nunca me sentí extraño.

En Leuven pasé cinco meses maravillosos. Gracias, Jean–Pierre y Jo, por abrirme las puertas de vuestros laboratorios. Jan, Linda, Liesbet y Nele. vuestra compañía hizo más agradable el trabajo. Tampoco os olvidaré a Ofe, Khalid, Imam, Hernán, Wouter, Iñaki y Valia, mi *familia belga*.

En Leuven conocí a una de las personas que más ha influido en mi forma de ver la investigación. Mil gracias, Karen, te debo mucho más que el capítulo 3.

Gran parte de la tesis ha *crecido* fuera de la Universidad. Sois muchos los que, de mil maneras distintas, habéis colaborado para que este trabajo llegue a buen puerto.

En primer lugar, debo mucho a mi familia: papá y mamá, por apoyarme siempre y por darme tanto; David, Pablo y Jesús porque, aunque sois más pequeños, he aprendido muchísimo de vosotros; y el resto de la familia, tíos, primos y abuelos. . . Sé que sin vosotros cerca, sin vuestro apoyo incondicional, nunca hubiera conseguido llegar hasta aquí. Espero poder dedicaros más tiempo a partir de ahora. . .

También debo mucho a mi *otra* familia: Vicente, Paloma, Vicen y Mariana. Siempre os habéis preocupado por mi y os habéis interesado por mi trabajo. Os lo agradezco de corazón.

A pesar de haberos abandonado más de lo debido en los últimos tiempos, siempre habéis estado ahí: Fati, Raúl y Eva, Rut, Luismi, Graci, Óscar y Montse, Marta, Montse y Pedro, Nacho, Jaime, Bea, Vero, Marga. . . y todos los que alguna vez habéis compartido conmigo una cerveza en un bar, una cena junto al fuego o un viaje a ninguna parte. Vuestra compañía ha dado forma a lo que soy y me ha hecho crecer mucho.

Gracias a toda la gente del *Apícula*, de la *Dele* y de *Intermón*, por haberme *dado* tantas historias que contar, por enseñarme tanto. . .

Y, por último, quiero dar las gracias a dos grandes personas, compañeros de muchos viajes. Gracias porque todo es mucho más sencillo cuando se que estáis cerca: Óscar, porque gran parte de esta tesis es culpa tuya y María por creer en mi y en lo que hago.

A todos, de corazón, **mil gracias**

Índice

1. Introducción	1
1.1. Electrodeposición y tecnología	2
1.1.1. Electrodeposición y grabación magnética	6
1.1.2. Amorfos ferromagnéticos electrodepositados	10
1.2. Objetivos de la tesis doctoral	14
1.3. La memoria	15
2. Técnicas de crecimiento y de caracterización	17
2.1. Crecimiento de películas delgadas	18
2.1.1. El proceso de electrodeposición	18
2.1.2. El ánodo	22
2.1.3. Preparación de los sustratos	23
2.1.4. Los electrolitos	26
2.1.5. Galvanostato / Potenciostato	26
2.1.6. Control de la temperatura	29
2.2. Caracterización estructural y de composición	30
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de Rayos X (EDS)	30
2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)	31
2.2.3. Medida de espesor	32
2.3. Caracterización magnética	33
2.3.1. Medida de ciclos de histéresis en campo alterno	33

2.3.2. Medida de ciclos de histéresis en campo continuo	36
2.3.3. Efecto Kerr magnetoóptico longitudinal (L-MOKE) . . .	39
2.3.4. Observación de dominios magnéticos. Técnica de Bitter	42
2.4. Caracterización de los sensores fluxgate	43
3. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CoNiFe	45
3.1. Crecimiento de películas delgadas de CoNiFe	46
3.1.1. Codeposición anómala	46
3.1.2. Condiciones de crecimiento	47
3.1.3. Estabilidad de los electrolitos	50
3.1.4. Voltametría cíclica	51
3.1.5. Relación entre la composición y los parámetros de crecimiento	55
3.1.6. Control de potencial y control de densidad de corriente	61
3.2. Caracterización estructural y magnética	63
3.2.1. Estructura cristalina	63
3.2.2. Propiedades magnéticas	66
3.3. Estudio de las películas delgadas en función de su espesor	69
3.4. Principales resultados obtenidos y conclusiones	73
3.5. Electrodeposición de CoFe y CoNiFe sobre sustratos semiconductores	75
3.5.1. Electrodeposición de materiales magnéticos sobre semiconductores	75
3.5.2. Condiciones de crecimiento	76
3.5.3. Caracterización estructural y magnética	77
3.5.4. Discusión de los resultados y conclusiones	80
4. Aleaciones amorfas de cobalto y fósforo	85
4.1. Preliminares	86
4.1.1. Una breve introducción	86

4.1.2. Mecanismos de la electrodeposición de CoP. Codeposición inducida	87
4.1.3. Electrodeposición a temperatura ambiente	88
4.2. Electrodeposición de Co-P	91
4.2.1. Condiciones de crecimiento	91
4.2.2. Influencia de los parámetros de la electrodeposición . . .	93
4.3. Propiedades magnéticas	97
4.4. Multicapas de Co-P como núcleo en aplicaciones inductivas . .	106
4.5. Conclusiones	109
5. Aplicaciones en sensores	111
5.1. Sensores fluxgate miniaturizados	112
5.1.1. Miniaturización de bobinados	113
5.1.2. Integración del núcleo	114
5.2. Fluxgate planar con tecnología PCB	115
5.2.1. ¿Por qué tecnología PCB?	115
5.2.2. Diseño y fabricación del fluxgate	117
5.2.3. Caracterización del fluxgate	119
5.2.4. Modelo teórico para la sensibilidad de un fluxgate . . .	125
5.2.5. El problema del factor desimanador	133
5.2.6. Resultados experimentales vs. teoría	134
5.3. Otras aplicaciones	136
5.3.1. Fluxgate planar con sustrato ferromagnético	136
5.3.2. Sensor híbrido piezoeléctrico-magnetostrictivo	138
5.4. Conclusiones	140
6. Conclusiones generales y trabajo futuro	143
6.1. Conclusiones generales de la tesis doctoral	143
6.1.1. Caracterización de aleaciones de CoNiFe	143
6.1.2. Aleaciones de Co-P	145
6.1.3. Aplicaciones	147

6.1.4. Otros resultados interesantes	149
6.2. Líneas de investigación abiertas para el futuro	149
A. Fuente de corriente	153
A.1. Módulo de control de tiempos	153
A.2. Módulo de control de intensidades	157
A.3. Módulo de amplificación	159
B. Magnetómetro de campo continuo	161
B.1. Alimentación del circuito primario	161
B.2. Control de relés	162
B.3. Selección de escalas y medida de la corriente y la imanación	163
B.4. El programa de medida	165
Referencias	168

Capítulo 1

Introducción

El objetivo inicial de esta tesis doctoral era el estudio de aleaciones de Co-P fabricadas por electrodeposición. Pensábamos que las propiedades de estos materiales podían mejorarse con vistas a su utilización como núcleos de dispositivos de tipo inductivo. La electrodeposición suponía para nosotros la utilización de una técnica sencilla que, siguiendo la *receta* adecuada, permitía electrodepositar este tipo de aleaciones.

A medida que fuimos avanzando en el trabajo descubrimos que la electrodeposición es una técnica mucho más versátil y con muchísimas aplicaciones interesantes, pero también más compleja de lo que habíamos supuesto.

La complejidad de la técnica nos ha hecho dedicar bastante esfuerzo a profundizar en el estudio de los procesos de electrodeposición, sobre todo en lo que se refiere a las aleaciones de CoNiFe, mucho más *nuevas* y, por tanto, menos estudiadas.

La versatilidad de la electrodeposición nos hizo plantearnos la posibilidad de ampliar nuestro objetivo inicial, no sólo estudiando las aleaciones de cobalto, níquel y hierro, sino planteándonos la incorporación de la electrodeposición a los procesos de fabricación de alguno de los dispositivos que se desarrollaban entonces en el grupo de investigación, así como al desarrollo de dispositivos nuevos.

Por tanto, como se verá en los capítulos siguientes, este trabajo combina el estudio en profundidad de los procesos electroquímicos asociados a la obtención de materiales magnéticamente blandos, la caracterización de las aleaciones obtenidas y el diseño y desarrollo de dispositivos en los que dichas aleaciones juegan un papel fundamental. La búsqueda de materiales óptimos para *aplicaciones* ha hecho que, en algunos casos, la caracterización de éstos desde un punto de vista más *fundamental* haya quedado abierta para trabajos futuros.

En la sección siguiente queremos reflejar esta versatilidad de la electrodeposición, que ha permitido multiplicar sus aplicaciones en numerosos campos en poco más de una década. Describiremos también brevemente el estado actual de la investigación en las dos áreas relevantes para este trabajo: los materiales amorfos electrodepositados y los materiales para grabación magnética. Concluiremos el capítulo detallando los objetivos de la tesis doctoral y la estructura de la memoria.

1.1. Electrodeposición y tecnología

Los primeros experimentos de electroquímica datan de finales del siglo XVIII, con las investigaciones de Galvani y Volta que condujeron a la obtención de energía eléctrica a partir de energía química. El 20 de marzo de 1800, Volta escribía al presidente de la *Royal Society* de Londres informando sobre su descubrimiento: la llamada pila de Volta. Sólo un mes después, en Londres, Nicholson y Carlisle realizaban la primera electrólisis del agua.

En 1830, Faraday inició el estudio cuantitativo del uso de la electricidad para la producción de fenómenos químicos. Sus experimentos le llevaron a enunciar las dos leyes de la electroquímica en 1833 y 1834. A finales de la década de los 30, Jacobi en San Petesburgo y Jordan y Spencer en Inglaterra realizaron, de manera independiente, los primeros experimentos de electrodeposición.

Desde entonces, la electrodeposición se ha ido implantando paulatinamente en la industria, fundamentalmente para producir recubrimientos mecánicamente duros y resistentes a la corrosión además de recubrimientos de embellecimiento, en lo que se conoce industrialmente como galvanizado.

Aunque muy utilizada en la industria de los recubrimientos, la electrodeposición era considerada una técnica *poco limpia* para utilizarla en microelectrónica hasta mediados de la década de los 90. Sin embargo, la demanda de sistemas electrónicos más rápidos, pequeños y, sobre todo, más baratos de fabricar ha impulsado la investigación en electroquímica y ha permitido su incorporación a la industria electrónica como técnica *limpia*, manteniendo su bajo coste [1, 2].

La electrodeposición permite depositar una amplia variedad de materiales metálicos — elementos puros y aleaciones — sobre sustratos metálicos de todo tipo y sobre sustratos aislantes metalizados. Incluso se ha conseguido en los últimos años electrodepositar metales sobre semiconductores [3–5]. La electrodeposición permite también la fabricación de multicapas con intercaras de alta calidad utilizando para su crecimiento pulsos de potencial (*pulse plating*) [6, 7]. Esto ha permitido desarrollar dispositivos con magnetorresistencia gigante y, recientemente, válvulas de spin (*spin-valves*) [8, 9], dispositivos para cuya fabricación parecía necesario utilizar técnicas de vacío.

Si bien es cierto que la calidad de los recubrimientos obtenidos por electrodeposición es peor que la que se obtiene con las técnicas de vacío, como la evaporación térmica o la pulverización catódica (más conocida como *sputtering*), la electrodeposición tiene varias ventajas que la hacen preferible a las técnicas de vacío en numerosas circunstancias.

Una de estas ventajas es su bajo coste. Los equipos de electrodeposición son baratos 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, esto no ocurre con los ánodos en la electrodeposición.

Por otro lado, la electrodeposición es una técnica de crecimiento a baja temperatura pues se realiza a temperatura ambiente en la mayoría de los casos, o a temperaturas inferiores a 100°C. Esto elimina problemas de tensiones mecánicas inducidas al enfriarse los sustratos tras el crecimiento.

Otra de sus ventajas está en la velocidad de crecimiento de materiales, muy superior a la que se consigue con las técnicas de vacío, lo que permite producir películas de mayor espesor. Esto hace insustituible la electrodeposición en determinadas aplicaciones como la fabricación de cabezas de grabación magnética (sección 1.1.1) y de los núcleos magnéticos de los sistemas de tipo inductivo [10,11], así como en la mejora de la respuesta de los sensores de tipo piezoeléctrico-magnetostrictivo [12].

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 ser una técnica de recubrimiento conforme: recubre las partes conductoras del sustrato adaptándose a su forma, dejando sin cubrir las zonas aislantes. Por lo tanto, al crecer 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, con ventajas adicionales sobre estos procesos en muchos casos.

La combinación de electrodeposición y técnicas de litografía ha permitido realizar grandes avances en numerosos procesos tecnológicos [13]. Los trabajos realizados a finales de los años 60, combinando procesos litográficos y electrodeposición, permitieron a *IBM* introducir en el mercado, en 1979, las cabezas de grabación inductivas basadas en películas delgadas, ya que la única forma viable y barata de producir las pequeñas estructuras de las que constan las cabezas grabadoras es la electrodeposición a través de máscaras litografiadas [14,15]. Años después, en 1997, el desarrollo de un nuevo proceso tecnológico que combina electrodeposición y litografía, conocido como *damasquinado* [16], permitió a *IBM* sustituir las pistas y contactos de aluminio utilizados en los *chips* por cobre. Esto redujo los costes de producción en

un 30 %, además de mejorar considerablemente el rendimiento de los *chips* y permitir la reducción del ancho de pista de $0.35 \mu\text{m}$ a $0.2 \mu\text{m}$ [17].

La combinación de técnicas litográficas y electrodeposición también ha tenido un gran impacto en la fabricación de sistemas micro-electromecánicos (*Micro-ElectroMechanical Systems - MEMS*), fundamentalmente tras la aparición de técnicas de litografía que permiten la obtención de patrones con relación altura-anchura muy grande, como son la litografía de rayos X [18] y la fotolitografía utilizando nuevas resinas como la *SU-8* [19].

A pesar de sus grandes ventajas, la técnica de electrodeposición presenta algunos inconvenientes que hay que tener en cuenta:

La uniformidad de las películas electrodepositadas, tanto en espesor como en composición en el caso de aleaciones depende, entre otros factores, de la geometría de la celda electroquímica [20], de la hidrodinámica del proceso [21] y, en el caso de electrodeposición en máscaras litografiadas, del diseño del patrón [22]. Estos factores son, en algunos casos, muy difíciles de controlar.

Es importante considerar también que la composición del electrolito varía continuamente durante el proceso de electrodeposición: los iones en disolución se van consumiendo, se incorporan iones desde el ánodo, se produce desprendimiento de gases. . . En los procesos en los que la concentración sea un parámetro crítico es necesario incorporar sistemas que permitan monitorizar esta composición con el tiempo.

La electrodeposición presenta, por tanto, 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. Pero hay que tener en cuenta a la hora de introducir materiales electrodepositados en los dispositivos, que las propiedades de los materiales electrodepositados no son, en general, las mismas que las de los mismos materiales producidos por otras técnicas.

En el caso de los materiales magnéticos, hay dos aplicaciones donde la electrodeposición juega un papel fundamental: la grabación magnética y las aplicaciones de tipo inductivo.

Los materiales electrodepositados de alta imanación de saturación son parte fundamental de las cabezas de grabación magnética. La aparición de nuevos materiales, con mayor imanación de saturación, permite mejorar las propiedades de estas cabezas de grabación, además de introducir estos materiales en otro tipo de dispositivos.

Los amorfos ferromagnéticos electrodepositados presentan buenas posibilidades para ser utilizados como núcleos en aplicaciones planares de tipo inductivo como inductores planares y fluxgates.

1.1.1. Electrodeposición y grabación magnética

Aunque los sistemas ópticos de almacenamiento de información han ganado la partida a los sistemas magnéticos en aquellas aplicaciones donde es necesaria alta velocidad o donde el transporte y distribución del soporte juega un papel importante (distribuciones de *software*, mercado de audio y de vídeo...), el almacenamiento magnético de información es la tecnología actual que presenta unas mejores prestaciones cuando no se necesita una fácil distribución del soporte y cuando la cantidad de información almacenada es muy grande (discos duros de ordenadores, por ejemplo). De hecho, a lo largo de esta década no se prevé la aparición de una tecnología que pueda reemplazar a los discos duros magnéticos de los ordenadores manteniendo los costes de producción. Por lo tanto, la demanda actual de aumento de capacidad en los sistemas de almacenamiento de información pasa, por lo menos a corto plazo, por el aumento de la capacidad de los sistemas magnéticos [23].

La cantidad de información que puede ser almacenada en un disco duro viene dada por la densidad superficial, que es combinación de la densidad de pistas — número de pistas que caben en el disco en la dirección radial — y la densidad lineal — cómo de cerca podemos situar un bit de otro. Por lo

tanto, para aumentar la capacidad de un disco duro necesitamos reducir las dimensiones de bits y pistas, además de situarlos más cerca unos de otros. La posibilidad de reducir estas dimensiones viene determinada, entre otros factores, por las propiedades de la cabezas de grabación y lectura — es necesario grabar y leer los bits de manera individual — y del soporte de grabación — ha de ser capaz de mantener el estado magnético de los bits de manera estable.

Para aumentar la capacidad de almacenamiento, el tamaño de los bits no puede ser reducido a voluntad ya que, por debajo de un tamaño mínimo, la energía almacenada en cada bit es comparable a la agitación térmica y el sistema se desimana espontáneamente. Una forma de evitar este problema es aumentar el campo coercitivo del medio, pero para ello es necesario aumentar la imanación de saturación de la cabeza de grabación ya que el campo magnético creado por ésta tiene que ser capaz de invertir la imanación de los bits para poder escribir en el soporte [24].

Como hemos comentado anteriormente, las cabezas inductivas de lectura/grabación fabricadas con película delgada¹ se introdujeron en el mercado en 1979. Hoy en día, el proceso de grabación se sigue realizando mediante dispositivos de tipo inductivo cuyo principio de funcionamiento apenas ha variado, si bien la lectura se realiza mediante cabezas magnetorresistivas.

Además de tener una alta imanación de saturación que permita imanar el soporte magnético de la información, el material magnético utilizado en la cabeza de grabación ha de satisfacer otra serie de requisitos [15]:

- Bajo campo coercitivo, para evitar estados remanentes.
- Alta permeabilidad, para conseguir alta imanación con baja corriente de excitación y disminuir, por tanto, el consumo.
- Magnetostricción baja, para que el rendimiento del sistema no se vea afectado por problemas mecánicos.

¹En lo que sigue, cuando hablemos de cabezas de grabación siempre nos referiremos a las basadas en película delgada.

- Alta resistividad, para minimizar la aparición de corrientes inducidas al trabajar a alta frecuencia.
- Gran resistencia a la corrosión.

El material utilizado en las primeras cabezas de grabación magnética fue el *permalloy* ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), cuyas propiedades aparecen en la tabla 1.1.

	$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$	$\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{55}$
$\mu_0 M_s$ (T)	1.0	1.6
H_c (A/m)	25	32
μ_i	2000	-
λ_s (10^{-6})	-1	20
ρ ($\mu\Omega$ cm)	28	48

Tabla 1.1. Propiedades magnéticas de aleaciones Ni-Fe empleadas en la fabricación de cabezas inductivas de grabación.

Para incrementar la capacidad de almacenamiento era necesario reemplazar el *permalloy* por una aleación con propiedades análogas pero con mayor imanación de saturación. Aumentando la cantidad de hierro en la aleación de Fe-Ni aumenta M_s , manteniéndose el resto de las propiedades dentro de unos límites aceptables (tabla 1.1). Las cabezas de grabación fabricadas con esta aleación muestran mejor respuesta que las fabricadas con *permalloy* [25].

Aleaciones de CoNiFe

Del resto de las aleaciones utilizadas, fundamentalmente basadas en aleaciones de cobalto y hierro o de níquel y hierro, destacan las aleaciones de cobalto, níquel y hierro^{II}.

En 1993, Tanaka y colaboradores por un lado [26] y Chesnutt por otro [27] fabrican cabezas de grabación de tipo inductivo utilizando aleaciones de CoNiFe como núcleo. El rendimiento de estas cabezas de grabación es similar

^{II}Nos referiremos en todo el trabajo a estas aleaciones como aleaciones de CoNiFe

e incluso superior al de las basadas en *permalloy*, con la ventaja adicional de que las aleaciones de CoNiFe utilizadas presentan una imanación de saturación en el intervalo de 1.5 a 1.9 T.

En 1998, Osaka y colaboradores obtienen una aleación de CoNiFe con muy buenas propiedades magnéticas y una imanación de saturación de 2.1 T (tabla 1.2) [28]. Estas propiedades no se observan en aleaciones de CoNiFe fabricadas por otros métodos de crecimiento. La aparición de este trabajo impulsa enormemente la investigación en este tipo de aleaciones, tanto en lo que se refiere a su proceso de fabricación como a sus propiedades magnéticas.

	Co ₆₅ Ni ₁₃ Fe ₁₂ ref. [28]	Co ₅₂ Ni ₂₆ Fe ₂₂ ref. [29]
$\mu_0 M_s$ (T)	2.1	2.0
H_c (A/m)	95	80
μ_i	500	-
λ_s (10^{-6})	1.8	0.9
ρ ($\mu\Omega$ cm)	25	22

Tabla 1.2. Propiedades magnéticas de aleaciones electrodepositadas de CoNiFe según [28] y [29].

Osaka y colaboradores atribuyen las propiedades únicas de las aleaciones obtenidas, entre otras cosas, al uso de un electrolito que no contiene aditivos con azufre (SCA - *sulphur containing additives*), aditivos usados habitualmente en la electrodeposición de materiales magnéticos. La ausencia de azufre en la aleación mejora además la resistencia a la corrosión de estas aleaciones [30,31]. Hay que señalar que sí utilizan como aditivo NaLS (*sodium lauryl sulfate*).

En 2000, el grupo del profesor G. Zangari electrodeposita una aleación de CoNiFe con $B_s=2.0$ T sin utilizar ningún tipo de aditivo en el electrolito [29]. Esta aleación muestra además propiedades magnéticas blandas similares a las encontradas por Osaka y colaboradores (ver tabla 1.2) si bien las propiedades magnéticas óptimas aparecen para una aleación mucho más rica en hierro y

níquel. En un trabajo posterior [32] encuentran una aleación con B_S de 2.1 T, si bien sugieren que hay que tomar con cautela las medidas de B_S realizadas con VSM ya que dependen de la medida del espesor, que no es fácil de realizar con precisión en aleaciones electrodepositadas.

El papel de los aditivos en los procesos de electrodeposición de CoNiFe es muy complejo [33] y queda fuera del alcance de nuestro estudio. Por ello, en este trabajo utilizaremos un electrolito sin aditivos, máxime teniendo en cuenta que es posible obtener aleaciones de CoNiFe con excelentes propiedades sin utilizarlos.

Para acabar esta sección es importante reseñar que la aparición de nuevos materiales electrodepositados, magnéticamente blandos y con imanación de saturación del orden de 2 T, abre la puerta a numerosas aplicaciones, no sólo relacionadas con la grabación magnética sino con todas aquellas aplicaciones, fundamentalmente de tipo inductivo, en las que actualmente se utiliza *permalloy*, así como en sistemas micro-electromecánicos (*MEMS*) [34].

1.1.2. Amorfo ferromagnéticos electrodepositados

Un material amorfo es aquel que no presenta picos agudos en su espectro de difracción de rayos X y, por tanto, carece de periodicidad translacional de largo alcance ($> 20 \text{ \AA}$) [35]. Estos materiales se encuentran en un estado metaestable, fuera del equilibrio termodinámico, por lo que hay que fabricarlos utilizando técnicas que *congelen* los átomos en determinadas posiciones, impidiendo su movilidad y, por lo tanto, evitando que alcancen su posición de equilibrio y formen un sólido cristalino.

De entre todos los materiales amorfos, sólo parte de los conocidos como *vidrios metálicos* (materiales amorfos conductores), son ferromagnéticos^{III}. Los metales puros, en particular el hierro, el cobalto y el níquel, no son estables en estado amorfo. Por lo tanto, los amorfos ferromagnéticos suelen ser aleaciones

^{III}A lo largo de la memoria, por simplicidad, utilizaremos el término amorfo para referirnos a los vidrios metálicos, si bien estos últimos sólo son una parte de los primeros.

de estos elementos con otros que permiten estabilizar la fase amorfa.

La ausencia de periodicidad de largo alcance confiere a estos materiales propiedades singulares, como son [36]:

- Gran dureza y rigidez, debido a la ausencia de planos de deslizamiento, lo que hace que puedan mecanizarse con facilidad.
- Gran resistencia a la corrosión.
- Alta resistividad eléctrica, que reduce las pérdidas por corrientes inducidas en aplicaciones de alta frecuencia.
- Ausencia de anisotropía magnetocristalina. Esta característica hace de los materiales amorfos excelentes materiales magnéticamente blandos, con bajo campo coercitivo y alta permeabilidad.

La técnica más extendida para la fabricación de materiales amorfos ferromagnéticos es el enfriamiento ultrarrápido [35], método que produce material en forma de cintas e hilos. Estos materiales han sido usados en grabación magnética, y como núcleos de sensores y transductores en numerosas aplicaciones [36–38].

Los problemas surgen cuando es necesario miniaturizar e integrar los dispositivos ya que, para introducir el núcleo ferromagnético en dispositivos de menor tamaño, es necesario realizar un proceso de mecanizado para reducir las dimensiones del material magnético. Además, dado que las técnicas de enfriamiento ultrarrápido no permiten el crecimiento sobre un sustrato, hay que fijar el material ferromagnético al dispositivo con algún tipo de *epoxi*, proceso que induce tensiones mecánicas en el material y puede degradar sus propiedades, además de dificultar la fabricación a escala industrial.

La fabricación por electrodeposición de materiales amorfos ferromagnéticos con propiedades análogas a las de los materiales producidos por enfriamiento ultrarrápido, combinada con las técnicas de litografía, permite su integración en los dispositivos eliminando los procesos de mecanizado y de posterior fijación mecánica, mejorando así las características de los mismos.

El primer material amorfo ferromagnético producido por métodos electroquímicos fue una aleación de cobalto y fósforo^{IV} preparada por deposición química autocatalítica (o *electroless*) por Brenner y Ridell [39]. Los primeros trabajos de producción de recubrimientos amorfos por electrodeposición — aleaciones de níquel y cobalto con fósforo — datan de principios de los años 50 [40]. Las aleaciones de Ni-P amorfas, aunque han sido muy estudiadas por sus aplicaciones en recubrimientos resistentes a la corrosión, no son ferromagnéticas. Por tanto, desde el punto de vista de las aplicaciones magnéticas, las aleaciones de Co-P son las más interesantes y las que van a ocupar parte de este trabajo.

Aleaciones amorfas de Co-P

En la década de los 70 comienza el estudio de las propiedades magnéticas de estas aleaciones. Se encuentra que presentan excepcionales propiedades como materiales magnéticamente blandos con campos coercitivos del orden de 1 Oe, permeabilidad del orden de 100, y campo de saturación de 100 Oe, propiedades que mejoran con un recocido, alcanzándose valores de μ del orden de 500 y de H_{sat} de 10 Oe [41–43].

También son de esta década los primeros estudios de la estructura de dominios de estas películas delgadas de Co-P (10–300 μm de espesor), observándose dominios en forma de bandas (*stripe domains*), que reflejan la existencia de un eje fácil de imanación perpendicular a la superficie de las películas [44, 45]. La presencia de esta anisotropía perpendicular impide su aplicación directa en dispositivos ya que, aunque el material es muy blando, la permeabilidad no es muy alta. Por eso, desde mediados de los años 70, los esfuerzos se centran en el control de esta anisotropía perpendicular.

Dietz y colaboradores, utilizando una distribución muy asimétrica de los electrodos y rotando el sustrato, obtienen películas en forma de cilindro con

^{IV}Nos referiremos en todo el trabajo a las aleaciones de cobalto y fósforo como aleaciones de Co-P en general, sin querer indicar con esto que la aleación contiene 50% de cobalto y 50% de fósforo.

muy alta permeabilidad $\mu_{max} \sim 10^6$ y bajo campo coercitivo ($H_c = 1-5$ A/m), medidos en la dirección de la circunferencia [46, 47]. Tras una serie de experimentos concluyen que las propiedades magnéticas de las aleaciones dependen de las variaciones locales y temporales de la densidad de corriente sobre la superficie del cátodo durante el proceso de electrodeposición. Si bien es cierto que la forma cilíndrica de las muestras obtenidas limita en principio la aplicación de las mismas en dispositivos, la contribución de Dietz y sus colaboradores al control de la anisotropía fue fundamental para el avance de las investigaciones posteriores.

En los años 80, el *Laboratorio de Magnetismo* de la Universidad Complutense estudia el origen de la anisotropía magnética en estas aleaciones. Riveiro y Sánchez observan que las películas con espesor inferior a $4 \mu\text{m}$ presentan anisotropía en el plano, y que la anisotropía perpendicular se observa en películas con espesor superior a $10 \mu\text{m}$, existiendo una zona de transición entre ambos espesores [48]. Confirman además que es posible, utilizando una densidad de corriente variable en el tiempo, conseguir películas con anisotropía controlable. Utilizando una densidad de corriente formada por pulsos cuadrados positivos y negativos se consigue formar una multicapa con capas ferromagnéticas y no magnéticas alternadas — multicapa FM/NM — en las que la anisotropía se encuentra en el plano de la película [49]. En los años 90, Favieres y colaboradores muestran cómo es posible controlar de manera continua la anisotropía superficial de las películas combinando monocapas con multicapas [50, 51].

Veremos en esta tesis que también es posible controlar de manera continua la anisotropía de estas aleaciones con multicapas FM/FM. Estas multicapas tienen además un campo coercitivo similar a las aleaciones amorfas fabricadas por enfriamiento ultrarrápido lo que, tal y como comentábamos anteriormente, nos va a permitir integrarlas como núcleos en dispositivos y sensores sin necesidad de utilizar procesos de fijación mecánica.

1.2. Objetivos de la tesis doctoral

Como hemos comentado anteriormente, la tesis doctoral está orientada hacia la **utilización de la electrodeposición en la fabricación de dispositivos magnéticos**. Por lo tanto, el estudio de los procesos de crecimiento y la caracterización de los materiales van encaminados fundamentalmente hacia la integración de éstos en diversos dispositivos.

Recogemos los objetivos planteados en las distintas fases del desarrollo de la tesis doctoral divididos en tres áreas:

1. Caracterización de aleaciones de CoNiFe
 - a)* Establecer los parámetros de electrodeposición que permitan crecer, de manera reproducible, aleaciones homogéneas con bajo campo coercitivo.
 - b)* Relacionar las propiedades magnéticas de las aleaciones con las condiciones de crecimiento y las propiedades estructurales.
 - c)* Buscar la relación entre el crecimiento con control de potencial (utilizado en el laboratorio) y con control de corriente (utilizado en la industria).

2. Aleaciones de Co-P
 - a)* Estudiar la viabilidad del crecimiento de aleaciones de Co-P a partir de electrolitos a temperatura ambiente para facilitar su integración en dispositivos.
 - b)* Optimizar las condiciones de crecimiento y las propiedades magnéticas de estas aleaciones, tomando como base los estudios previos de otros autores, con el fin de utilizarlas como núcleos de microdispositivos de tipo inductivo.

3. Aplicaciones

- a) Diseñar, fabricar y caracterizar un dispositivo planar utilizando aleaciones amorfas de cobalto y fósforo.
- b) Estudiar la posibilidad de integrar películas delgadas electrodepositadas en heteroestructuras (semiconductor-ferromagnético y piezoeléctrico-magnetostrictivo).
- c) Contribuir, mediante la electrodeposición, a la fabricación de otros dispositivos en desarrollo en el *Grupo de Dispositivos Magnéticos*.

1.3. La memoria

Recogemos en esta memoria los resultados más relevantes obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral y que mantienen una relación directa con los objetivos citados anteriormente. Hemos dividido la memoria en los siguientes capítulos:

Capítulo 2. Recogemos en este capítulo las técnicas de crecimiento y de caracterización utilizadas a lo largo de la tesis doctoral. Dedicamos una sección bastante amplia al crecimiento de películas delgadas por electrodeposición ya que la preparación de las distintas muestras ha sido una parte importante del trabajo desarrollado.

En el transcurso de la tesis hemos desarrollado dos dispositivos experimentales: una fuente de corriente y un magnetómetro de campo continuo. En este capítulo recogemos únicamente información general sobre su funcionamiento. Al final de la memoria dedicamos los **Apéndices A** y **B** a la descripción detallada de ambos sistemas.

Capítulo 3. En este capítulo aparecen todos los resultados relacionados con las aleaciones de CoNiFe, tanto en lo que se refiere a la caracterización del proceso de electrodeposición como a sus propiedades estructurales

y magnéticas. Al final del capítulo hemos incluido una sección que recoge unos experimentos preliminares sobre fabricación de heteroestructuras de semiconductor / ferromagnético. Hemos incluido estos resultados aquí y no en capítulo de aplicaciones por ser ésta la única aplicación desarrollada con aleaciones de CoNiFe.

Capítulo 4. Este capítulo, dedicado al crecimiento de aleaciones de Co-P tiene dos partes claramente diferenciadas. Dedicamos la primera al estudio de la viabilidad del crecimiento de estas aleaciones a partir de electrolitos a temperatura ambiente. Recogemos en la segunda la optimización de las propiedades magnéticas de las aleaciones de Co-P, con la vista puesta en su uso en aplicaciones de tipo inductivo.

Capítulo 5. Capítulo dedicado a las aplicaciones, fundamentalmente centrado en el desarrollo de un sensor planar de tipo fluxgate con núcleo electrodepositado. Describimos por qué hemos elegido este tipo de dispositivo, cómo lo hemos fabricado y cuáles son sus principales características, además de un modelo teórico que explica su funcionamiento. También recogemos otras aplicaciones desarrolladas en colaboración con otros miembros del *Grupo de Dispositivos Magnéticos*.

Capítulo 6. Concluimos la memoria resumiendo los principales resultados de la tesis y proponiendo líneas de investigación que quedan abiertas para el futuro.

Capítulo 2

Técnicas de crecimiento y de caracterización

Este capítulo aborda una breve descripción de las principales técnicas experimentales utilizadas en la investigación a la que se refiere esta memoria. En ningún caso pretende describir exhaustivamente los distintos equipos y técnicas utilizados. Se trata de dar una visión global de sus principales características, además de referencias que completan la información que aparece en este capítulo. Muchas de las técnicas descritas a continuación son conocidas por sus siglas inglesas, por lo que emplearemos éstas en el desarrollo de la memoria.

Los experimentos que conforman esta investigación se han realizado en el *Dpto. de Física de Materiales* de la *Universidad Complutense de Madrid (UCM)*, y además, en los siguientes centros e instituciones:

- *Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología (ISOM)* de la *Universidad Politécnica de Madrid*
- *Interuniversity Micro-Electronics Center (IMEC)* en Leuven (Bélgica)
- *Dpt. Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde (Dpt. MTM)* de la *Katholieke Universiteit (KUL)* en Leuven (Bélgica)

En este capítulo y en los siguientes haremos referencia a cada uno de estos centros por sus siglas.

2.1. Crecimiento de películas delgadas

El objeto de la memoria es el estudio de películas delgadas producidas por la técnica de deposición electroquímica o electrodeposición. Describimos a continuación brevemente los principales fundamentos de esta técnica.

2.1.1. El proceso de electrodeposición

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



Esta reacción química, que generalmente es reversible, está caracterizada por un potencial de equilibrio conocido como potencial de reducción. Para potenciales inferiores a éste, la reacción que tiene lugar es de reducción, produciendo el crecimiento de la película delgada. En caso contrario, la película se disuelve.

Teniendo en cuenta la reacción anterior, a partir de las leyes de Faraday [52], podemos calcular la cantidad de material depositado cuando pasa una corriente I durante un tiempo t como:

$$m = M_M \frac{It}{nF} \quad (2.2)$$

donde M_M es la masa molar de M y F la constante de Faraday.

Al realizar este cálculo hemos considerado que toda la corriente que circula entre los electrodos se invierte en la reducción de los iones metálicos según la reacción (2.1). Pero, generalmente, esta reacción suele ir acompañada de desprendimiento de hidrógeno,



por lo que sólo una parte I_{dep} de la corriente total I_t se invierte en la electrodeposición. Llamaremos rendimiento β a la relación entre estas dos corrientes:

$$\beta = \frac{I_{\text{dep}}}{I_t} \quad (2.4)$$

A lo largo de este trabajo, cuando se estimen los espesores de las películas delgadas a partir de las leyes de Faraday, consideraremos $\beta = 1$, por lo que los espesores estimados serán ligeramente superiores a los espesores reales de las muestras.

Los elementos necesarios para realizar la electrodeposición, que aparecen en la figura 2.1, son los siguientes:

Electrolito. El electrolito es una disolución, generalmente acuosa, que incluye los iones que se incorporan al sustrato por medio de la reacción (2.1), conocidos como *iones electroactivos*, además de otra serie de elementos químicos para controlar el pH, aumentar la conductividad de la disolución y mejorar las características de los depósitos.

Electrodos. Para realizar la electrodeposición son necesarios dos electrodos: un sustrato conductor — o un aislante metalizado — que actúa como cátodo y un ánodo metálico, que puede ser insoluble (Pt, W) o, si es soluble, de composición parecida a la del material que se quiere depositar con el fin de no contaminar el electrolito. Generalmente, en los trabajos de electrodeposición el cátodo se conoce como electrodo de trabajo (*working electrode - WE*) y el ánodo como electrodo auxiliar o contrario (*counter electrode - CE*).

Si además se quiere controlar el potencial entre el sustrato y el electrolito es necesario incluir un tercer electrodo, conocido como electrodo de referencia (*reference electrode - RE*).

La figura 2.1.a muestra la disposición de los tres electrodos sumergidos en el electrolito.

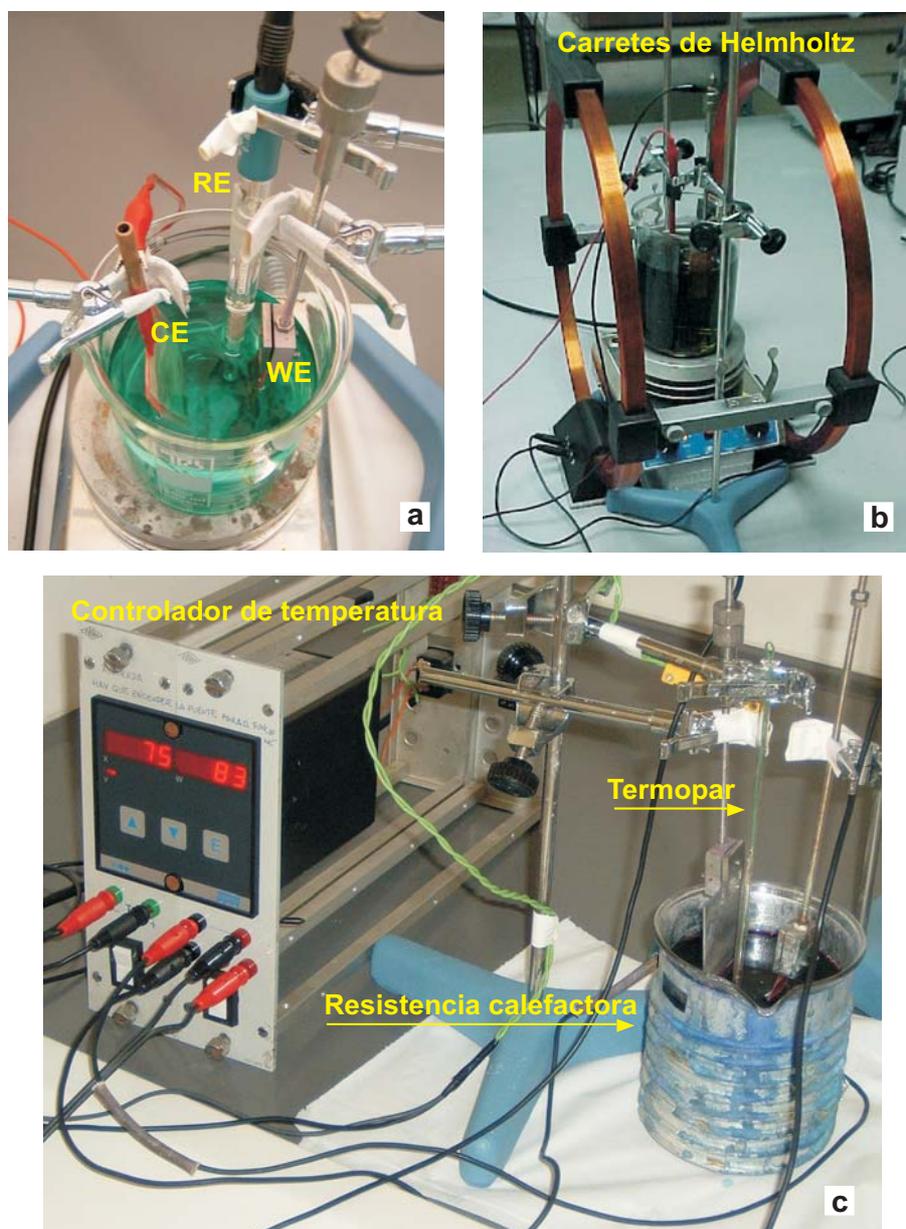


Figura 2.1. Elementos de la celda electroquímica. (a) electrolito y electrodos, (b) dispositivo para aplicar campo magnético durante el crecimiento y (c) sistema de control de la temperatura del electrolito.

Fuente de corriente - potenciostato. Existen dos posibles formas de controlar el proceso de electrodeposición. La más sencilla, y más utilizada en la industria, es el control de la densidad de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo. Con ello se consigue controlar el flujo de iones hacia el sustrato y, por tanto, la velocidad de crecimiento. Para controlar la corriente se utiliza una fuente estabilizada en corriente o *galvanostato*. El principal inconveniente del control del crecimiento mediante la densidad de corriente es que, para conocer ésta con precisión, es necesario conocer la superficie de la muestra, lo que supone un problema cuando se trabaja con muestras pequeñas o con patrones fotolitografiados.

También se puede controlar la diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito, situando un electrodo de referencia próximo al sustrato. Con ello es posible seleccionar qué iones reaccionarán y se incorporarán al sustrato ya que sólo podrán hacerlo aquellos cuyo potencial de reducción sea mayor que el potencial fijado. Aunque este método de control del crecimiento es más complejo, con él se consigue un mayor control de la composición, por lo que se utiliza en la fabricación de multicapas y de películas muy delgadas. Además, a diferencia del caso anterior, el crecimiento con control potenciostático no requiere conocer la superficie de la muestra sobre la que se va a crecer el recubrimiento. Para controlar el potencial se utiliza un *potenciostato*.

La celda electroquímica. El recipiente que contiene el electrolito generalmente es un vaso de vidrio *pyrex*. Además, la celda se completa con diversos dispositivos para aplicar un campo magnético durante el crecimiento (figura 2.1.b), controlar la temperatura del electrolito (figura 2.1.c), la agitación del mismo . . .

En las secciones siguientes describimos brevemente cada uno de estos elementos.

2.1.2. El ánodo

En los procesos de electrodeposición, como en todo proceso electroquímico, son necesarias al menos una reacción de oxidación y una de reducción para que se produzca el paso de corriente entre ánodo y cátodo. Las reacciones de reducción, las que se dan en el cátodo, son las que se han descrito en la sección 2.1.1

Las reacciones de oxidación, que ocurren en el ánodo, son distintas según sea éste soluble o insoluble.

Si se utilizan ánodos solubles, la reacción de oxidación que da lugar al paso de corriente es la disolución del ánodo



reacción que hace que se incorporen iones nuevos al electrolito, pudiendo variar la concentración relativa de iones en el mismo.

Si se utilizan ánodos insolubles (Pt, por ejemplo), la reacción necesaria para producir el paso de corriente ha de ser la oxidación de alguno de los componentes de la disolución. Una posible reacción es la evolución anódica de oxígeno, que en el caso de un electrolito ácido ocurre de acuerdo con la reacción:



También pueden aparecer otras reacciones que den lugar a modificaciones en la composición del electrolito o a la pasivación del ánodo [53]. En el caso de electrolitos con Fe^{2+} como los que utilizaremos en el capítulo 3 puede tener lugar la reacción:



El compuesto $Fe(OH)_3$ se forma para potenciales bajos y ligeramente superiores a los empleados en la electrodeposición de metales [54]. Este compuesto es muy poco soluble en agua por lo que, si la reacción (2.5) tiene lugar y el pH de la disolución aumenta, lo que es bastante probable si además hay evolución de H_2 (reacción 2.3), el hidróxido precipita, contaminando la disolución.

En el caso de la electrodeposición de CoP hemos elegido un electrodo soluble (Co) porque, como el electrolito es muy concentrado, es de esperar que la disolución del ánodo no afecte apreciablemente a la composición del mismo.

Para las aleaciones de CoNiFe hemos utilizado un ánodo insoluble porque, dado que los electrolitos utilizados son muy diluidos, esto permite controlar mejor la proporción de los distintos iones metálicos en la disolución. El uso de Pt hace necesario mantener el pH del electrolito en un valor suficientemente bajo para evitar la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2.1.3. Preparación de los sustratos

A lo largo del desarrollo de este trabajo hemos utilizado dos tipos distintos de sustratos: láminas de Cu de elevada pureza y sustratos preparados por sputtering.

También hemos realizado experimentos preliminares de crecimiento sobre semiconductor. La descripción de los semiconductores utilizados, así como el tratamiento de los mismos, se detalla en la sección de la memoria destinada a estos experimentos (sección 3.5.1).

Láminas de cobre

Las láminas de cobre utilizadas en este trabajo, de 0.15 mm de espesor y un 99.9% de pureza, fueron suministradas por *Goodfellow*.

Los sustratos, una vez cortados del tamaño adecuado, se limpiaron con acetona (5 minutos), metanol (5 minutos) y una disolución de H_2SO_4 al 10% en volumen (10 minutos). Posteriormente, con el fin de mejorar la calidad de la superficie de los mismos, realizamos un pulido electrolítico.

Antes de realizar el pulido electrolítico es necesario definir sobre la lámina de cobre la zona sobre la que se va a realizar la electrodeposición. Para ello se cubre toda la lámina con cinta adhesiva de *Kapton* o con laca aislante excepto la ventana en la que se va a crecer la película delgada y la parte superior de la lámina, que se deja libre para poder realizar el contacto eléctrico.

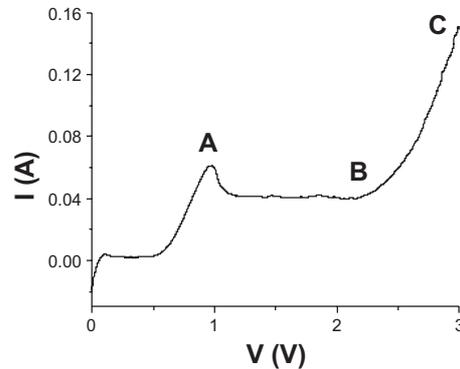


Figura 2.2. Curva de voltametría lineal realizada sobre el electrolito utilizado para el pulido electrolítico de los sustratos de Cu.

Para el pulido utilizamos un electrolito compuesto por un 80 % de H_3PO_4 y un 20 % de agua. Para determinar el potencial de pulido realizamos una voltametría lineal (figura 2.2). El potencial óptimo de pulido está en torno al punto B. Entre A y B se produce pulido, pero a medida que el potencial de pulido se acerca al punto A se produce además ataque químico de la superficie. Entre B y C hay desprendimiento de O_2 , que produce la aparición de burbujas en la superficie (*pitting*). Para realizar los procesos de pulido electrolítico elegimos un potencial de 2 V.

Conectamos como ánodo el sustrato que queremos pulir y como cátodo una lámina de cobre. Durante el proceso es necesario agitar el electrolito para eliminar las partículas que se desprenden de la superficie pulida.

Tras realizar el pulido, con el fin de eliminar la capa viscosa de fosfato que queda sobre la superficie, lavamos sucesivamente la muestra en una disolución de H_3PO_4 al 25 %, en una al 10 % y en agua desmineralizada [55].

La figura 2.3 muestra el aspecto de la superficie de un sustrato de cobre antes y después de realizar un pulido electrolítico de 30 minutos. Puede verse cómo la superficie mejora notablemente, desapareciendo la rugosidad y consiguiendo una superficie mucho más brillante.

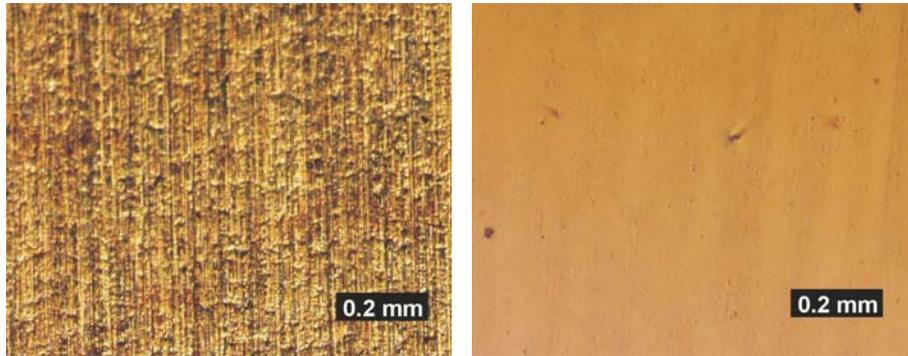


Figura 2.3. Imágenes de microscopía óptica de un sustrato sin pulir (izquierda) y tras someterlo a un pulido electrolítico de 30 minutos (derecha).

Sustratos preparados por sputtering

Los sustratos preparados por sputtering están compuestos de un soporte rígido (aislante o semiconductor), una capa *buffer* (Cr, Ti o Ta) y una película conductora de cobre. La capa *buffer* es necesaria para facilitar la adherencia entre el sustrato y la película de cobre, que es la que está en contacto con el electrolito.

Hemos trabajado con tres tipos distintos de sustratos:

- vidrio tipo *corning-glass*/Cr(50 nm)/Cu (150 nm). Estos sustratos fueron preparados por José Luis Prieto, Marina Díaz y Rocío Ranchal en el ISOM.
- Si/Ti(30 nm)/Cu(120 nm). Preparados en el IMEC.
- Si/Ta(30nm)/Cu(120 nm). Suministrados por *Silicon Valley Microelectronics*.

Para poder introducir los sustratos fabricados sobre silicio en el electrolito, una vez cortados del tamaño adecuado, se fijan con cinta adhesiva de *Kapton* a una lámina de cobre, dejando libre la ventana en la que se quiere crecer la muestra y se realiza un contacto eléctrico entre la muestra y la lámina

utilizando pintura conductora. Se cubre posteriormente con cinta de *Kapton* toda la lámina soporte excepto la parte superior, que queda fuera del electrolito y que es donde se realiza el contacto eléctrico con la fuente de corriente.

Los sustratos crecidos sobre *corning-glass* se preparan de manera similar a los preparados con láminas de cobre.

2.1.4. Los electrolitos

La química de los electrolitos utilizados en la electrodeposición no depende únicamente de la concentración de iones electroactivos (aquellos que intervienen en la reacción de reducción y se incorporan al sustrato). Hay otros muchos compuestos químicos que se añaden a la disolución para mejorar las propiedades del electrolito y del material electrodepositado tales como ácidos y bases para regular el pH, sales para aumentar la conductividad y aditivos para aumentar la adherencia, mejorar el brillo y relajar tensiones en el recubrimiento. También juegan un papel importante los aniones presentes en la disolución por lo que, a la hora de añadir al electrolito las sales que contienen los iones electroactivos, hay que tener en cuenta el efecto del anión que queda también en el electrolito.

En los capítulos siguientes describiremos los electrolitos utilizados en la fabricación de las películas delgadas que son objeto de estudio en esta memoria así como las condiciones de utilización de los mismos.

2.1.5. Galvanostato / Potenciostato

Fuente de corriente

Para el control de la densidad de corriente durante el proceso de electrodeposición hemos diseñado y fabricado una fuente de corriente basándonos en un diseño anterior del profesor Aroca [56].

Esta fuente puede proporcionar pulsos de intensidad positivos y negativos — modo pulsado o *pulse plating* — o bien una intensidad constante. La fuente

está estabilizada en intensidad lo que garantiza que, una vez fijado un valor de la misma, ésta no varía aunque cambie la conductividad del electrolito, dentro de unos límites de variación de ésta. La intensidad máxima que proporciona la fuente es de 5 A.

En el modo pulsado, cada periodo de la señal está constituido por dos pulsos cuya amplitud y duración se pueden controlar independientemente. La duración de cada pulso se puede variar entre 1 ms y 10 s, aunque se pueden conseguir pulsos de mayor o menor duración acoplando a la fuente un oscilador externo. El número de periodos se puede variar entre 1 y 10.000. La intensidad suministrada por la fuente antes y después del periodo pulsado también se puede controlar. Todos estos parámetros se introducen de forma sencilla mediante los interruptores situados en el panel frontal de la misma.

Para una descripción más completa del funcionamiento de la fuente y de la electrónica asociada puede consultarse el apéndice A.

Potenciostato

Un potenciostato es un dispositivo que permite controlar el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, mientras establece una corriente entre el electrodo de trabajo y el contrario [57]. En la figura 2.4 puede observarse un esquema muy elemental del mismo.

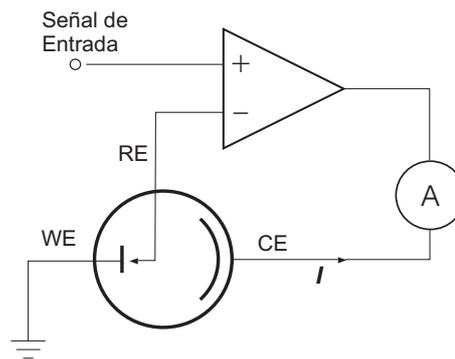


Figura 2.4. Principio de funcionamiento del potenciostato

Un amplificador operacional mantiene el potencial entre WE y RE igual al potencial fijado a través de la señal de entrada. Con ayuda de la realimentación de este operacional se establece una corriente entre WE y CE, asegurando además que no hay paso de corriente a través de RE.

En este trabajo hemos utilizado un potenciostato/galvanostato *Autolab PGSTAT-30* de *Ecochemie* con software de control *GPES*. Este equipo permite no sólo realizar electrodeposición con control de potencial (potencial constante y pulsado) sino también electrodeposición galvanostática. Además, permite medir simultáneamente corriente y potencial, por lo que lo hemos utilizado para realizar medidas electroquímicas de caracterización de electrolitos como son la voltametría lineal (*Linear Voltammetry - LV*) y la voltametría cíclica (*Cyclic Voltammetry - CV*). En estas técnicas se realiza un barrido del potencial entre WE y RE o WE y CE mientras se mide la corriente entre WE y CE. Esto permite identificar los potenciales característicos de los diversos procesos electroquímicos que ocurren en el sistema.

En la figura 2.5 aparece una curva típica de CV para la reacción de reducción de un ión metálico M^{2+} (reacción 2.1). La línea discontinua marca el potencial de equilibrio de la reacción. Para potenciales inferiores al potencial de equilibrio aparece una corriente positiva (corriente catódica) característica

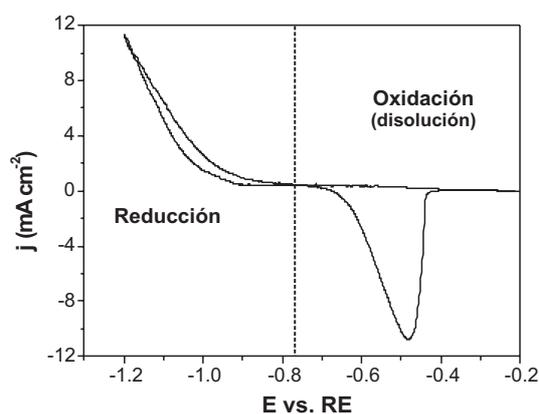


Figura 2.5. Curva típica de voltametría cíclica.

de un proceso de reducción y, en este caso, de incorporación de M al sustrato. Para potenciales superiores al de equilibrio aparece una corriente negativa (corriente anódica) característica de un proceso de oxidación y, en este caso, de disolución de la película de metal M.

Es importante tener en cuenta que en estas curvas de CV aparecen superpuestos todos los procesos oxidación-reducción que tengan lugar en el electrolito. En concreto, en todas las curvas que vamos a estudiar en este trabajo aparece una corriente catódica debida a la evolución de hidrógeno porque el potencial de equilibrio de la reacción de reducción de protones (reacción 2.3) es mayor que el de todas las reacciones de reducción de los metales que vamos a estudiar en este trabajo.

Por tanto, en todas las curvas de CV aparecerá una corriente catódica antes de llegar al potencial de reducción del metal y además, la curva a estudiar (la reacción de electrodeposición del metal) aparecerá ligeramente desplazada hacia valores positivos de densidad de corriente. Estos hechos se aprecian claramente en la figura 2.5 y tendremos que tenerlos en cuenta a la hora de estudiar las curvas de CV.

2.1.6. Control de la temperatura

Para el control de la temperatura del electrolito durante la electrodeposición, la celda electrolítica dispone de un arrollamiento resistivo externo para poder calentarlo (ver figura 2.1.c). La temperatura del electrolito se mide mediante un termopar introducido en el mismo y aislado de éste por un capilar de vidrio. El controlador compara ésta con la *temperatura de consigna* (a la que se quiere estabilizar el electrolito) y proporciona corriente al arrollamiento resistivo para alcanzar y estabilizar dicha temperatura. Para evitar oscilaciones en la temperatura, el controlador suministra la corriente mediante un procedimiento de tipo proporcional - integral - diferencial (P.I.D): la señal que proporciona es proporcional a la diferencia entre la temperatura de consigna y la del electrolito, a su derivada y a su integral en el tiempo.

2.2. Caracterización estructural y de composición

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de Rayos X (EDS)

Cuando un haz de electrones acelerados incide sobre una muestra se producen distintos procesos de interacción que dan lugar a una serie de señales (electrones reflejados, electrones secundarios, luz, rayos X...). Estas señales, convenientemente recogidas y analizadas, pueden proporcionar información muy diversa sobre la muestra (morfología, composición, estructura electrónica...). De entre todas las posibles señales, en este trabajo hemos utilizado dos: la emisión de electrones secundarios, para el estudio de la topografía de la superficie, y la emisión de rayos X, que sirve para determinar la composición de la muestra.

En los metales, los electrones secundarios se producen por la interacción entre los electrones del haz — altamente energéticos — y los electrones de la banda de conducción — débilmente ligados. Debido a la diferencia tan grande de energías, sólo una parte pequeña de la energía cinética de los electrones del haz se transfiere a los electrones del sólido, por lo que los electrones salen del mismo con poca energía, típicamente del orden de 5 eV [58]. Esto hace que la emisión de electrones secundarios hacia el exterior del sólido se produzca en una región de pocos nanómetros de espesor desde la superficie, lo que permite una resolución del orden de 10-20 nm.

La cantidad de electrones secundarios recogidos en el detector depende de la inclinación de la superficie, del incremento de emisión en áreas con mayor superficie y del efecto de sombra creado por protuberancias y agujeros en el material. Esto hace que la imagen de electrones secundarios refleje la topografía de la superficie [59].

Al excitar la muestra con el haz de electrones también se producen rayos X. La energía de la radiación emitida es característica del átomo que la emite por lo que, analizando adecuadamente la energía de los fotones emitidos por la

muestra es posible conocer la composición de la misma. Se puede analizar la composición promedio de todo el área barrida por el haz de electrones o, sincronizando el barrido con la detección de rayos X, realizar un mapa de composición.

Los rayos X característicos pueden ser excitados en toda la zona del material en el que la energía de los electrones incidentes es mayor que la energía de ionización de la capa electrónica involucrada en la emisión. Por tanto, la resolución espacial de la técnica de EDS, típicamente del orden de unidades de μm , es bastante peor que el diámetro del haz.

El análisis de la topografía y de la composición de las muestras se llevó a cabo en el ISOM utilizando un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope* – SEM) *JEOL 5800* con microanálisis de rayos X por dispersión de energías (*Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) de *Oxford serie 300* y en el Dpt. MTM utilizando un microscopio *Philips 515* con sistema de EDS (detector *Noran* y sistema de análisis *TN-5400*).

2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Con el fin de estudiar las distintas fases cristalinas que aparecen al electrodepositar aleaciones de CoNiFe se realizaron experimentos de difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction* – XRD). Los experimentos fueron realizados por la Dra. Karen Attenborough en el Dpt. de Química de la KUL con un difractómetro *Rigaku DMAX II*, utilizando un anticátodo de Cu (CuK α con $\lambda=0.15405$ nm)

Se utilizó una configuración $\theta - 2\theta$, en la que la muestra y el detector se encuentran acoplados de forma que, cuando la radiación incide sobre la muestra formando un ángulo θ con la superficie, el ángulo entre la dirección de incidencia y la dirección de la radiación que recoge el detector es 2θ (ver figura 2.6). En estas condiciones sólo se detectan haces difractados por planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra. A partir de los ángulos para los que obtenemos difracción y comparando con patrones podemos obtener la

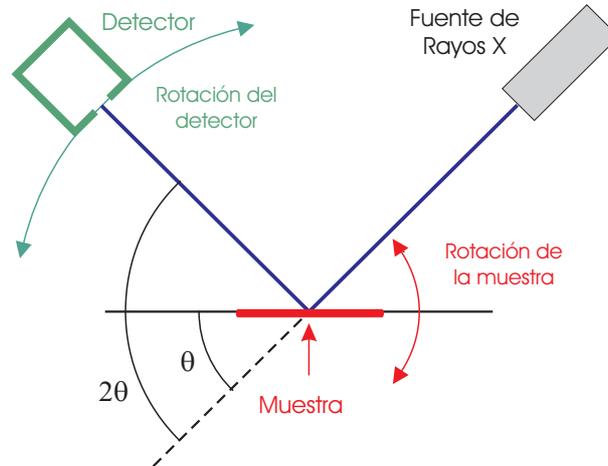


Figura 2.6. Esquema de la configuración utilizada en los experimentos de XRD.

estructura cristalina de la muestra y la orientación de la misma.

La expresión que relaciona la longitud de onda de la radiación incidente λ , el ángulo de incidencia para el que se obtiene difracción θ y la distancia interplanar d es la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

Una vez conocida la estructura cristalina, utilizando esta ecuación, se puede obtener la distancia interatómica en la muestra estudiada [60].

Crecimos las muestras de CoNiFe sobre sustratos de Si con orientación (111). Utilizamos la reflexión correspondiente a este plano para calibrar el ángulo θ en los experimentos de difracción.

2.2.3. Medida de espesor

Para medir el espesor de las películas delgadas utilizamos un perfilómetro *Alpha-Step 200* de *Tencor Instruments*. Para ello es conveniente tener un sustrato rígido por lo que las medidas se realizaron sobre muestras crecidas sobre sustratos fabricados con sputtering.

El espesor de las muestras crecidas por electrodeposición no es, en general, homogéneo por lo que es necesario medir el espesor no sólo en el borde de la muestra sino en distintas partes de la misma. En las muestras fabricadas sobre vidrio basta con elegir una longitud de barrido suficientemente larga para barrer la muestra de un extremo al otro y obtener el perfil de espesor.

En las muestras crecidas sobre sustrato de silicio el procedimiento es más complejo porque, una vez crecida la película delgada, el sustrato se dobla por efecto de las tensiones internas en la película y, por lo tanto, la superficie del sustrato deja de ser plana y no sirve como referencia.

Para solucionar este problema, realizamos un ataque químico con el fin de medir el espesor en distintas zonas de la muestra. Definimos un patrón de cuadrados de resina sobre la superficie de la muestra mediante fotolitografía. Posteriormente, mediante un ataque químico con *acqua regia* — 1 parte de HNO_3 por 3 de HCl — disolvemos las partes de la muestra que no están cubiertas de resina, con lo que la muestra queda dividida en pequeños cuadrados en los que es muy sencillo medir el espesor, midiendo la altura del escalón desde el sustrato hasta la superficie. Esta medida apenas se ve afectada por la curvatura del silicio.

A la hora de realizar las medidas de espesor es importante destacar que el ataque químico no sólo disuelve la película delgada, sino también el cobre y la capa *buffer*, por lo que habrá que restar el espesor de estas capas de la altura de los escalones para calcular el espesor del recubrimiento.

2.3. Caracterización magnética

2.3.1. Medida de ciclos de histéresis en campo alterno

El ciclo de histéresis de un material ferromagnético es la representación de la imanación M en función del campo magnético aplicado H . El dispositivo experimental para la medida del ciclo de histéresis con campo H alterno está representado en la figura 2.7.

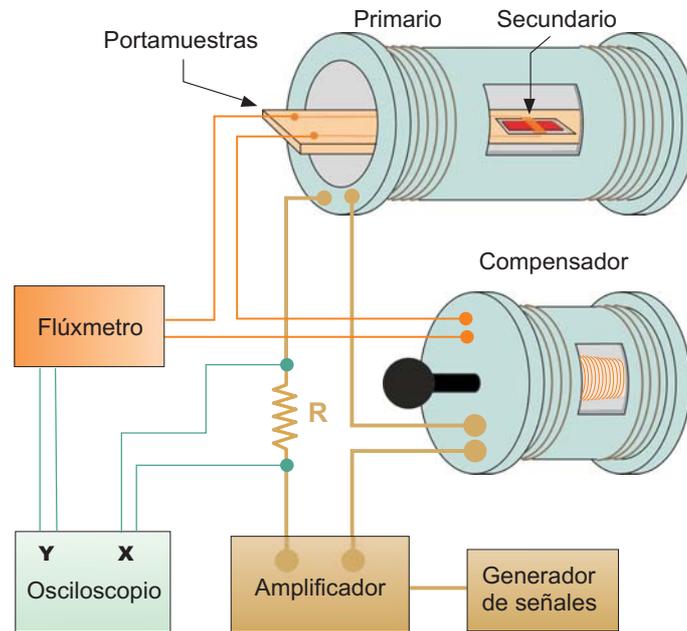


Figura 2.7. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la medida del ciclo de histéresis con campo aplicado sinusoidal.

Colocamos la muestra en un portamuestras, en el interior de un bobinado que la rodea — bobinado *secundario*— e introducimos el portamuestras en un solenoide — bobinado *primario*.

Con el generador de señales y el amplificador alimentamos el primario con una corriente sinusoidal de baja frecuencia, típicamente inferior a 5 Hz. El campo magnético en el interior de un solenoide con n espiras por unidad de longitud recorrido por una corriente I es:

$$H = nI$$

Podemos medir el campo H colocando una resistencia R de valor conocido en serie con el circuito primario. Conectando los extremos de la resistencia al canal X del osciloscopio, el voltaje medido por éste será $V = IR$. Por tanto:

$$H = \frac{n}{R}V \quad (2.7)$$

Al ser el campo H dependiente del tiempo t , la imanación M y el campo magnético B también varían con t . Por lo tanto, en el secundario se induce una fuerza electromotriz (*f.e.m.*) cuya expresión es:

$$\varepsilon_1 = -\frac{d\phi}{dt} = -NS\frac{dB}{dt} = -N\mu_0\frac{d(SH + S_mM)}{dt} \quad (2.8)$$

donde S es la sección transversal de la bobina y S_m la de la muestra.

Estamos interesados en medir M , no B . Para ello introducimos un compensador, que consta de un solenoide, que se conecta en serie con el circuito primario, y de un segundo bobinado, que se conecta en *serie-oposición* con el secundario que rodea la muestra. De esta forma, las *f.e.m.* inducidas en ambos bobinados tienen signo contrario. En este bobinado no hay muestra y, por lo tanto,

$$\varepsilon_2 = -\frac{d\phi}{dt} = -NS\frac{dB}{dt} = -NS\mu_0\frac{dH}{dt} \quad (2.9)$$

A partir de 2.8 y 2.9 podemos calcular ε_{total} :

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -N\mu_0S_m\frac{dM}{dt} \quad (2.10)$$

Para obtener M , introducimos esta señal en un integrador analógico o *flúxmetro*. La señal de salida del integrador será:

$$V_{out} = \alpha \int \varepsilon_{total} dt = \alpha N\mu_0S_m \int M dt \quad (2.11)$$

donde α es un factor de amplificación que introduce el *flúxmetro*. Introducimos esta señal en el canal Y del osciloscopio.

Es importante resaltar que para tener una medida absoluta de la imanación necesitamos calibrar el sistema y conocer con precisión la sección de la muestra. Como se verá más adelante, el espesor de las muestras de Co-P, que son las que mediremos con este sistema, no es homogéneo, con lo que la medida de la sección no es sencilla. Por lo tanto, en los de ciclos de histéresis, las medidas serán absolutas en el eje de campo H mientras que en el eje de imanación M las medidas serán relativas.

2.3.2. Medida de ciclos de histéresis en campo continuo

La medida del campo coercitivo en las películas delgadas de CoP planteaba problemas de tipo experimental para los magnetómetros de los que disponíamos en el *Grupo de Dispositivos Magnéticos*. Era necesario medir campos coercitivos muy bajos y por lo tanto, tener una resolución muy grande en campo H. Pero también era necesario aplicar un campo H suficiente para saturar las muestras.

Los métodos de inducción con campo alterno, planteaban dos problemas. Por un lado, el campo coercitivo varía apreciablemente con la frecuencia y nos preocupaba que la medida de los mismos se viera afectada por la frecuencia de medida. Por otro lado, si aplicáramos un campo suficiente para saturar la muestra no tendríamos resolución suficiente en H_c en todos los casos, sobre todo para muestras con alto campo de saturación.

Disponíamos de dos posibilidades para la medida en campo continuo: *Efecto Kerr longitudinal (L-MOKE)* y *Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)*. En el primero de los casos sólo es posible medir el ciclo de histéresis en la superficie de la muestra, y esto no es suficiente en el caso de muestras de decenas de micras de espesor. El segundo magnetómetro presenta una limitación importante en cuanto al tamaño de las muestras. En principio estábamos interesados en medir muestras relativamente grandes, que no cabían en el portamuestras de un VSM. Además, generalmente con estos sistemas no es sencillo medir campos débiles porque los valores pequeños de campo son difíciles de estabilizar en los electroimanes de los que habitualmente disponen.

Necesitábamos por tanto un magnetómetro para la medida de ciclos de histéresis (o de campo coercitivo) en campo continuo, para muestras relativamente grandes (del orden de centímetros) y con la posibilidad de cambiar de escala para aplicar campos saturantes muy grandes y tener además mucha resolución en un entorno de campo cero.

Para realizar esta medida hemos diseñado y construido un magnetómetro cuyo esquema se muestra en la figura 2.8.

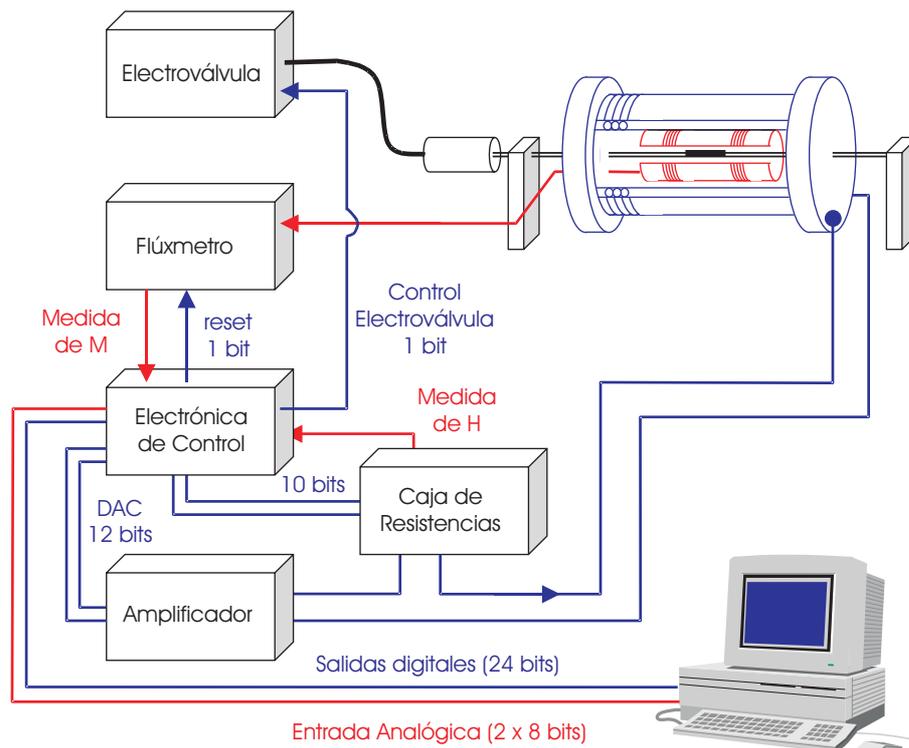


Figura 2.8. Diagrama de bloques del magnetómetro diseñado para la medida del ciclo de histéresis en campo continuo.

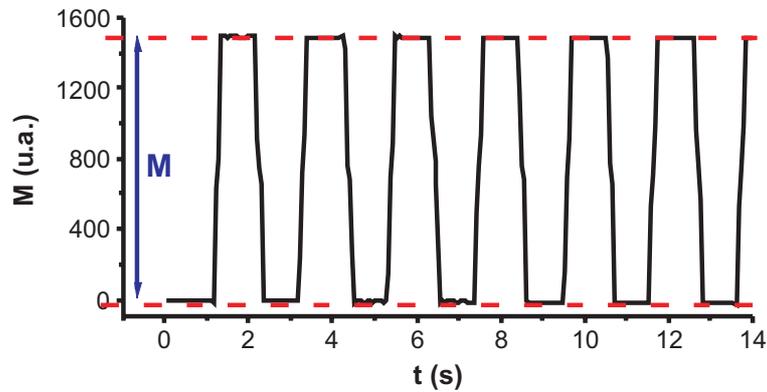


Figura 2.9. Señal de salida del flúxmetro al mover la muestra alternativamente entre los dos bobinados que forman el circuito secundario.

El sistema para aplicar un campo H sobre la muestra es similar al expuesto en la sección anterior. En este caso, la señal que se introduce en el amplificador es una señal continua que produce la electrónica de control y que se puede variar con el ordenador.

Para poder aplicar campos grandes es necesario utilizar intensidades de corriente elevadas. Se utilizan para ello valores pequeños de resistencia para que la potencia disipada $P = I^2R$ no sea excesiva. Cuando el campo H es pequeño, de acuerdo con la ecuación 2.7 es necesario utilizar resistencias grandes para tener mayor precisión. Con este magnetómetro es posible variar el valor de la resistencia de medida con lo que se puede tanto aplicar campos saturantes como medir con precisión el campo coercitivo.

Para medir la imanación, la muestra se sitúa sobre un portamuestras fijado a un pistón neumático que la desplaza alternativamente entre dos secundarios conectados en *serie-oposición*. La fuerza electromotriz inducida en los secundarios, una vez integrada en el flúxmetro, es una señal cuadrada de amplitud proporcional a la imanación de la muestra (figura 2.9).

Para calcular la imanación, el programa realiza un ajuste por mínimos cuadrados de la parte superior e inferior de la señal cuadrada y calcula posteriormente la diferencia entre las ordenadas en el origen de ambas rectas. De nuevo

este magnetómetro no nos proporciona un valor absoluto de la imanación, pero teniendo en cuenta que estamos interesados en la medida de campo coercitivo, basta con que la señal medida sea proporcional a la imanación siempre y cuando la medida de H sea precisa.

Utilizando una tarjeta de control *Keithley DAS-1400* y un programa informático en *Q-Basic* podemos controlar el campo aplicado, el movimiento de la muestra y la medida de H y M .

En el apéndice B describimos con detalle tanto la electrónica y el software de control como el procedimiento detallado de medida y obtención del ciclo de histéresis.

2.3.3. Efecto Kerr magnetoóptico longitudinal (L-MOKE)

Cuando un haz de luz se refleja en un medio imanado sufre un cambio en su intensidad y estado de polarización conocido como efecto Kerr magnetoóptico (*Magneto-Optical Kerr Effect - MOKE*). Según la orientación relativa entre la superficie de la muestra, el plano de polarización de la luz incidente y la imanación podemos distinguir entre efecto Kerr polar, transversal y longitudinal. En este trabajo utilizaremos el efecto Kerr longitudinal (L-MOKE) para estudiar la imanación en la superficie de las películas delgadas.

En la configuración L-MOKE, la imanación se encuentra contenida en el

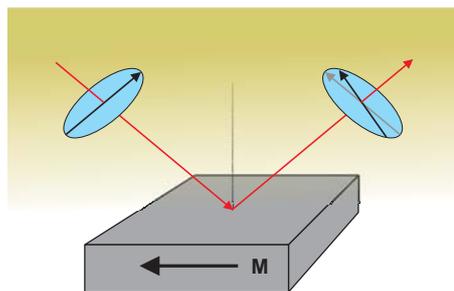


Figura 2.10. Configuración L-MOKE. La imanación se encuentra contenida en el plano de incidencia y es paralela a la superficie de la muestra.

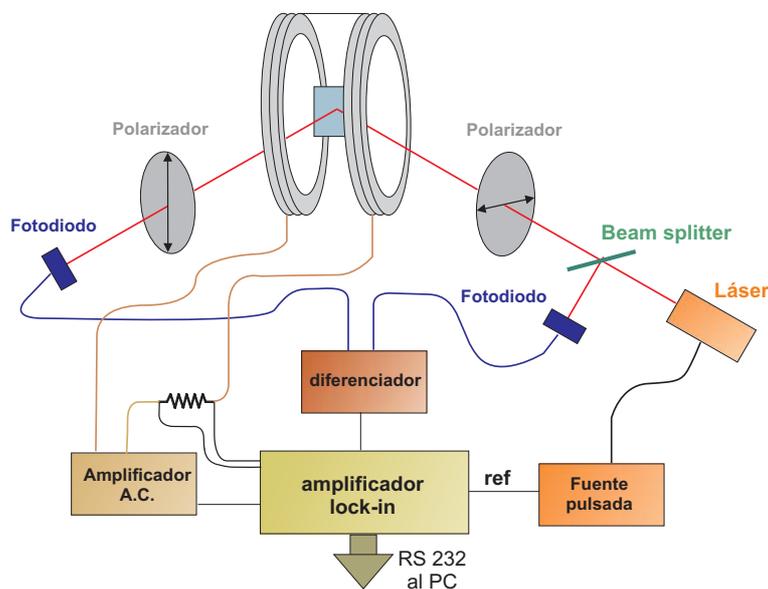


Figura 2.11. Esquema del equipo experimental para la medida de L-MOKE.

plano de incidencia de la luz y es paralela a la superficie de la muestra (ver figura 2.10). Si incidimos sobre la muestra con luz linealmente polarizada, la imanación produce una rotación en el plano de polarización de la luz y la aparición de una pequeña elipticidad. El ángulo de rotación Kerr, en primera aproximación, puede considerarse proporcional a la imanación [61]. La constante de proporcionalidad depende del ángulo de incidencia y de las propiedades de la muestra (índice de refracción y constante de Kerr).

Hemos utilizado en el transcurso de este trabajo los sistemas de L-MOKE del Departamento de Física de Materiales de la UCM¹ y del IMEC^{II}. Ambos sistemas son muy similares.

El esquema del dispositivo de medida puede verse en la figura 2.11. La muestra se sitúa en el seno de unos carretes de Helmholtz que producen un campo magnético en el plano de la misma. El portamuestras permite girar la

¹La puesta a punto de este sistema y el control por ordenador ha sido desarrollado por Óscar de Abril y Rocío Ranchal con la ayuda del autor.

^{II}Medidas realizadas con la ayuda de Liesbet Lagae y Nele Moelans.

muestra para aplicar campo en distintas direcciones dentro de ese plano.

Como fuente de luz utilizamos un láser pulsado, bien utilizando una fuente pulsada para alimentar el láser (UCM), bien utilizando un *chopper* (IMEC). El haz láser pasa por un polarizador antes de incidir sobre la muestra. El haz, ahora linealmente polarizado, se refleja en la muestra y su polarización gira un ángulo proporcional a la imanación de la misma. El haz reflejado pasa por un segundo polarizador, cruzado con el primero, que sólo deja pasar la componente de luz con polarización perpendicular a la polarización del haz incidente, proporcional por tanto a la imanación. Este haz es recogido en un fotodiodo. La señal de salida del fotodiodo se mide con un amplificador *lock-in*, que está sincronizado con la frecuencia de pulsado del haz láser.

En el sistema L-MOKE de la UCM, con el fin de minimizar el efecto de las vibraciones mecánicas del sistema y de reducir el nivel de continua de la señal que llega al *lock-in*, el haz láser se divide en dos antes del primer polarizador. Tenemos por lo tanto un haz que no contiene información magnética y que recogemos en un segundo fotodiodo. La señal de los dos fotodiodos se recoge en un amplificador diferencial, en cuya salida conectaremos el amplificador *lock-in*, consiguiendo con ello una señal Kerr mejorada.

El sistema de control y medida del campo magnético es análogo al utilizado en las secciones anteriores. El amplificador *lock-in* dispone de entradas y salidas analógicas. Utilizamos una de estas salidas para alimentar un amplificador de corriente alterna. La salida del amplificador se conecta a los carretes de Helmholtz y a una resistencia de valor conocido. Utilizando una de las entradas analógicas del *lock-in* medimos el voltaje en bornes de la resistencia, que es proporcional al campo magnético.

En el sistema del IMEC, el campo magnético es producido por un electroimán. Utilizamos en este caso una sonda Hall conectada a la entrada analógica del *lock-in* para medir el campo magnético.

Todo el sistema está controlado, a través del amplificador *lock-in*, por un ordenador.

2.3.4. Observación de dominios magnéticos. Técnica de Bitter

El campo de dispersión producido por los dominios magnéticos puede ser observado esparciendo un polvo magnético fino sobre la superficie de la muestra y observando con un microscopio óptico, tal y como mostró Bitter en 1932 [62]. Esta técnica, que permite observar patrones de dominios estáticos o movimientos muy lentos de paredes, ha sido elegida porque no requiere ningún equipo especial - basta con un microscopio óptico metalográfico- ni ninguna preparación de las muestras, aunque la resolución es mayor cuanto más pulida está la superficie a estudiar.

Para observar dominios por técnica de Bitter se deposita sobre la superficie de la muestra una pequeña cantidad de un coloide formado por partículas ferromagnéticas y se cubre la muestra con un cubreobjetos con el fin de formar una película fina de coloide. Las partículas se mueven hacia las zonas donde el gradiente de campo magnético es mayor, definiendo por tanto las paredes de dominio. Si m es el momento magnético de una de las partículas que forman el coloide, suponiendo que las partículas son monodominio, la concentración de partículas viene dada por [63]:

$$p(H) = p(0) \frac{\sinh\left(\frac{\mu_0 m H}{kT}\right)}{\frac{\mu_0 m H}{kT}}$$

Además, en presencia de campo magnético, los coloides forman aglomerados en forma de aguja que desaparecen al eliminar el campo. Este fenómeno reversible de aglomeración depende del tiempo por lo que, para obtener mayor contraste en muestras donde el campo de dispersión es pequeño, será necesario esperar un tiempo mayor para que se forme el patrón de dominios magnéticos. La aglomeración también se acelera *polarizando el coloide*, esto es, aplicando un campo perpendicular al mismo suficientemente pequeño para no variar la disposición de los dominios magnéticos de la muestra estudiada.

Es importante destacar que esta técnica es sensible al campo de dispersión en el exterior de la muestra, por lo que el patrón de Bitter puede no mostrar

todos los dominios. Además, la relación entre campo de dispersión e imanación es indirecta, con lo que a veces la interpretación de los patrones es compleja.

El coloide utilizado en este trabajo ha sido el *Ferrofluid EMG 607* suministrado por *Ferrotec*. Para la observación de los patrones de dominios utilizamos un microscopio óptico *Olympus BX60M* con una cámara digital acoplada *Olympus DP11*. Con el fin de poder aplicar campos magnéticos perpendiculares para polarizar el coloide modificamos el portamuestras añadiendo una pequeña bobina sobre la que situar la muestra.

2.4. Caracterización de los sensores fluxgate

El funcionamiento de un sensor de tipo fluxgate, a grandes rasgos, es muy sencillo. Excitamos el sensor con una corriente alterna de frecuencia f . Entonces, la amplitud del segundo armónico de la señal de respuesta del fluxgate es proporcional al campo magnético externo^{III}.

Para caracterizar un fluxgate necesitamos por tanto, una corriente alterna de amplitud y frecuencia variables, un campo magnético externo controlado y un dispositivo que nos permita detectar el segundo armónico de la respuesta del sensor.

La figura 2.12 muestra el diagrama de bloques del dispositivo utilizado para la caracterización de estos sensores.

El elemento fundamental del dispositivo es el amplificador *lock-in*. Hemos utilizado un *lock-in SRS-830* de *Stanford Research Systems* que, además de disponer de las utilidades propias de este tipo de dispositivos, tiene la ventaja de tener una serie de entradas y salidas analógicas que permiten controlar otros equipos. Además, la elaboración de programas informáticos de control utilizando *Visual Basic* es muy sencilla.

Situamos el núcleo del sensor en el campo magnético creado por unos carretes de Helmholtz. Para alimentar los carretes utilizamos una de las salidas

^{III}ver capítulo 5 para una descripción detallada del funcionamiento del sensor.

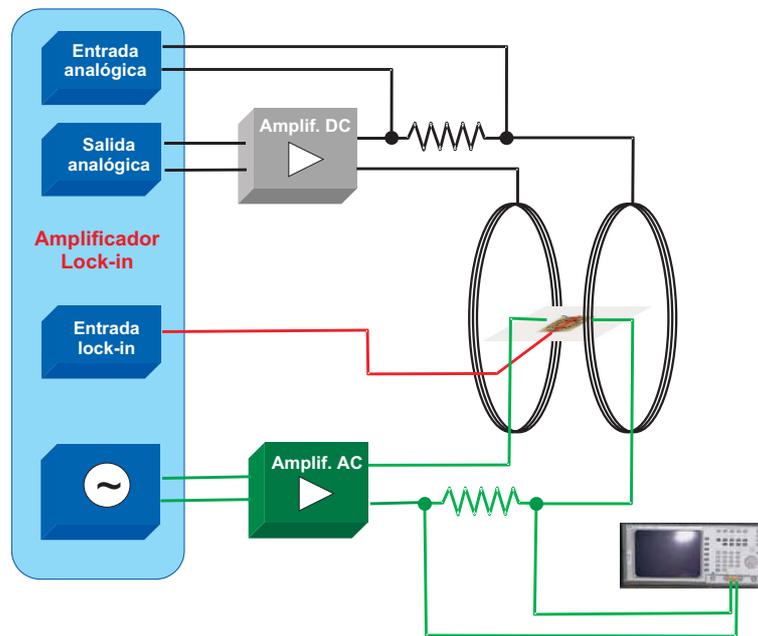


Figura 2.12. Esquema del dispositivo diseñado para la caracterización de sensores tipo fluxgate.

analógicas del *lock-in* y un amplificador de corriente continua. La medida del campo magnético la hacemos, como en las secciones anteriores, utilizando una resistencia de valor conocido. En este caso medimos la caída de potencial en la resistencia utilizando una de las entradas analógicas.

El *lock-in* dispone de un generador de señal sinusoidal. Utilizamos esta señal, convenientemente amplificada, para excitar el bobinado primario del fluxgate. La utilización de la propia señal del *lock-in* para excitar el fluxgate permite utilizar esa misma señal como referencia para la detección. Para medir esta corriente conectamos una resistencia no inductiva en serie y medimos la diferencia de potencial entre sus bornes con un osciloscopio digital.

Para detectar la respuesta del sensor, conectamos directamente la salida del fluxgate a la entrada del amplificador *lock-in* y medimos el segundo armónico de la señal.

Capítulo 3

Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CoNiFe

Este capítulo recoge los principales resultados obtenidos en el estudio de las aleaciones de cobalto, níquel y hierro (CoNiFe).

El objetivo fundamental que perseguimos en este estudio es establecer los parámetros de electrodeposición para los cuales se obtienen aleaciones magnéticamente blandas. Dado que la electrodeposición de aleaciones que contienen metales de transición es un proceso complejo, analizamos el proceso de electrodeposición, la estabilidad de los electrolitos y la electroquímica del sistema así como la influencia de los parámetros de la electrodeposición en la composición de las aleaciones. Comprobamos que las propiedades de las muestras son independientes del control, potencioestático o galvanostático, utilizado para su crecimiento. Analizamos también la estructura cristalina.

Posteriormente estudiamos las propiedades magnéticas de las aleaciones, centrándonos fundamentalmente en aquéllas cuya composición presenta, según trabajos previos, alta imanación de saturación.

Dado el interés que presentan las heteroestructuras semiconductor/ferromagnético, decidimos estudiar la viabilidad de la fabricación de estas estructuras por electrodeposición, concretamente de películas delgadas de CoFe y CoNiFe sobre GaAs y Ge. Recogemos estos resultados en una sección al final del capítulo (sección 3.5.1).

Gran parte de los resultados que aparecen en este capítulo fueron obtenidos durante una estancia en Leuven (Bélgica), en colaboración con la Dra. Karen Attenborough y bajo la dirección del Prof. Jean-Pierre Celis y del Dr. Jo De Boeck.

Un apunte breve sobre convenio de signos

Antiguamente era común considerar la corriente catódica como positiva porque las reacciones de reducción eran las más estudiadas [64]. Este criterio ha permanecido con el paso del tiempo si bien, en la actualidad, numerosos investigadores en el campo de la electroquímica prefieren tomar como positiva la corriente anódica (de hecho, así lo recomienda la IUPAC).

En este trabajo, con el fin de utilizar un único convenio de signos, y dado que en todos los trabajos publicados sobre electrodeposición de CoP se considera como positiva la corriente catódica, será éste el criterio que utilizemos. Esto hace que las curvas I-V mostradas en este capítulo aparezcan con pendiente negativa.

3.1. Crecimiento de películas delgadas de CoNiFe

3.1.1. Codeposición anómala

La codeposición de los llamados *elementos del grupo del hierro* — hierro, cobalto y níquel — en forma de aleaciones tanto binarias como ternarias se caracteriza porque en la mayoría de los casos tiene naturaleza *anómala*. Por lo tanto vamos a realizar una breve descripción de este fenómeno. Puede encontrarse más información en la obra de Brenner [65].

En los procesos de *codeposición normal* de dos o más metales, el elemento más noble — aquel que tiene mayor potencial de reducción — se deposita de manera preferente. En los procesos de *codeposición anómala* ocurre lo contrario: la reducción del metal menos noble se ve catalizada y éste se incorpora al sustrato preferentemente. Este fenómeno generalmente está asociado a la electrodeposición de aleaciones que contienen metales del grupo del hierro. En el caso que nos ocupa, las aleaciones electrodepositadas en el régimen de codeposición anómala estarán enriquecidas en hierro — metal menos noble de los tres — y empobrecidas en níquel — metal más noble — con respecto a la concentración de iones en la disolución.

Es importante resaltar que la electrodeposición es un fenómeno complejo en el que se ven involucradas numerosas variables como la composición del electrolito, el transporte de iones en el mismo, la temperatura, los potenciales de reducción... Por lo tanto, aunque generalmente la codeposición de los metales del grupo del hierro es de carácter anómalo, este fenómeno aparece únicamente bajo unas condiciones de electrodeposición determinadas.

3.1.2. Condiciones de crecimiento

Control del proceso

Realizamos la electrodeposición a temperatura ambiente, en una celda de *Pyrex*, en condiciones de potencial constante (potenciostáticas) o de corriente constante (galvanostáticas).

Para calcular el espesor de las películas utilizamos la ley de Faraday (ecuación 2.2). Suponemos que la eficiencia del proceso es del 100%, obteniendo lo que se conoce como *espesor nominal*. Cuando utilizamos crecimiento galvanostático calculamos el espesor directamente a partir del tiempo de electrodeposición. En el caso del control potenciostático calculamos la carga eléctrica necesaria para obtener el espesor deseado. El potenciostato determina automáticamente la carga que pasa a través del electrodo de trabajo y detiene el crecimiento al llegar al valor de carga deseado.

Durante todo el proceso de electrodeposición agitamos el electrolito con un agitador magnético para homogeneizar su composición.

Electrodos

Utilizamos electrodos paralelos, estacionarios y verticales dispuestos tal y como aparece en la figura 2.1.b (página 20).

WE: Sustratos de Si/Ti/Cu y Si/Ta/Cu (ver sección 2.1.3). Con el fin de eliminar la capa superficial de óxido y activar la superficie, antes de la electrodeposición sumergimos los sustratos en una disolución de H_2SO_4 al 10 % y los enjuagamos en agua desmineralizada.

CE: Malla de Pt. Elegimos un ánodo insoluble porque utilizamos electrolitos diluidos (ver sección 2.1.2).

RE: Electrodo de Ag/AgCl (de *Metrohm*). Todos los potenciales que aparecen en este capítulo están medidos con respecto a este electrodo, cuyo potencial con respecto a un electrodo estándar de hidrógeno es de -209.5 mV a 25°C .

Electrolitos

Los electrolitos utilizados en el crecimiento de materiales magnéticos cristalinos incluyen generalmente una serie de aditivos que sirven para mejorar las propiedades del material aunque esto complica la electroquímica del sistema [33]. Afortunadamente, poco antes de que comenzáramos el estudio del sistema CoNiFe, Liu y Zangari publicaron un trabajo en el que mostraron que es posible obtener aleaciones de CoNiFe con excelentes propiedades sin incluir aditivos en el electrolito [29]. Basándonos en ese trabajo, decidimos electrodepositar las aleaciones de CoNiFe a partir de electrolitos que no incluyen ningún tipo de aditivos. Para la elección de los componentes de los mismos, así como sus concentraciones, nos basamos en el trabajo citado anteriormente y en los trabajos de Osaka y colaboradores [28, 66].

	Electr. I	Electr. II	Electr. III	Electr. IV
NiSO ₄	0.2 M			
CoSO ₄	0.06 M	0.08 M	0.05 M	0.08 M
FeSO ₄	0.015 M	0.015 M	0.02 M	0.03 M
H ₃ BO ₃	0.4 M			
NH ₄ Cl	0.3 M			

Tabla 3.1. Electrolitos utilizados en el crecimiento de películas delgadas de CoNiFe.

Electrodepositamos todas las muestras a partir de electrolitos preparados inmediatamente antes del proceso de crecimiento. La composición de los mismos aparece recogida en la tabla 3.1. Puede verse que no utilizamos ningún tipo de aditivo. Únicamente utilizamos sales de los iones electroactivos (Fe²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺), un ácido débil (H₃BO₃) que actúa como estabilizador del pH y una sal inerte (NH₄Cl) cuya única función es aumentar la conductividad de la disolución.

Como veremos posteriormente, la utilización de varios electrolitos con distintas concentraciones de iones electroactivos es necesaria para obtener aleaciones en un rango amplio de composiciones.

Preparamos las disoluciones a partir de compuestos químicamente puros — suministrados por *Panreac* — disueltos en agua desmineralizada.

Como utilizamos un ánodo insoluble es necesario disminuir el pH de los electrolitos para evitar la formación de Fe(OH)₃ durante el proceso de electrodeposición (tal y como describimos en la página 22). Por ello, ajustamos el pH de todas las disoluciones a 2.8 añadiendo H₂SO₄. Haciendo esto no observamos precipitación de ningún compuesto inmediatamente después del proceso de electrodeposición. Tampoco observamos cambios apreciables de pH en la disolución después de crecer las muestras.

3.1.3. Estabilidad de los electrolitos

A pesar de no observar precipitación en los electrolitos inmediatamente después de la electrodeposición, en los electrolitos III y IV sí observamos precipitación de partículas (posiblemente $\text{Fe}(\text{OH})_3$) tras almacenar el electrolito durante algunas horas. Decidimos por tanto estudiar el tiempo que tardan los electrolitos en precipitar según su composición.

Para el trabajo de investigación en el laboratorio quizás no tenga mucho interés este estudio ya que es posible elaborar las disoluciones inmediatamente antes de la electrodeposición, sin necesidad de almacenarlas. No obstante, con vistas a una posible aplicación industrial, este estudio tiene sentido ya que, para poder comercializar el producto, es necesario que el electrolito sea estable.

Preparamos 9 parejas de disoluciones con distinta concentración de iones electroactivos. En una de las dos disoluciones de cada pareja redujimos el pH hasta 2.8 añadiendo H_2SO_4 , mientras que mantuvimos la otra con el pH original, ligeramente superior a 4.

En todos los casos partimos de una disolución con una concentración 0.2 M de iones Ni^{2+} , 0.4 M de H_3BO_3 y 0.3 M de NH_4Cl . En la tabla 3.2 aparece la concentración de los iones Co^{2+} y Fe^{2+} para todas las parejas de disoluciones estudiadas, así como el tiempo transcurrido desde la preparación del electrolito hasta observar precipitación de algún compuesto en el mismo. Introdujimos los iones Ni^{2+} , Co^{2+} y Fe^{2+} a partir de los correspondientes sulfatos.

Observamos que el pH es el factor que más influye en la estabilidad de las disoluciones. Asumiendo que el compuesto que precipita es $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ver página 22) y teniendo en cuenta que la formación de este compuesto se ve favorecida para valores elevados de pH [54], es razonable que las disoluciones con un mayor pH precipiten antes.

Para que precipite un compuesto, la concentración de iones en la disolución ha de superar un valor determinado, dado por su constante de solubilidad. Por lo tanto, es lógico que las disoluciones más diluidas sean más estables, y entre éstas, las que presentan una menor concentración de iones Fe^{2+} .

[Co ²⁺] (M)	[Fe ²⁺] (M)	pH > 4	pH = 2.8
0.03	0.005	2 meses	más de 3 meses
	0.02	3 días	2 meses
	0.04	1 día	2 meses
0.06	0.005	2 semanas	más de 3 meses
	0.02	3 días	2 meses
	0.04	1 día	3 semanas
0.09	0.005	7 días	más de 3 meses
	0.02	2 días	2 meses
	0.04	1 día	3 semanas

Tabla 3.2. Estabilidad de los electrolitos para distintas concentraciones de iones Co²⁺ y Fe²⁺ y distintos valores de pH.

Por estas razones, para el crecimiento de películas delgadas de CoNiFe es necesario utilizar electrolitos diluidos y reducir el pH de los mismos.

Veremos más adelante que la composición de las aleaciones depende, entre otros factores, de la relación entre las concentraciones de los iones electroactivos en el electrolito. En este trabajo, para aumentar la cantidad de Fe en la aleación aumentamos la concentración de iones Fe²⁺ ya que siempre trabajamos con disoluciones recién preparadas. No obstante, con vistas a desarrollar electrolitos comerciales parece mucho más interesante reducir la concentración de Ni²⁺ y de Co²⁺, manteniendo la de Fe²⁺ constante.

3.1.4. Voltametría cíclica

Antes de llevar a cabo el crecimiento de las aleaciones de CoNiFe, realizamos un estudio electroquímico mediante voltametría cíclica (CV), comparando el comportamiento de electrolitos con un único tipo de ión metálico electroactivo (M²⁺ = Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺) con el de electrolitos que incluyen los tres iones. Tomamos como referencia el electrolito II de la tabla 3.1.

Voltametría cíclica en electrolitos con un sólo ión metálico

Para realizar voltametría cíclica (CV) en disoluciones con un sólo ión metálico preparamos tres electrolitos con las concentraciones que aparecen en la tabla 3.3. Utilizamos electrolitos sin ajustar el pH y con pH = 2.8, sin observar diferencias en los potenciales de reducción entre uno y otro caso.

	Electrolito Co	Electrolito Ni	Electrolito Fe
CoSO ₄	0.08 M	–	–
NiSO ₄	–	0.02 M	–
FeSO ₄	–	–	0.015 M
H ₃ BO ₃	0.4 M		
NH ₄ Cl	0.3 M		

Tabla 3.3. Composición de los electrolitos utilizados para realizar CV en disoluciones con un único ión M²⁺.

En las curvas de voltametría cíclica (figura 3.1) puede observarse cómo existe una diferencia clara en los potenciales de reducción para los tres iones metálicos (–490 mV para Co²⁺, –470 mV para Ni²⁺ y –680 mV para Fe²⁺).

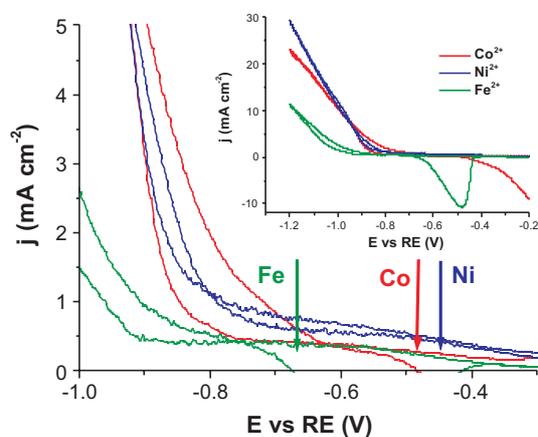


Figura 3.1. Curvas de voltametría cíclica para disoluciones con un único ión metálico M²⁺. En el recuadro interior aparece la curva completa. La gráfica externa es una ampliación de la zona catódica.

Como utilizamos una lámina de cobre como electrodo de trabajo, para que se forme la primera capa de metal sobre él no sólo hay que establecer un potencial más negativo que el de reducción, sino que además hay que tener en cuenta el sobrepotencial de nucleación de M^{2+} sobre Cu. Por eso en el tramo descendente de la curva observamos que la reacción de reducción comienza para potenciales más negativos (-690 mV para Co^{2+} , -775 mV para Ni^{2+} y -790 mV para Fe^{2+}).

La parte anódica de la curva, correspondiente a la disolución del metal de acuerdo con la reacción $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$, refleja cómo cobalto y hierro se disuelven mientras que el níquel no lo hace, ya que este metal se pasiva en una disolución ácida. No obstante, dado que no estamos interesados en procesos de corrosión, no profundizamos en el estudio de esta parte anódica.

Voltametría cíclica en electrolitos con Co^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{2+} .

Podemos comparar estos resultados con los que se observan al realizar voltametría cíclica en una disolución que contiene los tres iones metálicos. La figura 3.2 muestra una curva de CV realizada en el electrolito II.

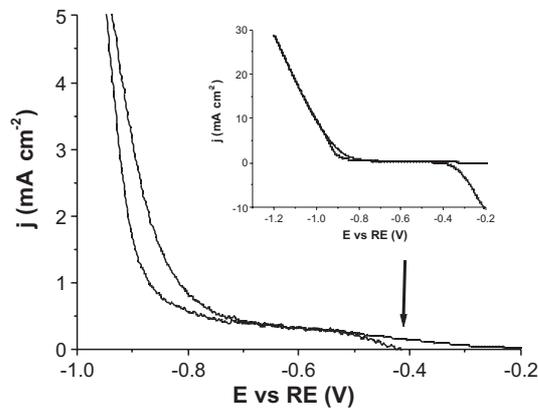


Figura 3.2. Curvas de voltametría cíclica realizadas en un electrolito que contiene los tres iones metálicos. En el recuadro interior aparece la curva completa. La gráfica externa es una ampliación de la zona catódica.

Observamos cómo, aunque Fe^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} tienen diferentes potenciales de reducción, la figura 3.2 muestra un único potencial de reducción, en torno a -420 mV. Hay un único proceso de reducción en el cátodo y, por lo tanto, tenemos electrodeposición de aleación y no de elementos por separado. Al igual que en el caso anterior, observamos la presencia de un sobrepotencial necesario para electrodepositar CoNiFe sobre Cu.

Teniendo en cuenta los resultados de la figura 3.2, en este trabajo decidimos utilizar potenciales de crecimiento a partir de -0.9 V, valor superior al sobrepotencial necesario para crecer sobre cobre. Además, a partir de este valor, la densidad de corriente crece apreciablemente con el potencial, lo que hace que los ritmos de crecimiento sean razonablemente elevados.

Estudiamos también el posible efecto que puede tener sobre los potenciales de reducción el hecho de añadir al electrolito NH_4Cl y H_3BO_3 y de rebajar el pH a 2.8. Las diferentes voltametrías cíclicas realizadas no muestran diferencias reseñables en los potenciales de reducción (figura 3.3.a) sino únicamente valores ligeramente superiores de densidad de corriente debidos posiblemente a que la adición de nuevos compuestos y la disminución del pH aumentan la conductividad de las disoluciones.

Las pequeñas diferencias que se observan en los potenciales de reducción al disminuir el pH no están directamente relacionadas con la reducción de CoNiFe sino con la reacción de reducción de H^+ , cuyo potencial de equilibrio, en torno a -0.2 V (con respecto al RE), varía al disminuir el pH y aumentar por tanto la concentración de H^+ en la disolución.

Sí se observan pequeñas discrepancias en los potenciales de reducción en las curvas de voltametría cíclica con y sin agitación (figura 3.3.b). La agitación puede afectar al transporte de masa y a la velocidad de difusión de iones hacia el electrodo, incrementando el valor de la corriente para un mismo potencial. Durante todo el trabajo hemos mantenido la misma agitación del electrolito para asegurar que trabajamos en las mismas condiciones.

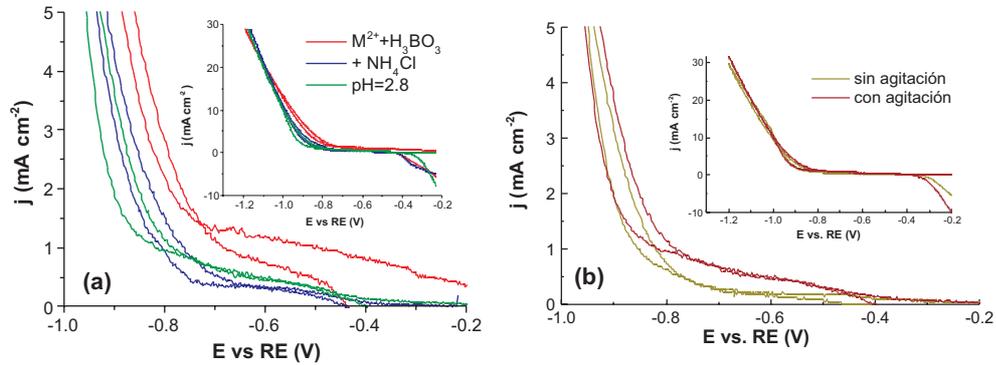


Figura 3.3. Curvas de voltametría cíclica (a) aumentando el número de componentes del electrolito y (b) variando la agitación del mismo.

3.1.5. Relación entre la composición y los parámetros de crecimiento

Para estudiar la dependencia de la composición de las aleaciones con el potencial de crecimiento, comenzamos estudiando muestras electrodepositadas con el electrolito I, variando el potencial de crecimiento entre -0.9 y -1.5 V. Todos los resultados recogidos en esta sección corresponden a muestras cuadradas de 1×1 cm² con espesor nominal de $1 \mu\text{m}$.

Representamos en la figura 3.4.a la variación que experimenta el contenido de cobalto, hierro y níquel al variar el potencial de crecimiento. Las composiciones representadas corresponden a medidas realizadas en el centro de las muestras. Vemos cómo, al aumentar la polarización del sustrato (hacer el potencial más negativo), las muestras son más ricas en níquel mientras que el contenido de hierro disminuye. La cantidad de cobalto aumenta para $E \geq -1.2$ V y disminuye a partir de ese valor.

Destaca además el hecho de que, a pesar de que la concentración de iones Ni^{2+} en el electrolito es mucho mayor que la de Co^{2+} y Fe^{2+} , las películas electrodepositadas con potenciales superiores a -1.15 V tienen menos níquel que cobalto o hierro. Esto se aprecia mejor en la figura 3.4.b, en la que se observa la variación de las razones de concentración tanto de los distintos

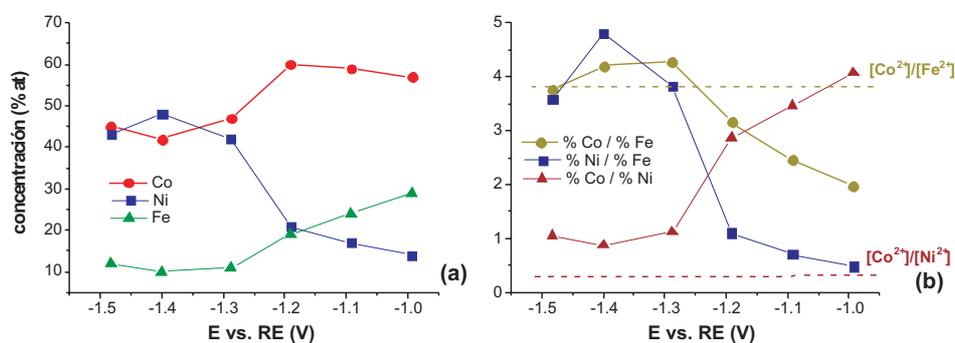


Figura 3.4. Variación de (a) la composición y (b) las razones de concentración de elementos en las muestras con el potencial de crecimiento para películas electrodepositadas con el electrolito I. Las líneas discontinuas representan la razón de concentraciones de los iones metálicos en la disolución.

elementos en la aleación (símbolos y líneas continuas) como de los iones en el electrolito (líneas discontinuas). El cociente $[Ni^{2+}]/[Co^{2+}]$ no aparece en la gráfica porque su valor es mucho más elevado (mayor que 13).

Observamos cómo, para valores bajos de polarización, los cocientes Co/Fe y Ni/Fe están por debajo de los cocientes de las respectivas concentraciones de iones en el electrolito. Por lo tanto, la reacción de reducción del ión Fe^{2+} se ve catalizada por la presencia del resto de los iones y el hierro se deposita de manera preferente. La razón Co/Ni se encuentra muy por encima de la concentración de iones en el electrolito, por lo que la electrodeposición de cobalto es preferente con respecto a la de níquel.

Al aumentar la polarización, la razón Co/Fe se acerca al valor de la razón de concentraciones de la disolución. En cuanto al níquel, aunque su concentración en la muestra aumenta, sigue siendo mucho menor de la esperada. La reacción de reducción de Ni^{2+} sigue estando inhibida.

Con el fin de estudiar la homogeneidad de las películas, medimos también la composición en los bordes de las mismas. Las muestras crecidas con baja polarización son muy homogéneas. En concreto, para $E > -1.2$ V, las varia-

ciones de composición entre el centro y los bordes son menores del 1% at., valor situado dentro de la resolución de la EDS, por lo que podemos considerar las muestras como homogéneas. Por el contrario, las muestras crecidas con mayor polarización ($E \leq -1.2$ V) son muy poco homogéneas. Por ejemplo, la muestra crecida con $E = -1.3$ V tiene una composición de $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{42}\text{Fe}_{11}$ en el centro y $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{64}\text{Fe}_6$ en el borde.

Por lo tanto, la zona de baja polarización es la adecuada para el crecimiento de este tipo de aleaciones. Para controlar la composición de las aleaciones de CoNiFe no podemos variar la densidad de corriente o el potencial de crecimiento en un rango amplio. Tenemos por tanto que cambiar la concentración del electrolito.

Estudiamos lo que ocurre con el resto de los electrolitos. Trabajamos sólo en la zona de baja polarización que, como hemos visto, es la zona interesante para el crecimiento de las películas.

La figura 3.5 (página siguiente) muestra las variaciones de composición para películas delgadas de $1 \mu\text{m}$ de espesor electrodepositadas a partir de los electrolitos II, III y IV.

Lo primero que se observa es que, como es esperable, al aumentar la concentración de un determinado ión M^{2+} en el electrolito, aumenta la concentración del elemento M en la aleación. Puede verse, por ejemplo, cómo las aleaciones electrodepositadas con el electrolito II, que es el de mayor concentración relativa de Co^{2+} , son más ricas en cobalto.

La dependencia que se observa con el voltaje es la misma que la observada en el electrolito I. Al aumentar la polarización del sustrato, la muestra se enriquece en níquel y se empobrece en hierro. La cantidad de cobalto en las películas aumenta ligeramente con la polarización, aunque se mantiene prácticamente constante, con independencia del potencial.

Observamos también cómo los cocientes de concentración en la aleación están bastante alejados de los de la disolución, aunque tienden a aproximarse

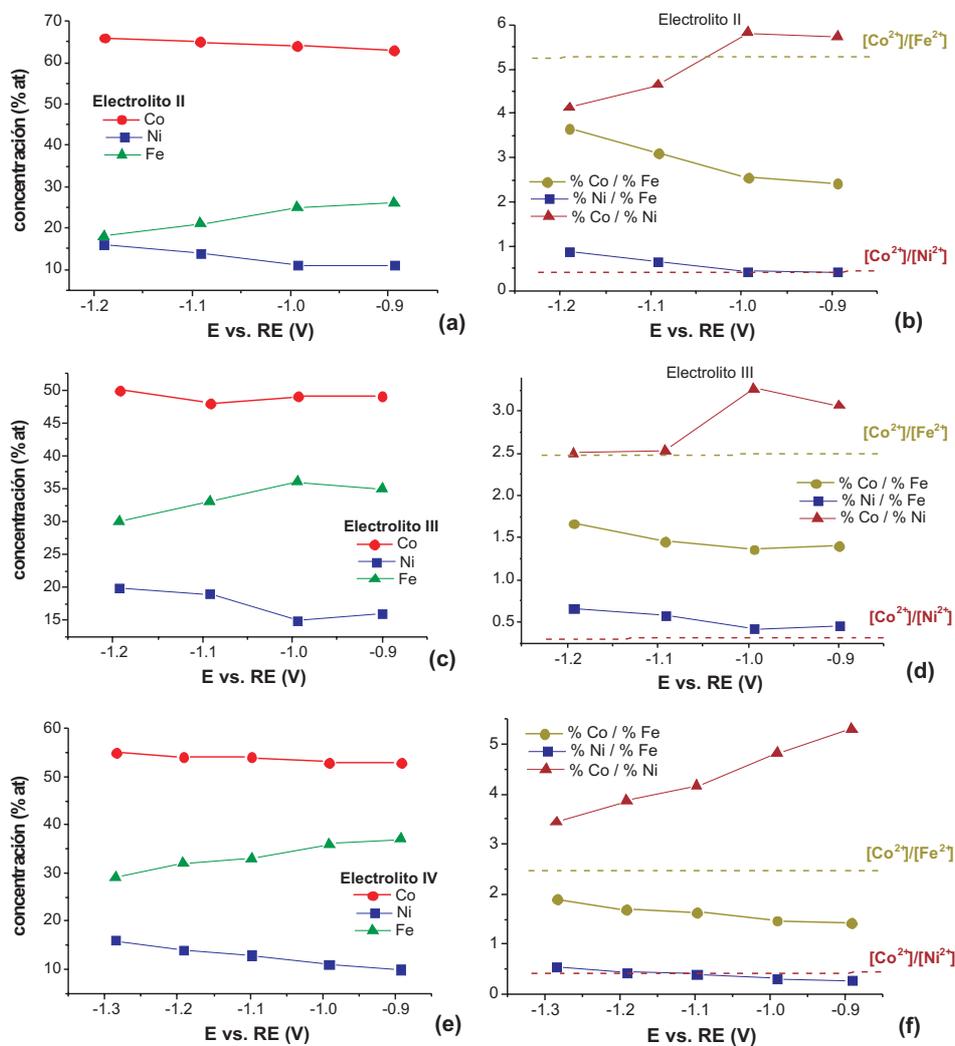


Figura 3.5. Relación entre el potencial de crecimiento y la composición o las razones de concentración de elementos en aleaciones electrodepositadas con el electrolito: II (a) y (b), III (c) y (d) y IV (e) y (f). Las líneas discontinuas representan la razón de concentraciones de los iones metálicos en la disolución.

a medida que aumenta la polarización. Los cocientes Co/Fe y Co/Ni son los que más varían mientras que la razón Ni/Fe permanece aproximadamente constante. Comprobamos también cómo la reacción de reducción de Fe^{2+} se ve catalizada.

Las muestras electrodepositadas con $E \geq -1.1$ V son muy homogéneas, ya que no encontramos en ellas variaciones apreciables de composición entre el centro y los bordes. Parece claro, por lo tanto, que la zona óptima para la electrodeposición de aleaciones de CoNiFe es la zona de baja polarización.

Para comprobar la reproducibilidad de la producción de muestras en esta zona, electrodepositamos 10 muestras en las mismas condiciones a partir de 5 disoluciones distintas, con la composición del electrolito II. No hemos encontrado variaciones de composición entre las distintas muestras dentro de la resolución de la técnica de medida (EDS). La reproducibilidad de las muestras es, por lo menos en lo que se refiere a la composición, muy alta.

Un análisis de los resultados obtenidos en esta sección refleja, en primer lugar, la naturaleza claramente anómala de la codeposición de cobalto, níquel y hierro en la zona de baja polarización. Observamos cómo el hierro, metal menos noble, se electrodeposita de manera preferente ya que los cocientes Co/Fe y Ni/Fe están, en todos los casos, por debajo de los respectivos cocientes de concentración de iones en la disolución. Comparando los cocientes Co/Ni y $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ queda patente que la incorporación de níquel a las muestras se ve inhibida con respecto a los otros dos metales. Aumentando la polarización del sustrato, las razones Co/Fe en la aleación y $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ en el electrolito se igualan pero la reacción de reducción de Ni^{2+} sigue estando inhibida.

Podemos justificar estos hechos considerando que la electrodeposición de una aleación está controlada fundamentalmente por dos procesos: la cinética de la transferencia de electrones en la reacción de reducción y el transporte de

iones desde el electrolito hacia el sustrato (conocido como transporte de masa) [57]. La velocidad de la reacción de transferencia de electrones aumenta con el sobrepotencial (incremento negativo del potencial con respecto al potencial de equilibrio de la reacción de reducción), mientras que el transporte de masa es independiente de la polarización y depende, entre otros factores, de la agitación del electrolito y de la concentración de iones. Al aumentar la polarización del electrodo aumenta la velocidad de la reacción de reducción, por lo que la etapa que limita la velocidad de electrodeposición es la difusión de iones hacia el cátodo y, por lo tanto, la composición de la muestra se va aproximando a la concentración de iones en la disolución, tal y como hemos observado.

Estos resultados son similares a los encontrados por Zhuang y Podlaha en experimentos realizados con un electrodo de disco rotante (*Rotating Disk Electrode - RDE*) en electrolitos ricos en Fe^{2+} [67], en los que observan que, para potenciales entre -0.8 y -1.2 V, el crecimiento de níquel está inhibido y el de hierro catalizado. El crecimiento de cobalto está inhibido para $E < -1.1$ V (vs. Ag/AgCl) y catalizado a partir de entonces. En nuestro caso, la transición ocurre para $E \lesssim -1.25$ V.

La naturaleza anómala de la electrodeposición de aleaciones de CoNiFe hace que la obtención de una muestra con una composición determinada no pueda realizarse de una manera sencilla sino que necesita de pruebas para determinar, de manera experimental, la relación entre los parámetros de electrodeposición y la composición.

En cuanto a la falta de homogeneidad en muestras crecidas con polarización elevada, si tenemos en cuenta que el transporte de masa sobre la superficie del cátodo es muy poco homogéneo en la celda electroquímica utilizada, parece razonable que las muestras sean poco homogéneas cuando la electrodeposición está controlada por el transporte de masa. En la zona de control por cinética de la reacción las muestras son mucho más homogéneas, ya que la velocidad de reacción es la misma en toda la superficie. Sólo hay que proporcionar un

nivel de agitación suficientemente elevado para garantizar que la composición del electrolito en contacto con la superficie del sustrato sea igual en todas las zonas del mismo.

Por lo tanto, en la zona de baja polarización obtenemos muestras de composición homogénea. Además, hemos comprobado que en esta zona la producción de muestras es reproducible. Por lo tanto, elegimos esta zona de potenciales ($E \leq 1.2$ V) para electrodepositar las muestras utilizadas en el resto de este estudio. Variando el potencial de crecimiento podemos obtener muestras con distinta composición, si bien las variaciones de composición obtenidas de este modo son pequeñas. Para conseguir cambios grandes en la composición de las aleaciones es necesario variar la concentración de iones en el electrolito.

3.1.6. Control de potencial y control de densidad de corriente

Hasta ahora hemos presentado resultados de películas delgadas electrodepositadas con control de potencial. Como ya mencionamos en la sección 2.1.1, este método de crecimiento permite controlar mejor el crecimiento que el control galvanostático porque, entre otras cosas, no requiere conocer con exactitud la superficie de la muestra. No obstante, a la hora de incorporar materiales electrodepositados a la fabricación de dispositivos a escala industrial se utiliza la electrodeposición galvanostática porque su aplicación es mucho más sencilla: requiere sólo dos electrodos y utiliza una fuente de corriente en lugar de un potencióstato. Además, en la mayoría de los trabajos publicados hasta la fecha, los autores optan por la electrodeposición galvanostática.

Por estas razones tratamos de comprobar si las películas obtenidas por ambos métodos tienen, al menos en el caso del CoNiFe, propiedades similares.

Electrodepositamos potencióstáticamente una serie de muestras utilizando el electrolito II y midiendo la corriente entre ánodo y cátodo. En la figura 3.6 puede verse que, excepto en los primeros 5 segundos, la densidad de corriente se mantiene constante durante la electrodeposición.

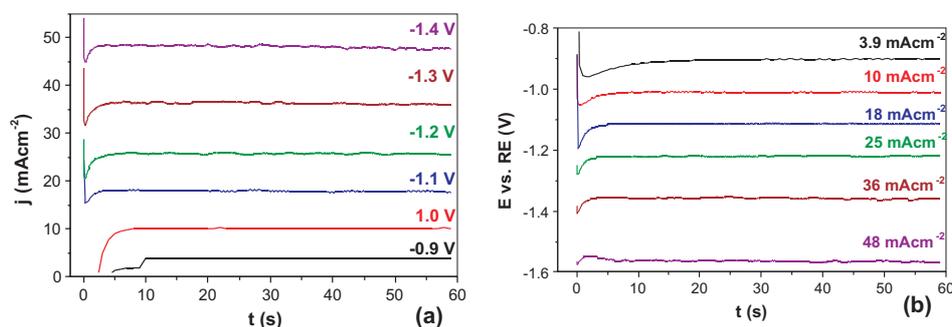


Figura 3.6. (a) Variación de la densidad de corriente en los procesos de deposición potenciostática. (b) Variación del potencial en los procesos de crecimiento galvanostático.

Utilizando las densidades de corriente medidas, electrodepositamos galvanostáticamente películas de CoNiFe. Comprobamos que el potencial se mantiene constante durante todo el proceso excepto, de nuevo, en los primeros segundos (figura 3.6.b). No obstante, los valores a los que se estabiliza el potencial sólo se corresponden con los esperados para los valores de densidades de corriente menores que 18 mAcm⁻².

Hemos realizado medidas de composición en estas muestras que confirman que, en la zona de baja polarización y baja densidad de corriente, la composición de las mismas es independiente del método elegido para su crecimiento.

La variación de la composición con la densidad de corriente aparece en la figura 3.7. Observamos que al aumentar la densidad de corriente aumenta la cantidad de níquel en las muestras y disminuye la de hierro. El contenido de cobalto aumenta ligeramente al aumentar la densidad de corriente hasta 25 mAcm⁻² y, a partir de entonces, comienza a descender. Este comportamiento es similar al observado en la sección anterior, para muestras crecidas potenciostáticamente y al observado en trabajos previos de electrodeposición de aleaciones de CoNiFe con control de densidad de corriente [29,68]. Además, las muestras crecidas con baja densidad de corriente (y por tanto, baja polarización) son de nuevo mucho más homogéneas.

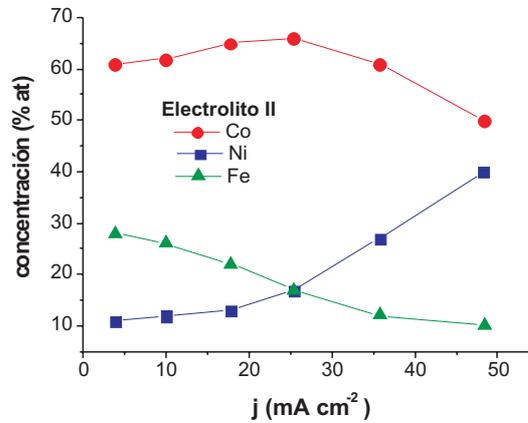


Figura 3.7. Variación de composición con la densidad de corriente para muestras electrodepositadas con el electrolito II.

Las muestras crecidas en la zona de baja polarización o baja densidad de corriente presentan la misma dependencia de la composición con los parámetros de la electrodeposición. Medidas de XRD y MOKE confirman que la estructura cristalina y las propiedades magnéticas también son muy similares. Por tanto, las propiedades de aleaciones crecidas potenciostáticamente y las de aleaciones crecidas galvanostáticamente son muy similares, siempre y cuando las condiciones de crecimiento sean equivalentes.

3.2. Caracterización estructural y magnética

Presentamos en esta sección los resultados más relevantes obtenidos en el estudio de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de películas delgadas de 1 μm de espesor nominal.

3.2.1. Estructura cristalina

El estudio de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD) muestra que es posible encontrar películas con estructura fcc, con estructura bcc y películas en las que coexisten ambas estructuras (figura 3.8.a). Aparecen

los picos (100) y (200) de la estructura fcc y el pico (110) (en torno a $2\theta = 45^\circ$) de la estructura bcc. En ningún caso observamos picos correspondientes a la estructura hcp a pesar de que algunas muestras tienen gran cantidad de cobalto. Observamos además que las muestras con estructura mixta presentan picos de difracción bastante más anchos, lo que indica un menor tamaño de grano, si bien la proximidad del pico correspondiente al sustrato, de mayor intensidad, no permite realizar una estimación adecuada del tamaño de grano. En la figura 3.8.b puede observarse cómo las muestras ricas en Ni tienen tendencia a cristalizar en fase fcc y las muestras ricas en Fe en estructura bcc.

Observamos en la figura 3.8.c cómo, en las muestras con estructura bcc, el pico (110) se desplaza hacia valores de θ menores al aumentar el contenido de hierro, aproximándose al valor $\theta = 44.67^\circ$, que corresponde al α -Fe. Esto supone un aumento del parámetro de red a medida que aumenta el contenido de hierro (ver tabla 3.4). Al introducirse en la red de hierro los átomos de cobalto y níquel, de menor tamaño, producen una disminución del tamaño de la celda unidad y, por lo tanto, del parámetro de red. En las muestras con estructura fcc no observamos ninguna variación de las posiciones de los picos.

$\text{Co}_{53}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{37}$	$\text{Co}_{53}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_{36}$	$\text{Co}_{54}\text{Ni}_{13}\text{Fe}_{33}$	$\text{Co}_{54}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_{32}$	$\alpha\text{-Fe}$
2.833 Å	2.830 Å	2.825 Å	2.824 Å	2.87Å

Tabla 3.4. Parámetro de red de las aleaciones cuyo espectro de XRD aparece en la figura 3.8.c

La presencia de estructura cristalina bcc, fcc y mixta en estas aleaciones ha sido comprobada por numerosos autores, si bien la ventana de composiciones para las que aparece cada una de ellas varía entre unos estudios y otros. La zona en la que obtenemos muestras con estructura mixta queda ligeramente desplazada hacia la zona de mayor contenido de níquel con respecto a las medidas realizadas por Liu, Evans y Zangari [32] en electrolitos similares y a las realizadas por Osaka y colaboradores en electrolitos sin SCA, pero se ajusta bastante bien, sorprendentemente, a la zona obtenida por Osaka y

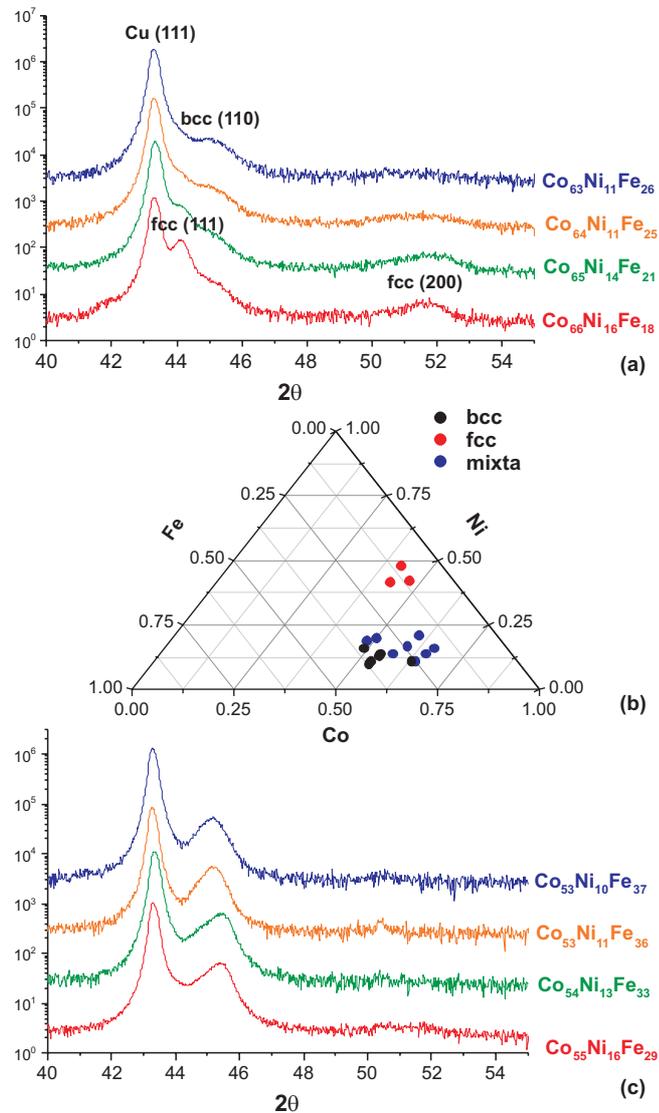


Figura 3.8. (a) Espectro de difracción de rayos X para muestras con distinta composición. Puede observarse la transición de estructura bcc a fcc, pasando por una estructura mixta. (b) Relación entre composición y estructura cristalina. (c) Espectro de difracción para muestras con alto contenido de hierro. Puede observarse un desplazamiento del pico (110) de la estructura bcc al variar el contenido la cantidad de hierro en la aleación.

colaboradores en muestras electrodepositadas en electrolitos con SCA [30]. La estructura cristalina no sólo depende de la composición de la muestra y del electrolito sino también de las condiciones de crecimiento, lo que puede explicar estas diferencias. Lo que sí queda establecido es que, independientemente de la composición de las muestras con estructura mixta, pequeños aumentos del contenido de níquel (o hierro) aumentan la proporción de la estructura fcc (o bcc) en la aleación.

En cuanto al tamaño de grano, Nam y colaboradores han obtenido por THEED valores de 15 nm para la estructura bcc, 20 nm para la fcc y 10 nm para la mixta [69], si bien estos resultados han sido obtenidos en muestras con mayor contenido de hierro que las presentadas en este trabajo. Uniendo este resultado al ensanchamiento de los picos de difracción que hemos observado en las muestras con estructura mixta podemos concluir que el tamaño de grano de éstas es inferior al del resto de muestras.

3.2.2. Propiedades magnéticas

La medida de los ciclos de histéresis de todas las muestras estudiadas revela que existe un amplio rango de composiciones en el que es posible conseguir aleaciones con campo coercitivo inferior a 250 Am^{-1} . Aunque no existe una relación clara entre composición y campo coercitivo, puede observarse en la figura 3.9.a que las muestras con contenido de hierro entre el 20% y el 35% presentan un menor campo coercitivo. Estas muestras se encuentran en la región de composición para la que se observa una estructura cristalina de tipo mixto bcc-fcc (figura 3.9.b), si bien no todas las muestras con $H_C < 250 \text{ Am}^{-1}$ tienen estructura mixta ni todas las muestras con estructura cristalina mixta presentan esos valores de campo coercitivo. Esta zona de bajo campo coercitivo se corresponde aproximadamente con la zona en la que las muestras presentan alta imanación de saturación [28, 32, 66].

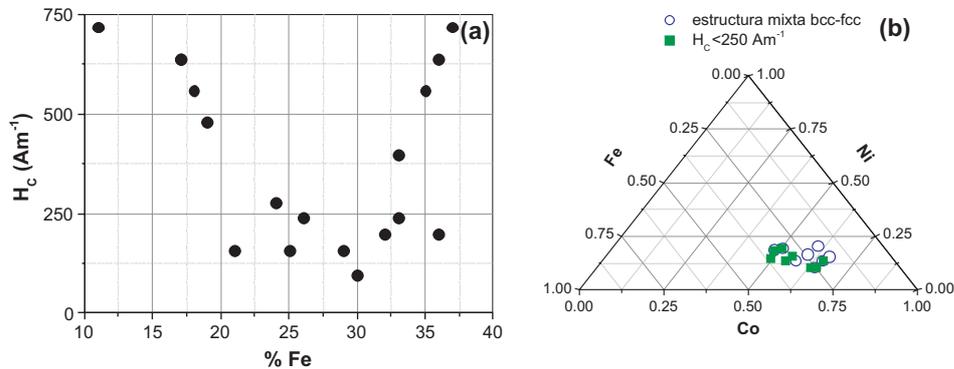


Figura 3.9. Dependencia del campo coercitivo con la composición. (a) Variación del campo coercitivo con el contenido en Fe. (b) Relación entre el campo coercitivo y la estructura cristalina. Puede observarse cómo las muestras con bajo campo coercitivo se sitúan en la zona de estructura cristalina mixta bcc-fcc.

La correspondencia entre estructura mixta y bajo campo coercitivo ha sido observada por otros autores [28, 29, 33]. Podemos justificar este hecho por el menor tamaño de grano de las películas con estructura mixta.

Representamos en la figura 3.10 los ciclos de histéresis de distintas muestras con estructura cristalina mixta. Observamos que las muestras con bajo campo coercitivo presentan una clara anisotropía cristalina uniáxica, con un eje fácil de imanación que corresponde a la dirección horizontal del sustrato en la celda electroquímica. Se observa, sin embargo, que el campo coercitivo correspondiente al eje difícil no es cero, al igual que la remanencia. Esto indica que existe una dispersión considerable de la dirección del eje fácil. En algunos casos, la dispersión de anisotropía es todavía mayor y aparecen ciclos como el representado en la figura 3.10.c. Las películas con campo coercitivo mayor de 500 Am^{-1} no presentan anisotropía.

Algunos autores han relacionado la existencia de la anisotropía uniáxica con la presencia de estructura mixta bcc-fcc [68]. Nosotros hemos encontrado muestras con estructura bcc y comportamiento magnético similar — aniso-

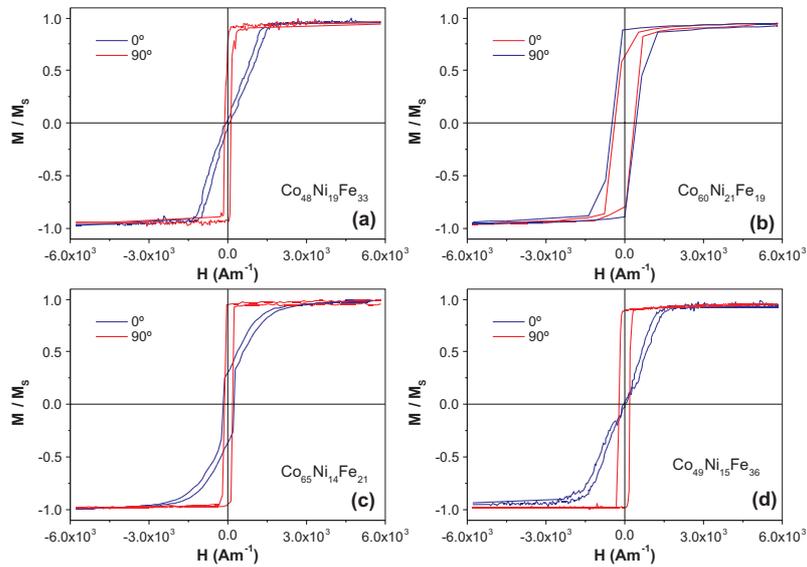


Figura 3.10. Ciclos de histéresis medidos por MOKE. La posición 0° corresponde a la dirección vertical del sustrato durante el crecimiento.

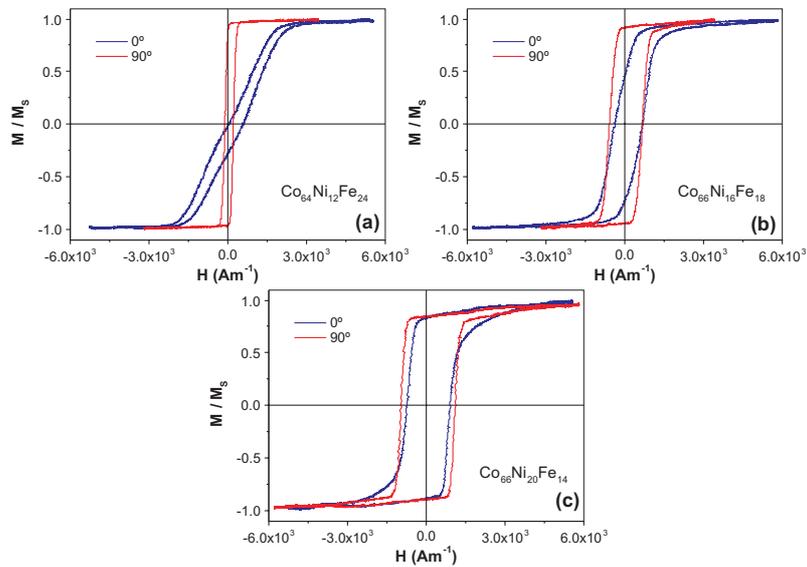


Figura 3.11. Ciclos de histéresis medidos por MOKE en muestras electrodepositadas con campo aplicado continuo de 3000 Am^{-1} .

tropía uniáxica y bajo campo coercitivo — (figura 3.10.d) con lo que la relación entre anisotropía y estructura cristalina no queda tan clara.

Con el fin de investigar la posibilidad de inducir anisotropías durante el crecimiento, electrodepositamos algunas muestras en presencia de un campo magnético externo continuo de 3000 Am^{-1} , aplicado en el plano de la muestra. El comportamiento de estas muestras, que puede observarse en la figura 3.11, es similar al de las muestras electrodepositadas en ausencia de campo, si bien ahora observamos presencia de anisotropía uniáxica en muestras con campo coercitivo inferior a 900 Am^{-1} . Además, el campo aplicado, lejos de disminuir la dispersión de la anisotropía, produce un aumento de la misma, como queda reflejado en el aumento del campo coercitivo correspondiente a la dirección de difícil imanación.

El campo externo, por tanto, contribuye a la aparición de la anisotropía cristalina, pero no consigue una perfecta alineación de los ejes fáciles de los distintos microcristales que forman la aleación. Liu y Zangari proponen la utilización de sustratos más texturados para evitar la dispersión del eje fácil, consiguiendo películas muy delgadas sin apenas dispersión [70] crecidas sobre NiFe. No obstante, la dispersión de anisotropía crece con el espesor y, para muestras de $1 \mu\text{m}$, es prácticamente independiente del sustrato, con lo que el problema queda todavía abierto.

3.3. Estudio de las películas delgadas en función de su espesor

Como hemos visto en la figura 3.6, la densidad de corriente y el potencial se mantienen constantes, independientemente del método de crecimiento elegido, excepto en los primeros segundos de crecimiento. A la vista de este resultado, decidimos estudiar la influencia del espesor de las películas en la composición y propiedades magnéticas de las mismas. Para ello, fabricamos películas de espe-

sor variable entre 100 nm y 2 μm utilizando control de potencial ($E = -1.0\text{ V}$) y de corriente ($j = 9.5\text{ mAcm}^{-2}$).

En la figura 3.12 podemos ver que la dependencia de la composición y del campo coercitivo con el espesor de las muestras es la misma, independientemente del método elegido para el control del crecimiento. Esto sirve para acentuar aún más la equivalencia de ambos métodos de crecimiento.

Observamos que cuando el espesor es inferior a 250 nm la composición cambia y el campo coercitivo aumenta drásticamente. Esta dependencia es la misma que la observada por Liu y col. en aleaciones crecidas galvanostáticamente [29,70]. Aunque en un trabajo posterior, Tabakovic y col. no encuentran dependencia de la composición con el espesor [71], los autores lo atribuyen a la presencia de aditivos (SCA y NaLS) en su electrolito.

En la figura 3.13 puede verse la estructura de dominios magnéticos para las zonas marcadas como a, b y c en la figura 3.12.

Cuando el espesor es inferior a 500 nm (a y b) observamos paredes de Néel, además de una estructura de dominios ondulados (*ripple domains*) que forman un ángulo próximo a 45° con respecto al eje fácil. Estas estructuras

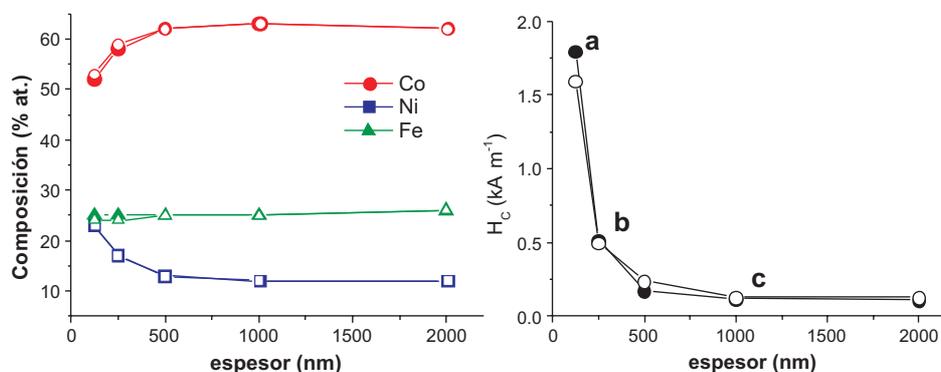


Figura 3.12. Dependencia de la composición y del campo coercitivo con el espesor. Los símbolos sólidos corresponden a muestras electrodepositadas con potencial constante ($E=-1.0\text{ V}$) y los símbolos abiertos a muestras electrodepositadas con corriente constante ($j=9.5\text{ mAcm}^{-2}$).

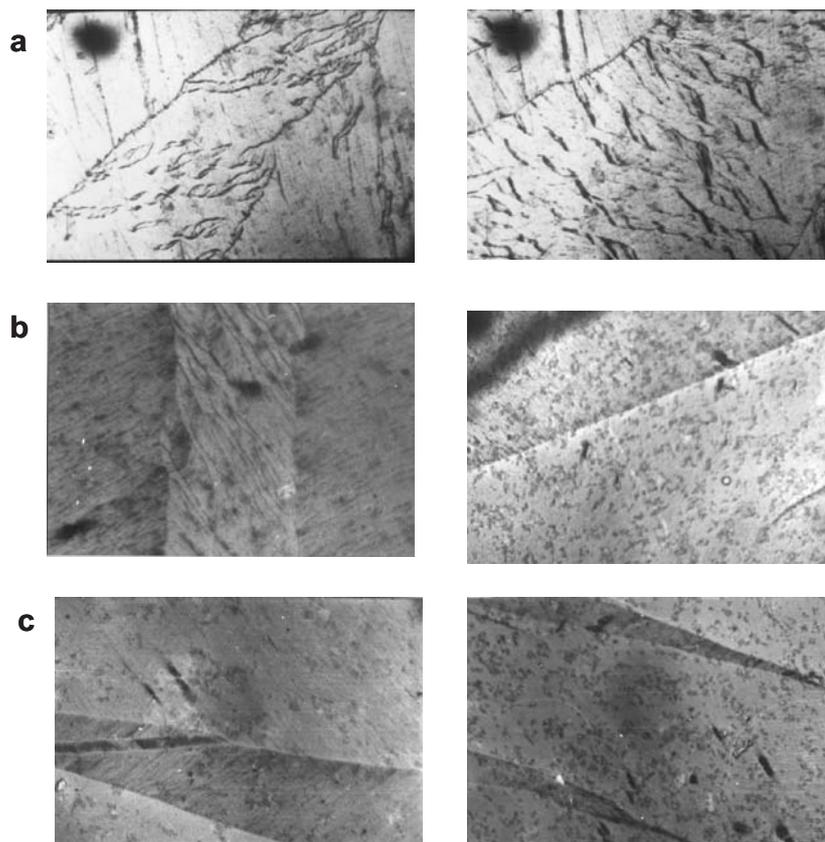


Figura 3.13. Estructura de dominios de películas delgadas de CoNiFe. Las letras a, b y c se corresponden con las de la figura 3.12

pueden moverse por interacción magnetostática con las paredes de Néel. Dos paredes con diferente sentido de rotación de *spines* mueven estas estructuras en sentidos diferentes, lo que lleva a la aglomeración de los dominios ondulados, como puede verse en la figura 3.13.a. Estas aglomeraciones y su interacción con las dos paredes explican el aumento del campo coercitivo.

Cuando el espesor es mayor de 500 nm (c) observamos paredes de Bloch y dominios en forma de pica. Estos dominios se nuclean en los bordes de la muestra y crecen hasta que el anclaje de las paredes es suficientemente grande como para impedir su movimiento. Entonces se nuclea otro dominio y empieza a crecer. El proceso continua hasta que el campo es suficientemente grande como para que un dominio se extienda desde un borde hasta el opuesto. Entonces, la pared de dominio es libre de moverse — se mueve sin aumentar su área — y la muestra queda saturada.

En estas muestras observamos numerosas zonas de *enganche* de las paredes, que se corresponden con *saltos* en la imanación observados en algunos ciclos de histéresis, y que dificultan los procesos de imanación.

Las estructuras de *ripple domains* han sido observadas recientemente en muestras de CoNiFe con estructura bcc [68] y están relacionadas fundamentalmente con fluctuaciones de la dirección de fácil imanación. En las muestras con estructura cristalina mixta se ha observado una tendencia favorable hacia la estructura fcc conforme aumenta el espesor [71]. Es posible por lo tanto que, aunque las muestras de 1 μm de espesor tengan estructura mixta, al disminuir el espesor aumente la contribución de la estructura bcc y, por lo tanto, aparezcan estructuras de dominios ondulados.

No tenemos constancia de que la estructura de dominios de muestras de 1 μm de espesor con estructura cristalina mixta haya sido previamente observada. Vemos que los dominios son bastante anchos, lo cual seguramente suponga un problema para su observación por MFM, que es la técnica utilizada en los estudios de otros autores. La técnica de Bitter, aunque no permite

distinguir con tanto detalle la microestructura de los dominios, permite observar áreas más grandes en la muestras. La observación de dominios en estas muestras y su movimiento con el campo aplicado no presenta ningún problema utilizando esta técnica.

Las paredes de Bloch que forman los dominios en forma de pica se mueven más fácilmente que las paredes que forman las estructuras de dominios ondulados, lo que justifica el menor campo coercitivo de las muestras de mayor espesor. Las estructuras de dominios que hemos observado permiten, por tanto, explicar la variación de las propiedades magnéticas de las muestras con el espesor.

3.4. Principales resultados obtenidos y conclusiones

Recogemos en esta sección un resumen de los resultados obtenidos en el estudio de las aleaciones electrodepositadas sobre sustrato conductor, antes de pasar a la descripción de los resultados obtenidos en aleaciones de CoNiFe electrodepositadas sobre sustratos semiconductores.

Hemos realizado la electrodeposición de aleaciones de CoNiFe utilizando electrolitos diluidos sin aditivos, comprobando la importancia de reducir su pH y las concentraciones de los iones electroactivos, en especial del ión Fe^{2+} para mejorar su estabilidad de éstos.

Los análisis de voltametría cíclica realizados muestran un único proceso de reducción, que garantiza la electrodeposición de una aleación y no de los elementos por separado. El potencial de reducción varía ligeramente al agitar el electrolito, por lo que es recomendable no variar las condiciones de transporte de masa en la electrodeposición para garantizar la reproducibilidad de los experimentos a realizar con el sistema CoNiFe.

Hemos establecido una polarización mínima del electrodo de -0.9 V para la electrodeposición de las muestras, lo que garantiza un ritmo de crecimiento

razonablemente elevado.

El estudio de la relación entre los parámetros de crecimiento y la composición de las aleaciones nos ha permitido establecer una región de potenciales, entre -1.2 V y -0.9 V, en la que las muestras son homogéneas y su crecimiento reproducible. Esta es una zona de *codeposición anómala*.

Hemos comprobado también que en esta zona de baja polarización, las propiedades de las muestras son independientes de que se elija para su fabricación electrodeposición potencioestática o galvanostática.

Las muestras pueden cristalizar con dos posibles estructuras: bcc y fcc. Las muestras en las que coexisten ambas estructuras presentan por lo general campo coercitivo menor, seguramente debido a un menor tamaño de grano.

Observamos anisotropía uniáxica en las muestras con $H_c < 500$ Am⁻¹, si bien con una dispersión considerable de la dirección del eje fácil de imanación. Electrodepositando las muestras en presencia de un campo magnético continuo es posible conseguir muestras anisótropas con $H_c < 900$ Am⁻¹, pero la dispersión de anisotropía es aún mayor.

Al reducir el espesor de las películas delgadas por debajo de 500 nm se produce una variación drástica de la composición y un aumento del campo coercitivo. El estudio de la estructura de dominios revela la existencia de paredes de Néel y dominios ondulados para las muestras más delgadas y de paredes de Bloch en forma de pica para películas con espesores de 1 μm. Estas estructuras de dominios permiten explicar el comportamiento del campo coercitivo con el espesor.

En resumen, hemos encontrado unas condiciones de electrodeposición para las que es posible obtener, de manera reproducible, aleaciones de CoNiFe homogéneas y con buenas propiedades blandas que, de acuerdo con trabajos de otros autores, tienen alta imanación de saturación. Estos materiales son muy buenos candidatos para reemplazar a las aleaciones de Ni-Fe no sólo en sistemas de grabación magnética, sino en otros dispositivos de tipo inductivo.

3.5. Electrodeposición de CoFe y CoNiFe sobre sustratos semiconductores

3.5.1. Electrodeposición de materiales magnéticos sobre semiconductores

En los últimos años se están realizando numerosos esfuerzos para integrar la física de semiconductores con el magnetismo, bien fabricando semiconductores ferromagnéticos, bien desarrollando heteroestructuras que integren semiconductores y materiales ferromagnéticos. En este tipo de estructuras aparecen fenómenos de transporte en los que el *spin* del electrón juega un papel fundamental, lo que ha llevado a la aparición de un nuevo tipo de electrónica conocida como electrónica de spin (*spintronics*) o magnetoelectrónica [72, 73].

La fabricación de estructuras del tipo semiconductor/ferromagnético mediante técnicas en vacío (MBE, *sputtering*), que generalmente se realiza creciendo el material magnético sobre un sustrato semiconductor, produce difusión del material magnético en el semiconductor. La electrodeposición aporta una posible solución a este problema ya que los átomos llegan al sustrato con muy poca energía y además el sustrato se encuentra a temperatura ambiente, con lo que los procesos de difusión son mucho menos importantes.

Las heteroestructuras electrodepositadas cuyas propiedades magnéticas han sido más estudiadas hasta la fecha son Co/Si [74–76], NiFe/Si [77], Co/GaAs [78, 79] y Ni/GaAs [4, 8, 79, 80]. No conocemos ningún estudio de propiedades magnéticas de materiales electrodepositados sobre otros semiconductores distintos de Si o GaAs.

Todos estos trabajos, realizados en películas delgadas (espesor inferior a 200 nm), muestran la aparición de anisotropía magnética inducida por el sustrato semiconductor. Esta anisotropía se pierde al aumentar el espesor de la película delgada. En la mayoría de los casos el crecimiento del material magnético sobre el semiconductor es epitaxial.

La electrodeposición de materiales ferromagnéticos sobre semiconductores, además de suponer un importante campo de estudio para la magnetoelectrónica, es fundamental para la fabricación de dispositivos basados en propiedades de transporte. Estos dispositivos no pueden fabricarse sobre sustratos metálicos porque el sustrato supone un canal para la conducción con resistencia eléctrica muy baja, que degrada las propiedades de transporte de las heteroestructuras. Electrodepositando directamente sobre sustratos semiconductores, varios grupos de investigación han fabricado estructuras de tipo *spin-valve* [9, 81, 82] y multicapas con magnetorresistencia gigante [76, 83].

La electrodeposición sobre semiconductores presenta por lo tanto un campo interesante de estudio tanto fundamental (interacción semiconductor – ferromagnético) como aplicado (magnetoelectrónica, *spin-valves*).

Como complemento a este capítulo, presentamos los resultados que hemos obtenido al electrodepositar películas delgadas de CoFe y CoNiFe sobre GaAs y Ge.

3.5.2. Condiciones de crecimiento

Tanto para la fabricación de las películas de CoFe como para las de CoNiFe utilizamos electrodeposición potenciostática, con las mismas condiciones de crecimiento descritas en la sección 3.1.2. En ambos casos utilizamos una malla de Pt como ánodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

Utilizamos dos tipos de sustratos semiconductores, preparados en el IMEC:

GaAs Utilizamos GaAs tipo n (dopado con 10^{18} cm^{-3} Si) con orientación (100) con un contacto óhmico en la parte posterior realizado con AuGe/Ni/Au.

Ge Utilizamos Ge con orientación (100) con un contacto óhmico en la parte posterior realizado con Al/TiW/Au.

Una vez cortados, limpiamos los sustratos con acetona e isopropanol calientes, los secamos con nitrógeno y los fijamos con cinta adhesiva de Kapton a una lámina de latón conductora que realiza el papel de portamuestras.

Antes de introducir los sustratos en el electrolito los sumergimos durante un minuto en una disolución de NH_4OH al 10 % y durante medio minuto en agua para eliminar la oxidación superficial. La disolución de amonio disuelve los óxidos de Ga. Los óxidos de Ge y de As son solubles en agua.

CoFe

Para la electrodeposición de CoFe utilizamos como electrolito una disolución con 0.2 M de CoSO_4 , 0.01M de FeSO_4 y 0.4 M de H_3BO_3 . Ajustamos el pH a 4.0 con H_2SO_4 . Utilizamos para todas las muestras un potencial de crecimiento de -1.2 V y variamos el tiempo de electrodeposición para obtener películas delgadas con espesor nominal de 20 nm y 100 nm.

CoNiFe

Para la electrodeposición de las aleaciones de CoNiFe utilizamos el electrolito IV (ver tabla 3.1) y un potencial de crecimiento de -1.2 V. Fabricamos muestras de 20 nm, 100 nm y $1 \mu\text{m}$ sobre GaAs y de 20 nm sobre Ge.

3.5.3. Caracterización estructural y magnética

CoFe

La composición de las aleaciones de CoFe, medida por EDS en las muestras de 100 nm de espesor, resulta ser de $\text{Co}_{93}\text{Fe}_7$ para la película crecida sobre GaAs y de $\text{Co}_{92}\text{Fe}_8$ para la crecida sobre Ge, diferencia que no es muy significativa ya que está dentro del margen de error de la técnica. Por lo tanto, se puede considerar que todas las muestras tienen aproximadamente la misma composición. No obstante, mientras que en la muestra crecida sobre GaAs no observamos diferencias de composición entre el centro y los bordes, la muestra crecida sobre Ge es mucho menos homogénea, mostrando diferencias de composición mayores del 2 % entre el centro y los bordes.

Todas las películas delgadas crecidas presentan una estructura cristalina mixta fcc-hcp.

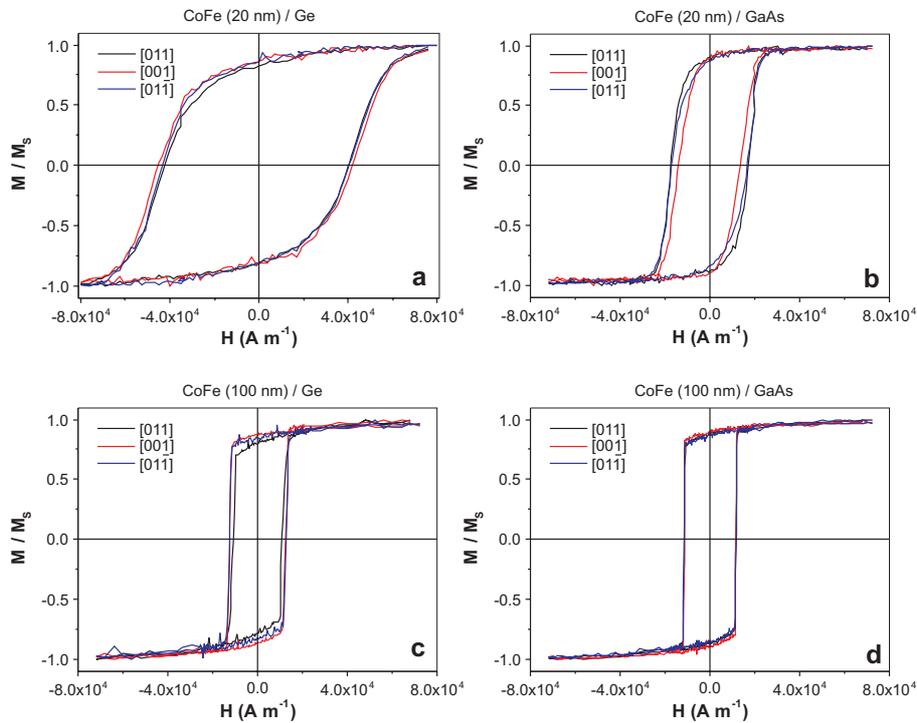


Figura 3.14. Ciclos de histéresis de aleaciones de CoFe crecidas sobre sustratos semiconductores. Las direcciones indicadas corresponden a direcciones del sustrato.

Los ciclos de histéresis de las aleaciones de CoFe aparecen en la figura 3.14. Puede observarse cómo todas las muestras son prácticamente isotropas. El ciclo de histéresis de las muestras de 100 nm de espesor es independiente del tipo de sustrato utilizado (figuras 3.14.c y 3.14.d). Al reducir el espesor se produce un aumento del campo coercitivo, que es especialmente significativo en la muestra crecida sobre Ge. Esto seguramente sea debido simplemente a que no conseguimos una película continua sino islas de CoFe sobre el sustrato.

CoNiFe

En este caso, al disponer sólo de una muestra crecida sobre Ge con espesor de 20 nm, demasiado pequeño para que la medida de composición por EDS tenga sentido, realizamos únicamente medidas de composición en las películas crecidas sobre GaAs. Obtenemos $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{14}\text{Fe}_{34}$ con 100 nm de espesor y $\text{Co}_{54}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{34}$ con $1\mu\text{m}$. En cuanto a la homogeneidad, si bien el contenido de Co apenas varía del borde al centro, observamos variaciones del 2% en el contenido de Fe y Ni.

La composición de estas muestras se corresponde con la que se obtiene al electrodepositar muestras sobre sustrato metálico con el mismo electrolito pero con menor polarización del sustrato. Esto se debe a que en este caso medimos los potenciales entre el contacto óhmico y el electrolito y, aunque los semiconductores utilizados están bastante dopados, la caída de potencial en su interior no es despreciable. Además, los fenómenos electroquímicos en una interfase líquido/semiconductor son distintos a los que ocurren en una interfase líquido/metal. Por eso no es posible extrapolar a este caso los resultados del estudio de crecimiento de aleaciones de CoNiFe realizado en la sección 3.1.5.

Todas las películas muestran una estructura cristalina del tipo bcc, al igual que las películas de composición similar crecidas sobre sustrato metálico (ver sección 3.2.1).

En cuanto a las propiedades magnéticas, comenzamos comparando los ciclos de histéresis de las películas de 20 nm de espesor (figura 3.15).

Puede observarse que, mientras la película crecida sobre GaAs es bastante isotrópica, la crecida sobre Ge presenta una marcada anisotropía, con un eje fácil en la dirección $[011]$ y un eje difícil en la dirección $[01\bar{1}]$. En la parte inferior de la figura (figura 3.15.c) observamos la variación de la remanencia al cambiar la dirección de medida en el plano de la muestra. Se observa claramente la presencia de anisotropía.

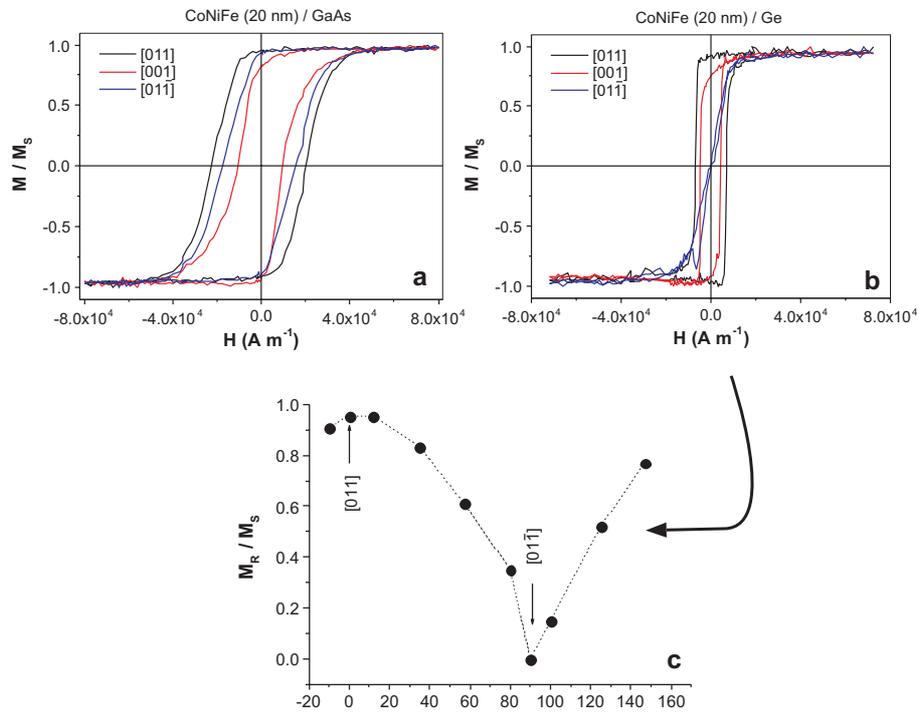


Figura 3.15. Ciclo de histéresis de películas delgadas de CoNiFe de 20 nm de espesor crecidas sobre (a) GaAs y (b) Ge. En (c) aparece la variación de la remanencia en la película crecida sobre Ge. El ángulo de 0° corresponde a la dirección [011].

Al aumentar el espesor de la película crecida sobre GaAs el campo coercitivo va disminuyendo, alcanzando un valor de 1200 A/m para la muestra de 1 μm de espesor (figura 3.16.a) Aunque la forma de los ciclos de histéresis varía al medir en distintas direcciones del plano de las películas, no aparecen direcciones fáciles de imanación claramente definidas.

3.5.4. Discusión de los resultados y conclusiones

Observamos que las películas delgadas de CoFe son isotrópicas, tanto sobre Ge como sobre GaAs mientras que las de CoNiFe presentan una marcada anisotropía cuando son crecidas sobre Ge. La anisotropía es mucho más débil

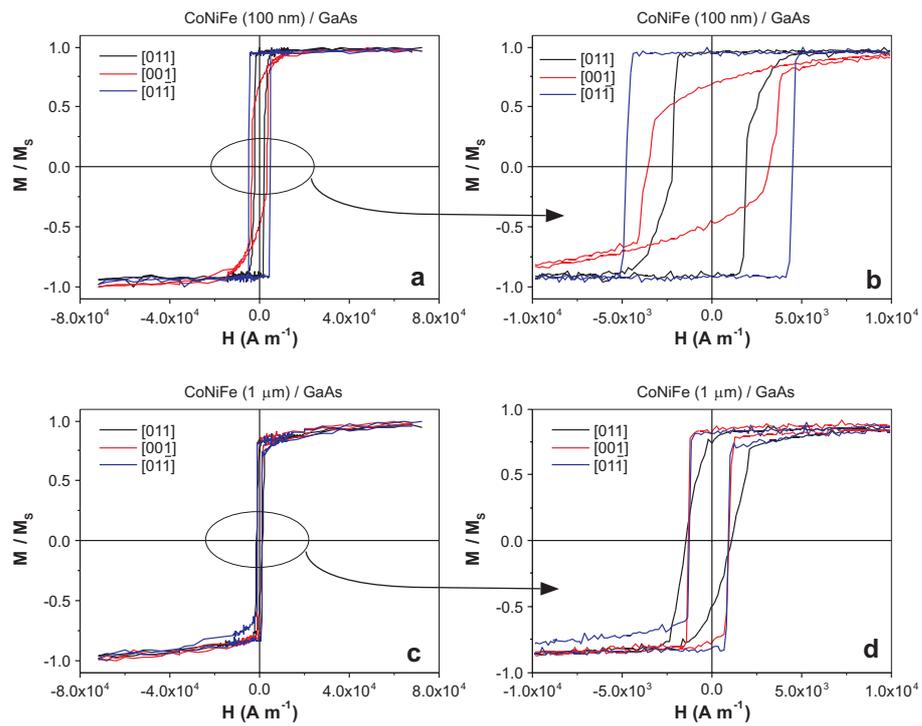


Figura 3.16. Ciclos de histéresis de películas delgadas de CoNiFe de 100 nm (a) y 1 μm (c) crecidas sobre GaAs. Las figuras (b) y (d) son ampliaciones de la zona central de los ciclos (a) y (c).

y con mucha mayor dispersión en las películas crecidas sobre GaAs. Además, esta decrece a medida que aumenta el espesor.

La anisotropía observada en las películas delgadas crecidas sobre GaAs puede ser inducida por la naturaleza polar de la superficie del sustrato. Esta anisotropía, que es muy fuerte en el caso de películas delgadas de níquel [78], se reduce considerablemente en presencia de cobalto [79]. Esto puede explicar la presencia de una anisotropía muy débil en las películas de CoNiFe de este estudio — con muy poca cantidad de níquel — y la ausencia de la misma en las aleaciones de CoFe. Al ser una anisotropía inducida por el sustrato, no es de extrañar que disminuya hasta desaparecer al aumentar el espesor.

Sorprende sin embargo la fuerte anisotropía observada en la película de CoNiFe crecida sobre Ge, sustrato no polar que, por lo tanto, no debería tener una contribución significativa en la aparición de anisotropía. No obstante, dado que solamente hemos obtenido una muestra con anisotropía, no podemos dar una explicación sobre este hecho. Algunas hipótesis para explicar este fenómeno son la anisotropía inducida por tensiones causadas por el desacoplo entre los parámetros de red de sustrato y recubrimiento y la posible presencia en el sustrato de defectos y escalones que pudieran definir direcciones preferentes de imanación.

También observamos que el mismo tipo de sustrato de Ge no induce anisotropía en las aleaciones de CoFe. Teniendo en cuenta que la anisotropía magnetocristalina de las aleaciones de CoFe es mayor que la de las aleaciones de CoNiFe, puede que en el primer caso, la anisotropía magnetocristalina sea también mayor que la inducida por el sustrato. Como las muestras son policristalinas, una orientación al azar de los ejes cristalinos conduce a la ausencia de anisotropía en las muestras.

En resumen, hemos explorado las posibilidades que ofrece la electrodeposición de películas delgadas sobre sustratos semiconductores distintos del silicio. La electrodeposición de aleaciones, tanto de CoFe como de CoNiFe so-

bre este tipo de sustratos es sencilla, si bien requiere de un estudio previo de la relación entre los parámetros de la electrodeposición y las propiedades de las películas delgadas, porque los resultados obtenidos utilizando electrodos conductores no son directamente extrapolables a este caso.

El GaAs, semiconductor ampliamente utilizado como sustrato, no es muy efectivo para la inducción de anisotropía en este tipo de aleaciones. Este hecho seguramente esté relacionado, como hemos visto, con el carácter policristalino de las muestras así como con el bajo contenido de níquel de las películas utilizadas en este estudio. La débil anisotropía inducida por el sustrato se reduce considerablemente al aumentar el espesor de las películas, desapareciendo completamente para espesores de 1 μm .

Mención aparte merece la utilización, por primera vez, de Ge para la electrodeposición de películas delgadas ferromagnéticas, que ha dado unos resultados excelentes. Nos ha permitido obtener películas delgadas de CoNiFe (20 nm) con clara anisotropía uniáxica y con campo coercitivo relativamente bajo ($\sim 800 \text{ Am}^{-1}$). El sistema CoNiFe/Ge presenta una buena alternativa a los sistemas estudiados hasta la fecha para la fabricación de heteroestructuras semiconductor/ferromagnético por electrodeposición, con la gran ventaja de que el óxido de Ge es soluble en agua, lo que facilita la preparación de los sustratos.

Capítulo 4

Aleaciones amorfas de cobalto y fósforo

Como hemos visto en la introducción de la tesis, desde su descubrimiento a principios de los años 50, las aleaciones amorfas de Co-P han sido muy estudiadas, tanto en lo relativo a su estructura como a sus propiedades magnéticas. A pesar de ello, al comenzar este estudio no habían sido utilizadas como núcleo de ningún dispositivo.

Este capítulo recoge los resultados obtenidos en la búsqueda de las condiciones de crecimiento óptimas para que las propiedades magnéticas de estas aleaciones sean las adecuadas para utilizarlas como núcleos de sensores, dispositivos que desarrollaremos en el capítulo 5. Mostramos cómo, utilizando una densidad de corriente adecuada en el proceso de electrodeposición, es posible obtener aleaciones formadas por capas ferromagnéticas de distinta composición que presentan anisotropía en el plano y un campo coercitivo comparable al de las aleaciones producidas por enfriamiento ultrarrápido.

Estudiamos previamente, en la sección 4.1.3, la viabilidad de electrodepositar este tipo de aleaciones con electrolitos a temperatura ambiente, lo que facilitaría enormemente la integración de estos materiales en dispositivos. Como veremos, los resultados obtenidos no han sido satisfactorios.

4.1. Preliminares

4.1.1. Una breve introducción

Como ya hemos comentado anteriormente, los primeros trabajos de producción de recubrimientos amorfos de Co-P por electrodeposición datan de principios de los años 50. La mayoría de los investigadores que han estudiado estas aleaciones se han basado en el libro publicado por Brenner en 1963, en el que se recogen los principales resultados obtenidos con esta aleación hasta esa fecha [84]. Desde entonces, la investigación se ha centrado fundamentalmente en el estudio y mejora de las propiedades magnéticas de estos materiales, dejando a un lado el estudio de los mecanismos de la electrodeposición. Sólo a partir de la década de los 90 algunos investigadores han retomado el estudio de la química del proceso.

La mayoría de los electrolitos estudiados utilizan H_3PO_3 como fuente de fósforo. Los electrolitos suelen tener alta concentración de iones Co^{2+} ($\sim 1\text{M}$) procedente sólo de CoCl_2 [22] o de CoCl_2 con CoCO_3 [84] o CoSO_4 [85, 86]. Para alcanzar un pH adecuado se utilizan diversos ácidos, generalmente H_3PO_4 o, a veces, H_3BO_3 o H_2SO_4 .

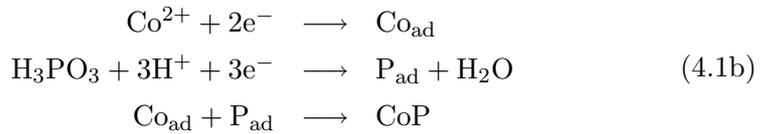
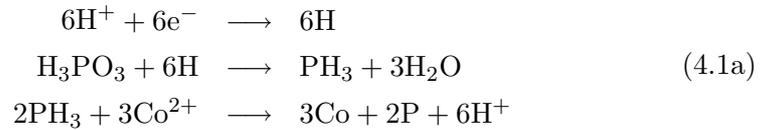
Todos los autores coinciden en que una mayor concentración de H_3PO_3 disminuye la eficiencia y aumenta la cantidad de fósforo en la aleación. También en que la eficiencia es constante para densidades de corriente superiores a 100 mAcm^{-2} y que un aumento en la densidad de corriente enriquece la aleación en cobalto. Es importante notar que los valores de densidad de corriente necesarios para electrodepositar estas aleaciones son un orden de magnitud mayores que los empleados para la electrodeposición de metales en fase cristalina.

En general, la eficiencia de los electrolitos a temperatura ambiente es muy baja, por lo que es necesario trabajar a temperaturas superiores a 60°C . En 1999, S.S. Djokić propuso un electrolito que permite electrodepositar aleaciones de Co-P a temperatura ambiente, si bien su trabajo no presenta carac-

terización magnética alguna de las mismas [86]. Hemos intentado realizar un estudio de aleaciones fabricadas siguiendo el método propuesto por este autor. Recogemos estos resultados en la sección 4.1.3.

4.1.2. Mecanismos de la electrodeposición de CoP. Codeposición inducida

El fósforo, al igual que otros elementos como molibdeno, tungsteno o germanio, no puede electrodepositarse en estado puro. Sin embargo, se deposita con facilidad en presencia de metales de transición como hierro, cobalto, níquel o zinc. Este fenómeno se conoce como codeposición inducida [65]. La electroquímica de los procesos de crecimiento de aleaciones de Co-P es, por lo tanto, bastante más compleja que la de otras aleaciones metálicas y no profundizaremos demasiado en ella. Mencionamos únicamente dos posibles mecanismos propuestos por Fukunaka y colaboradores, basados en trabajos previos sobre electrodeposición de Ni-P [85]:



En el primero de los mecanismos (4.1a), la formación de H en el cátodo reduce el H_3PO_3 a PH_3 . Éste reduce instantáneamente los iones Co^{2+} , que se codepositan, junto con los iones P, en el cátodo. En el segundo mecanismo propuesto (4.1b), los iones P se forman por reducción de H_3PO_3 y H^+ en el cátodo. Posteriormente los átomos de fósforo se incorporan a la red de cobalto. En cualquiera de los dos procesos, la adsorción de H_3PO_3 y la presencia de alta concentración de iones H^+ en el cátodo favorecen la incorporación de fósforo a la aleación. Por eso aumenta el contenido de fósforo al reducir el pH

o aumentar el transporte de masa o la temperatura (ambos procesos facilitan la llegada de iones a las proximidades del cátodo).

4.1.3. Electrodeposición a temperatura ambiente

Los procesos de electrodeposición a temperatura ambiente presentan numerosas ventajas tanto en lo relativo al trabajo en el laboratorio como en lo relacionado con su implementación en la industria. Entre otras, cabe destacar la duración de los electrolitos — una menor temperatura de electrodeposición produce menos evaporación — y la estabilidad de los materiales aislantes (resinas y lacas) utilizados para realizar máscaras en los sustratos. Por estas razones estudiamos la posibilidad de electrodepositar aleaciones de Co-P a partir de electrolitos a temperatura ambiente, tal y como propone S.S. Djokić [86].

La composición del electrolito propuesto aparece en la tabla 4.1. Utilizamos como ánodo una lámina de cobalto de 1 mm de espesor y un pureza del 99.9% suministrada por *GoodFellow* y realizamos la electrodeposición agitando el electrolito.

Compuesto químico	Concentración (g/l)
CoSO ₄ ·6H ₂ O	70
CoCl ₂ ·6H ₂ O	15
H ₃ PO _s	25
H ₃ PO ₄	40
NaOH	hasta pH = 1.4.

Tabla 4.1. Composición del electrolito utilizado en la electrodeposición de aleaciones de Co-P a temperatura ambiente, según Djokić [86].

Comenzamos utilizando sustratos de Si/Ta/Cu para la electrodeposición, pero observamos cómo la superficie de la muestra aparece agrietada y fracturada incluso para tiempos cortos de electrodeposición. Las figuras 4.1.a y 4.1.b muestran el aspecto de una muestra crecida con una densidad de corriente de 200 mAcm⁻² durante 5 minutos. Mostramos imágenes de los bordes de la

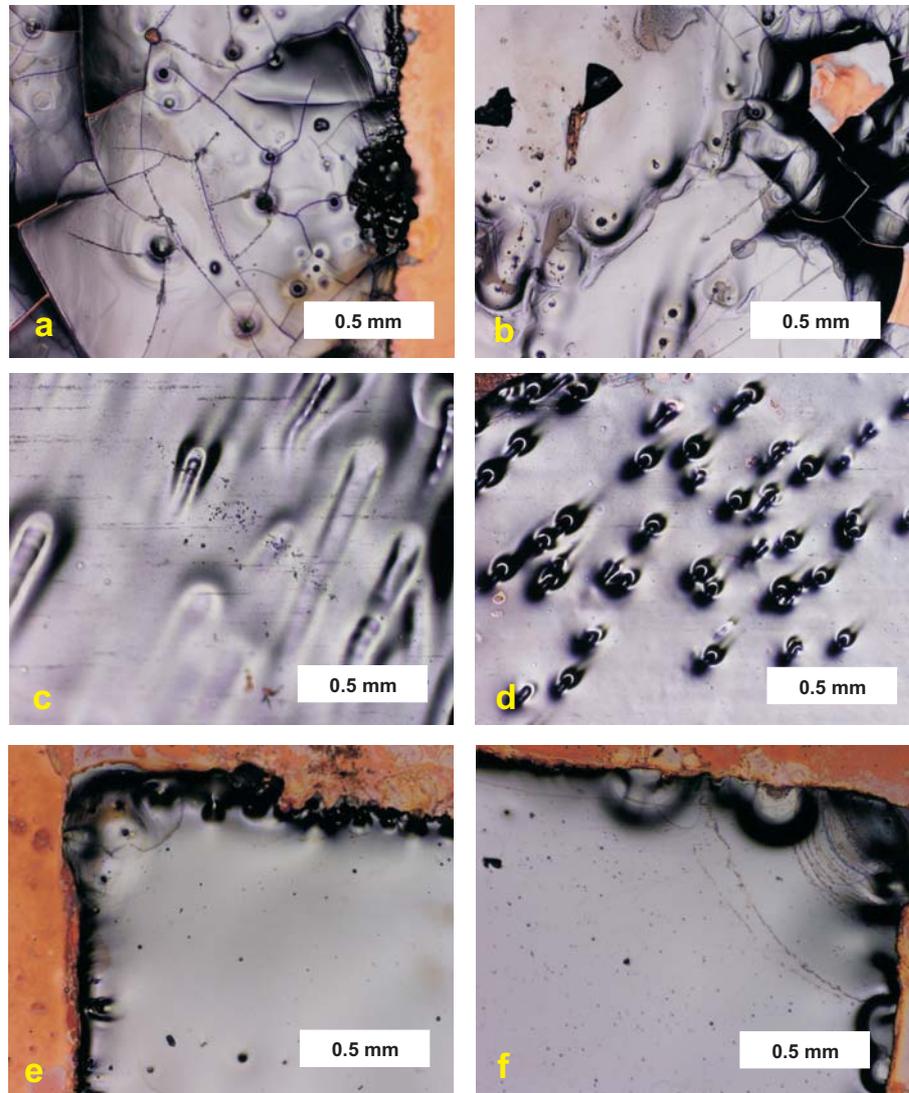


Figura 4.1. Imágenes de microscopía óptica de la superficie de las muestras de Co-P crecidas con el electrolito de la tabla 4.1. Las cuatro primeras fotos corresponden a muestras crecidas a temperatura ambiente: (a) y (b) sobre sustrato rígido y (c) y (d) sobre sustrato deformable. (e) y (f) corresponden a muestras crecidas sobre sustratos rígidos a 60°C y 80°C respectivamente

muestra porque es el lugar por el que las muestras más delgadas comienzan a fracturarse. Al aumentar el tiempo de crecimiento y, por lo tanto, el espesor, las fracturas se extienden por toda la superficie de la muestra.

En su artículo, S.S. Djokić mencionaba la presencia de estriaciones en la superficie debidas a la evolución de H_2 , pero en ningún caso, de grietas. Utilizaba acero inoxidable como sustrato, mucho más deformable que el silicio. Con el fin de comprobar si la presencia de fracturas en la muestras se debe a la rigidez del sustrato, crecimos muestras en las mismas condiciones, utilizando sustratos de lámina de Cu. En este caso no observamos la presencia de grietas, sino de estriaciones y burbujas, posiblemente debidas a la evolución de H_2 , tal y como se observaba en el trabajo citado (ver figuras 4.1.c y 4.1.d).

Comprobamos también que es posible obtener muestras con el electrolito propuesto por S.S. Djokić sobre sustratos rígidos, siempre y cuando la electrodeposición se realice a temperatura elevada. Las figuras 4.1.e y 4.1.f muestran la superficie de muestras crecidas sobre sustratos de Si/Ta/Cu obtenidas con el electrolito a una temperatura de 60°C y 80°C respectivamente.

Por lo tanto, las grietas aparecen en muestras crecidas a temperatura ambiente sobre sustratos rígidos. Es posible por lo tanto electrodeponer muestras de Co-P a temperatura ambiente siempre y cuando el sustrato utilizado sea deformable. Esto parece indicar que el crecimiento de estas aleaciones a temperatura ambiente lleva asociado la presencia de numerosas tensiones en el recubrimiento, tensiones que se reducen al incrementar la temperatura del electrolito. En el caso de los sustratos de cobre, éste absorbe parte de las tensiones. El silicio no es capaz de absorber estas tensiones y la muestra se fractura.

En este trabajo de investigación estamos interesados en la incorporación de aleaciones de Co-P a dispositivos de tipo planar, generalmente fabricados sobre Si o sobre placas de circuito impreso (PCB) o, lo que es lo mismo, sustratos rígidos. Por tanto, la electrodeposición de Co-P a temperatura ambiente no nos resulta interesante.

4.2. Electrodeposición de Co-P

4.2.1. Condiciones de crecimiento

Una vez comprobada la dificultad de fabricar muestras de Co-P utilizando electrolitos a temperatura ambiente optamos por utilizar un electrolito similar a los propuestos por Brenner [84] que ya había sido utilizado en trabajos anteriores realizados en el *Laboratorio de Magnetismo* y en el *Grupo de Dispositivos Magnéticos* de la UCM [49, 87, 88]. La composición del mismo aparece en la tabla 4.2. Para su preparación utilizamos compuestos químicamente puros que disolvimos en agua desmineralizada. Utilizamos CoCl_2 y H_3PO_4 suministrados por *Panreac*, y H_3PO_3 suministrado por *Merck*. El compuesto más crítico en la preparación de los electrolitos, CoCo_3 , fue suministrado por *Alfa*.

Compuesto químico	Concentración	
	(g/l)	(M)
CoCo_3	39.4	0.33
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	181	0.76
H_3PO_3	65	0.79
H_3PO_4	50	0.51

Tabla 4.2. Composición del electrolito utilizado en este trabajo para la electrodeposición de aleaciones de Co-P.

Como ánodos empleamos láminas de cobalto de 1 mm de espesor y una pureza del 99.9% suministradas por *GoodFellow*. Como sustratos utilizamos tanto láminas de Cu como sustratos fabricados por *sputtering*. Durante todo el proceso mantuvimos constante la temperatura del electrolito, a 80°C, y añadimos agua desmineralizada para compensar la evaporación, de forma que el nivel del mismo se mantuviera constante.

Tal y como recomiendan los trabajos previos, utilizamos agitación del electrolito y vibración del cátodo para facilitar el desprendimiento de las burbujas de H_2 que se generan en el mismo.

Fabricamos dos tipos distintos de muestras, controlando la corriente entre ánodo y cátodo durante el proceso de electrodeposición:

Monocapas. Denominaremos así a las muestras electrodepositadas usando una densidad de corriente constante j durante un tiempo t . Utilizaremos estos dos parámetros para identificar las muestras.

Multicapas. Denominaremos así a las muestras fabricadas utilizando una densidad de corriente formada por pulsos (ver figura 4.2.a). Cada periodo está formado por dos pulsos de duración T_1 y T_2 , con valores de densidad de corriente j_1 y j_2 . Para caracterizar las multicapas utilizaremos estos parámetros, así como el número de periodos N .

En la figura 4.2.b aparece la variación de la densidad de corriente y del voltaje entre ánodo y cátodo en un periodo, en un proceso real de electrodeposición de multicapas. Puede verse cómo el voltaje *sigue* la variación de la densidad de corriente prácticamente sin retraso.

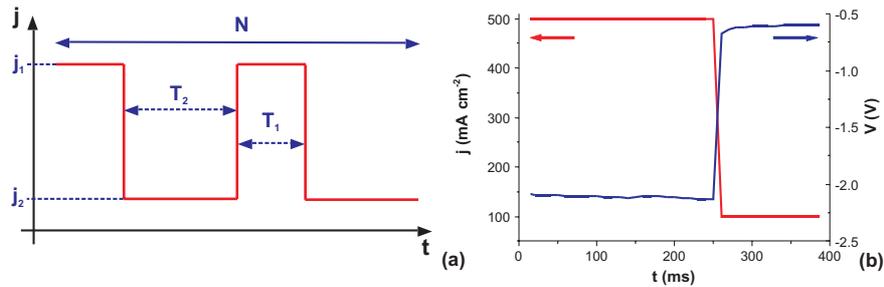


Figura 4.2. (a) Densidad de corriente utilizada para la electrodeposición de *multicapas*. Pueden observarse también los diferentes parámetros que caracterizan ésta. (b) Variación de la densidad de corriente y del voltaje entre ánodo y cátodo en uno de los pulsos del crecimiento de *multicapas*.

4.2.2. Influencia de los parámetros de la electrodeposición

Antes de comenzar con la fabricación y caracterización de multicapas, realizamos un estudio previo de monocapas con el fin de caracterizar la influencia de los parámetros de la electrodeposición — densidad de corriente y tiempo de electrodeposición — en la composición y espesor de las muestras obtenidas.

Dependencia de la composición con la densidad de corriente

Para estudiar la dependencia de la composición con la densidad de corriente electrodepositamos dos series de monocapas sobre distintos sustratos (lámina de Cu y *corning-glass*/Ti/Cu) variando la densidad de corriente en el rango $j= 50 - 500\text{mA cm}^{-2}$. Elegimos el tiempo de electrodeposición de forma que todas las muestras tuvieran un espesor superior a $20\ \mu\text{m}$.

F. Cebollada sugiere que no es posible establecer una relación entre la composición y la densidad de corriente porque ésta depende de lo gastado que esté el electrolito [89]. Para evitar este problema utilizamos electrolitos nuevos para cada serie de muestras. Además, electrodepositamos la última muestra de cada serie en las mismas condiciones que la primera sin encontrar diferencias apreciables de composición entre ambas muestras.

Realizamos las medidas de composición promediando entre varias medidas tomadas en el centro de las muestras.

El primer resultado destacable es que la composición de todas las muestras corresponde a valores de contenido de fósforo para los cuales la aleación es amorfa y ferromagnética, de acuerdo con los trabajos publicados anteriormente [90]. Comprobamos este extremo midiendo el ciclo de histéresis de todas las muestras utilizadas en este estudio, obteniendo en todos los casos un ciclo característico de un amorfo y comprobando la existencia de un eje fácil de imanación perpendicular a la superficie en las mismas.

En la figura 4.3 puede observarse cómo la aleación se empobrece en fósforo a medida que la densidad de corriente aumenta. Observando la figura vemos

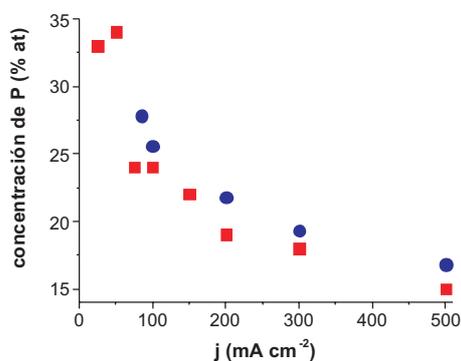


Figura 4.3. Variación del contenido en fósforo con la densidad de corriente. Los círculos corresponden a muestras crecidas sobre sustratos de *corning-glass*/Ti/Cu y los cuadrados a muestras crecidas sobre lámina de Cu.

también que, aunque los datos correspondientes a las dos series de muestras (crecidas a partir de distintos electrolitos) no coinciden exactamente, la variación cualitativa es la misma. Es importante para lo que sigue resaltar que, pasando de 100 mAcm^2 a 500 mAcm^2 es posible variar en casi un 10 % la cantidad de fósforo en la aleación, lo que lleva asociado una variación de imanación de saturación de más del 25 %.

En cuanto a la homogeneidad de las aleaciones, las medidas de composición en distintos puntos de la muestra indican pequeñas variaciones del contenido de fósforo que oscilan entre el 2 % y el 3 %.

Dependencia del espesor con la densidad de corriente

Un estudio del perfil de espesor de las monocapas electrodepositadas sobre sustratos de *corning-glass*/Cr/Cu muestra diferencias de espesor de más del 50 % entre los bordes y el centro de la muestra (figura 4.4.a). En las multicapas encontramos un comportamiento similar, si bien la superficie es más homogénea (ver figura 4.4.b).

El hecho de que en los bordes, la muestra tenga un espesor mayor que

en el centro es característico de los recubrimientos fabricados por electrodeposición y está relacionado con el hecho de que la distribución de corriente, tanto eléctrica como de iones, no es homogénea en la superficie del cátodo.

En trabajos anteriores se han propuesto soluciones para evitar este perfil de espesor en muestras de Co-P electrodepositadas. G. Rivero y F. Cebollada consiguen un perfil de espesor más homogéneo utilizando anillos de guarda [49, 89]. W. Ruythooren utiliza un portamuestras en el que el sustrato se encuentra perfectamente encajado entre paredes aislantes de forma que asegura un flujo homogéneo de iones hacia la superficie del sustrato [20].

Aunque ambas soluciones son interesantes y permiten conseguir aleaciones electrodepositadas con espesor aproximadamente homogéneo en toda la superficie, las dos complican enormemente el proceso de electrodeposición. La primera dificulta el diseño de los sustratos y, sobre todo, la miniaturización ya que hace necesario incluir anillos de guarda dentro de las máscaras. La se-

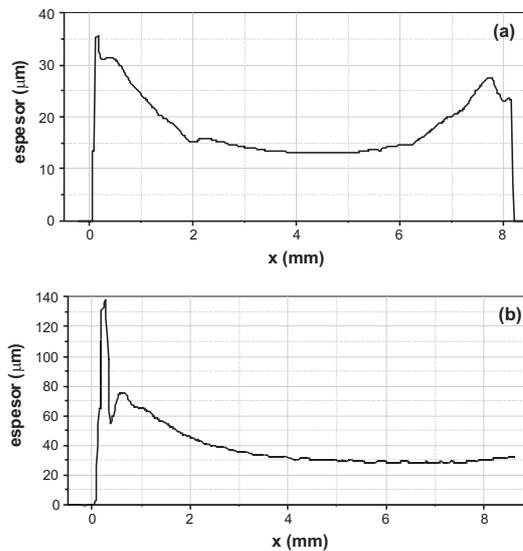


Figura 4.4. Perfil de espesor medido en aleaciones de Co-P (a) monocapa ($j=200 \text{ mAcm}^{-2}$ y $t=175 \text{ ms}$) y (b) multicapa ($j_1=500 \text{ mAcm}^{-2}$, $t_1=244 \text{ ms}$, $j_2j_2=200 \text{ mAcm}^{-2}$, $t_2=610 \text{ ms}$ y $N=1024$)

gunda es fácil de implementar para la fabricación de muestras con geometría sencilla (*cintas* por ejemplo) y de cierto tamaño, pero muy complicada cuando la geometría se complica (núcleos de sensores) o el tamaño es reducido. Por estas razones en este trabajo no utilizamos ninguna de estas dos posibles soluciones y asumimos que el espesor de las muestras no es homogéneo. Al hablar del espesor de las monocapas de CoP nos referiremos al espesor en el centro de las mismas.

Estudiamos cómo varía el espesor de las muestras con los parámetros de electrodeposición. Como puede verse en la figura 4.5.a el espesor es proporcional al tiempo de electrodeposición. Obtenemos ritmos de crecimiento entre 8 nm/s ($j=100 \text{ mAcm}^{-2}$) y 80 nm/s ($j=500 \text{ mAcm}^{-2}$), ritmos muy superiores a los que se alcanzan con técnicas de crecimiento en vacío. El espesor también varía linealmente con la densidad de corriente (figura 4.5.b).

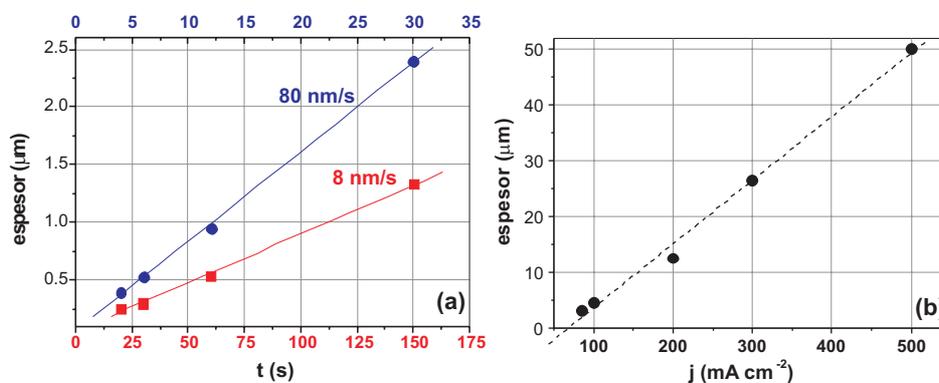


Figura 4.5. (a) Variación del espesor con el tiempo de crecimiento en monocapas de Co-P para densidades de corriente de 100 mAcm^{-2} (cuadrados) y 500 mAcm^{-2} (círculos). (b) Variación del espesor con la densidad de corriente para monocapas electrodepositadas durante 10 minutos.

4.3. Propiedades magnéticas

Como comentamos en la sección 1.1.2, las películas de Co-P de más de $10 \mu\text{m}$ de espesor presentan un eje fácil de imanación perpendicular a la superficie [44, 45]. Diversos investigadores del *Laboratorio de Magnetismo* de la Universidad Complutense mostraron que es posible controlar la anisotropía magnética de estas aleaciones utilizando una densidad de corriente alterna durante el proceso de electrodeposición. Eligiendo adecuadamente la forma de la densidad de corriente se obtiene una multicapa con capas ferromagnéticas y no magnéticas alternadas — multicapas FM/NM — que presenta anisotropía en el plano [49, 87, 88]. En esta sección mostramos que también es posible controlar la anisotropía mediante la electrodeposición de multicapas en las que todas las capas son ferromagnéticas — multicapas FM/FM.

Para estudiar las propiedades magnéticas de las multicapas FM/FM fabricamos dos series de películas, que llamaremos series A y B, con los valores de densidad de corriente que aparecen en la tabla 4.3. Ajustamos los tiempos de obtención para que todas las capas que forman cada multicapa tuvieran aproximadamente el mismo espesor, siendo el espesor total $30 \mu\text{m}$ en todos los casos.

	serie A	serie B
j_1 (mAcm^{-2})	500	500
j_2 (mAcm^{-2})	85	variable 85-400
composición	$\text{Co}_{83}\text{P}_{17}/\text{Co}_{74}\text{P}_{26}$	$\text{Co}_{83}\text{P}_{17}/\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ $x = 18 - 26$
N	variable 1 - 1024	1024

Tabla 4.3. Valores de densidad de corriente utilizados para la obtención de las series A y B de películas de Co-P.

En la serie A variamos el espesor de las capas que forman la multicapa, manteniendo constante la composición de las mismas. En la serie B variamos la diferencia de M_S entre dos capas contiguas, manteniendo el mismo espesor de las capas. En ambos casos obtenemos una película delgada formada por capas ferromagnéticas con distinta M_S o, lo que es lo mismo, una película delgada ferromagnética con modulación de imanación de saturación en la dirección perpendicular a la superficie.

Realizamos la medida de los ciclos de histéresis de las muestras por inducción, sin separar la muestra del sustrato, con el campo aplicado paralelo a la superficie del sustrato y con una frecuencia de medida inferior a 5 Hz.

Vemos en la figura 4.6.a cómo, a medida que aumenta N y, por lo tanto, disminuye el espesor de cada una de las capas que forman la multicapa, las muestras de la serie A pasan de tener un eje fácil perpendicular a la superficie a tener anisotropía en el plano. En la serie B (figura 4.6.b) esto ocurre a medida que la diferencia entre j_1 y j_2 y, por tanto, la diferencia de contenido de fósforo entre capas, es mayor.

Para calcular la anisotropía magnética de las muestras necesitamos conocer el valor de la imanación de saturación de cada una de las películas. No hemos podido calcular este valor en nuestro sistema de medida, entre otras cosas, por la dificultad que representa el cálculo de la sección de las muestras debido a su perfil irregular. Por lo tanto, realizamos una estimación de la imanación de saturación para cada una de las muestras interpolando entre las medidas de imanación a temperatura ambiente publicadas por A. García-Arribas y colaboradores [91]. Hemos estimado los valores de densidad a partir de las medidas de Cargill III y Cochrane [92], suponiendo que ésta varía linealmente con el contenido de fósforo, tal y como ocurre en las aleaciones de Ni-P, que tienen estructura similar [93]. Es importante notar que los valores obtenidos, recogidos en la tabla 4.4, son aproximados, pero nos permiten realizar una estimación de la energía de anisotropía.

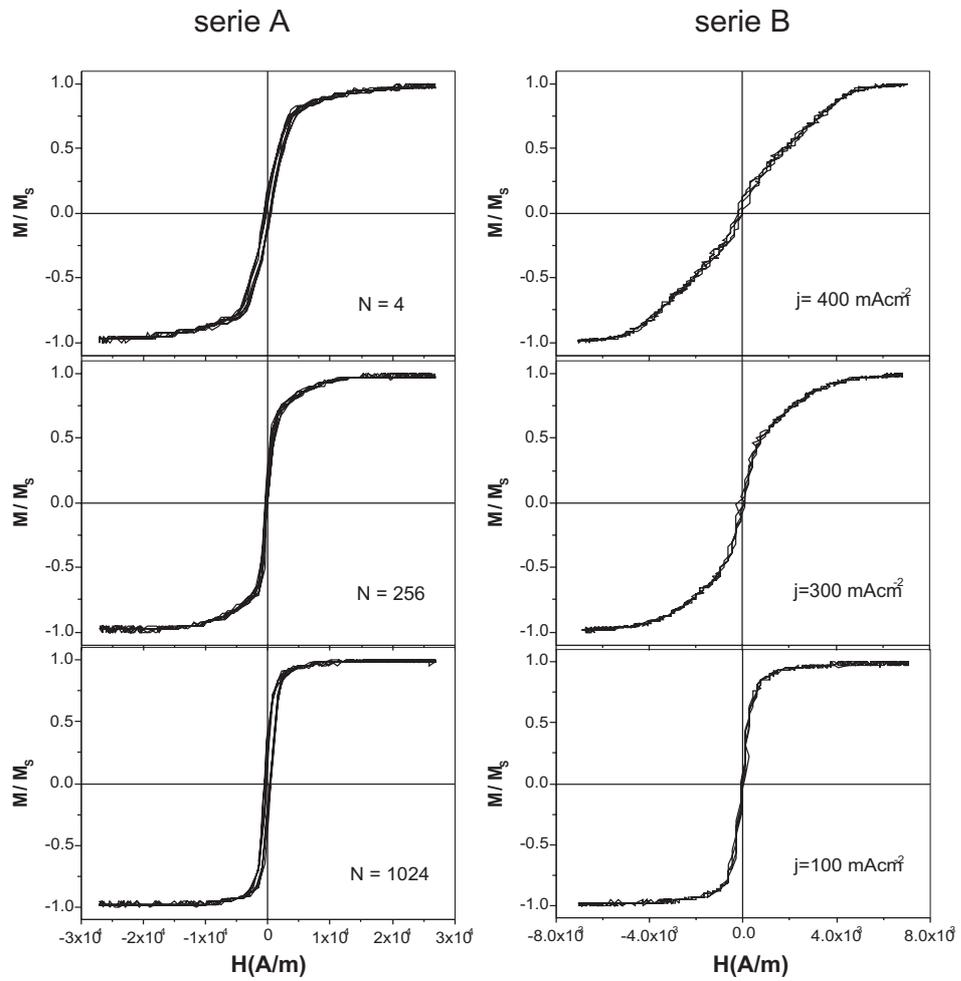


Figura 4.6. Ciclos de histéresis de algunas de las películas de Co-P pertenecientes a la serie de muestras A (a) y B (b).

j (mAcm ⁻²)	%P	σ_0 (Am ² /Kg)	ρ (Kg/m ³)	$\mu_0 M_S$ (T)
85	27.8	39	7750	0.38
100	25.6	56.2	7800	0.55
200	21.8	63.7	7900	0.63
300	19.3	70.5	7950	0.70
400	18.0	72.0	8000	0.72
500	16.8	76.4	8050	0.77

Tabla 4.4. Valores de imanación de saturación de las aleaciones de Co-P estimados a partir de los valores de imanación de [91] y de densidad de [92].

Calculamos la anisotropía a partir de los ciclos de histéresis, mediante integración numérica del área comprendida entre el ciclo de histéresis y el eje de imanación. Representamos en la figura 4.7 la variación que experimenta la anisotropía perpendicular de ambas series de muestras al variar los parámetros de crecimiento, observándose el comportamiento descrito anteriormente al estudiar los ciclos de histéresis: la anisotropía se reduce de forma continua al aumentar N (serie A) o disminuir j_2 (serie B).

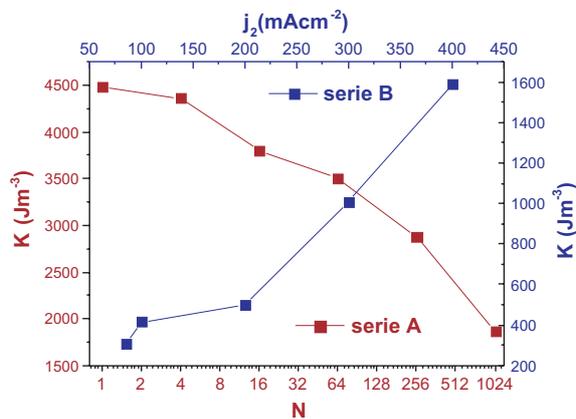


Figura 4.7. Dependencia de la anisotropía magnética con los parámetros de crecimiento en las muestras de la serie A (rojo) y B (azul).

Medimos también los ciclos de histéresis con campo aplicado continuo para poder determinar con mayor precisión el campo coercitivo. Antes de cada medida saturamos la muestra con un campo de 10^4 Am^{-1} . Todas las muestras estudiadas tienen un campo coercitivo comprendido entre 3 y 15 Am^{-1} , valor comparable al de las aleaciones fabricadas por enfriamiento ultrarrápido. Los ciclos de histéresis medidos con campo continuo presentan numerosos saltos de imanación, sobre todo en la zona próxima al campo coercitivo, lo que dificulta dar un valor preciso de H_c para cada muestra. Esto nos ha impedido hasta la fecha encontrar una relación entre el campo coercitivo y los parámetros de obtención de las distintas muestras.

Para comparar nuestros resultados con las propiedades de multicapas FM/NM preparamos una muestra utilizando las condiciones de crecimiento propuestas por C. Favieres en su tesis doctoral [88], con $N=2000$.

En la figura 4.8 comparamos los ciclos de histéresis de ésta película con la muestra de la serie A con $N=1024$, medidos con campo aplicado continuo. Lo primero que se observa es que, aunque ambas tienen anisotropía en el plano,

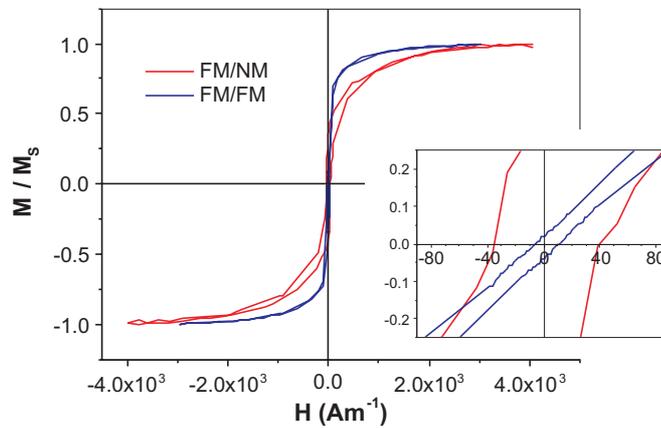


Figura 4.8. Ciclos de histéresis de multicapas FM/FM y FM/NM medidos con campo aplicado continuo. El recuadro es una ampliación de la zona central del ciclo.



Figura 4.9. Estructura de dominios de una monocapa de Co-P. La presencia de dominios tipo *stripe* es característica de la presencia de una fuerte anisotropía perpendicular en la muestra.

el eje fácil está mucho mejor definido en la multicapas FM/FM. Ampliando la zona central observamos que el campo coercitivo de las muestras estudiadas en este trabajo es aproximadamente cuatro veces inferior al observado en la muestra FM/NM.

La variación de anisotropía en estas muestras puede observarse también en la estructura de dominios de las mismas.

La estructura de dominios de una monocapa de Co-P se caracteriza por la aparición de dominios en forma de banda (*stripes*), que reflejan la presencia de una fuerte anisotropía perpendicular (ver figura 4.9).

Sin embargo, en las multicapas estudiadas en este trabajo no se observan stripes sino paredes de Bloch rectas y largas, que se pueden mover fácilmente aplicando un campo magnético perpendicular a las mismas. En la figura 4.10 pueden observarse alguna de estas estructuras de dominios magnéticos.

Hemos observado también la presencia de numerosos puntos de anclaje para las paredes, lo que podría explicar los saltos observados en la medida de los ciclos de histéresis con campo continuo.

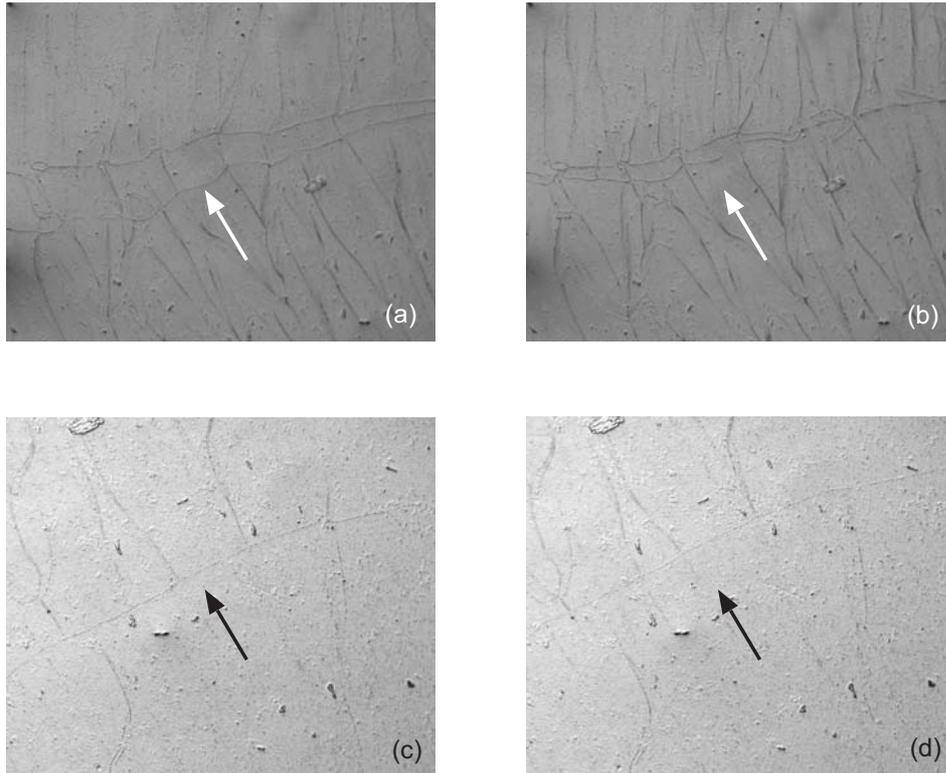


Figura 4.10. Estructura de dominios de multicapas de Co-P antes (a) y (c) y después (b) y (d) de aplicar un campo magnético paralelo a la pared. La anchura de las fotografías es de aproximadamente 0.45 mm.

Discusión de los resultados obtenidos

El resultado fundamental obtenido en esta sección es la dependencia observada de la dirección de eje fácil de imanación con las condiciones de crecimiento. Con el fin de analizar cualitativamente el origen de esta dependencia, modificamos la figura 4.7, y representamos la energía de anisotropía en función de parámetros que tienen mayor relación con la *física* del sistema, como son el espesor de capa en el caso de la serie A y la diferencia de M_s entre capas contiguas en el caso de la serie B (figura 4.11).

Las muestras de la serie A están formadas por capas con la misma composición y distinto espesor. Si representamos la anisotropía en función del espesor de las capas que forman la película observamos que, cuando el espesor de las capas es muy grande, la muestra presenta anisotropía perpendicular, anisotropía que va disminuyendo gradualmente a medida que reducimos el espesor.

La muestras de la serie B están formadas por capas del mismo espesor pero con distinta cantidad de fósforo y, por lo tanto, distinta imanación de saturación. Representamos por lo tanto la variación de anisotropía en función de la diferencia de imanación de saturación entre dos capas contiguas en la

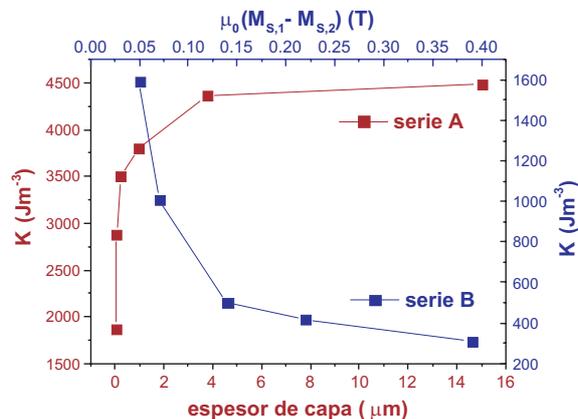


Figura 4.11. Dependencia de la anisotropía magnética con los parámetros físicos relevantes de las muestras de la serie A (rojo) y B (azul).

muestra. Vemos que la anisotropía disminuye al aumentar la diferencia entre la imanación de saturación de ambas capas.

En los dos casos tenemos una modulación, o gradiente, de la imanación de saturación en la dirección perpendicular a la superficie. Esta modulación de M_s es mayor al reducir el espesor de las capas o al aumentar la diferencia entre la M_s de dos capas contiguas. Por tanto, en los dos casos un gradiente mayor de imanación de saturación produce una disminución de la anisotropía perpendicular.

Si la imanación se sitúa en la dirección perpendicular a la superficie, el gradiente de M_s produce la aparición de polos magnéticos, con una energía magnetostática asociada que será mayor cuanto mayor sea el gradiente de imanación. Por lo tanto, a medida que aumenta el gradiente de M_s en la dirección perpendicular a la superficie, es más sencillo situar la imanación en el plano de la muestra. De hecho, llega un momento en que para la imanación es energéticamente más favorable colocarse en el plano de la muestra a pesar de que, estructuralmente, la aleación presenta anisotropía perpendicular, tal y como hemos observado.

Comprobamos por tanto que, al igual que ocurre con las multicapas FM/NM, es posible variar de manera controlada la anisotropía de estas aleaciones eligiendo adecuadamente la densidad de corriente utilizada durante el proceso de electrodeposición. Sin embargo, la estructura de dominios observada por otros autores en las multicapas FM/NM es distinta a la observada en este trabajo en multicapas FM/FM con capas de espesor similar (~ 15 nm). Mientras que en las primeras se han observado paredes cargadas [94], similares a las observadas en monocapas de CoP del mismo espesor, en las estudiadas en este trabajo hemos observado paredes largas y rectas, si bien con numerosos puntos de anclaje.

En las multicapas de tipo FM/NM no hay interacción de canje entre las capas, lo que hace que las capas no magnéticas actúen como zonas de anclaje

para las paredes. En las multicapas FM/FM sí hay interacción de canje entre las capas (todas las capas son ferromagnéticas) lo que hace que la pared se pueda mover por toda la muestra y, aunque las zonas de fluctuación de M_s continúan siendo zonas de anclaje de la pared, el anclaje es menor (al ser la fluctuación de canje menor). Esto, unido al hecho de que la pared es mayor — se extiende en todo el espesor de la muestra — y por tanto, la presión del campo externo sobre ella también es mayor, hace que el campo coercitivo en las multicapas FM/FM sea menor que en las multicapas FM/NM.

En resumen, hemos mostrado cómo es posible electrodepositar aleaciones de Co-P formadas por capas ferromagnéticas de distinta composición, en las que es posible controlar su anisotropía durante el proceso de crecimiento. Las multicapas estudiadas en este trabajo (multicapas FM/FM) son magnéticamente más blandas que las obtenidas por otros autores (multicapas FM/NM). Esto nos va a permitir su introducción como elemento sensor en diversos dispositivos magnéticos.

4.4. Multicapas de Co-P como núcleo en aplicaciones inductivas

Hemos visto que las aleaciones de Co-P en forma de multicapa FM/FM presentan excelentes propiedades como material magnéticamente blando. Además son amorfas y, por tanto, su resistividad es alta, lo que reduce las pérdidas por corrientes inducidas en aplicaciones donde los procesos de imanación se produzcan con frecuencias relativamente elevadas. Decidimos por tanto utilizar estas aleaciones como núcleos de dispositivos de tipo inductivo, como son los sensores tipo *fluxgate*. Las condiciones de crecimiento elegidas para el crecimiento de los núcleos han sido las correspondientes a la serie B de muestras con $j_2=100 \text{ mAcm}^{-2}$.

La principal aplicación desarrollada en esta tesis es un sensor toroidal por lo que la geometría del núcleo es distinta a lo estudiado hasta ahora en este capítulo. Antes de terminar el capítulo estudiamos por tanto las propiedades de estas aleaciones crecidas con forma toroidal.

Con el fin de reproducir las condiciones de crecimiento que necesitaremos en el proceso de fabricación del sensor, realizamos el crecimiento sobre sustratos de cobre toroidales, definidos mediante litografía óptica sobre placas de circuito impreso (ver sección 5.2.2).

La primera dificultad encontrada a la hora de utilizar estos materiales es que el pequeño gradiente de composición observado en las películas se traduce aquí en una diferencia de composición apreciable entre zonas opuestas del toroide, lo que produce asimetrías en los ciclos de histéresis que degradan el funcionamiento del fluxgate (estas asimetrías provocan la aparición de segundo armónico en la respuesta del fluxgate en ausencia de campo externo aplicado). Hemos observado que estas asimetrías se reducen considerablemente suprimiendo la agitación del electrolito durante la electrodeposición. La supresión de la agitación no afecta al ritmo de crecimiento de las películas, por lo que el espesor de las mismas será similar, pero sí afecta a la composición. El contenido de cobalto en las muestras es ligeramente superior pero, como veremos, las propiedades magnéticas siguen siendo excelentes.

Con el fin de poder medir el ciclo de histéresis de los núcleos en la dirección de la circunferencia, taladramos el centro de la placa y realizamos dos bobinados con hilo de cobre barnizado. El procedimiento para la medida del ciclo de histéresis es similar al descrito en la sección 2.3.1, salvo que en este caso no utilizamos compensador y conectamos directamente la salida del circuito secundario al flúxmetro.

En la figura 4.12 mostramos el ciclo de histéresis de uno de los núcleos de fluxgate medido a una frecuencia de 2 Hz. Puede verse que $H_c \sim 10$ A/m y

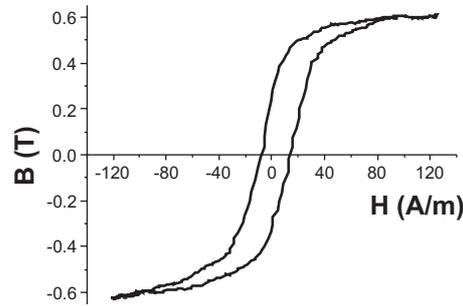


Figura 4.12. Ciclos de histéresis de una multicapa de Co-P con forma toroidal.

$M_R \sim 0.5 M_S$. Realizando una estimación del valor de la permeabilidad sobre el ciclo de histéresis obtenemos un valor de $\mu \sim 10^4$.

El material va a trabajar a frecuencias elevadas. Realizamos la medida del ciclo de histéresis hasta una frecuencia de 10 kHz, que es la máxima frecuencia de medida accesible por nuestro sistema experimental. Observamos (figura 4.13) cómo el campo coercitivo aumenta con la frecuencia, como era de esperar.

De acuerdo con el modelo propuesto por Gyorgy [95], la variación debería ser del tipo $H_c \sim f^\alpha$ con $\alpha = 0.5$. Realizando un ajuste obtenemos $\alpha = 0.25$,

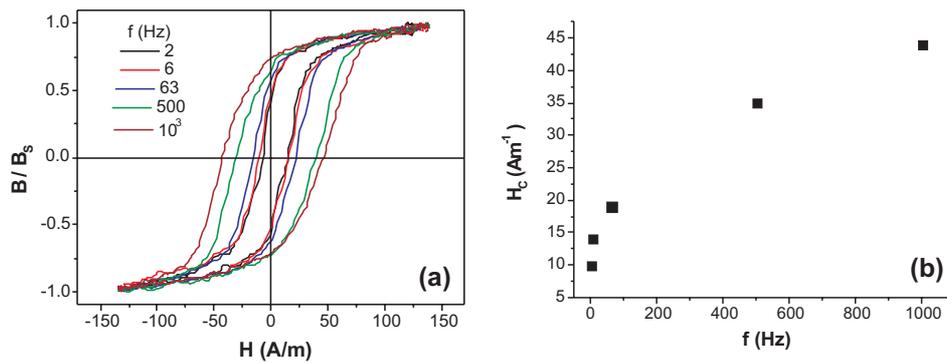


Figura 4.13. (a) Variación del ciclo de histéresis con la frecuencia en multicapas de Co-P. (b) Variación del campo coercitivo con la frecuencia.

valor inferior al esperado. Este efecto, que también ha sido observado por otros autores en cintas e hilos amorfos [96–98], puede ser debido a que Gyorgy consideró constante la distancia entre dominios magnéticos y, por tanto, el número de los mismos en la muestra, pero este número depende también de la frecuencia [96, 99].

En cualquier caso es importante notar que, aunque el campo coercitivo aumenta con la frecuencia, su valor a 1 kHz es inferior al del *permalloy* con campo continuo, que es el material más utilizado en inductores integrados. Por tanto, estas aleaciones son un reemplazo interesante para las aleaciones de Ni-Fe en aquellas aplicaciones en las que no se necesite un valor alto de M_s .

4.5. Conclusiones

De entre todos los resultados obtenidos en este capítulo, hay dos de ellos que merece la pena destacar por lo que suponen para la consecución del objetivo fundamental de la tesis: la integración de materiales magnéticos electrodepositados en dispositivos.

El primero de ellos es la imposibilidad de utilizar la electrodeposición a temperatura ambiente para electrodepositar aleaciones de Co-P sobre sustratos rígidos, al menos con las condiciones de crecimiento propuestas por S.S. Djokic. Las posibilidades que abría el trabajo de este autor para facilitar la integración de este tipo de materiales quedan por tanto pendientes de la elaboración de un nuevo electrolito con algún tipo de aditivo que permita reducir las tensiones internas que se generan durante el crecimiento del material y que, como hemos visto, hacen que las películas se fracturen y no se adhieran a los sustratos.

El segundo resultado, de mayor importancia para el desarrollo de la tesis, es la obtención de aleaciones amorfas de Co-P en forma de multicapa con anisotropía en el plano y campo coercitivo muy pequeño. Hemos comprobado

cómo es posible controlar de manera continua la anisotropía de estas aleaciones durante el proceso de electrodeposición, fabricando muestras con un gradiente de M_s variable en la dirección perpendicular a la superficie. El estudio de la estructura de dominios de estas aleaciones refleja la existencia de paredes largas y rectas. Al ser todas las capas ferromagnéticas, las paredes ocupan todo el espesor de la muestra con lo que pueden moverse con más facilidad en presencia de un campo externo. Esto hace que el campo coercitivo de estas aleaciones sea menor que el de las multicapas FM/NM.

Las aleaciones FM/FM suponen, por tanto, un nuevo avance en el control de la anisotropía de las aleaciones amorfas de Co-P y hacen de éstas candidatas ideales para su uso en sistemas integrados de tipo inductivo.

Por último, hemos visto que, para poder electrodepositar estas aleaciones como núcleos en sensores toroidales es necesario suprimir la agitación en el proceso de electrodeposición. No obstante, hemos comprobado que esto no afecta a las propiedades magnéticas de las muestras, que siguen mostrando anisotropía en el plano y un campo coercitivo similar a la de las aleaciones electrodepositadas agitando el electrolito y haciendo vibrar el sustrato.

Capítulo 5

Aplicaciones en sensores

La industria actual demanda, de manera creciente, dispositivos *pequeños*, lo que ha impulsado enormemente el desarrollo de sensores fáciles de miniaturizar y de integrar. Siguiendo esta línea, uno de los objetivos fundamentales que planteamos al inicio de este trabajo de investigación fue la fabricación de un sensor integrado de dimensiones reducidas.

Recogemos en este capítulo los esfuerzos realizados en este sentido y los resultados obtenidos. Dedicamos gran parte de este capítulo al estudio de un sensor planar tipo *fluxgate*, con núcleo electrodepositado, basado en tecnología de circuito impreso. Este sensor ha sido desarrollado íntegramente en esta tesis doctoral. Presentamos el proceso de fabricación del sensor, su caracterización y un modelo teórico que explica su funcionamiento y permite predecir alguna de sus propiedades.

Durante la realización de esta tesis doctoral también hemos colaborado con otros miembros del *Grupo de Dispositivos Magnéticos* en la fabricación de dispositivos integrados. La colaboración se ha centrado fundamentalmente en la utilización de la electrodeposición para facilitar la miniaturización de los dispositivos o la integración del núcleo ferromagnético en los mismos. Recogemos en la sección 5.3 algunas de estas colaboraciones.

5.1. Sensores fluxgate miniaturizados

Los fluxgates¹ son sensores vectoriales de campo magnético débil. Miden la amplitud y la dirección de campos magnéticos, continuos o alternos de baja frecuencia, en el rango de 100 pT a 100 μ T, con una resolución máxima de 10 pT y una precisión de 1 nT (100 pT y 10 nT respectivamente en dispositivos comerciales). Funcionan además en un amplio rango de temperaturas y presentan una alta estabilidad térmica ($< 1 - 30$ ppm/ $^{\circ}$ C) y muy poca deriva térmica (0.1 nT/ $^{\circ}$ C) [38].

Este tipo de sensores, que comenzó a desarrollarse en los años 30, ha tenido y tiene numerosas aplicaciones entre las que destacan fundamentalmente las aplicaciones militares [38], en geomagnetismo [100, 101], en investigación espacial [102–105] y su uso como brújula electrónica [106–108]. También podemos encontrar aplicaciones en detección de vehículos [109], sensores de corriente [110, 111], caracterización no destructiva de materiales [112, 113] y recientemente, en medicina [114, 115].

Un fluxgate consta de un núcleo de material magnéticamente blando rodeado por dos bobinados, que llamaremos *primario* y *secundario*. El núcleo es excitado periódicamente por un campo magnético alterno creado por una corriente alterna de frecuencia f_0 que circula por el primario. En ausencia de campo magnético externo, el voltaje inducido en el secundario sólo contiene armónicos impares de f_0 . En presencia de un campo continuo externo aparecen armónicos pares en el voltaje inducido, siendo la amplitud del segundo armónico proporcional al campo magnético externo. Puede encontrarse una descripción detallada del funcionamiento de un fluxgate en las referencias [38, 116–118].

El desarrollo futuro de los sensores magnéticos está estrechamente ligado a la posibilidad de miniaturizarlos y de hacerlos compatibles con la tecnología electrónica y microelectrónica. En el caso de los fluxgates hay dos problemas

¹Con el fin de abreviar, en este capítulo utilizaremos los términos *fluxgate* y *fluxgates* para referirnos al sensor o sensores de tipo fluxgate, también conocidos como de núcleo saturado.

tecnológicos que resolver: la miniaturización de las bobinas y la integración del núcleo sensor. Vamos a analizar las posibles soluciones a ambos problemas.

5.1.1. Miniaturización de bobinados

En los últimos años se han propuesto diversas soluciones que permiten la miniaturización de bobinas y con ello, la fabricación de inductores y sensores fluxgate integrados. Existen dos posibles configuraciones: bobinas planas, en las que el material magnético se sitúa sobre las mismas (figura 5.1.a), y la configuración de solenoide *tradicional*, en el que las espiras rodean al núcleo ferromagnético (figura 5.1.b). La utilización de técnicas de microelectrónica (crecimiento en vacío — *sputtering* o CVD —, fotolitografía y ataque químico o reactivo) ha permitido el desarrollo de inductores de ambos tipos: bobinados planos, solución que mayor desarrollo ha experimentado en los últimos años [119–121] y configuraciones del tipo *tradicional* [11,122].

El principal problema que presenta la miniaturización es el aumento de la resistencia de las bobinas y, por consiguiente, de la potencia disipada por las mismas, al reducir la sección de los conductores ya que la miniaturización obliga a disminuir el ancho de pista y las técnicas de crecimiento en vacío no permiten aumentar el espesor de las mismas. Como hemos visto en la sección 1.1, este problema puede ser resuelto mediante combinación de técnicas de litografía y electrodeposición.

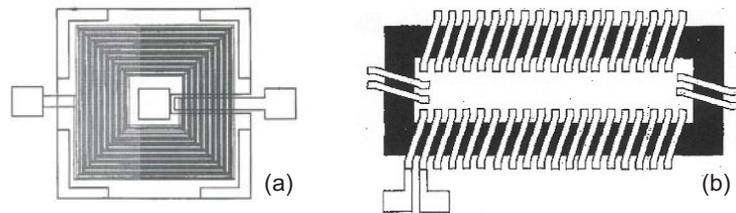


Figura 5.1. (a) Inductor con configuración de bobinas planas fabricado por Sadler y colaboradores [120]. (b) Inductor con configuración *tradicional*, fabricado por Liakopoulos y Ahn [123].

Los fluxgates fabricados utilizando bobinas planares son mucho más sencillos de fabricar, pero su sensibilidad (la del elemento sensor sin amplificar) suele ser inferior a 70 V/T, incluso utilizando frecuencias de excitación próximas a 1 MHz [124–126]. Los diseños pueden mejorarse utilizando configuraciones de flujo cerrado de campo magnético [10,127]. Los fluxgates fabricados con tecnología microelectrónica utilizando la configuración *tradicional* son mucho más complejos de fabricar pero presentan mejores prestaciones. Por ejemplo, Liakopoulos y Ahn han fabricado un dispositivo de 2 x 5 mm² con una sensibilidad de 418 V/T (a 100 kHz) y una resolución de 60 nT [123].

Dentro de la configuración *tradicional*, una configuración muy interesante para la fabricación de dispositivos consiste en la utilización de tecnología de circuito impreso (*Printed Circuit Board* – PCB) para la fabricación de los bobinados. Esta técnica, propuesta y desarrollada a finales de los 90 por el grupo del Prof. Gijs en Lausanne, ha sido utilizada con éxito para la fabricación de inductores y fluxgates planares [128–133].

5.1.2. Integración del núcleo

El otro problema fundamental que abordar en la miniaturización de fluxgates es la integración del núcleo del sensor. En los fluxgates tradicionales se han utilizado *permalloy* y materiales amorfos basados en cobalto. Para la fabricación de microsensores, encontramos en la literatura dos posibilidades: aleaciones amorfas fabricadas por enfriamiento ultrarrápido [124, 126, 134] y películas delgadas de *permalloy* fabricadas por *sputtering* [125] o por electrodeposición [10, 123, 135].

Los materiales amorfos fabricados por enfriamiento ultrarrápido tienen excelentes propiedades como núcleos de sensor. El problema fundamental que presentan es que, para integrarlos, hay que mecanizarlos y pegarlos con *epoxi* a los dispositivos, procesos que pueden inducir tensiones mecánicas y degradar las propiedades de los materiales. Además, la utilización de la fijación mecánica de los núcleos dificulta la producción industrial de los dispositivos y

hace que se degraden con el tiempo.

La segunda solución tiene la ventaja de que el material se crece directamente sobre el sensor, lo que facilita el proceso de integración ya que elimina el proceso de pegado. El principal inconveniente de usar *permalloy*, ya sea preparado por *sputtering* o por electrodeposición, es el espesor del núcleo. El espesor de las películas delgadas crecidas por técnicas de vacío está limitada a unas pocas micras. Aunque la electrodeposición permite crecer espesores mayores, en el caso de la electrodeposición de *permalloy* también se encuentra bastante limitado. Además, el *permalloy*, cuyo campo coercitivo es del orden de 30 A/m [15], no es tan blando como los materiales amorfos ferromagnéticos.

La utilización de las aleaciones amorfas descritas en el capítulo anterior combina las ventajas de ambas posibilidades. Son aleaciones amorfas basadas en cobalto, con lo que presentan propiedades magnéticas similares a las aleaciones producidas por enfriamiento ultrarrápido y además pueden crearse directamente sobre el dispositivo con espesor de decenas de micras, lo que elimina el proceso de fijación mecánica y facilita enormemente la integración.

5.2. Fluxgate planar con tecnología PCB

5.2.1. ¿Por qué tecnología PCB?

Como hemos comentado, uno de los objetivos fundamentales de este trabajo era la fabricación de un sensor integrado. Nos hemos decantado por la fabricación de un *fluxgate planar toroidal* fabricado con *tecnología PCB* y con *núcleo de Co-P electrodepositado*. El *Grupo de Dispositivos Magnéticos* ha desarrollado numerosos dispositivos de tipo fluxgate que, por otro lado, son dispositivos ampliamente utilizados actualmente. Por tanto, la elección de este tipo de dispositivos nos permitía utilizar la experiencia previa en fluxgates *grandes* para tratar de fabricar un dispositivo *pequeño*. La elección del material para el núcleo queda suficientemente justificada en las secciones 4.4 y 5.1.2. En esta sección vamos a justificar el porqué de la elección de la tecnología PCB.

La reducción de tamaño de los fluxgates lleva asociado un problema de carácter fundamental: la respuesta de estos dispositivos es proporcional a la sección del núcleo y, por lo tanto, la sensibilidad disminuye al disminuir el tamaño. Además, es importante tener en cuenta que los sensores de tipo AMR y Hall son más sencillos de miniaturizar. Por tanto no tiene sentido intentar fabricar fluxgates de dimensiones inferiores al milímetro. Para esos tamaños, el fluxgate no es competitivo.

También es importante tener en cuenta el tamaño de la electrónica necesaria para acondicionar y detectar las señales que proporciona el núcleo sensor, ya que, en la gran mayoría de las aplicaciones, no tiene sentido reducir mucho el núcleo sensor si la electrónica asociada es muy grande. Tenemos dos escalas para la electrónica, que condicionan la tecnología a utilizar para la fabricación del sensor:

~ **mm.** Electrónica integrada en *chip*. Necesita de la utilización de tecnología de microelectrónica para la fabricación del sensor.

~ **cm.** Utilización de componente de montaje superficial (*Surface Mount Devices* — SMD). El sensor puede ser fabricado utilizando tecnología PCB.

Por lo tanto, utilizando tecnología PCB podemos obtener un dispositivo de un tamaño relativamente reducido con dos grandes ventajas: es muy barato y muy sencillo de fabricar.

Elegimos un diseño de tipo toroidal porque, en principio, este tipo de diseños permite la fabricación de sensores biaxiales. Como los fluxgates de tipo *race-track* presentan mejor relación tamaño/sensibilidad que los toroidales, realizamos también diseños de este tipo pero comprobamos que, con la tecnología utilizada, la miniaturización de sensores de tipo *race-track* es más compleja y el tamaño final del dispositivo es sensiblemente mayor [136].

5.2.2. Diseño y fabricación del fluxgate

El diseño del circuito primario del sensor, que consta de 40 espiras y puede verse en la figura 5.2.a, es similar al propuesto en los trabajos del grupo del profesor Gijs citados anteriormente.

Para la fabricación del circuito primario utilizamos dos placas de circuito impreso. En ellas, mediante litografía óptica¹¹, se definieron las pistas de cobre que forman las caras externas del primario, además de un anillo de cobre para utilizarlo como sustrato en la electrodeposición del núcleo. En la figura 5.2.b pueden verse las placas de circuito impreso ya litografiadas.

Una vez fabricadas las placas, electrodepositamos el núcleo tal y como describimos en la sección 4.4. Fabricamos núcleos con espesor de 30, 15 y 7.5 μm (que llamaremos I, II y III respectivamente). Posteriormente taladramos los conectores y conectamos ambas placas entre sí utilizando hilo de cobre (0.25

¹¹Este proceso fue realizado en el Taller de Circuitos Impresos de la E.T.S.I. de Telecomunicación de la Universidad Politécnica de Madrid

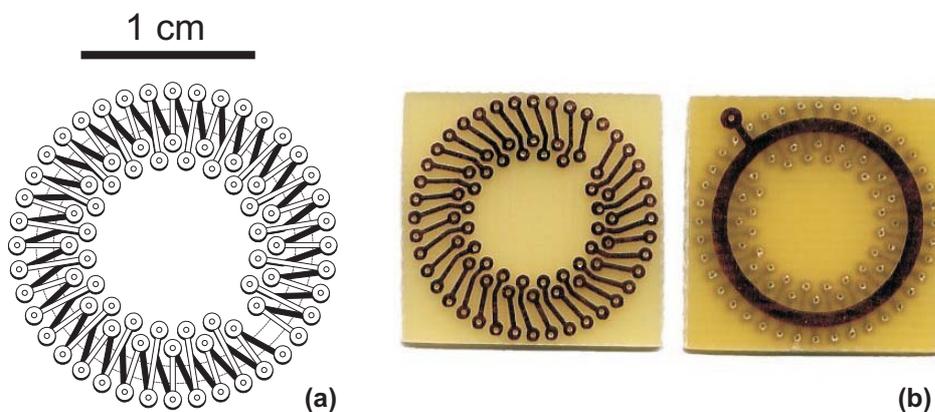


Figura 5.2. (a) Diseño del circuito primario del sensor. (b) Placas de circuito impreso litografiadas. En ellas pueden observarse las caras superior e inferior del bobinado primario así como el anillo de cobre que hace de sustrato para la electrodeposición del núcleo.

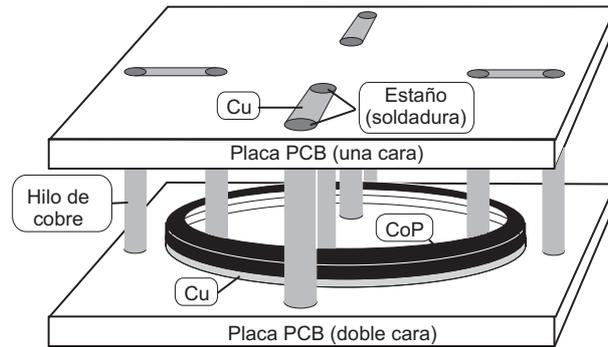


Figura 5.3. Esquema de las distintas partes integradas en el sensor.

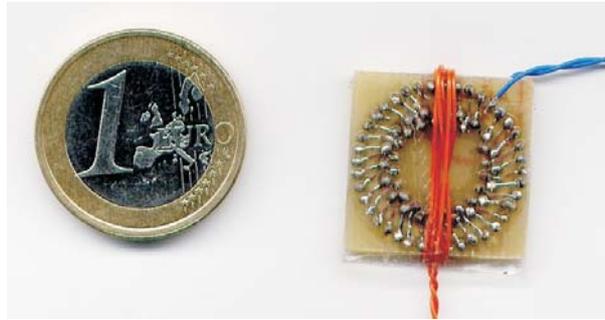


Figura 5.4. Fotografía de uno de los sensores fabricados. El tamaño final es de 20 mm x 20 mm x 4 mm.

mm de diámetro) y soldando con estaño. La figura 5.3 muestra un esquema del proceso completo de fabricación.

En este primer prototipo hemos integrado únicamente el núcleo y el circuito primario. El secundario, con cinco espiras únicamente, fue bobinado directamente sobre el sensor utilizando hilo barnizado de 0.1 mm de diámetro. Es importante notar que la utilización de un reducido número de espiras facilita la posterior integración del secundario en el dispositivo.

Mostramos en la figura 5.4 una fotografía de uno de los sensores fabricados. El tamaño final del dispositivo es de 20 x 20 x 4 mm³ aproximadamente.

5.2.3. Caracterización del fluxgate

Para la caracterización del fluxgate utilizamos el sistema experimental descrito en la sección 2.4. Hemos creado además un software de medida basado en *Visual Basic* para facilitar el control de los experimentos y el proceso de adquisición de datos. Para excitar el primario utilizamos en todos los casos una corriente sinusoidal. Utilizamos frecuencias de excitación comprendidas entre 1 kHz y 50 kHz. Los valores de intensidad de corriente que aparecen en este capítulo son valores eficaces de corriente ($I_{r.m.s.} = I_{m\acute{a}x}/\sqrt{2}$).

En la figura 5.5 (página siguiente) aparecen algunas de las curvas de respuesta de los sensores fabricados con núcleos de distinto espesor. Son curvas $V_{2f} - B_{ap}$, donde V_{2f} es la amplitud del segundo armónico de la fuerza electromotriz inducida en el secundario.

En las figuras puede verse que el cero de campo aplicado no coincide con el cero en la respuesta del sensor. Esto es debido a la presencia en el laboratorio de campos magnéticos superpuestos al campo aplicado, en particular, a la presencia del campo magnético terrestre.

Sensibilidad y rango lineal

De las curvas podemos extraer la sensibilidad S , como la pendiente de la zona lineal, y el rango lineal R_L , como el valor del campo externo aplicado para el cual acaba la zona lineal. Calculamos ambos valores como un promedio de los valores obtenidos para cada una de las ramas.

En las curvas de respuesta de la figura 5.5 se observa cómo, cualitativamente, la sensibilidad aumenta al aumentar el espesor del núcleo y la frecuencia de la corriente de excitación, y disminuye al aumentar la amplitud de la corriente de excitación. El rango lineal tiene el comportamiento opuesto con respecto a la corriente: disminuye al aumentar la frecuencia y aumenta al aumentar la amplitud. Esto se aprecia notablemente en la figura 5.5.f.

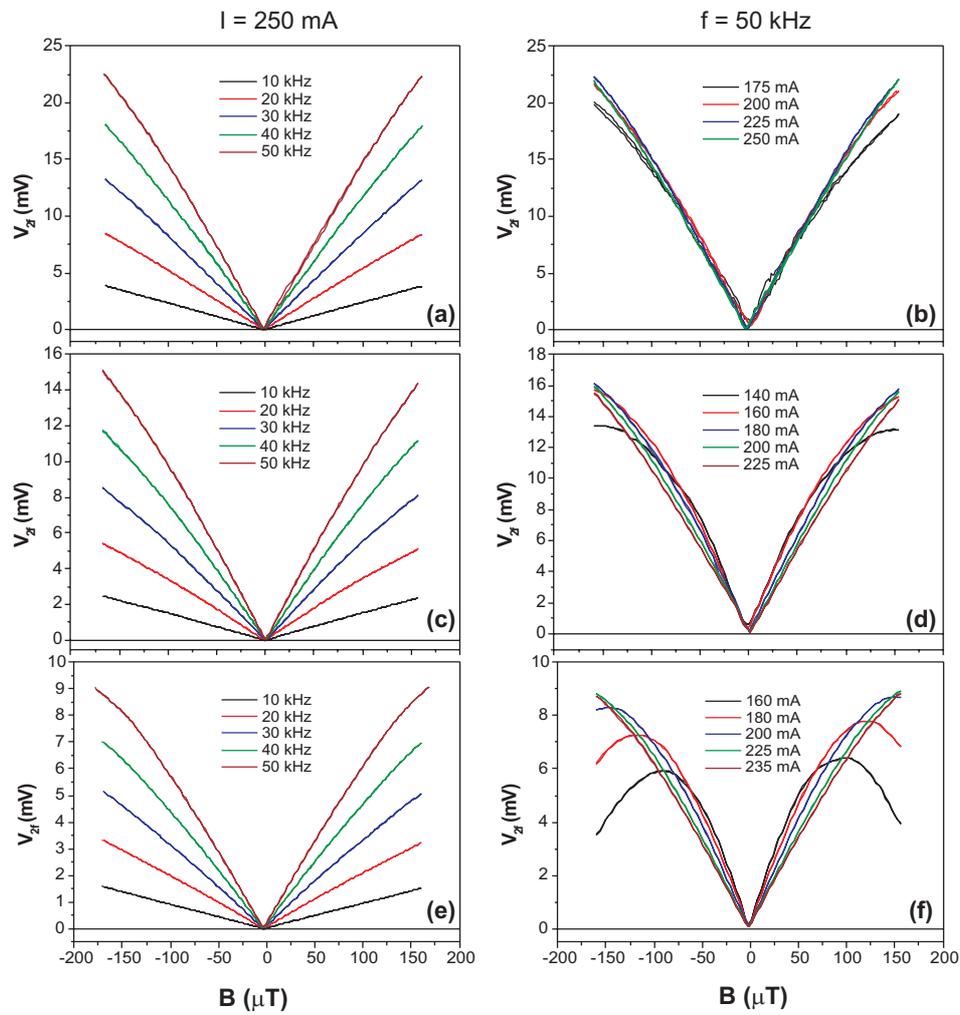


Figura 5.5. Curvas de respuesta de los sensores I (a) y (b), II (c) y (d) y III (e) y (f). Las curvas (a), (c) y (e) están medidas con una corriente de excitación de 250 mA y las curvas (b), (d) y (f) con una frecuencia de 50 kHz.

Vamos a analizar con mayor detalle estos resultados. En la figura 5.6.a aparece la dependencia de la sensibilidad con la frecuencia para una amplitud constante de la corriente de excitación ($I_{r.m.s.} = 250$ mA). La sensibilidad depende claramente del sensor, siendo mayor cuanto mayor es el espesor del núcleo del mismo. Una representación del tipo *log – log* (figura 5.6.b) permite realizar un ajuste lineal obteniendo un comportamiento del tipo $S=af^b$ con:

sensor	a	b
I	1.61	1.16
II	1.05	1.16
III	0.72	1.11

Tabla 5.1. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de la figura 5.6.b mediante un ajuste del tipo $S=af^b$.

Tenemos por tanto que la dependencia de S con f es prácticamente independiente del espesor del núcleo utilizado. Realizando ajustes similares para otros valores de corriente obtenemos un comportamiento similar, con el parámetro b comprendido, en todos los casos, entre 1.11 y 1.17.

Observamos también en la figura 5.6.c la variación del rango lineal con la frecuencia de excitación, que es mucho más irregular que la de la sensibilidad. No obstante, podemos ver que disminuye claramente al aumentar la frecuencia, aunque su valor tiende a estabilizarse para valores de frecuencia mayores de 20 kHz. En este caso no se observa una dependencia clara con el espesor del núcleo del sensor.

También hemos estudiado la dependencia de la sensibilidad y del rango lineal con la corriente de excitación. En la figura 5.7 podemos observar cómo la sensibilidad disminuye al aumentar la corriente de excitación. Observamos que la dependencia es similar para todas las frecuencias. También observamos el mismo tipo de variación en los tres sensores. El rango lineal aumenta con la frecuencia de excitación si bien parece ser independiente de la frecuencia de excitación así como del espesor del núcleo del sensor.

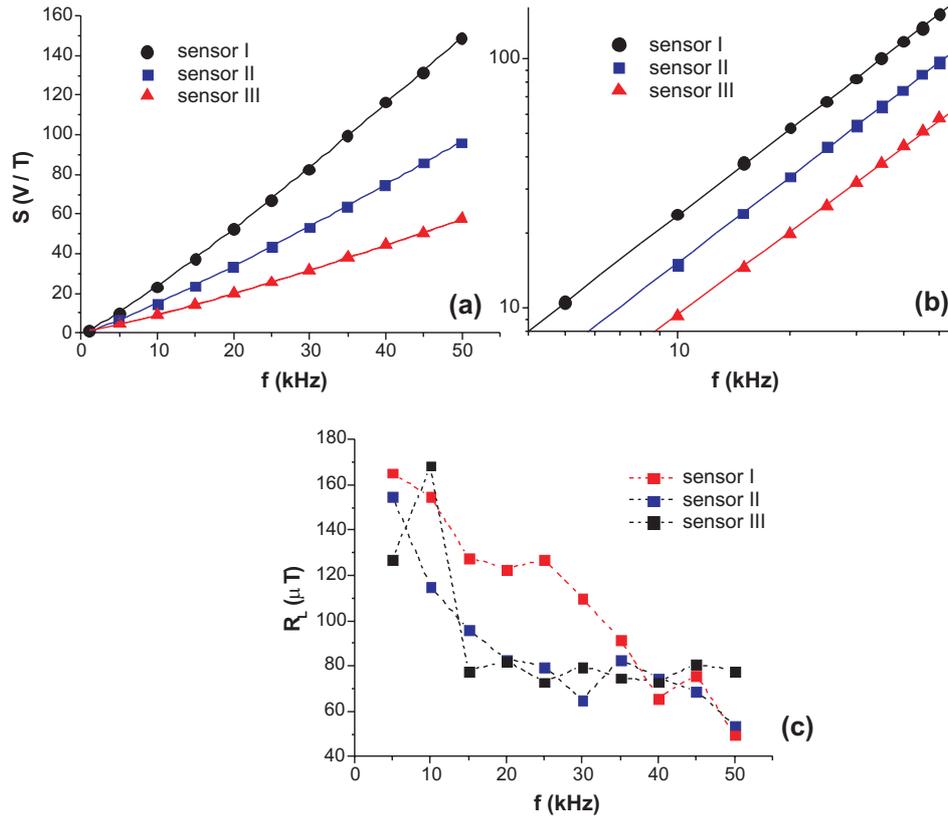


Figura 5.6. (a) Comportamiento de la sensibilidad con la frecuencia de la corriente de excitación para una amplitud de 250 mA. (b) Ajuste de las curvas anteriores. (c) Comportamiento del rango lineal con la frecuencia.

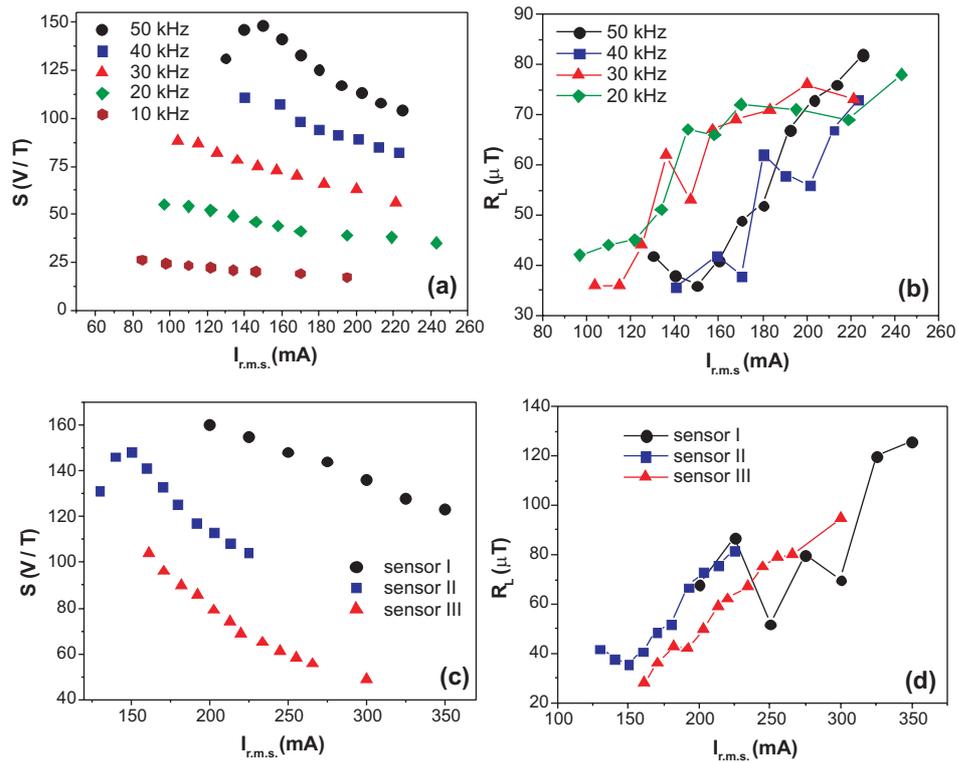


Figura 5.7. Dependencia de la sensibilidad y del rango lineal con la corriente de excitación para el sensor II con distintas frecuencias (a y b) y para los tres sensores con una frecuencia de excitación de 50 kHz (c y d).

Histéresis, resolución y consumo

No se ha observado histéresis en la respuesta del sensor en ninguna de las medidas efectuadas hasta la fecha. Sí se han observado en algunos casos, saltos en las curvas de respuesta, sobre todo en medidas realizadas con corrientes de excitación pequeñas.

Para caracterizar la resolución del sensor lo situamos en un campo magnético pulsado con una frecuencia de 2 Hz y amplitud variable. En la figura 5.8 aparece la respuesta del sensor y la variación de campo simultáneamente. Puede verse cómo el sensor es capaz de detectar pulsos de campo de 100 nT. La detección de pulsos de campo de menor amplitud no es posible mediante este sistema por la imposibilidad de discriminar entre el ruido del sensor y el ruido magnético que existe en el laboratorio.

Con el fin de comprobar si la resolución es mejor que 100 nT, excitamos el sensor con un campo sinusoidal de 1 Hz de amplitud y realizamos la transformada de Fourier de la respuesta del sensor. De este modo podemos separar la señal que queremos medir del ruido. Realizando esta medida hemos podido detectar campos magnéticos de entre 15 y 20 nT de amplitud (dependiendo del sensor utilizado).

En cuanto al consumo de potencia, la resistencia del circuito primario es del orden de 0.4Ω . La potencia disipada por el sensor es $P=I_{r.m.s.}^2 R$. Teniendo

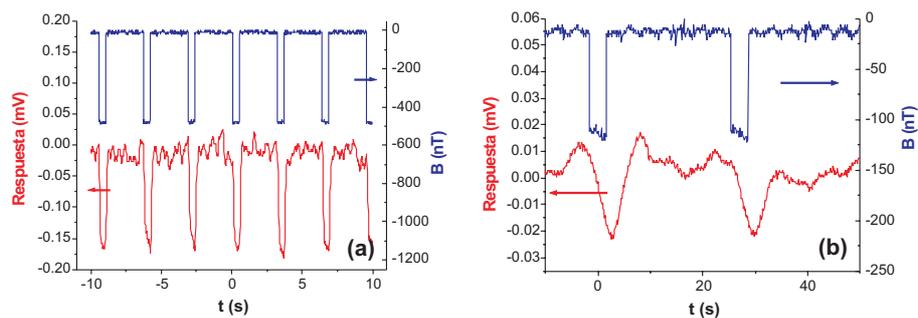


Figura 5.8. Medidas de resolución en campo magnético externo pulsado, para pulsos de (a) 500 nT y (b) 100 nT

en cuenta los valores de corriente utilizados en la alimentación del primario, la potencia disipada es, en el peor de los casos, inferior a 40 mW.

5.2.4. Modelo teórico para la sensibilidad de un fluxgate

Encontramos en la literatura algunos modelos para la sensibilidad de un fluxgate. Los más sencillos consideran despreciable la histéresis en el núcleo ferromagnético [118, 137–139], histéresis que, según hemos comprobado en el capítulo anterior, no es despreciable.

Otros modelos publicados son simulaciones numéricas [140] o requieren de un conocimiento bastante completo del ciclo de histéresis [141], requisito que es bastante complejo de satisfacer cuando se quiere conocer la sensibilidad en un amplio rango de frecuencias.

Vamos por lo tanto a desarrollar un modelo sencillo para la sensibilidad de un fluxgate, similar a los modelos citados al comienzo de esta sección, pero incluyendo el campo coercitivo en el comportamiento del núcleo, así como su dependencia con la frecuencia. En lo que sigue consideraremos que el material que forma el núcleo del fluxgate tiene un ciclo de histéresis como el de la figura 5.9.

Preliminares

El esquema de fluxgate que utilizaremos para el cálculo es el que aparece en la figura 5.9. Podemos observar cómo el campo aplicado H_a tiene sentido contrario en las zonas A y B del ciclo.

El flujo del campo magnético a través del secundario, tal y como hemos definido los campos aplicados, será

$$\phi = \phi_A - \phi_B$$

Por lo tanto, la fuerza electromotriz inducida (*f.e.m.*) en el secundario, será:

$$\varepsilon = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d\phi_A}{dt} - \frac{d\phi_B}{dt} = \varepsilon_A - \varepsilon_B \quad (5.1)$$

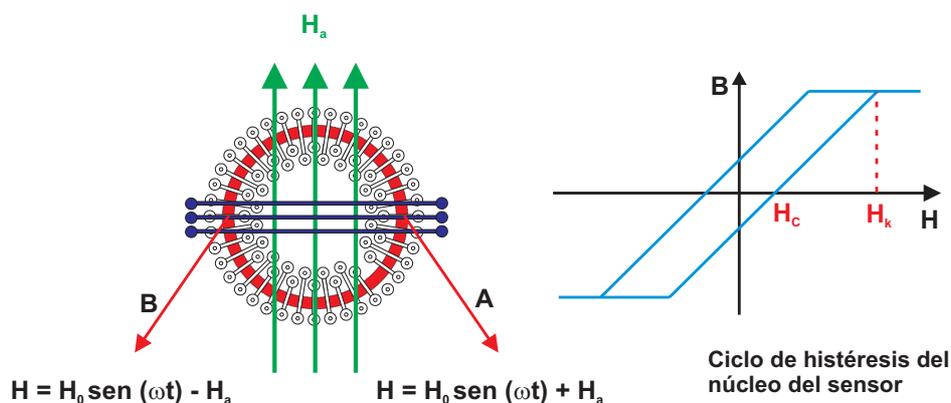


Figura 5.9. Modelos de sensor y de ciclo de histéresis utilizados para el cálculo teórico de la sensibilidad.

Estamos interesados en conocer la parte real ε' e imaginaria ε'' de la componente de segundo armónico ε_{2f} de la f.e.m..

$$\varepsilon' = \frac{\omega}{\pi} \int_0^T \varepsilon \text{sen}(2\omega t) dt \quad (5.2a)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega}{\pi} \int_0^T \varepsilon \cos(2\omega t) dt \quad (5.2b)$$

Para el cálculo de ε' y ε'' necesitaremos hacer uso de las siguientes integrales

$$\int \cos(\omega t) \text{sen}(2\omega t) dt = -\frac{2}{3\omega} \cos^3(\omega t) \quad (5.3a)$$

$$\int \cos(\omega t) \cos(2\omega t) dt = \frac{1}{\omega} \text{sen}(\omega t) - \frac{2}{3\omega} \text{sen}^3(\omega t) \quad (5.3b)$$

Cálculo de la sensibilidad

Cuando por el primario circula una corriente sinusoidal $I = I_0 \text{sen}(\omega t)$, el campo H aplicado será también sinusoidal: $H = H_0 \text{sen}(\omega t)$. Por lo tanto, teniendo en cuenta la forma del ciclo de histéresis:

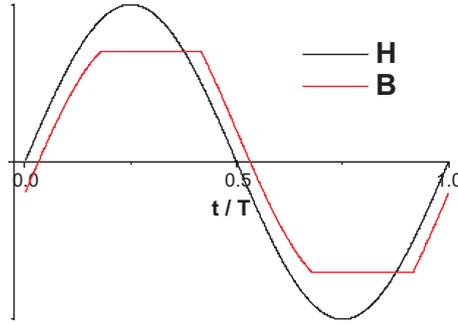


Figura 5.10. Variación de B con el tiempo en ausencia de campo externo aplicado. Puede verse el desfase entre H y B .

$$\begin{aligned}
 \text{Si } \frac{dH}{dt} < 0, \quad B &= \begin{cases} B_S & \text{si } H > H_k - 2H_c \\ \mu(H + H_c) & \text{si } H_k - 2H_c > H > -H_k \\ -B_S & \text{si } H < -H_k \end{cases} \\
 \text{Si } \frac{dH}{dt} > 0, \quad B &= \begin{cases} -B_S & \text{si } H < -H_k + 2H_c \\ \mu(H - H_c) & \text{si } -H_k + 2H_c < H < H_k \\ B_S & \text{si } H > H_k \end{cases}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Si representamos B en función del tiempo observamos que la presencia de campo coercitivo provoca un desfase entre los campos B y H (ver figura 5.10).

Estudiamos por separado qué ocurre en las zonas del núcleo denominadas como A y B (figura 5.9) cuando el sensor se encuentra en presencia de un campo magnético externo H_a .

Zona A

En presencia del campo externo H_a , el campo H en el interior del núcleo puede expresarse como $H = H_0 \sin(\omega t) + H_a$. Teniendo en cuenta (5.4), podemos representar la variación del campo B con el tiempo (figura 5.11.a). La

fuerza electromotriz inducida en el secundario es proporcional a la derivada de B con respecto al tiempo (ver figura 5.11.b). Observamos que ésta es distinta de cero únicamente en los tramos $0 \rightarrow t_1$, $t_2 \rightarrow t_3$ y $t_4 \rightarrow T$, en los que puede escribirse como:

$$\varepsilon_A = -NS\mu H_0\omega \cos(\omega t) \quad (5.5)$$

Estamos interesados en conocer la parte real ε' e imaginaria ε'' de la componente de segundo armónico:

$$\varepsilon'_A = \frac{\omega}{\pi} \int_0^T \varepsilon \sin(2\omega t) dt = -\frac{NSH_0\mu\omega^2}{\pi} \int_0^T \cos(\omega t) \sin(2\omega t) dt \quad (5.6a)$$

$$\varepsilon''_A = \frac{\omega}{\pi} \int_0^T \varepsilon \cos(2\omega t) dt = -\frac{NSH_0\mu\omega^2}{\pi} \int_0^T \cos(\omega t) \cos(2\omega t) dt \quad (5.6b)$$

Para simplificar la expresión definimos γ como

$$\gamma = -\frac{NSH_0\mu\omega^2}{\pi} \quad (5.7)$$

con lo que, a partir de (5.6) y de la figura 5.11.b, tenemos:

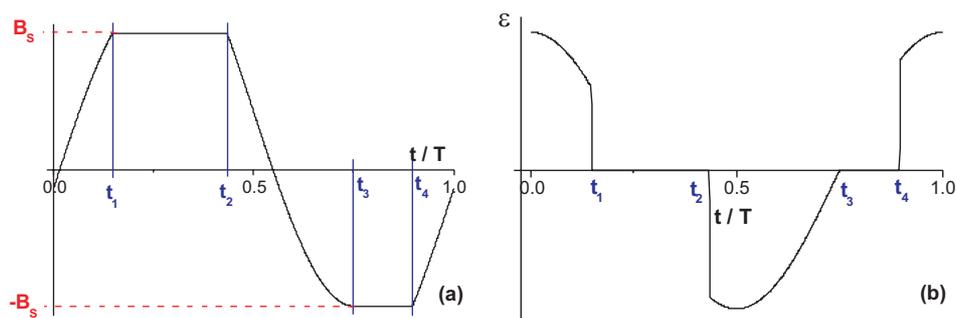


Figura 5.11. (a) Variación de B con el tiempo en presencia de un campo externo H_a . (b) Variación de la f.e.m. con el tiempo.

$$\begin{aligned} \varepsilon'_A = \gamma \int_0^T \cos(\omega t) \operatorname{sen}(2\omega t) dt = \gamma \left\{ \int_0^{t_1} \cos(\omega t) \operatorname{sen}(2\omega t) + \right. \\ \left. + \int_{t_2}^{t_3} \cos(\omega t) \operatorname{sen}(2\omega t) + \int_{t_4}^T \cos(\omega t) \operatorname{sen}(2\omega t) \right\} \end{aligned} \quad (5.8a)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon''_A = \gamma \int_0^T \cos(\omega t) \cos(2\omega t) dt = \gamma \left\{ \int_0^{t_1} \cos(\omega t) \cos(2\omega t) + \right. \\ \left. + \int_{t_2}^{t_3} \cos(\omega t) \cos(2\omega t) + \int_{t_4}^T \cos(\omega t) \cos(2\omega t) \right\} \end{aligned} \quad (5.8b)$$

Utilizando (5.3) tenemos:

$$\varepsilon'_A = -\frac{2\gamma}{3\omega} [\cos^3(\omega t_1) + \cos^3(\omega t_3) - \cos^3(\omega t_2) - \cos^3(\omega t_4)] \quad (5.9a)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon''_A = \frac{\gamma}{\omega} [\operatorname{sen}(\omega t_1) + \operatorname{sen}(\omega t_3) - \operatorname{sen}(\omega t_2) - \operatorname{sen}(\omega t_4)] - \\ - \frac{2\gamma}{3\omega} [\operatorname{sen}^3(\omega t_1) + \operatorname{sen}^3(\omega t_3) - \operatorname{sen}^3(\omega t_2) - \operatorname{sen}^3(\omega t_4)] \end{aligned} \quad (5.9b)$$

Necesitamos calcular los límites de integración t_i . Podemos hacerlo a partir de (5.4) y de la figura 5.11.b:

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{1}{\omega} \operatorname{arc sen} \left(\frac{H_k - H_a}{H_0} \right) \\ t_2 &= \frac{T}{2} - \frac{1}{\omega} \operatorname{arc sen} \left(\frac{H_k - 2H_c - H_a}{H_0} \right) \\ t_3 &= \frac{T}{2} + \frac{1}{\omega} \operatorname{arc sen} \left(\frac{H_k + H_a}{H_0} \right) \\ t_4 &= T - \frac{1}{\omega} \operatorname{arc sen} \left(\frac{H_k - 2H_c + H_a}{H_0} \right) \end{aligned}$$

Y, por lo tanto,

$$\begin{aligned}
 \operatorname{sen}(\omega t_1) &= k - a & \cos(\omega t_1) &= \sqrt{1 - \operatorname{sen}^2(\omega t_1)} \\
 \operatorname{sen}(\omega t_2) &= b - a & \cos(\omega t_2) &= -\sqrt{1 - \operatorname{sen}^2(\omega t_2)} \\
 \operatorname{sen}(\omega t_3) &= -(k + a) & \cos(\omega t_3) &= -\sqrt{1 - \operatorname{sen}^2(\omega t_3)} \\
 \operatorname{sen}(\omega t_4) &= -(b + a) & \cos(\omega t_4) &= \sqrt{1 - \operatorname{sen}^2(\omega t_4)}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

donde hemos definido:

$$a = \frac{H_a}{H_0} \quad k = \frac{H_k}{H_0} \quad b = \frac{H_k - 2H_c}{H_0} \tag{5.11}$$

Sustituyendo en (5.9) obtenemos ε' y ε'' en la zona A:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon'_A = -\frac{2\gamma}{3\omega} \{ & [1 - (k - a)^2]^{3/2} - [1 - (k + a)^2]^{3/2} + \\
 & + [1 - (b - a)^2]^{3/2} - [1 - (b + a)^2]^{3/2} \} \tag{5.12a}
 \end{aligned}$$

$$\varepsilon''_A = \frac{4\gamma}{\omega} a(k^2 - b^2) \tag{5.12b}$$

Zona B

En la parte opuesta del núcleo, el campo H puede expresarse como

$$H = H_0 \operatorname{sen}(\omega t) - H_a$$

La figura 5.12 muestra la variación con el tiempo del campo B y de la f.e.m. inducida en el secundario en esta zona del núcleo. Siguiendo razonamientos similares a los anteriores obtenemos los límites de integración:

$$\begin{aligned}
 \operatorname{sen}(\omega t_5) &= k + a = -\operatorname{sen}(\omega t_3) & \cos(\omega t_5) &= -\cos(\omega t_3) \\
 \operatorname{sen}(\omega t_6) &= b + a = -\operatorname{sen}(\omega t_4) & \cos(\omega t_6) &= -\cos(\omega t_4) \\
 \operatorname{sen}(\omega t_7) &= -(k - a) = -\operatorname{sen}(\omega t_1) & \cos(\omega t_7) &= -\cos(\omega t_1) \\
 \operatorname{sen}(\omega t_8) &= -(b - a) = -\operatorname{sen}(\omega t_2) & \cos(\omega t_8) &= -\cos(\omega t_2)
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

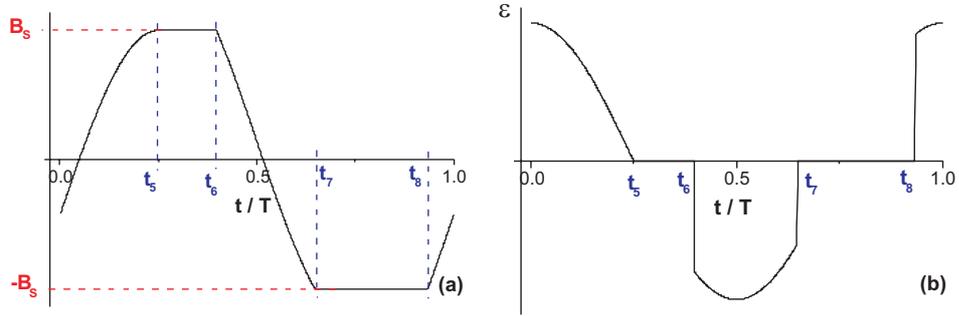


Figura 5.12. (a) Variación de B con el tiempo. (b) Variación de la f.e.m. con el tiempo.

Resolviendo (5.6) con estos nuevos límites de integración obtenemos:

$$\begin{aligned}\varepsilon'_A &= -\varepsilon'_B \\ \varepsilon''_A &= -\varepsilon''_B\end{aligned}\quad (5.14)$$

Respuesta del fluxgate

A partir de (5.1) y de las propiedades de las series de Fourier,

$$\varepsilon_{2f} = \varepsilon_{2f,A} - \varepsilon_{2f,B}$$

Por lo tanto, utilizando (5.14) tenemos:

$$\begin{aligned}\varepsilon'_{2f} &= 2\varepsilon'_A \\ \varepsilon''_{2f} &= 2\varepsilon''_A\end{aligned}\quad (5.15)$$

Utilizando (5.15) podemos calcular ε_{2f} para el fluxgate:

$$\begin{aligned}\varepsilon'_A &= -\frac{4\gamma}{3\omega} \left\{ [1 - (k - a)^2]^{3/2} - [1 - (k + a)^2]^{3/2} + \right. \\ &\quad \left. + [1 - (b - a)^2]^{3/2} - [1 - (b + a)^2]^{3/2} \right\}\end{aligned}\quad (5.16)$$

Generalmente un fluxgate se utiliza para la medida de campos magnéticos débiles. Hacemos por lo tanto un desarrollo en serie de Taylor para H_a pequeño y obtenemos:

$$\varepsilon'_{2f} = -\frac{8\gamma}{\omega} a \left(k\sqrt{1-k^2} + b\sqrt{1-b^2} \right) \quad (5.17)$$

Para la parte en cuadratura tenemos:

$$\varepsilon''_{2f} = \frac{8\gamma}{\omega} a(k^2 - b^2) \quad (5.18)$$

Podemos calcular por lo tanto la amplitud del segundo armónico de la f.e.m. inducida en el secundario:

$$\varepsilon_{2f} = \frac{8|\gamma a|}{\omega} \left[2kb\sqrt{1-k^2}\sqrt{1-b^2} + b^2 + k^2 - 2b^2k^2 \right]^{1/2} \quad (5.19)$$

Utilizando (5.7) y (5.11), tenemos:

$$\varepsilon_{2f} = \frac{8NS\mu\omega}{\pi} |H_a| \sqrt{\mathcal{F}(H_0, H_k, H_c)} \quad (5.20)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(H_0, H_k, H_c) = & \\ & 2 \left(\frac{H_k}{H_0} \right) \left(\frac{H_k - 2H_c}{H_0} \right) \sqrt{1 - \left(\frac{H_k}{H_0} \right)^2} \sqrt{1 - \left(\frac{H_k - 2H_c}{H_0} \right)^2} + \\ & + \left(\frac{H_k}{H_0} \right)^2 \left(\frac{H_k - 2H_c}{H_0} \right)^2 - 2 \left(\frac{H_k}{H_0} \right)^2 \left(\frac{H_k - 2H_c}{H_0} \right)^2 \end{aligned} \quad (5.21)$$

Tal y como vimos en la sección 5.2.3, teniendo en cuenta que ε_{2f} depende linealmente de H_a , podemos definir la sensibilidad S como

$$S = \frac{\varepsilon_{2f}}{|H_a|}$$

Por tanto, utilizando la expresión (5.20), obtenemos la siguiente expresión para la sensibilidad:

$$S = \frac{8NS\mu\omega}{\pi} \sqrt{\mathcal{F}(H_0, H_k, H_c)} \quad (5.22)$$

Si hacemos $H_c = 0$ y $\omega = 2\pi f$, obtenemos:

$$S = \frac{16NS\mu\omega}{\pi} \frac{H_k}{H_0} \sqrt{1 - \left(\frac{H_k}{H_0} \right)^2} = 32NS\mu f \frac{H_k}{H_0} \sqrt{1 - \left(\frac{H_k}{H_0} \right)^2}$$

expresión muy similar a la que aparece en trabajos previos en los que no se considera la histéresis [137].

5.2.5. El problema del factor desimanador

Hasta ahora hemos supuesto que el campo en el interior del sensor es igual al campo externo aplicado. No obstante, el campo en el interior del material se ve sensiblemente reducido por efecto del factor desimanador, lo que reduce la sensibilidad del sensor. Si llamamos H_i al campo en el interior del material, podemos escribir

$$H_i = H_a - NM \sim H_a - N\mu H_i$$

donde N es el factor desimanador, que depende de la geometría del sensor. En nuestro caso, el único factor geométrico que variamos de un sensor a otro es el espesor t . La mayoría de los modelos propuestos para el campo desimanador en un fluxgate de tipo toroidal proponen una dependencia lineal entre N y t ($N = \beta t$) con β independiente de t [142].

Si introducimos este resultado en la expresión que obtuvimos para la sensibilidad (5.22), considerando la sección $S = lt$ y $\omega = 2\pi f$, tenemos:

$$S = 16Nl \frac{t\mu f}{(1 + \beta t\mu)} \sqrt{\mathcal{F}(H_0, H_k, H_c)} \quad (5.23)$$

Podemos completar la expresión, por último, teniendo en cuenta que en nuestro modelo,

$$\mu = \frac{M_S}{H_k - H_c}$$

con lo que obtenemos la expresión final para la sensibilidad de un fluxgate toroidal cuyo núcleo tenga el ciclo de histéresis de la figura 5.9:

$$S = \frac{\mathcal{K}ft}{H_k - H_c + M_S\beta t} \sqrt{\mathcal{F}(H_0, H_k, H_c)} \quad (5.24)$$

Con el fin de simplificar la expresión, hemos definido $\mathcal{K} = 16NlM_S$. Esta constante es la misma para todos los núcleos caracterizados en este capítulo.

5.2.6. Resultados experimentales vs. teoría

Utilizando la expresión (5.24) podemos extraer conclusiones sobre los resultados experimentales.

Dependencia con la frecuencia

Comenzamos comprobando si, con la expresión teórica obtenida, podemos obtener el comportamiento que hemos observado de la sensibilidad con la frecuencia ($S = f^\alpha$ con $\alpha > 1$). Teniendo en cuenta que H_c depende de f , la relación entre S y f a través de (5.24) es bastante compleja. Con el fin de simplificar, vamos a suponer que $H_k \simeq H_0$. Haciendo esto, podemos escribir:

$$S \sim \frac{f\sqrt{H_c}}{H_k - H_0 + M_S\beta t} \sqrt{1 - \frac{H_c^2}{H_0^2}}$$

A partir del trabajo de Primdhal y colaboradores [142], podemos estimar $M_S\beta t \sim 50$. Si tomamos $H_k = H_0 = 100 \text{ Am}^{-1}$, que es el orden de magnitud que hemos obtenido para el campo de anisotropía del núcleo en el capítulo anterior, y $H_c \sim f^{0.25}$ podemos representar la variación *teórica* de la sensibilidad con la frecuencia. Haciendo una representación del tipo *log-log*, encontramos una dependencia lineal (figura 5.13) con pendiente $m = 1.16$, que coincide con los resultados experimentales observados.

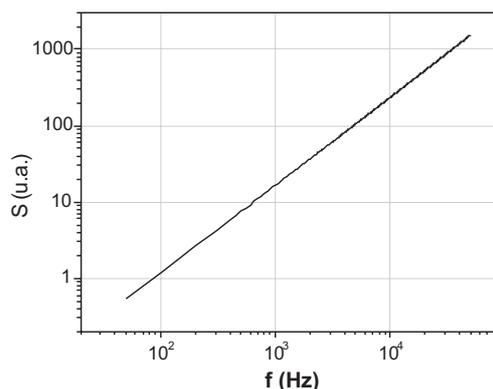


Figura 5.13. Variación de la sensibilidad con la frecuencia.

Dependencia con el espesor t

La dependencia de la sensibilidad con el espesor es del tipo:

$$S = \frac{at}{1 + bt}$$

con

$$a = \frac{\mathcal{K}f\sqrt{\mathcal{F}}}{H_k - H_c} \quad b = \frac{M_S\beta}{H_k - H_c}$$

Realizamos un ajuste a una función de ese tipo (figura 5.14). Como sólo tenemos tres puntos en cada curva, el ajuste no pasa de ser una estimación del comportamiento de la sensibilidad con el espesor. Los valores obtenidos del parámetro b son prácticamente independientes de la frecuencia, pero es muy destacable que la variación del parámetro a con la frecuencia sigue la misma variación observada previamente en la sensibilidad, esto es, una dependencia del tipo $a \sim f^{1.16}$. Este hecho es esperable, ya que la dependencia del parámetro a con la frecuencia es muy similar a la de la sensibilidad, pero resulta sorprendente teniendo en cuenta que hemos realizado los ajustes únicamente a partir de tres puntos.

A la vista del modelo y de los resultados obtenidos, suponiendo que las propiedades del núcleo no varían apreciablemente con el espesor, comprobamos

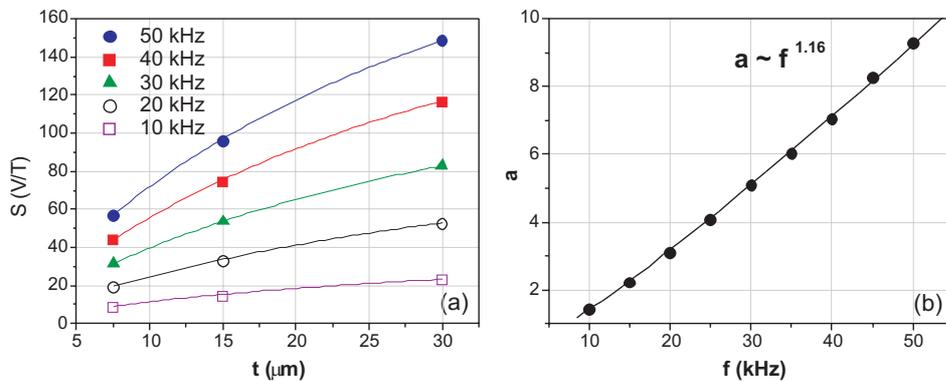


Figura 5.14. (a) Variación de la sensibilidad con el espesor de los núcleos para una corriente de excitación de 250 mA. Las líneas corresponden a ajustes del tipo $S = a/(1 + b)^1$. (b) Variación del parámetro a del ajuste con la frecuencia.

que la sensibilidad crece con el espesor hasta un valor límite

$$S_{max} = \frac{a}{b}$$

Para el sensor que estamos estudiando obtenemos un valor de sensibilidad máxima de 320 V/T a 50 kHz, el doble del obtenido en este trabajo.

5.3. Otras aplicaciones

Recogemos en esta sección otros dispositivos integrados desarrollados en colaboración con otros miembros del *Grupo de Dispositivos Magnéticos*.

El primero de ellos es un fluxgate fabricado con bobinas planas sobre soporte de ferrita. Este dispositivo se encuentra en desarrollo en colaboración con Miguel González-Guerrero.

El segundo es un sensor de tipo piezoeléctrico-magnetostrictivo, que forma parte de la tesis doctoral de Marina Díaz Michelena y en el cuál hemos contribuido en su proceso de fabricación.

5.3.1. Fluxgate planar con sustrato ferromagnético

Uno de los principales problemas que presentan los fluxgate fabricados con bobinas planas es que el campo que crean estas últimas en el núcleo es inferior al que crean las de tipo solenoidal, con lo que es necesario utilizar valores superiores de corriente de excitación. Además, en este tipo de configuraciones es necesario aplicar un campo mayor para saturar el núcleo porque, al no ser un circuito magnético cerrado, aparece un campo desimanador que hace que el campo en el interior del núcleo sea inferior al campo aplicado. Para solventar este problema se han propuesto configuraciones de flujo cerrado [10,127] y la utilización de pulsos de corriente para poder saturar los núcleos sin un aumento del consumo de potencia [143].

Proponemos otra solución que consiste en la utilización de un disco de ferrita como soporte del dispositivo, de modo que el campo excitador sea

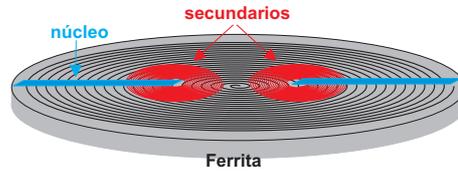


Figura 5.15. Esquema del sensor fluxgate planar con sustrato de ferrita.

producido no sólo por el circuito primario sino por la ferrita, consiguiendo mayor campo aplicado con menor corriente.

En la figura 5.15 aparece un esquema del sensor. El primario está fabricado sobre un disco de ferrita siguiendo el procedimiento descrito en [121]. Sobre él situamos dos secundarios con 50 espiras cada uno, fabricados con titanio evaporado. Los núcleos son dos cintas de un material amorfo ferromagnético (*Metglas 2714A*) pegadas a lo largo del radio externo de los secundarios. En la actualidad estamos trabajando para sustituir las cintas amorfas pegadas por Co-P electrodepositado.

Medidas realizadas con una sonda Hall nos han permitido comprobar que la presencia de la ferrita duplica el valor del campo excitador, reduciendo el consumo a la mitad.

La sensibilidad del sensor no es muy alta (~ 13 V/T a 50 kHz), si bien es parecida a la de otros sensores similares fabricados por otros autores. No obstante, la resolución es muy buena, del orden de 80 nT.

El sensor presenta un comportamiento lineal en el rango de ± 80 μ T. Para campos magnéticos superiores, la ferrita se imana de manera permanente y la histéresis del sensor aumenta considerablemente. Este efecto puede utilizarse para compensar la presencia de campos externos sin necesidad de utilizar bobinas compensadoras. En la figura 5.16.a puede verse el desplazamiento que experimenta la respuesta del sensor tras aplicar un pulso positivo o negativo de campo magnético. En la figura 5.16.b representamos el campo de compensación que se obtiene en función de la intensidad del pulso de campo que lo genera. Podemos compensar por lo tanto campos externos continuos de más de 40 μ T.

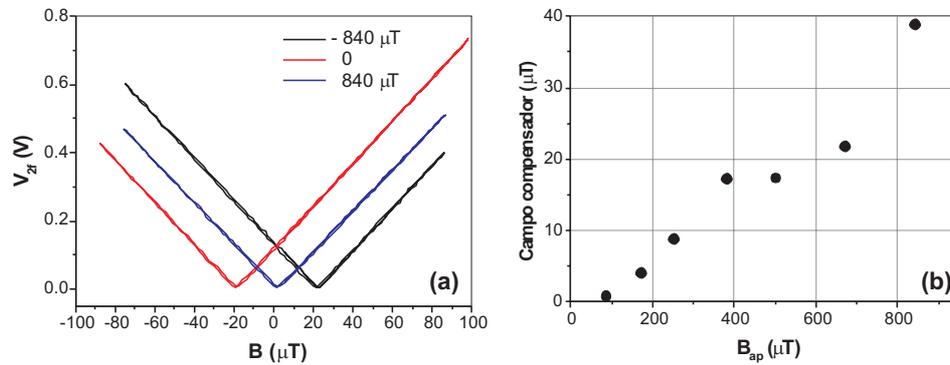


Figura 5.16. (a) Respuesta del sensor con el campo externo tras aplicar pulsos positivos y negativos de campo. (b) Variación del campo de compensación con la amplitud del pulso de campo magnético aplicado.

En resumen, hemos desarrollado un nuevo diseño de sensor fluxgate planar en el que la utilización de un soporte de ferrita permite reducir el consumo del mismo. El sensor presenta una sensibilidad parecida a la de dispositivos similares y muy buena resolución. Además es capaz de compensar la presencia de un campo magnético superpuesto continuo, de decenas de microteslas.

5.3.2. Sensor híbrido piezoeléctrico-magnetostrictivo

Los sensores magnéticos piezoeléctrico-magnetostrictivo (SMPM) basan su funcionamiento en el acoplamiento entre un material piezoeléctrico y uno magnético de alta magnetostricción. Estos sensores han sido objeto en los últimos años de numerosos esfuerzos por miniaturizarlos e integrarlos. Cabe destacar los avances realizados en el *Grupo de Dispositivos Magnéticos*, recogidos en las tesis doctorales de J.L. Prieto y M. Díaz Michelena [144,145].

Uno de los mayores avances en la fabricación de estos materiales ha sido la supresión de la interfase viscosa utilizada para pegar ambos materiales. Para ello, Prieto y colaboradores, realizaron el crecimiento del material ferromagnético por *sputtering* sobre el piezoeléctrico, electrodepositando previamente una capa de cobre sobre el piezoeléctrico y puliéndola para disminuir

la rugosidad de la superficie [12]. Los primeros prototipos de SMPM fabricados de este modo presentan una sensibilidad de 500 V/T, si bien es necesario aplicar un campo alterno superpuesto de $4.2 \mu\text{T}$ a 160 Hz para eliminar la histéresis [146].

El crecimiento por *sputtering* de la película ferromagnética presenta, como en los casos anteriores, el inconveniente de que el espesor de la misma es bastante limitado. Además, el calentamiento que se produce en los sustratos en el interior de la cámara del *sputtering* puede producir la despolarización del piezoeléctrico. Estos problemas pueden resolverse utilizando la electrodeposición para crecer el material ferromagnético sobre el piezoeléctrico.

Hemos fabricado dos prototipos de SMPM, utilizando como material piezoeléctrico bimorfos comerciales con forma de prisma de $38 \times 2 \times 0.6 \text{ mm}^3$. En uno de los sensores hemos crecido una monocapa de $50 \mu\text{m}$ de espesor utilizando una densidad de corriente de 500 mAcm^{-2} . En la otra, el material magnético utilizado ha sido una multicapa de $30 \mu\text{m}$ de espesor con las mismas condiciones de crecimiento utilizadas en la fabricación de los núcleos de los fluxgate. Tendremos por tanto que, en el primero de los sensores, el material magnético tiene un eje fácil perpendicular a la superficie del dispositivo mientras que en el segundo caso el eje fácil está en el plano.

Con el sensor con anisotropía perpendicular sólo se obtiene respuesta si se polariza el material magnetostrictivo con un campo magnético aplicado en el eje transversal de la muestra. En la figura 5.17.a aparece una curva de respuesta del sensor. Observamos una sensibilidad no muy elevada (7 V/T excitando con 10 V), además de la presencia de histéresis en la respuesta.

El sensor con anisotropía en el plano también requiere de polarización para funcionar correctamente. Observamos en la figura 5.17.b que, aunque la sensibilidad con 5 V de excitación no es muy alta, no se observa histéresis en la curva de respuesta. Es importante tener en cuenta que, en este tipo de dispositivos, la sensibilidad aumenta con el voltaje de excitación, parámetro que no hace aumentar la histéresis.

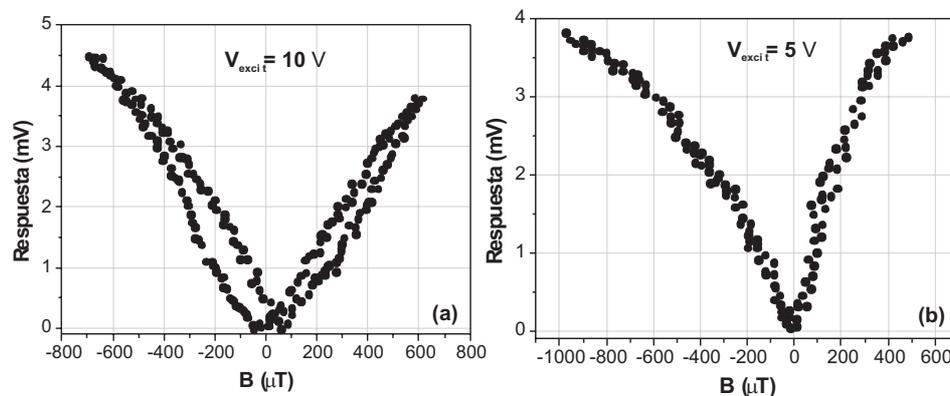


Figura 5.17. Curva de respuesta de un SMPM que tiene como material magnetostrictivo una aleación de Co-P en forma de (a) monocapa o (b) multicapa.

Tenemos por lo tanto un sensor SMPM muy sencillo de fabricar — basta con electrodepositar Co-P sobre un bimorfo —, que no presenta histéresis, si bien no tiene una sensibilidad muy elevada y requiere de un campo polarizador para su correcto funcionamiento. Este último requerimiento podría intentar evitarse fabricando muestras con un eje fácil en la dirección transversal, induciendo dicha anisotropía durante el proceso de crecimiento mediante la aplicación de un campo magnético.

5.4. Conclusiones

Los resultados de este capítulo concluyen el trabajo iniciado en los anteriores, destinado a la utilización de la electrodeposición para la miniaturización de dispositivos.

Como resultado fundamental del capítulo, hemos llevado a cabo el diseño, construcción y caracterización de un fluxgate planar utilizando tecnología PCB y electrodeposición. Recogemos en la tabla 5.2 las principales características del mismo.

La sensibilidad obtenida es relativamente alta si comparamos con dispositivos similares que aparecen en la literatura. Los fluxgates fabricados por el

Tamaño	20 x 20 x 4 mm ³
Sensibilidad máxima	160 V/T
Máximo rango lineal	0-250 μ T
Resolución	< 15 nT
Histéresis	no observada

Tabla 5.2. Principales características del fluxgate planar descrito en este capítulo

grupo del Prof. Gijs, con el núcleo fijado con epoxi, presentan una sensibilidad máxima de 60 V/T a 30 kHz [129], mientras que nosotros hemos obtenido 83 V/T a dicha frecuencia, con la ventaja adicional de haber eliminado el epoxi del proceso de fabricación del sensor. Si comparamos la sensibilidad relativa (sensibilidad/número de espiras) con la de otros sensores de similar tamaño, la sensibilidad relativa de nuestro dispositivo es 24 veces mayor que la publicada por Kejic y colaboradores [134] y 8 veces mayor que la publicada por Choi y colaboradores [125]. Por tanto, el uso de Co-P electrodepositado mejora la respuesta de este tipo de sensores.

Es importante notar, con respecto a las características que aparecen en la tabla anterior, que la máxima sensibilidad y el máximo rango lineal no pueden alcanzarse simultáneamente ya que, como hemos visto, su variación con la frecuencia y amplitud de la corriente de excitación es opuesta: la sensibilidad aumenta con la frecuencia y disminuye con la amplitud de la corriente de excitación, al contrario que el rango lineal. Por lo tanto, al diseñar el dispositivo para una aplicación concreta, tendremos que optar por una sensibilidad óptima o un rango de detección muy amplio.

En cuanto al resto de los parámetros, es notable la ausencia de histéresis en el dispositivo. La resolución (mejor de 15 nT), está lejos de los valores que se obtienen para los fluxgates *grandes* (100 pT), pero es un valor más que aceptable si tenemos en cuenta que la resolución depende mucho del tamaño del dispositivo. En cualquier caso, una resolución de 15 nT nos permite abordar

con garantías numerosas aplicaciones de las citadas al comenzar este capítulo.

Hemos desarrollado además un modelo para la sensibilidad de un fluxgate, que incluye el campo coercitivo del núcleo y el factor desimanador. Hemos visto como este modelo ajusta los resultados experimentales razonablemente bien. El desarrollo de este modelo, sencillo pero más completo que bastantes de los publicados hasta la fecha, permitirá mejorar el diseño de los sensores ya que su comportamiento podrá predecirse antes del proceso de fabricación.

En este capítulo hemos presentado además dos dispositivos que se encuentran en fase de desarrollo en colaboración con compañeros del G.D.M. Destacamos de estos dispositivos:

Fluxgate sobre ferrita En este dispositivo hacemos uso de una idea innovadora: utilizar un sustrato ferromagnético para aumentar el campo de excitación y reducir, de este modo, el consumo de potencia. La presencia de la ferrita sirve además para compensar campos externos continuos sin necesidad de bobinas de compensación

SMPM Destacamos de este dispositivo el avance que supone la utilización de la electrodeposición para su fabricación, tanto por la mejora del acoplamiento mecánico entre ambos materiales como por lo sencillo que resulta fabricarlo.

Capítulo 6

Conclusiones generales y trabajo futuro

En este capítulo recogemos los resultados fundamentales que hemos obtenido en las distintas líneas de investigación desarrolladas en esta tesis doctoral. También resaltamos las líneas de trabajo que quedan abiertas y que resultan interesantes para el futuro.

Hemos estructurado las conclusiones en cuatro áreas. Las tres primeras se corresponden con las áreas en las que hemos dividido los objetivos en el capítulo 1. La última recoge resultados interesantes obtenidos al margen de los objetivos fijados inicialmente, relacionados fundamentalmente con el desarrollo e implementación de técnicas experimentales.

6.1. Conclusiones generales de la tesis doctoral

6.1.1. Caracterización de aleaciones de CoNiFe

Como primer objetivo nos habíamos planteado establecer los parámetros de crecimiento que permitieran crecer aleaciones magnéticamente blandas. Hemos trabajado únicamente con electrolitos sin aditivos, ya que este hecho simplifica el estudio sin afectar significativamente a los resultados.

Hemos establecido las condiciones de crecimiento que permiten obtener aleaciones de CoNiFe, homogéneas en composición, de manera reproducible.

- Los electrolitos tienen que ser diluidos para evitar la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y, por tanto, la degradación de los mismos. Por el mismo motivo, es importante reducir el pH hasta 2.8, añadiendo H_2SO_4 .
- Para conseguir muestras con composición homogénea es necesario trabajar con baja polarización del electrodo de trabajo (zona de control por cinética de reacción). Hemos establecido los potenciales óptimos de crecimiento entre -0.9 V y -1.2 V con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl. En estas condiciones la composición de las muestras es la misma en el centro y en los bordes, dentro de la resolución de la EDS.
- Con las condiciones de crecimiento anteriores, la obtención de las muestras es reproducible. Para ello es necesario mantener un nivel de agitación del electrolito suficiente para garantizar que la composición de la disolución es la misma en todas las zonas de la superficie del sustrato.
- La necesidad de utilizar baja polarización para crecer las muestras hace que la composición de las mismas tenga que controlarse a partir de la concentración de iones en el electrolito.

El estudio de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas nos ha permitido establecer las siguientes relaciones:

- Las aleaciones de CoNiFe presentan dos posibles estructuras cristalinas: fcc y bcc. Aquellas en las que coexisten ambas estructuras tienen un menor tamaño de grano y, generalmente, son magnéticamente más blandas.
- Las aleaciones con $H_c < 500 \text{ Am}^{-1}$ presentan anisotropía uniaxial con gran dispersión de la dirección del eje fácil de imanación. La electrodeposición en el seno de un campo magnético de 3000 Am^{-1} induce anisotropía en aleaciones más duras ($H_c < 800 \text{ Am}^{-1}$) pero no reduce la dispersión de anisotropía.

Hemos estudiado las propiedades magnéticas de aleaciones en función del espesor, comprobando que, al reducir el espesor por debajo de 500 nm, la composición cambia y el campo coercitivo aumenta drásticamente.

Hemos observado además, por primera vez, la estructura de dominios de aleaciones de CoNiFe con estructura cristalina mixta fcc-bcc. Las principales conclusiones de este estudio son:

- Las aleaciones con espesor superior a 500 nm tienen una estructura de paredes de Bloch en forma de pica.
- Cuando el espesor de las películas delgadas de CoNiFe es inferior a 500 nm observamos paredes de Néel y dominios ondulados *ripple domains*, relacionados muy posiblemente con la alta dispersión de anisotropía observada en los ciclos de histéresis.
- Las estructuras de dominios observadas justifican el comportamiento del campo coercitivo en relación con el espesor en este tipo de aleaciones.

Hemos completado este estudio comprobando que en la zona de baja polarización, las propiedades estructurales y magnéticas de las muestras son las mismas para aleaciones electrodepositadas con control de densidad de corriente y con control de potencial. Para el crecimiento con control de densidad de corriente hemos establecido que tenemos condiciones de baja polarización para $j < 25 \text{ mAcm}^{-2}$.

Hemos cubierto por lo tanto los objetivos establecidos para este área estableciendo los parámetros que permiten crecer, de forma reproducible, aleaciones de CoNiFe homogéneas y magnéticamente blandas. Estas aleaciones pueden electrodepositarse potencioestática o galvanostáticamente.

6.1.2. Aleaciones de Co-P

Los objetivos fundamentales de este área iban encaminados a establecer, a partir de trabajos previos, las condiciones de crecimiento que permitieran

utilizar las aleaciones de Co-P como núcleos de dispositivos de tipo inductivo. En este sentido, hemos extraído dos conclusiones fundamentales:

- No es posible utilizar la electrodeposición a temperatura ambiente para electrodepositar aleaciones de Co-P sobre sustratos rígidos, al menos con las condiciones de crecimiento propuestas por S.S. Djokic. Los recubrimientos crecen con tensiones internas muy grandes que hacen que se produzcan fracturas y grietas.
- Hemos conseguido películas de Co-P de decenas de micras de espesor, con anisotropía en el plano y campo coercitivo muy pequeño (~ 3 A/m). Hemos utilizado para ello multicapas formadas por capas ferromagnéticas (FM/FM). La obtención de este tipo de multicapas mejora notablemente las propiedades de las aleaciones de Co-P y las hace aptas para su aplicación en diversos dispositivos.

Además, hemos obtenido otra serie de resultados relacionados con el crecimiento de las aleaciones de Co-P.

- Hemos comprobado la dependencia de la composición de las aleaciones de Co-P con la densidad de corriente utilizada para el crecimiento. La cantidad de fósforo en la aleación puede variarse en más de un 10% variando la densidad de corriente entre 100 y 500 mAcm⁻². Esto nos ha permitido electrodepositar aleaciones de Co-P formadas por multicapas con todas las capas ferromagnéticas.
- Hemos establecido el ritmo de crecimiento de estas aleaciones.
- Hemos comprobado que para obtener aleaciones con composición más homogénea es necesario suprimir la agitación del electrolito durante la electrodeposición. Esta homogeneidad es fundamental a la hora de electrodepositar los núcleos de determinados dispositivos.

6.1.3. Aplicaciones

Como hemos reseñado en diversas ocasiones, un objetivo prioritario de este trabajo era la utilización de la electrodeposición en la fabricación de dispositivos magnéticos. Por tanto, las conclusiones relacionadas con aplicaciones tienen una especial importancia en esta tesis doctoral.

Como resultado fundamental hemos diseñado, fabricado y caracterizado un sensor magnético planar tipo fluxgate, con núcleo de Co-P electrodepositado, fabricado con tecnología de circuito impreso. Recogemos en la tabla siguiente las principales características de este dispositivo.

Tamaño	20 x 20 x 4 mm ³
Sensibilidad máxima	160 V/T
Máximo rango lineal	0-250 μ T
Resolución	< 15 nT
Histéresis	no observada
Consumo	< 40 mW

Tal y como hemos visto en el capítulo 5, la sensibilidad de este sensor es superior a la de dispositivos de similar tamaño fabricados por otros autores. Las características de este dispositivo, unido a su reducido tamaño y bajo consumo permiten ser optimistas en cuanto a su uso en numerosas aplicaciones así como a su incorporación en *arrays* de sensores. Además, la configuración toroidal simplifica enormemente la fabricación de sensores biaxiales, ampliando aún más sus posibilidades.

Hemos desarrollado un modelo teórico para la sensibilidad de un fluxgate toroidal, comprobando que permite predecir adecuadamente el comportamiento del dispositivo. A diferencia de modelos publicados previamente, este modelo incluye el efecto del campo coercitivo del material que forma el núcleo del sensor y su variación con la frecuencia, así como el efecto del factor desmanador.

Además del desarrollo de un dispositivo completo, planteábamos otros objetivos relacionados con el uso de la electrodeposición en la fabricación de heteroestructuras y de otros sensores en desarrollo en el *GDM*.

En relación con la fabricación de heteroestructuras:

- Hemos fabricado heteroestructuras semiconductor / ferromagnético por electrodeposición, utilizando GaAs y Ge como semiconductores y aleaciones de CoFe y CoNiFe como ferromagnéticos. El Ge es mucho más efectivo que el GaAs para la inducción de anisotropía en estas aleaciones, propiedad fundamental para la fabricación de dispositivos con magnetorresistencia gigante.
- Destacamos la utilización por primera vez del Ge como sustrato para la electrodeposición de películas delgadas ferromagnéticas. El óxido de Ge es soluble en agua lo que facilita enormemente la preparación de los sustratos para la electrodeposición en comparación con el GaAs (que requiere NH_4OH para activar la superficie) y, sobre todo, con el Si (que requiere HF)
- Hemos fabricado también sensores magnéticos piezoeléctrico-magnetostrictivos. Aunque la sensibilidad de los dispositivos fabricados es inferior a la de los sensores del mismo tipo fabricados por otros métodos, la utilización de la electrodeposición simplifica la integración y mejora el acoplamiento mecánico, lo que abre nuevas vías para el desarrollo de este tipo de sensores.

Para acabar el resumen de resultados relacionados con aplicaciones, reseñamos la incorporación de la electrodeposición a los procesos de fabricación de otros dispositivos en desarrollo en el *GDM*, entre los que destaca el sensor fluxgate fabricado sobre ferrita, que hemos presentado en el capítulo anterior.

La utilización de ferrita como soporte del sensor permite reducir el consumo y compensar campos externos continuos. La utilización de la electrodeposición

ha permitido integrar el primario de cobre sobre la ferrita y permitirá, en un futuro cercano, integrar el núcleo.

6.1.4. Otros resultados interesantes

Para la consecución de los objetivos fijados al comienzo de esta tesis doctoral, ha sido necesario desarrollar técnicas experimentales nuevas, adaptar alguna de las disponibles y poner a punto nuevos equipos. Destacamos, por la importancia que ha tenido para la obtención de los resultados experimentales, lo siguiente:

- Diseño y fabricación de una fuente de corriente para la electrodeposición, que permite fabricar monocapas y multicapas de manera controlada.
- Puesta a punto de un potencióstato y del sistema de crecimiento por electrodeposición.
- Establecimiento de las condiciones óptimas para el pulido de sustratos de lámina de cobre.
- Fabricación de un magnetómetro de campo continuo para la medida de campos coercitivos en muestras magnéticamente muy blandas.
- Programación del control por ordenador de un sistema de caracterización de sensores y de un sistema de medida de ciclos de histéresis por efecto Kerr magnetoóptico.

6.2. Líneas de investigación abiertas para el futuro

A lo largo del desarrollo de esta tesis doctoral varias líneas de investigación han quedado *abiertas* para el futuro por dos motivos fundamentales:

Uno de ellos es el que ya hemos expuesto en la introducción de la tesis: la optimización de las propiedades de los materiales con vistas a ser utilizados en aplicaciones, ha hecho que, en determinados casos, la caracterización

de los materiales haya ido encaminada únicamente hacia este fin y no hacia un estudio más profundo de la *física básica* de los mismos. Esto ha sido de particular relevancia en las aleaciones de Co-P, donde hemos encaminado la caracterización hacia la obtención de un material bueno para utilizarlo como núcleo en dispositivos de tipo inductivo, sin entrar en detalle sobre el origen de la anisotropía perpendicular o el porqué de la reducción de la misma al fabricar multicapas.

El otro motivo ha sido el tiempo. El trabajo que presentamos en esta memoria no es un trabajo cerrado. A medida que hemos ido obteniendo resultados han aparecido nuevos problemas, inconvenientes, ideas y dudas, además de nuevas perspectivas de investigación y de desarrollo de dispositivos. Algunas de éstas ideas se han incorporado a la tesis, otras continúan en desarrollo dentro del *GDM* y otras quedan abiertas para ser retomadas en el futuro. Pero en algún momento había que parar y escribir la memoria de la tesis doctoral, aún dejando numerosas líneas de trabajo abiertas.

Por eso, antes de terminar esta memoria, vamos a enumerar, de entre las posibles líneas de investigación que quedan abiertas, las que a nuestro juicio podrían ser más interesantes.

1. Caracterización básica de materiales

- a) La existencia de anisotropía perpendicular en las aleaciones amorfas de Co-P se atribuye desde hace años a un crecimiento de tipo columnar, pero no se ha observado dicha estructura columnar hasta la fecha. El origen de esta anisotropía es un campo interesante de estudio en el que estamos trabajando.
- b) Queda pendiente también la elaboración de un modelo teórico que justifique, cuantitativamente, el cambio de anisotropía, de perpendicular a planar en las multicapas de Co-P así como el estudio de

la variación del campo coercitivo con el gradiente de M_s en las mismas.

2. Fabricación de nuevos materiales y heteroestructuras

- a) Las tensiones internas producidas en las aleaciones de Co-P electrodepositadas a temperatura ambiente imposibilitan su uso en dispositivos integrados. El estudio de la causa por la que aparecen estas tensiones y su comportamiento al variar la temperatura del electrolito permitirán reducir la temperatura de crecimiento y, con ello, mejorará la estabilidad de los electrolitos y su duración.
- b) Hemos realizado la electrodeposición de películas ferromagnéticas sobre Ge por primera vez, obteniendo buenos resultados. Esto abre una línea de trabajo interesante para la fabricación de diversos tipos de dispositivos de tipo semiconductor-ferromagnético.
- c) También queda abierto el estudio de la inducción de anisotropías en aleaciones de Co-P y CoNiFe aplicando un campo magnético durante el crecimiento. En el primer caso, esto permitiría mejorar el funcionamiento de los SMPM, eliminando la necesidad de utilizar un campo polarizador para que funcionen correctamente. En el segundo, podría reducir la dispersión de anisotropía observada en este trabajo.

3. Dispositivos

- a) En el prototipo de fluxgate planar presentado sólo hemos integrado el primario. Queda por lo tanto pendiente la integración del secundario así como el desarrollo de la electrónica. En estos momentos estamos trabajando en el desarrollo de ambos procesos.
- b) Por problemas de tipo experimental, la caracterización del fluxgate se ha llevado a cabo con frecuencias de excitación de hasta 50 kHz. Es esperable que las propiedades mejoren al aumentar la frecuencia.

- c)* El estudio teórico puede completarse mediante la fabricación de nuevos sensores con núcleos de distinto espesor, lo que permitirá hacer nuevas estimaciones del comportamiento con el espesor además de realizar una estimación más realista del factor desimanador.
- d)* En el fluxgate sobre ferrita, queda pendiente la fabricación de un prototipo completamente integrado con núcleo de Co-P.

Apéndice A

Fuente de corriente

Tal y como comentamos en la sección 2.1.5, para el control de la densidad de corriente durante el proceso de electrodeposición hemos diseñado y fabricado una fuente de corriente. Tanto el diseño como la construcción ha sido desarrollado en colaboración con Óscar de Abril.

La fuente consta de tres módulos: control de tiempos, control de intensidades y amplificador.

A.1. Módulo de control de tiempos

La fuente puede proporcionar pulsos de corriente positivos y negativos o una intensidad constante. La duración de cada uno de los pulsos y el número total de los mismos se controla mediante un circuito que denominaremos *contador* que consta de cuatro *contadores BCD down* (CD4522) conectados en cascada, tal y como aparece en la figura A.1. La utilización de contadores decimales codificados en binario (*BCD — binary-coded decimal*) permite introducir los valores de tiempo y corriente mediante *switches* BCD, mucho más sencillos de utilizar que los binarios. Cada contador 4522 está conectado a una de las cifras — unidades, decenas, centenas y millares — de forma que se puede introducir un número entre 0 y 9999. La cuenta comienza cuando el

preset enable - P.E. (contacto 2 de *cambio 2*) pasa de 1 a 0. El contacto de reloj del contador de las unidades está conectado al reloj, mientras que el de los demás contadores está conectado a la salida Q3 del contador anterior, de forma que cuando el contador de las unidades acaba un ciclo llega un pulso al reloj de las decenas, cuando acaba el de las decenas llega un pulso al de las centenas y así sucesivamente.

El contador CD4522 está contando cíclicamente siempre que el contacto *CF* esté en 0. Si el contacto *CF* está con valor 1, al terminar el ciclo el contador se para y la salida *O* pasa de 0 a 1. El contador de los millares tiene el *CF* activado mientras que los demás tienen la salida *CF* conectada al *O* del contador posterior. De este modo, una vez que el contador de millares acaba la cuenta, activa el *CF* del contador de decenas que se detendrá al finalizar la cuenta que esté realizando en ese momento, activando el *CF* del contador anterior, y así hasta que la cuenta se detiene completamente y la salida *OUT* pasa de 0 a 1.

Utilizamos un contador para controlar la duración de cada periodo del pulso (T1 y T2) y otro más para el número total de pulsos (N). En la figura A.2 aparece la conexión entre los tres contadores. Utilizamos un oscilador de 1 ms como reloj de los contadores T1 y T2. Controlando este valor podemos variar la duración mínima de los pulsos. Para el contador N utilizamos como reloj la salida del contador T2, de forma que cuente un pulso cada vez que se haya completado un periodo. El pulsador de inicio activa simultáneamente los contadores T1 y N. Las salidas de T1 y T2 están conectadas a los contactos de activación de T2 y T1 respectivamente, de forma que el final de cuenta de uno de ellos activa el otro.

Cuando se alcanza el número total de pulsos N, la salida *OUT N* pasa de 0 a 1. Ésto hace que la salida de la puerta NAND (4011) sea siempre 0, independientemente del valor del reloj, lo que detiene los contadores T1 y T2. El diodo LED permanece encendido mientras el contador N está activado, apagándose al finalizar el proceso.

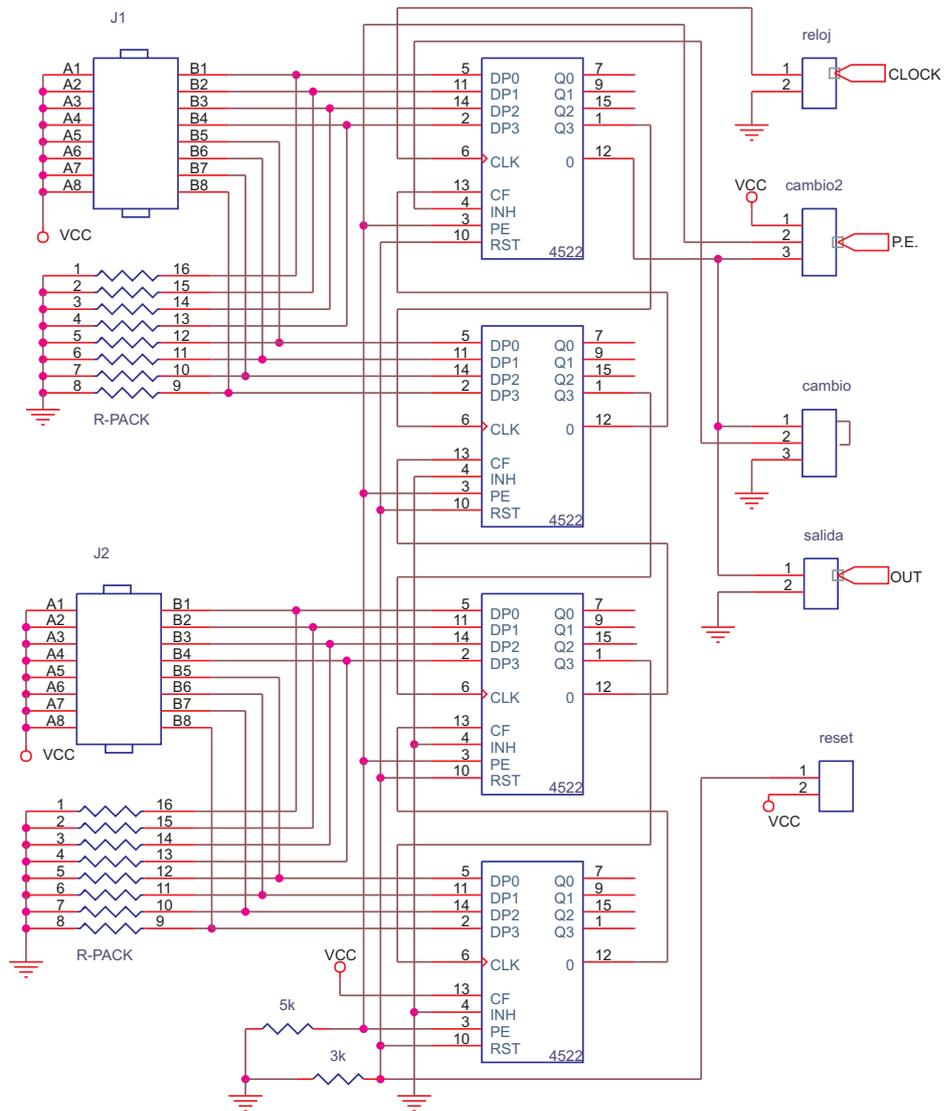


Figura A.1. Esquema de conexión en cascada de los contadores BCD para conseguir un contador decimal entre 0 y 9999

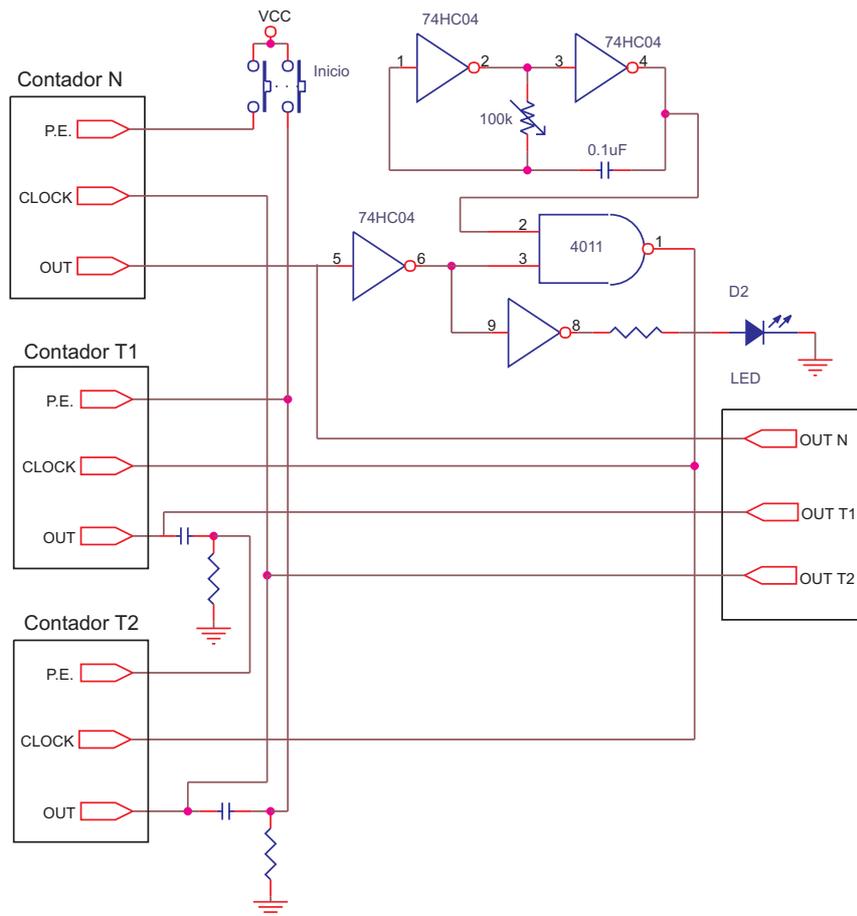


Figura A.2. Conexión entre los distintos contadores para conseguir controlar la forma de la señal de corriente.

Las salidas *OUT N*, *OUT T1* y *OUT T2* dan cuenta del estado de activación de cada uno de los contadores y sirven como señal de referencia para el módulo de control de intensidades.

A.2. Módulo de control de intensidades

El módulo (B) controla la intensidad de cada pulso de corriente. La función de este módulo es producir una señal de voltaje proporcional a la señal de salida deseada, que sirva como señal de entrada para la etapa de amplificación. En la figura A.3 mostramos el esquema del circuito que controla la señal que llega al convertor digital, analógico (*DAC*), que es el dispositivo que proporciona una señal de salida proporcional a los valores de intensidad introducidos para cada pulso.

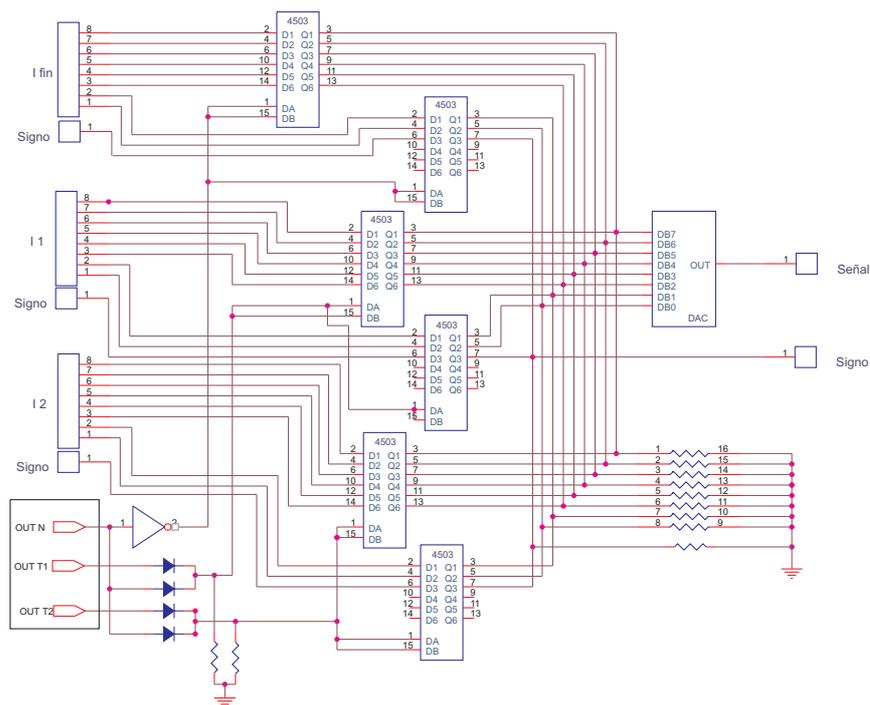


Figura A.3. Módulo de control de intensidades.

Los valores de intensidad para cada uno de los pulsos, así como su signo, están almacenados en los conectores *I fin*, *I1* e *I2*. La señal de estos conectores se introduce en una serie de componentes con salida *TRI-STATE*, que se activan y desactivan mediante la señal que llega del módulo de control de tiempos. De este modo, la señal que llega al *DAC* es la correspondiente a la salida (*OUT N*, *OUT1* o *OUT2*) que se encuentra activada.

Tanto los *TRI-STATE* como el *DAC* necesitan una señal de entrada en binario, pero al diseñar la fuente estábamos interesados en que los *switches* con los que introducir la información en la misma fuesen BCD para facilitar su manejo, tal y como hemos comentado anteriormente. Para convertir la señal de BCD a binario utilizamos el circuito de la figura A.4, de forma que almacenamos el dato en binario en la memoria de circuitos integrados CD4040, que son contadores binarios *up*. Activamos para ello a la vez un contador BCD y el CD4040. Cuando el contador BCD termina la cuenta el circuito integrado tiene en su memoria el número en binario. Manipulando además los relojes de ambos mediante un divisor de frecuencia introducimos un factor de escala entre el número BCD (introducido mediante el *switch*) y el número en binario

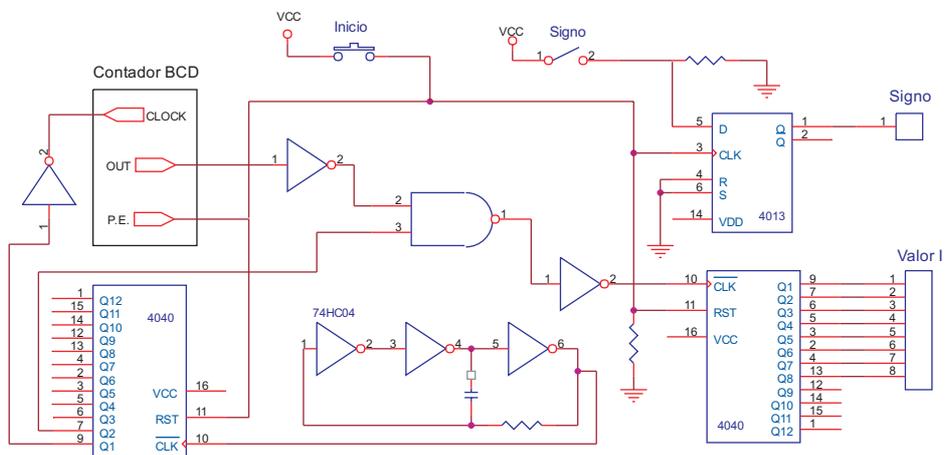


Figura A.4. Esquema del dispositivo utilizado para transformar la información sobre la amplitud de la corriente a binario.

(con el que trabaja el *DAC*). Almacenamos el signo de la corriente como 1 (positivo) o 0 (negativo) en un *Flip-Flop* (CD4013).

A.3. Módulo de amplificación

El módulo de amplificación (figura A.5) realiza la amplificación de la señal recibida del módulo de control de intensidades. Además, con la ayuda de los conmutadores 4016, la señal de salida se invierte si el signo de la corriente es negativo.

Tras los conmutadores se realiza la compensación del *offset* y la estabilización en corriente.

Para obtener valores de corriente elevados pueden utilizarse sucesivas etapas de amplificación, utilizando transistores de potencia.

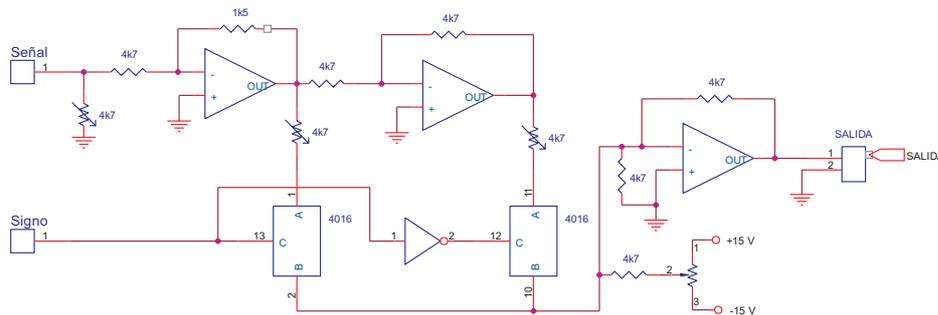


Figura A.5. Módulo de amplificación.

Apéndice B

Magnetómetro de campo continuo

En el capítulo 2 dedicamos la sección 2.3.2 a la descripción del funcionamiento de un magnetómetro para medir ciclos de histéresis con campo aplicado continuo. Vamos a dedicar este apéndice a describir con más detalle la electrónica de control y el *software* de medida.

Como ya comentamos anteriormente, para realizar las medidas utilizamos una tarjeta de control *Keithley DAS-1400* y un programa informático en *Q-Basic*. La utilización de un ordenador para controlar el proceso hace que la electrónica de control sea considerablemente más sencilla que en el caso de la fuente de corriente.

La tarjeta de medida consta de 32 entradas/salidas digitales y 16 entradas analógicas simples (8 diferenciales).

B.1. Alimentación del circuito primario

La corriente que circula por el circuito primario del magnetómetro es producida por un amplificador de potencia, corriente que podemos controlar con el ordenador, mediante la señal de entrada del amplificador. Para ello utiliza-

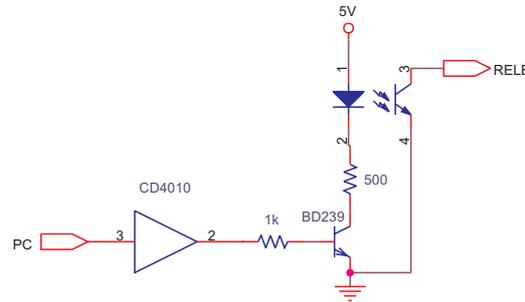


Figura B.1. Esquema del circuito utilizado para abrir y cerrar relés con las salidas digitales de la tarjeta de medida.

mos 12 salidas digitales de la tarjeta, que conectamos a un convertor analógico digital (*DAC*) de 12 bits. Conectamos la señal de salida del *DAC* a la entrada del amplificador, mediante un adaptador de impedancias.

La señal de salida del *DAC* está comprendida entre ± 12 V. El valor máximo de la corriente de alimentación del primario hay que fijarlo experimentalmente antes de cada experimento. Para ello, introducimos en el programa de medida el valor correspondiente a 12 V y aumentamos la ganancia del amplificador hasta alcanzar el valor de corriente deseado, que medimos con un amperímetro.

B.2. Control de relés

El control por ordenador del resto de los dispositivos y de parte del proceso de medida se realiza mediante relés activados mediante distintas salidas digitales de la tarjeta de medida. Como la corriente suministrada por la tarjeta no es suficiente para activar los relés, hemos diseñado el circuito de la figura B.1.

En el citado circuito, el transistor suministra la corriente necesaria para activar el relé. Hemos incluido en el circuito también una puerta (4010) para proteger la tarjeta y un optoacoplador para aislar el circuito de activación del

relé del resto de la electrónica de control y evitar así el ruido (en forma de picos de voltaje o corriente) que introducen los relés al activarse y desactivarse.

El control de la electroválvula y la puesta a cero (*reset*) del integrador se realizan mediante un circuito de este tipo.

B.3. Selección de escalas y medida de la corriente y la imanación

Tal y como hemos comentado, una de las principales aportaciones realizadas en el diseño de este dispositivo es la posibilidad de cambiar el valor de la resistencia del circuito primario durante la medida del ciclo de histéresis. Así se pueden utilizar resistencias pequeñas para aplicar un campo magnético muy grande en la zona de saturación y utilizar resistencias grandes para medir con precisión el campo magnético en la zona próxima al campo coercitivo. El cambio de resistencias y, por tanto, de escala, se realiza utilizando el circuito de la figura B.2.

Podemos observar que, activando el relé 1 la resistencia del circuito es R_1 , activando el relé 2 la resistencia del circuito es $R_1 + R_2$ y, en general, activando el relé n , la resistencia del circuito de medida es

$$\sum_{i=1}^n R_i$$

. El número de resistencias puede aumentarse a voluntad, siguiendo el mismo esquema. En este trabajo hemos utilizado 10 resistencias, con valores comprendidos entre 0.5Ω y $1 \text{ k}\Omega$.

Para evitar problemas con la apertura o cierre de los circuitos el programa siempre activa el relé $(i+1)$ antes de desactivar el i y viceversa.

Podemos ver en el circuito que los relés utilizados son dobles, lo que nos permite medir el valor de la corriente que circula por el circuito midiendo la caída de potencial en los bornes de esta misma resistencia. La utilización de

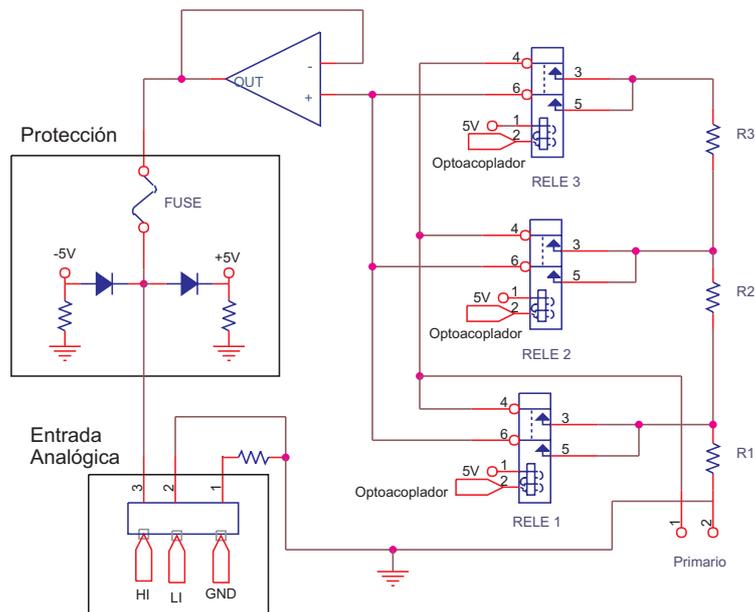


Figura B.2. Circuito utilizado para el cambio de escala y para la medida de la intensidad que circula por el circuito primario

los relés dobles evita que la resistencia de los contactos afecte a la medida, sobre todo en el caso de valores pequeños de resistencia.

Para medir la diferencia de potencial en bornes de la resistencia utilizamos una entrada analógica de la tarjeta en modo diferencial. Tal y como aparece en la figura B.2, entre la resistencia y la tarjeta tenemos un adaptador de impedancias y un circuito de protección formado por un fusible y dos diodos. La misión de este circuito es impedir que llegue a la tarjeta una corriente elevada o un valor de voltaje superior a 5 V, valor que podría *quemar* la entrada.

Para la medida de la imanación conectamos el integrador a otra de las entradas analógicas en modo diferencial, utilizando también un adaptador de impedancias y un circuito de protección.

B.4. El programa de medida

Vamos a describir por último, los distintos pasos que realiza el programa para medir un ciclo de histéresis.

Antes de comenzar las medidas hay que introducir en el programa una serie de parámetros:

- Campo H máximo y número de puntos del ciclo de histéresis.
- Valores de resistencia máximo y mínimo (no hay por qué utilizar las 10 resistencias). La resistencia menor determinará el máximo campo aplicado y la mayor, la precisión en la medida de campos débiles.
- Los valores *mini* y *maxi* que, como veremos, determinan el cambio de escala.
- La precisión de la medida.

Mostramos en la figura B.3 un esquema del proceso de medida.

La selección de escala se realiza automáticamente. Cuando el valor de voltaje en la resistencia de medida es inferior a un valor prefijado (*mini*) el programa introduce automáticamente una resistencia de mayor valor para aumentar la precisión. Cuando el voltaje es mayor que otro valor prefijado (*maxi*), el programa introduce una resistencia menor para no saturar la entrada de la tarjeta de medida.

Una vez fijado el campo y elegida la escala, el programa pone a cero el integrador y comienza a mover la muestra tal y como hemos descrito en la sección 2.3.2, con lo que se induce una fuerza electromotriz que, una vez integrada, tiene la forma de la figura B.4. Para calcular la imanación, el programa realiza un ajuste por mínimos cuadrados de la parte superior e inferior de la señal cuadrada y calcula posteriormente la diferencia entre las ordenadas en el origen de ambas rectas.

Cada vez que la muestra realiza un ciclo de ida y vuelta, el programa calcula la imanación y la compara con el valor obtenido en el ciclo anterior,

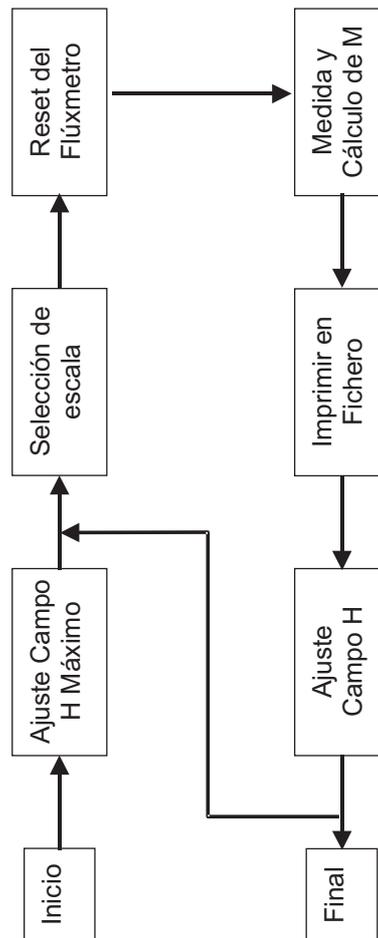


Figura B.3. Esquema del funcionamiento del programa que controla la medida del ciclo de histéresis en el magnetómetro de campo continuo.

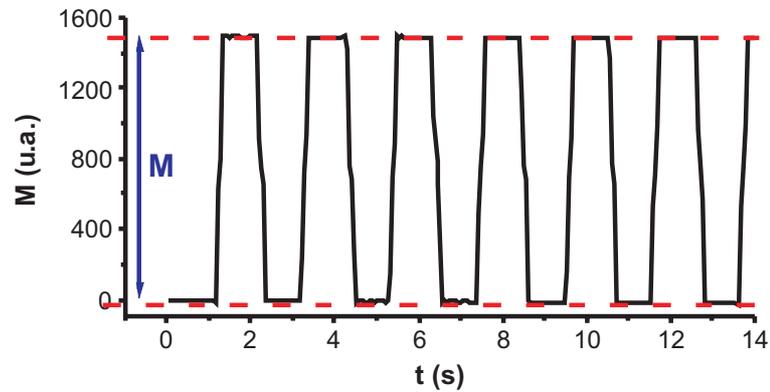


Figura B.4. Señal de salida del flúxmetro al mover la muestra alternativamente entre los dos bobinados que forman el circuito secundario.

deteniendo la medida cuando la diferencia entre ambos valores es inferior al valor fijado como precisión de la medida, almacenando en el disco duro del ordenador la pareja de valores H-M. Si después de 20 ciclos esto no ocurre, el programa se detiene y muestra un mensaje de error.

Una vez realizado esto, se establece un nuevo valor para el campo H y comienza la medida de otro punto del ciclo. El programa de medida realiza un ciclo completo, variando el campo H desde H_{\max} hasta $-H_{\max}$ y volviendo a H_{\max} .

Referencias

- [1] M. Datta. *Applications of electrochemical microfabrication: an introduction*. IBM J. Res. Develop. 42 (5) (1998) págs. 563–566
- [2] W. Ruythooren, K. Attenborough, S. Beerten, P. Merken, J. Fransaer, E. Beyne, C. Van Hoof, J. De Boeck y J. P. Celis. *Electrodeposition for the synthesis of microsystems*. J. Micromech. Microeng. 10 (2000) págs. 101–107
- [3] K. Attenborough, L. Perez, M. Cerisier, J.-P. Celis y J. De Boeck. *Magnetic anisotropy phenomena in electrodeposited heterostructure devices*. Electrochem. Soc. Proc. 2000-29 (125-136)
- [4] P. Evans, C. Scheck, R. Schad y G. Zangari. *Electrodeposition of epitaxial nickel films on GaAs*. J. Magn. Magn. Mater. 260 (3) (2003) págs. 467–472
- [5] R. C. Da Silva, M. L. Sartorelli, M. Sardela y A. A. Pasa. *Electrodeposition of Co-P on silicon*. Phys. Stat. Sol. (a) 187 (1) (2001) págs. 85–89
- [6] D. S. Lashmore y M. P. Dariel. *Electrodeposited Cu-Ni textured superlattices*. J. Electrochem. Soc. 135 (5) (1988) págs. 1218–1221
- [7] I. Kazeminezhad, H. J. Blythe y W. Schwarzacher. *Alloys by precision electro-deposition*. Appl. Phys. Lett. 78 (7) (2001) págs. 1014–1016
- [8] K. Attenborough, H. Boeve, J. De Boeck, G. Borghs y J.-P. Celis. *Electrodeposited spin valves on n-type GaAs*. Appl. Phys. Lett. 74 (15) (1999) págs. 2206–2208
- [9] L. Seligman, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Schwarzacher y O. I. Kasyutich. *Co/Cu spin valves electrodeposited on Si*. J. Magn. Magn. Mater. 226-230 (2001) págs. 752–753
- [10] P. Ripka, S. Kawahito, S. O. Choi, A. Tipek y M. Ishida. *Micro-fluxgate sensor with closed core*. Sensors Actuators A 91 (2001) págs. 65–69

- [11] W. Ruythooren, E. Beyne, J.-P. Celis y J. De Boeck. *Integrated high-frequency inductors using amorphous electrodeposited Co-P core*. IEEE Trans. Magn. 38 (5) (2002) págs. 3498–3500
- [12] J. L. Prieto, P. Sánchez, C. Aroca, E. López, M. C. Sánchez, O. de Abril y L. Pérez. *Improving the characteristics in magnetostrictive-piezoelectric sensors when the viscous interface is removed*. Sensors Actuators A 84 (2000) págs. 338–341
- [13] L. T. Romankiw. *A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS*. Electrochim. Acta 1997 (42) pág. 2985
- [14] L. T. Romankiw, I. M. Croll y M. Hatzakis. *Batch-fabricated thin-film magnetic recording heads*. IEEE Trans. Magn. MAG-6 (3) (1970) págs. 597–601
- [15] P. C. Andricacos y N. Robertson. *Future directions in electroplated materials for thin-film recording heads*. IBM J. Res. Develop. 42 (5) (1998) págs. 671–680
- [16] P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans y H. Deligianni. *Damascene copper electroplating for chips interconnections*. IBM J. Res. Develop. 42 (5) (1998) págs. 567–574
- [17] *Back to the future: copper comes of age*. IBM Research magazine 4, págs 16-21 (1997)
- [18] J. Hruby. *The state of LIGA development*. Informe técnico, Sandia National Laboratories (2000)
- [19] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, J. Brugger, P. Vettinger y P. Renaud. *High-aspect-ratio, ultrathick, negative-toner near-UV photoresist and its applications for MEMS*. Sensors Actuators A 64 (1998) págs. 33–39
- [20] W. Ruythooren, E. de Wit, J. De Boeck y J. P. Celis. *Electrodeposited CoP: structural and magnetic properties*. Electrochem. Soc. Proc. 2000-29 (2000) págs. 309–316
- [21] J. M. Huth, H. L. Swinney, W. D. McCormick, A. Kuhn y F. Argoul. *Role of convection in thin-layer electrodeposition*. Phys. Rev. E 51 (4) (1995) págs. 3444–3458
- [22] W. Ruythooren. *Structural and magnetic characterisation of cobalt-phosphorus electrodeposits and their use in integrated inductive components*. Tesis Doctoral, Katholieke Universiteit Leuven (2002)
- [23] D. A. Thompson y J. S. Best. *The future of magnetic data storage technology*. IBM J. Res. Develop. 44 (3) (2000) págs. 311–321

- [24] D. Weller y A. Moser. *Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording*. IEEE Trans. Magn. 35 (6) (1999) págs. 4423–4439
- [25] N. Robertson, H. L. Hu y C. Tsang. *High performance write heads using NiFe 45/55*. IEEE Trans. Magn. 33 (5) (1997) págs. 2818–2820
- [26] S. Tanaka, F. Suzuki, K. Hosono, M. Oshiki y A. Katehi. *Magnetic properties and corrosion resistance of Co-Fe-Ni films and its applications to the thin film inductive head*. IEEE Trans. Magn. 29 (6) (1993) págs. 3852–3854
- [27] R. Chesnutt. *Electroplated CoNiFe alloy for use in an integrated inductive magnetoresistive recording head*. J. Appl. Phys. 73 (10) (1993) págs. 6223–6225
- [28] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito y K. Yamada. *A soft magnetic CoNiFe film with high magnetic flux density and low coercivity*. Nature 6678 (392) (1998) págs. 796–798
- [29] X. Liu, G. Zangari y L. Shen. *Electrodeposition of soft, high moment Co-Fe-Ni thin films*. J. Appl. Phys. 87 (9) (2000) págs. 5410–5412
- [30] T. Osaka, M. Takai, Y. Sogawa, T. Momma, K. Ohashi, M. Saito y K. Yamada. *Influence of crystalline structure and sulfur inclusion on corrosion properties of electrodeposited CoNiFe soft magnetic films*. J. Electrochem. Soc 146 (6) (1999) págs. 2092–2096
- [31] M. Saito, K. Yamada, K. Ohashi, Y. Yasue, Y. Sogawa y T. Osaka. *Corrosion properties of electrodeposited CoNiFe films*. J. Electrochem. Soc. 146 (8) (1999) págs. 2845–2848
- [32] X. Liu, P. Evans y G. Zangari. *Electrodeposited, high moment alloys for recording write heads*. J. Magn. Magn. Mater. 226-230 (2001) págs. 2073–2075
- [33] I. Tabakovic, S. Riemer, V. Inturi, P. Jallen y A. Thayer. *Organic additives in the electrochemical preparation of soft magnetic CoNiFe films*. J. Electrochem. Soc. 147 (1) (2000) págs. 219–226
- [34] N. V. Myung, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo y P. T. A. Sumodjo. *Development of electroplated magnetic materials for MEMS*. J. Magn. Magn. Mater. 265 (2003) págs. 189–198
- [35] A. Hernando. *Nuevos materiales: los vidrios metálicos* (Eudema, 1987)
- [36] Y. Makino. *Amorphous magnetic alloy ribbons and their applications*. En Y. Ishikawa y N. Miura (eds.), *Physics and Engineering Applications of Magnetism* (Springer-Verlag, 1991)

- [37] P. Marín y A. Hernando. *Applications of amorphous and nanocrystalline magnetic materials*. J. Magn. Magn. Mater. 215-216 (2000) págs. 729–734
- [38] P. Ripka. *Magnetic sensors and Magnetometers* (Artech House, 2001)
- [39] A. Brenner y G. E. Riddell. *Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction*. J. Research Natl. Bur. Standards 37 (1947) pág. 31
- [40] A. Brenner, D. E. Couch y E. K. Williams. *Electrodeposition of alloys of phosphorous with nickel or cobalt*. J. Research Natl. Bur. Standards 44 (1950) págs. 109–122
- [41] D. Pan y D. Turnbull. *Magnetic properties of amorphous Co-P alloys*. J. Appl. Phys. 45 (3) (1974) págs. 1406–1412
- [42] J. G. M. De Lau. *Temperature dependence of the initial permeability of a ferromagnetic amorphous Co-P alloy*. J. Appl. Phys. 41 (1970) pág. 5355
- [43] R. W. Cochrane y G. S. Cargill III. *Magnetization of amorphous Co-P Alloys - Spin waves in noncrystalline ferromagnets*. Phys. Rev. Lett. 32 (9) (1974) págs. 476–478
- [44] I. B. Puchalska y J. Sadoc. *Zigzag band and bubblelike domains in Co-P amorphous thick films*. J. Appl. Phys. 47 (1) (1976) págs. 333–338
- [45] G. Dietz y A. Hünseler. *Domain structure in amorphous Co-P alloys*. J. Magn. Magn. Mater. 6 (1977) págs. 68–72
- [46] G. Dietz, H. Bestgen y J. Hungenberg. *About the origin of magnetic anisotropy in electrodeposited amorphous Co-P alloys*. J. Magn. Magn. Mater. 9 (1978) págs. 208–210
- [47] G. Dietz, H. Bestgen y G. Godlewsky. *Magnetic anisotropy of electrodeposited Co-P and Fe-P alloys*. J. Magn. Magn. Mater. 13 (1979) págs. 71–73
- [48] J. M. Riveiro y M. C. Sánchez. *Magnetic anisotropy of electrodeposited Co-P amorphous alloys*. IEEE Trans. Magn. MAG-15 (1980) págs. 1426–1428
- [49] G. Rivero. *Aleaciones de Co-P con anisotropía planar*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1985)
- [50] C. Favieres, M. C. Sánchez, C. Aroca, E. López y P. Sánchez. *CoP electrodeposited multilayers with varying magnetic anisotropy direction*. J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) págs. 591–592

- [51] C. Favieres, C. Aroca, M. Sánchez y V. Madurga. *Continuous change of surface magnetization direction from perpendicular to planar in soft magnetic CoP multilayers*. J. Appl. Phys. 91 (12) (2002) págs. 9995–10002
- [52] J. Morcillo. *Temas básicos de Química* (Alhambra Universidad, 1991)
- [53] E. Raub y K. Müller. *Fundamentals of Metal Deposition*, capítulo 2 (Elsevier Publishing Company, 1967), págs. 41–45
- [54] M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, capítulo 12.1 (National Association of Corrosion Engineer, 1974), pág. 312
- [55] K. Attenborough. *Electrodeposition and characterisation of metallic multilayers and nanowires*. Tesis Doctoral, University of Bristol (1996)
- [56] C. Aroca, J. M. Riveiro y G. Rivero. *Apparatus to control columnar growth in electroplated alloys*. J. Phys. E: Sci. Instrum 15 (1982) págs. 504–505
- [57] Shouthampton Electrochemistry Group. *Instrumental methods in Electrochemistry* (Ellis Horwood Limited, 1985)
- [58] J. I. Golstein et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Plenum Press, 1992)
- [59] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy* (Springer-Verlag, 1985)
- [60] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, 1978)
- [61] R. Morales Arboleya. *Evolución térmica del acoplamiento magnético de multicapas de Gd_xCo_{1-x} y propiedades magnéticas de láminas nanoestructuradas 1D de aleaciones de MT-Met (MT: Fe, Co; MET: Si)*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo (2002)
- [62] F. Bitter. *Experiments on the nature of ferromagnetism*. Phys. Rev. 41 (1932) págs. 507–515
- [63] A. Hubert y R. Schäfer. *Magnetic Domains* (Springer, 1998)
- [64] A. J. Bard y L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods* (John Willey & Sons, 1980)
- [65] A. Brenner. *Electrodeposition of Alloys*, tomo I (Academic Press Inc., 1963)
- [66] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, Y. Sogawa, K. Ohashi, Y. Yasue, M. Saito y K. Yamada. *New soft magnetic CoNiFe plated films with high $B_s = 2.0 - 2.1 T$* . IEEE Trans. Magn. 34 (4) (1998) págs. 1432–1434

- [67] Y. Zhuang y E. J. Podlaha. *NiCoFe ternary alloy deposition. I. An experimental kinetic study*. J. Electrochem. Soc. 147 (6) (2000) págs. 2231–2236
- [68] X. Liu y G. Zangari. *Easy axis dispersion and micromagnetic structure of electrodeposited, high moment Fe-Co-Ni films*. J. Appl. Phys. 90 (10) (2001) págs. 5247–5252
- [69] H. S. Nam, T. Yokoshima, T. Nakanishi, T. Osaka, Y. Yamazaki y D. N. Lee. *Microstructure of electroplated soft magnetic CoNiFe thin films*. Thin Solid Films 384 (2001) págs. 288–293
- [70] X. Liu y G. Zangari. *Easy axis dispersion in high-moment Fe-Co-Ni thin films electrodeposited on various underlayers*. IEEE Trans. Magn. 38 (5) (2002) págs. 2661–2663
- [71] I. Tabakovic, V. Venkateswara y S. Riemer. *Composition, structure, stress and coercivity of electrodeposited soft magnetic CoNiFe films. Thickness and substrate dependence*. J. Electrochem. Soc. 149 (1) (2002) págs. C18–C22
- [72] MRS Bulletin. *New Materials for Spintronics*, tomo 28 (10) (Octubre, 2003)
- [73] G. A. Prinz. *Magnetoelectronics*. Science 282 (1998) págs. 1660–1663
- [74] M. L. Munford, L. Seligman, M. L. Sartorelli, E. Voltoni, L. F. O. Martins, W. Schwarzacher y A. A. Pasa. *Electrodeposition of magnetic thin films of cobalt on silicon*. J. Magn. Mater. 226–230 (2001) págs. 1613–1615
- [75] M. Cerisier, K. Attenborough, J.-P. Celis y C. Van Haesendonck. *Structure and magnetic properties of electrodeposited Co films onto Si(100)*. Applied Surface Science 166 (2000) págs. 154–159
- [76] A. A. Pasa y W. Schwarzacher. *Electrodeposition of thin films and multilayers on Silicon*. Phys. Stat. Sol. (a) 173
- [77] L. J. Gao, P. Ma, K. M. Novogradec y P. R. Norton. *Characterization of Permalloy thin films electrodeposited on Si(111) surfaces*. J. Appl. Phys. 81 (11) (1997) págs. 7595–7599
- [78] P. Evans et al. *Epitaxial growth and magnetic anisotropy of electrodeposited Ni and Co thin films grown on n-type GaAs*. IEEE Trans. Magn. 38 (5) (2002) págs. 2670–2972
- [79] C. Scheck, P. Evans, R. Schad y G. Zangari. *Structure and magnetic properties of electrodeposited, ferromagnetic, group 3-d element films grown onto GaAs (011) substrate*. J. Appl. Phys. 93 (10) (2003) págs. 7634–7636

- [80] C. Scheck, P. Evans, R. Schad, G. Zangari, J. R. Williams y T. Isaacs-Smith. *Structure and magnetic properties of electrodeposited Ni films on n-GaAs(001)*. J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) págs. 12329–12338
- [81] K. Attenborough, J. De Boeck, J.-P. Celis, M. Mizuguchi y H. Akinaga. *Enhanced Kerr rotation in electrodeposited nickel films*. IEEE Trans. Magn. 35 (5) (1999) págs. 2985–2987
- [82] K. Attenborough, H. Boeve, J. De Boeck y J.-P. Celis. *Ultra-sensitive spin-valve structure grown on n-GaAs by single bath electrodeposition*. Sensors Actuators A 81 (2000) págs. 9–12
- [83] A. P. O’Keeffe, O. I. Kasyutich y W. Schwarzacher. *Giant magnetoresistance in multilayers electrodeposited on n-Si*. Appl. Phys. Lett. 73 (7) (1998) págs. 1002–1004
- [84] A. Brenner. *Electrodeposition of Alloys*, tomo II (Academic Press Inc., 1963)
- [85] Y. Fukunaka, S. Aiwaka y Z. Asaki. *Fundamental study on electrodeposition of Co and Co-P films*. J. Electrochem. Soc. 141 (7) (1994) págs. 1783–1791
- [86] S. S. Djokić. *Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals*. J. Electrochem. Soc. 146 (5) (1999) págs. 1824–1828
- [87] M. C. Sánchez Trujillo. *Magnetismo de los compuestos amorfos de Co-P*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1982)
- [88] C. Favieres. *Obtención de capas y multicapas de CoP con adecuación de sus propiedades magnéticas para sensores de tecnología planar y cilíndrica*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1998)
- [89] F. Cebollada. *Estructura, cristalización y propiedades magnéticas del sistema amorfo $Co_{100-x}P_x$* . Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1992)
- [90] G. Rivero, I. Navarro, P. Crespo, E. Pulido, A. García-Escorial, A. Hernando, M. Vázquez, M. Vallet y J. González-Calbet. *Magnetic and structural properties of electrodeposited $Co_{1-x}P_x$ amorphous ribbons*. J. Appl. Phys. 69 (8) (1991) págs. 5454–5456
- [91] A. García-Arribas, J. M. Barandiarán y J. Herreros. *Evolution of the magnetic anisotropy distribution of Co-P amorphous alloys during crystallization*. J. Magn. Magn. Mater. 131 (1994) págs. 129–134
- [92] G. S. Cargill III y R. W. Cochrane. *Amorphous cobalt-phosphorus alloys: atomic arrangements and magnetic properties*. J. Phys. (Paris) C4 (35) (1974) págs. 269–278

- [93] G. S. Cargill III. *Structural investigation of noncrystalline nickel-phosphorus alloys*. J. Appl. Phys. 41 (1) (1970) págs. 12–29
- [94] J. M. Riveiro y G. Rivero. *Multilayered magnetic amorphous Co-P films*. IEEE Trans. Magn. MAG-17 (6) (1981) págs. 3082–3084
- [95] E. M. Gyorgy. *Metallic Glasses* (American Society for Metals, 1976)
- [96] C. Piotrowski, M. Yagi y T. Sawa. *The frequency dependence of ac coercivity of ultrathin, low magnetostriction Co-based amorphous ribbons*. J. Appl. Phys. 69 (8) (1991) págs. 5337–5339
- [97] P. Vavassori, F. Ronconi, M. Traldi y E. Puppini. *Surface crystallization and frequency dependence of AC coercivity in $Fe_{80}B_{20}$ amorphous alloy*. J. Magn. Magn. Mater 177-181 (1998) págs. 127–128
- [98] A. Zhukov, M. Vázquez, J. Velázquez, C. García, R. Valenzuela y B. Ponomarev. *Frequency dependence of coercivity in rapidly quenched amorphous materials*. Mat. Sci & Eng. A 226-228 (1997) págs. 753–756
- [99] R. C. O’Handley. *Domain wall kinetics in soft ferromagnetic metallic glasses*. J. Appl. Phys 46 (11) (1975) págs. 4996–5001
- [100] J. A. Jacobs. *Geomagnetism*, tomo 1 (Academic Press, 1987)
- [101] A. J. Clark. *Archaeological geophysics in Britain*. Geophysics 51 (7) (1986) págs. 1404–1413
- [102] M. H. Acuña. *Space-based magnetometers*. Rev. Sci. Instrum. 73 (11) (2002) págs. 3717–3736
- [103] M. H. Acuña. *Fluxgate magnetometers for outer planets exploration*. IEEE Trans. Magn. 10 (1974) págs. 519–523
- [104] W. Magnes, D. Pierce, A. Valavanoglu, J. Means, W. Baumjohann, C. T. Russell, K. Schwingenschuh y G. Graber. *A sigma-delta fluxgate magnetometer for space applications*. Meas. Sci. Technol. 14 (2003) págs. 1003–1012
- [105] P. B. Kotzé, B. Langenhoven y T. Risbo. *Magnetic field experiment on the SUNSAT satellite*. J. of Geodynamics 33 (2002) págs. 21–28
- [106] J. S. Hwang, H. S. Park, D. S. Shim, K. W. Na, W. Y. Choi y S. O. Choi. *Electronic compass using two axis micro fluxgate sensing element*. Proceedings of the 12th Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems (2003) págs. 1618–1621

- [107] R. Noble. *Fluxgate magnetometry*. Electron World Wirel 97 (1991) págs. 726–732
- [108] R. Noble. *Electronic fluxgate compass*. Electron World Wirel 98 (1992) págs. 14–18
- [109] B. Tamayo, F. Sempere, M. Hernández, C. Aroca, E. Lopez, M. C. Sánchez y P. Sánchez. *Magnetometric sensor to control the ground traffic of aircraft*. Sensors Actuators A 37-38 (1993) págs. 442–448
- [110] P. Ripka, J. Kubik, M. Duffy, W. G. Hurley y W. O'Reilly. *Current sensor in PCB technology*. Proceedings of the 1st IEEE Conference on Sensors (2002) págs. 779–784
- [111] P. Ripka, P. Kejic, P. Kaspar y K. Draxler. *Precise DC current sensor*. Proceedings of the IEEE. Brussels Instrumentation and Measurement Technology Conference (1996) págs. 1479–1483
- [112] Y. Terashima y I. Sasada. *Magnetic domain imaging using orthogonal fluxgate probes*. J. Appl. Phys. 91 (10) (2002) págs. 8888–8890
- [113] H. Gröger. *Array of miniaturized fluxgate sensors for non-destructive testing applications*. Sensors Actuators A 106 (2003) págs. 326–328
- [114] A. A. Carneiro, O. Baffa y R. B. Oliveira. *Study of stomach motility using the relaxation of magnetic tracers*. Phys. Med. Biol. 44 (1999) págs. 1691–1697
- [115] P. Ripka y P. Navratil. *Fluxgate sensor for magnetopneumometry*. Sensors Actuators A 60 (1997) págs. 76–79
- [116] P. Ripka. *Review of fluxgate sensors*. Sensors Actuators A 33 (1992) págs. 129–141
- [117] F. Primdhal. *The fluxgate magnetometer*. J. Phys. E: Sci. Instrum. 12 (1979) págs. 241–253
- [118] D. I. Gordon. *Recent advances in fluxgate magnetometry*. IEEE Trans. Magn. MAG-8 (1) (1972) págs. 76–82
- [119] T. Inoue, K. Nishijima, S. Yatabe y T. Mizoguchi. *The effect of magnetic film structure on the inductance of a planar inductor*. IEEE Trans. Magn. 34 (4) (1998) págs. 1372–1374
- [120] D. J. Sadler, S. Gupta y C. H. Ahn. *Micromachined spiral inductors using UV-LIGA techniques*. IEEE Trans. Magn. 37 (4) (2001) págs. 2897–2899

- [121] R. P. Almazán, L. Pérez, C. Aroca, M. C. Sánchez, E. López y P. Sánchez. *Magnetometric sensor based on planar spiral coils*. J. Magn. Magn. Mater. 254-255 (2003) págs. 630–632
- [122] T. M. Liakopoulos y C. H. Ahn. *3-D microfabricated toroidal planar inductors with different magnetic core schemes for MEMS and power electronics applications*. IEEE Trans. Magn. 35 (5) (1999) págs. 3679–3681
- [123] T. M. Liakopoulos y C. H. Ahn. *A micro-fluxgate magnetic sensor using micro-machined planar solenoid coils*. Sensors Actuators A 77 (1999) págs. 66–72
- [124] I. Vincueria, M. Tudanca, C. Aroca, E. López, M. C. Sánchez y P. Sánchez. *Flux-gate sensor based on planar technology*. IEEE Trans. Magn. 30 (6) (1994) págs. 5042–5045
- [125] S. O. Choi, S. Kawahito, Y. Matsumoto, M. Ishida y Y. Tadakoro. *An integrated micro fluxgate magnetic sensor*. Sensors Actuators A 55 (1996) págs. 121–126
- [126] L. Chiesi, P. Kejik, B. Janossy y R. S. Popovic. *CMOS planar 2D micro-fluxgate sensor*. Sensors Actuators A 82 (2000) págs. 174–180
- [127] P. Ripka, S. O. Choi, A. Tipek, S. Kawahito y M. Ishida. *Symmetrical core improves micro-fluxgate sensors*. Sensors Actuators A 92 (2001) págs. 30–36
- [128] O. Dezuari, S. E. Gilbert, E. Belloy y M. A. M. Gijs. *A new hybrid technology for planar microtransformer fabrication*. Sensors Actuators A 71 (1998) págs. 198–207
- [129] O. Dezuari, E. Belloy, S. E. Gilbert y M. A. M. Gijs. *New hybrid technology for planar fluxgate sensor fabrication*. IEEE Trans. Magn. 35 (4) (1999) págs. 2111–2117
- [130] O. Dezuari, S. E. Gilbert, E. Belloy y M. A. M. Gijs. *Development of a novel printed circuit board technology for inductive devices applications*. Sensors Actuators A 76 (1999) págs. 349–355
- [131] E. Belloy, S. E. Gilbert, O. Dezuari, M. Sancho y M. A. M. Gijs. *A hybrid technology for miniaturised inductive devices applications*. Sensors and Actuators A 85 (2000) págs. 304–309
- [132] O. Dezuari, S. E. Gilbert, E. Belloy y M. A. M. Gijs. *High inductance planar transformers*. Sensors Actuators A 81 (2000) págs. 355–358
- [133] O. Dezuari, S. E. Gilbert, E. Belloy y M. A. M. Gijs. *Printed circuit board integrated fluxgate sensor*. Sensors Actuators A 81 (2000) págs. 200–203

- [134] P. Kejíc, L. Chiesi, B. Janossy y R. S. Popovic. *A new compact 2D planar fluxgate sensor with amorphous metal core*. Sensors Actuators A 81 (2000) págs. 180–183
- [135] S. Kawahito, Y. Sasaki, H. Sato, T. Nakamura y Y. Tadakoro. *A fluxgate magnetic sensor with micro-solenoids and electroplated Permalloy cores*. Sensors Actuators A 43 (1994) págs. 128–134
- [136] N. F. Martínez-Cuadrado. *Construcción y caracterización de un sensor para la medida de campos magnéticos débiles*. Trabajo Académicamente Dirigido, Dpto. Física de Materiales - UCM (curso 2002/03)
- [137] K. Shirae. *Noise in amorphous magnetic materials*. IEEE Trans. Magn. MAG-20 (5) (1984) págs. 1299–1301
- [138] S. V. Marshall. *An analytic model for the fluxgate magnetometer*. IEEE Trans. Magn. MAG-3 (3) (1967) págs. 459–463
- [139] F. Primdhal. *The fluxgate mechanism, part I: the gating curves of parallel and orthogonal fluxgates*. IEEE Trans. Magn. MAG-6 (2) (1970) págs. 376–383
- [140] J. G. Deak, R. H. Koch, G. E. Guthmiller y R. E. Fontana. *Dynamic calculation of the responsivity of monodomain fluxgate magnetometers*. IEEE Trans. Magn. 36 (4) (2000) págs. 2052–2056
- [141] J. R. Burger. *The theoretical output of a ring core fluxgate sensor*. IEEE Trans. Magn. MAG-8 (4) (1972) págs. 791–796
- [142] F. Primdhal, P. Brauer, J. M. G. Merayo y O. V. Nielsen. *The fluxgate ring-core internal field*. Meas. Sci. Technol. 13 (2002) págs. 1248–1258
- [143] P. Ripka, S. O. Choi, A. Tipek, S. Kawahito y M. Ishida. *Pulse excitation of micro-fluxgate sensors*. IEEE Trans. Magn. 37 (4) (2001) págs. 1998–2000
- [144] J. L. Prieto. *Materiales híbridos piezoeléctrico-magnetostrictivo y posibles aplicaciones*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid (1997)
- [145] M. D. Michelena. *Estudio de dispositivos magnetométricos. Aplicaciones al proyecto NANOSAT*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid (2004)
- [146] J. L. Prieto, C. Aroca, E. López, M. C. Sánchez y P. Sánchez. *Reducing hysteresis in magnetostrictive-piezoelectric magnetic sensors*. IEEE Trans. Magn. 34 (6) (1998) págs. 3913–3915