

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ELECTRODEPOSICIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE SENSORES MAGNÉTICOS

OPTIMIZATION OF THE ELECTRODEPOSITION CONDITIONS TO OBTAIN MAGNETIC SENSORS

C. MORÓN^{A†}, A. GARCÍA^A, E. TREMP^A, G. IGNACIO^A Y M. GONZÁLEZ^B

a) E.U. de Arquitectura Técnica, Universidad Politécnica de Madrid, España. carlos.moron@upm.es

b) E. T. Superior de Arquitectura, Universidad Politécnica de Madrid, España. mer.gonzalez@upm.es
†autor para la correspondencia

PACS: Magnetic materials, 75.50.-y; Properties of magnetic films, 75.70.-i; Film deposition – electrodeposition, 81.15.Pq

Mostraremos los resultados obtenidos en la búsqueda de las condiciones de crecimiento óptimas para que las propiedades magnéticas de aleaciones de CoP sean las adecuadas para utilizarlas como núcleos de sensores. Demostraremos que 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. Como ánodos empleamos láminas de cobalto de 1 mm de espesor y una pureza del 99.95%. Como sustratos utilizamos tanto láminas de Cu como sustratos fabricados por sputtering. Durante la electrodeposición se ha utilizado la agitación del electrolito y la vibración del cátodo para facilitar el desprendimiento de las burbujas de H₂ que se generan durante el proceso. De esta forma se han obtenido las monocapas controlando los dos parámetros siguientes: la densidad de corriente y el tiempo de aplicación de la misma. Por otro lado, para las multicapas se han aplicado pulsos de corriente donde se han tenido que controlar la duración de los pulsos y la intensidad de los mismos.

We'll show the results in the search for the optimal growth conditions to obtain the appropriate magnetic properties of CoP alloys in order to use these alloys as sensor cores. We will show that using a density current in the electroplating process, it is possible to get alloys formed by layers of different ferromagnetic composition with anisotropy in the plane and a field coercive comparable to the alloys produced by quickly cooling. As anodes we have used cobalt of 1 mm thick and a purity of the 99.95%. As substrates we use Cu foil fabricated by sputtering. During the electrodeposition we have used the electrolyte agitation and vibration cathode to facilitate the detachment of the bubbles of H₂ generated during the process. In this way, we have obtained layers by controlling two parameters: current density and application time. On the other hand, for the multi-layers we have applied current pulses by controlling the pulses duration and the intensity.

Keywords. Electrodeposition methods of film deposition, 81.15.Pq. Amorphous magnetic materials, 75.50.Kj. Sensors magnetic field, 85.75.Ss.

INTRODUCCIÓN

Los materiales amorfos formados por capas de CoP poseen ciertas propiedades magnéticas y eléctricas como baja coercitividad, alta permeabilidad magnética y relativamente alta imanación de saturación y resistencia eléctrica, que permiten que estas aleaciones sean una excelente alternativa a otros materiales magnéticos en su aplicación en diversos dispositivos: memorias magnéticas [1], sensores de campo magnético [2], dispositivos magnetoelectrónicos [3], etc. Además, una de los principales ventajas de las aleaciones de CoP es que se pueden obtener fácilmente mediante la electrodeposición, siendo posible además controlar sus propiedades magnéticas y su forma geométrica [4].

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 es-

tudiado 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 [5]. 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 H₃PO₃ como fuente de fósforo. Los electrolitos suelen tener alta concentración de iones Co²⁺ procedente sólo de CoCl₂ [6] o de CoCl₂ con CoCO₃ [2] o CoSO₄ [7, 8]. Para alcanzar un pH adecuado se utilizan diversos ácidos, generalmente H₃PO₄ o, a veces, H₃BO₃ o H₂SO₄. Todos los autores coinciden en que una mayor concentración de H₃PO₃ 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 electrodeponer estas aleaciones son un orden de magnitud mayor 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 electrodeponer aleaciones de Co-P a temperatura ambiente, si bien su trabajo no presenta caracterización magnética alguna de las mismas [8]. En este trabajo se ha realizado un estudio de las condiciones óptimas en la electrodeposición con el fin de obtener muestras que se puedan utilizar como núcleos sensores para distintas aplicaciones.

ELECTRODEPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS

Los primeros procesos de electrodeposición los realizamos a temperatura ambiente, ya que éstos 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 electrodeponer aleaciones de Co-P a partir de electrolitos a temperatura ambiente, tal y como propone S.S. Djokić [8]. Se probaron distintas composiciones del electrolito utilizando como ánodo una lámina de cobalto de 1 mm de espesor y una pureza del 99.9% y utilizamos diversos sustratos de Si/Ta/Cu para la electrodeposición. Los resultados obtenidos no fueron buenos ya que la superficie de las muestras obtenidas aparecían agrietadas y fracturadas incluso para tiempos cortos de electrodeposición.

Diversos estudios realizados sobre estas muestras nos han llevado a la conclusión de que las grietas aparecen cuando los sustratos utilizados son rígidos. Por lo tanto es posible 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, pero por ejemplo el silicio no es capaz de absorber estas tensiones y la muestra se fractura. Como nuestro objetivo principal es poder utilizar las muestras como núcleos sensores en un amplio abanico de dispositivos, vamos a necesitar utilizar sustratos rígidos y por lo tanto abandonamos este sistema y optamos por utilizar el método de Brenner [5] para obtener muestras en forma de hilo.

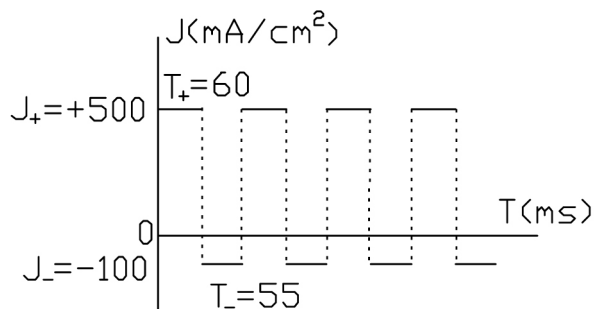


Figura 1. Diagrama de la densidad de corriente utilizada en la obtención de las muestras.

El sistema utilizado para la electrodeposición utiliza una fuente, un potencióstato y un control de la temperatura. La fuente desarrollada en nuestro laboratorio consta de tres módulos: control de tiempos, control de intensidad y amplificador. 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. Nos permite dar pulsos de intensidad positivos y negativos o una intensidad constante con una intensidad máxima de 5 A. En el modo pulsado, cada período de la señal está formado 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 acoplado a la fuente un oscilador externo. El número de períodos se puede variar entre 1 y 10000. El potencióstato 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. Se ha usado un potencióstato-galvanostato Autolab PGSTAT-30 de Ecochemie con software de control GPES. Este equipo permite no sólo controlar el potencial en la electrodeposición (potencial constante y pulsado) sino también electrodeposición galvanostática. Además, permite medir simultáneamente corriente y potencial.

Para el control de la temperatura del electrolito durante la electrodeposición, la celda electrolítica dispone de un arrollamiento resistivo externo para poder calentarlo. 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.

Se usó como ánodo una lámina de cobalto de 1 mm de espesor y una pureza del 99.95 %. Como cátodos se usaron hilos de cobre de 0.3 mm de diámetro, previamente relajados de tensiones mecánicas mediante un recocido de 1 minuto a 500°C , y pulidos electrolíticamente para disminuir todo lo posible la rugosidad superficial.

Para aumentar la homogeneidad de la capa de amorfo depositada, durante todo el tiempo que duró la deposición se mantuvo

el hilo girando a velocidad constante, a fin de conseguir que la capa depositada tuviera forma de tubo cilíndrico. La densidad de corriente electrolítica era de forma pulsada (véase la figura 1) para evitar el crecimiento columnar del amorfo de Co-P, y con ello la presencia de anisotropías perpendiculares a la superficie. Los parámetros tales como densidad y duración de los pulsos de corriente, tanto positiva como negativa, diámetro del hilo de cobre, velocidad de giro del hilo durante la deposición, se variaron convenientemente para obtener muestras amorfas que presentan una ligera anisotropía longitudinal, y son suficientemente blandas como para ser utilizadas en este tipo de experimento. Finalmente las muestras que resultaron más adecuadas fueron las obtenidas en las condiciones que figuran en la tabla I.

Tabla I	
Características óptimas del proceso de electrodeposición para la obtención de hilos amorfos de CoP.	
Parámetro	Valor
Número de pulsos	3000
Duración de pulso positivo	60 ms
Duración de pulso negativo	55 ms
Diámetro del hilo de cobre	0.3 mm
Densidad de corriente positiva	500 mA/cm ²
Densidad de corriente negativa	100 mA/cm ²
Frecuencia de giro del hilo	0.3 Hz

RESULTADOS

Las muestras obtenidas en las condiciones expuestas en la tabla I presentaban un depósito electrolítico de material amorfo de CoP en forma de multicapas, con un espesor estimado de 10 μm , y cuyo ciclo de histéresis se puede ver en la figura 2.

Para la medida de los ciclos de histéresis se ha utilizado un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), VSM 7304 (Lake Shore Cyrotronics) que utiliza un electroimán para aplicar un campo externo máximo de entre 1.2 y 1.5 T, dependiendo de la distancia entre sus piezas polares. La precisión con la que el sistema es capaz de estabilizar el campo aplicado es de 0.1 Oe y la distancia máxima entre las piezas polares es de 15 mm. Las partes más importantes del VSM son: el vibrador que provoca el movimiento oscilatorio de la muestra, el sistema de sujeción de la varilla sobre la que se coloca ésta, las bobinas de detección y el electroimán. La detección del voltaje alterno inducido en las bobinas se hace con un amplificador lock-in.

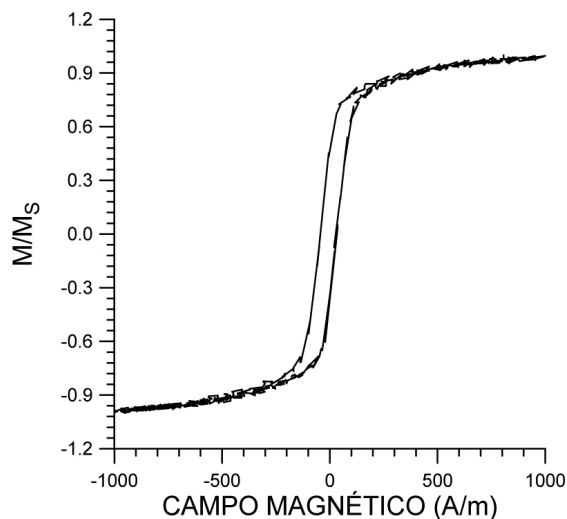


Figura 2. Ciclo de histéresis de las muestras en forma de hilo obtenidas electrolíticamente.

Para estas muestras se realizaron diversas medidas desimanando con una corriente alterna modulada en amplitud y midiendo el valor eficaz (R.M.S.) del segundo armónico (2 w) de la fuerza electromotriz inducida en un secundario de 2000 espiras arrollado en torno a la muestra (fluxgate ortogonal). Se hicieron medidas para distintas frecuencias y para varias intensidades de corriente de desimanación.

Los resultados de las medidas se detallan a continuación. Se probaron varias amplitudes de corriente, de 250 a 1500 mA. Así mismo se utilizaron varias frecuencias, desde 1 a 50 kHz, buscando tanto la corriente como la frecuencia para las que el segundo armónico de la fuerza electromotriz inducida presentara la máxima variación para campos aplicados pequeños (entre -100 y 100 A/m).

Se ha usado como parámetro la frecuencia de la corriente aplicada, obteniéndose que la amplitud del segundo armónico de la fuerza electromotriz inducida crece al aumentar la corriente aplicada a través de la muestra, pero para corrientes aplicadas superiores a 1000 mA la amplitud decrece ligeramente. Este decrecimiento del segundo armónico se puede explicar por la saturación magnética transversal de la muestra con la corriente aplicada a partir de intensidades superiores a 1000 mA. Esta saturación se traduce en la aparición y crecimiento de los armónicos impares, con lo que la amplitud relativa del 2º armónico decrece. La amplitud total no puede exceder a la proporcionada en el secundario por la imanación de saturación a la frecuencia especificada; esto hace que la amplitud absoluta del 2º armónico también decrezca a partir de dicha intensidad.

La respuesta crece con la frecuencia de la corriente aplicada, lo que sugiere que en estos procesos predomina la rotación de imanación.

Se puede observar también (Figura 3a) que para 40 kHz hay una disminución en la respuesta, aumentando de nuevo para 50 kHz.

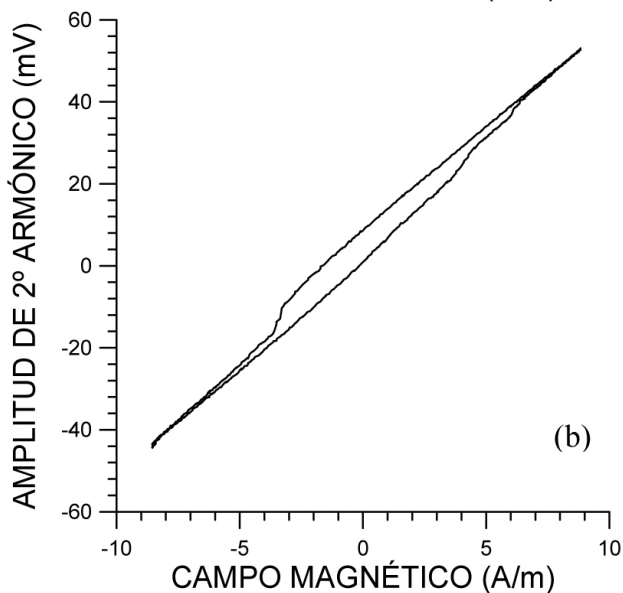
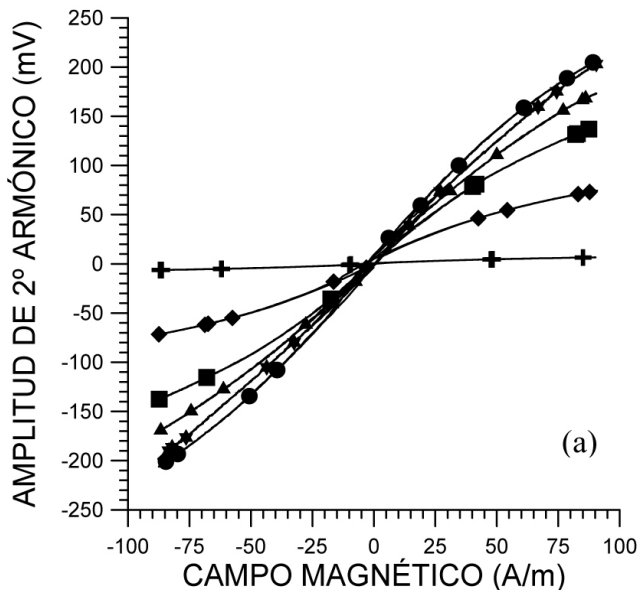


Figura 3. Amplitud del segundo armónico de la fuerza electromotriz inducida en el secundario frente al campo magnético externo, para una intensidad de corriente alterna de 1250 mA.

(a) Para las siguientes influencias: \oplus 1kHz, \blacklozenge 10 kHz, \blacksquare 20 kHz, \blacktriangle 30 kHz, \star 40 kHz, \bullet 50 kHz. (b) Para 30 kHz.

Esta disminución podría explicarse por que el conjunto de la muestra, tubo amorfo de Co-P más el hilo de cobre, entra en un modo propio de vibración mecánica, por lo que, debido a los efectos magnetoelásticos, la imanación seguiría de una forma menos definida la dirección del campo magnético creado por la corriente.

Las curvas obtenidas hacen pensar que este tipo de muestras podrían ser utilizadas como núcleos de sensores magnéticos del tipo fluxgate ortogonales, pues la amplitud de respuesta es suficientemente alta, tiene un comportamiento casi lineal en el entorno de campo externo cero y la

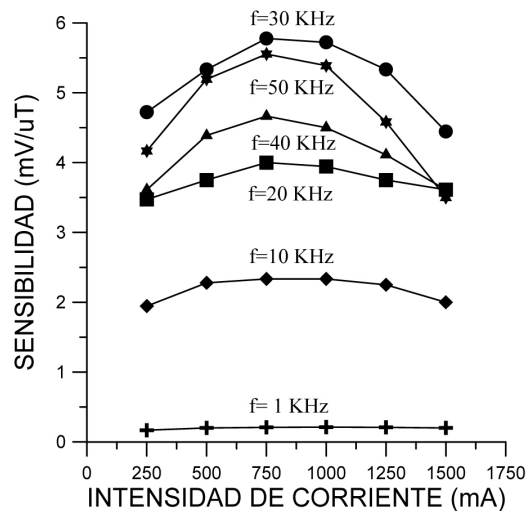


Figura 4. Sensibilidad estimada para un magnetómetro de tipo Fluxgate ortogonal frente a la corriente aplicada y diferentes frecuencias de trabajo.

Se repitieron estas medidas para campos aplicados muy pequeños, entre 10 y -10 A/m, la figura 3b muestra una de las curvas obtenidas para la frecuencia en que mayor es la pendiente de la respuesta, 30 kHz. Los resultados obtenidos presentan una pequeña histéresis, que hace que estas muestras y con este método, no sean utilizables como núcleo de magnetómetros. Esta histéresis depende de la corriente aplicada, disminuye al aumentar la corriente, por ello justificamos su presencia debido a la existencia de zonas en las que la imanación no sigue la dirección del campo creado por la corriente, que podría ser debido a que las muestras tienen una excesiva rugosidad superficial y, al intentar imanarlas de forma homogénea en una dirección, se crearían polos magnéticos. Es decir, el factor desimanador no sería cero según la dirección azimutal debido a la rugosidad superficial.

Se hizo una estimación de la sensibilidad de estas muestras como núcleos sensores en este dispositivo de tipo fluxgate ortogonal, obteniéndose que la respuesta alcanza una saturación para campos del orden de 400 A/m, dependiendo este rango dinámico de la amplitud de la corriente aplicada. La sensibilidad del dispositivo también fue estimada como la resta de la amplitud del 2º armónico para el mayor y el menor campo externo aplicado dividido entre la diferencia de estos campos. La sensibilidad se muestra en la figura 4. La máxima sensibilidad se obtiene para intensidad de corriente entre 750 y 1000 mA, y para una frecuencia de 30 kHz.

CONCLUSIONES

Hemos mostrado que la electrodeposición a temperatura ambiente no es adecuada cuando se utilizan sustratos rígidos porque muestran fractura. Estas fracturas se pueden evitar utilizando sustratos flexibles o aumentando la temperatura.

Se ha obtenido que las condiciones óptimas de la electrodeposición para la obtención de las muestras es utilizar un hilo de cobre de 0.3 mm de diámetro, aplicar 3000 pulsos, pulsos

positivos de 500 mA/cm² durante 60 ms y pulsos negativos de 100 mA/cm² durante 55 ms.

Además, se ha demostrado que las muestras así obtenidas se pueden utilizar como núcleo sensor de un fluxgate ortogonal, obteniéndose la máxima sensibilidad para una intensidad de corriente entre 750 y 100 mA, y para una frecuencia de 30 kHz.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el laboratorio de investigación del Grupo de Sensores y Actuadores situado en la Escuela de Arquitectura Técnica de Madrid. Deseamos agradecer a la Universidad Politécnica de Madrid el apoyo recibido para el desarrollo del mismo.

-
- [1] G. A. Prinz, *Science*, **282** 1660 (1998)
 - [2] C. A. Ross, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **31** 203 (2001)
 - [3] R. P. Cowburn y M. E. Welland, *Science*, **287** 1466 (2000)
 - [4] J.M. Riveiro, M.C. Sánchez-Trujillo, *IEEE Trans. Magn. Magn. Mat.* **16**, 1426 (1980).
 - [5] A. Brenner. *Electrodeposition of Alloys*, tomo II (Academic Press Inc., 1963).
 - [6] W. Ruythooren. "Structural and magnetic characterisation of cobalt-phosphorus electrodeposits and their use in integrated inductive components". Tesis Doctoral, Katholieke Universiteit Leuven (2002).
 - [7] Y. Fukunaka, S. Aiwaka y Z. Asaki. *J. Electro-chem. Soc.* **141** (7),1783 (1994).
 - [8] S. S. Djokić. "Electrodeposition of amorphous alloys based on the iron group of metals". *J. Electrochem. Soc.* vol. **146**,1824 (1999).