

3. Instrumentació i tècniques

3. INSTRUMENTACIÓ I TÈCNIQUES

3.1 Estudis electroquímics

3.1.1 Aparells

Els experiments electroquímics i la preparació d'electrodipòsits s'ha dut a terme amb un potenciòstat/galvanostat d'EG&G Princeton Applied Research (PAR), model 273 (Fig. 1) controlat mitjançant el programa Echem 270 o bé amb un Autolab amb equipament PGSTAT30 (Fig. 2) i software GPES.



FIGURA 1. PAR



FIGURA 2. Autolab

3.1.2 Cel·la i elèctrodes

S'ha emprat una cel·la convencional de tres elèctrodes, amb camisa de termostatització en la majoria dels casos (Fig. 3).



FIGURA 3. Cel·la termostatitzada de tres elèctrodes

Per termostatitzar la cel·la electroquímica s'ha fet servir un termòstat Haake FS o bé Julabo 5.

Com a elèctrode de referència s'ha utilitzat un Ag|AgCl|1 mol dm⁻³ NaCl muntat en un capil·lar de Luggin ple d'una dissolució 0.5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ per tal d'establir el contacte amb la dissolució de la cel·la. Tots els potencials es refereixen a aquest elèctrode. Com a elèctrode auxiliar s'ha emprat una espiral de platí.

En funció de l'experiment electroquímic a realitzar, s'han emprat diferents elèctrodes de treball (fig. 4). Cada tipus d'elèctrode s'ha polit o tractat seguint un determinat procediment per tal d'aconseguir la reproductibilitat dels experiments. Mitjançant una cinta de tefló s'ha controlat l'àrea d'aquests elèctrodes. Els elèctrodes de treball emprats són els següents:

- Barres de carboni vitri (Metrohm) de 0.0314 cm² d'àrea. El polit d'aquest elèctrode s'ha fet manualment sobre draps de polit amb alúmina de diferent mida de gra: 3.75 µm sobre draps de polit DP-mol Struers i 1.87 µm sobre draps de polit OP-Nap Struers fins a aconseguir un acabat especular de l'elèctrode. Per eliminar les restes d'alúmina de l'elèctrode, aquest s'ha submergit dins d'un bany d'ultrasons durant aproximadament 2 min.
- Barres de grafit (Alfa Aesar) de 0.3117, 0.352 i 0.541 cm² d'àrea. En aquest cas s'ha fet servir una polidora mecànica Struers Dap-7 emprant primer papers de carbur de silici Struers de grau 2400 i després de 4000. A continuació s'ha dut a terme un polit manual amb alúmina humida de 0.3 µm sobre draps Buehler Masterdex i un rentat final de l'elèctrode en un bany d'ultrasons durant 2 min.

- Barres de coure (Johnson Matthey, 99.99%) de 0.0314 cm^2 d'àrea. Per polir els elèctrodes de coure s'ha fet servir el mateix procediment que en el cas del grafit.
- Elèctrodes de silici tipus p de $4\text{-}40 \Omega \text{ cm}$ i orientació $\langle 100 \rangle$, modificats amb una capa llavor de $\text{Ti}(1000\text{\AA})/\text{Ni}(500\text{\AA})$ prèviament polvoritzada catòdicament sobre fosfosilicat vitri (PSG) d' $1 \mu\text{m}$ de gruix (Centro Nacional de Microelectrónica-CNM). L'àrea d'aquests substrats base silici és de 0.6 cm^2 . La capa llavor permet assegurar la conductivitat de l'elèctrode. El rentat s'ha fet primer amb etanol i després s'ha esbandit l'elèctrode amb aigua abans d'emprar-lo.
- Elèctrodes de silici/capa llavor fotolitografiats amb resines d'entre 2 i $20 \mu\text{m}$ (CNM). Aquests elèctrodes s'han rentat només amb aigua abans d'utilitzar-los per tal de no malmetre la resina.
- Elèctrodes basats en un òxid mixt d'indi i estany (ITO) polvoritzat catòdicament sobre vidre. El gruix de la capa d'ITO és de 25 nm . S'han utilitzat substrats d'àrees diferents segons les necessitats. Aquests elèctrodes s'han rentat només amb aigua abans de fer-los servir.

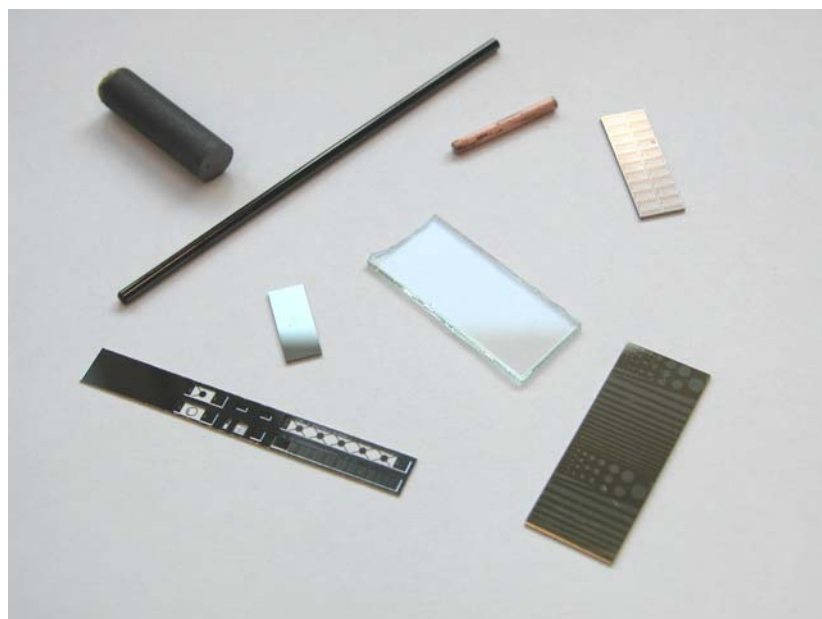


FIGURA 4. Elèctrodes de treball utilitzats

3.1.3 Dissolucions

Totes les dissolucions s'han preparat el mateix dia de l'experiment amb reactius de puresa analítica i aigua desionitzada, bidestil·lada i tractada amb un sistema Millipore Milli Q. El pH de les dissolucions s'ha ajustat, en cas necessari, mitjançant l'addició de H_2SO_4 . Abans de qualsevol experiment, s'ha fet bombollear argó (99.99% de puresa) per tal de desoxigenar el bany. Durant l'experiment s'ha mantingut la dissolució sota una atmosfera d'argó. Els reactius emprats, tots ells de qualitat p. a., són els que s'especifiquen a continuació:

Citrat de sodi ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de Fluka

Sulfat de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de Carlo Erba

Sulfat de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de Merck

Molibdat de sodi ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de Merck

Sacarina ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$) de Merck

Sulfat de sodi (Na_2SO_4) de Merck

Clorur de sodi (NaCl) de Merck

3.1.4 Tècniques electroquímiques

3.1.4.1 Voltametria cíclica

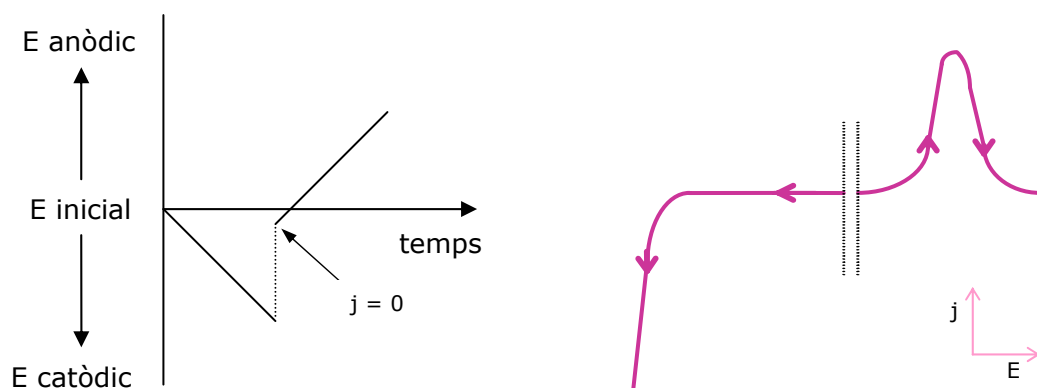
La voltametria cíclica ha permès fer l'anàlisi general del procés de deposició que té lloc en els diferents banys estudiats, tant en condicions estacionàries com en condicions d'agitació controlada. En tots els casos s'ha enregistrat un únic cicle voltamètric, escombrant primer des d'un valor del potencial al qual no es detecta corrent cap a potencials més negatius (escombrat catòdic). Durant aquest escombrat es produeix la reducció de les espècies electroactives presents en el bany (cobalt, níquel i molibdat). Quan s'ateny el límit catòdic fixat, s'inverteix el sentit de l'escombrat. Durant l'escombrat cap a potencials més positius (escombrat anòdic) es produeix l'oxidació total o parcial de les espècies prèviament

electrodipositades. Cal acotar tant el límit catòdic per tal d'evitar o minimitzar l'evolució d'hidrogen com el límit anòdic per tal d'evitar l'evolució d'oxigen o l'oxidació del substrat. En la majoria dels casos l'escombrat voltamètric s'ha fet a una velocitat de 50 mV s^{-1} . La voltametria cíclica també permet comparar les càrregues dels processos de reducció i d'oxidació ($Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$), la qual cosa proporciona una idea de la facilitat o dificultat d'oxidació dels dipòsits formats i de la presència d'altres processos de reducció simultanis a l'electrodeposició.

3.1.4.2 Voltametria d'escombrat lineal (LSV)

Aquesta tècnica electroquímica permet d'obtenir una informació *separada* del procés de reducció i del procés d'oxidació que té lloc en el bany. Primer s'escombra des d'un valor del potencial al qual no es detecta corrent fins a un determinat límit catòdic. Acte seguit, s'escombra des d'un valor del potencial al qual tampoc es detecta corrent cap a potencials més positius. Totes les corbes LSV s'han enregistrat a 50 mV s^{-1} . La informació que s'obté a partir de la combinació d'ambdós escombrats és complementària de l'obtinguda mitjançant la voltametria cíclica. En una voltametria cíclica la deposició no només té lloc durant l'escombrat catòdic, sinó que continua des que s'inverteix el sentit de l'escombrat fins que el corrent arriba a zero (*crossover*). La Figura 5 permet comparar els senyals aplicats i la resposta obtinguda en un i altre cas.

(a)



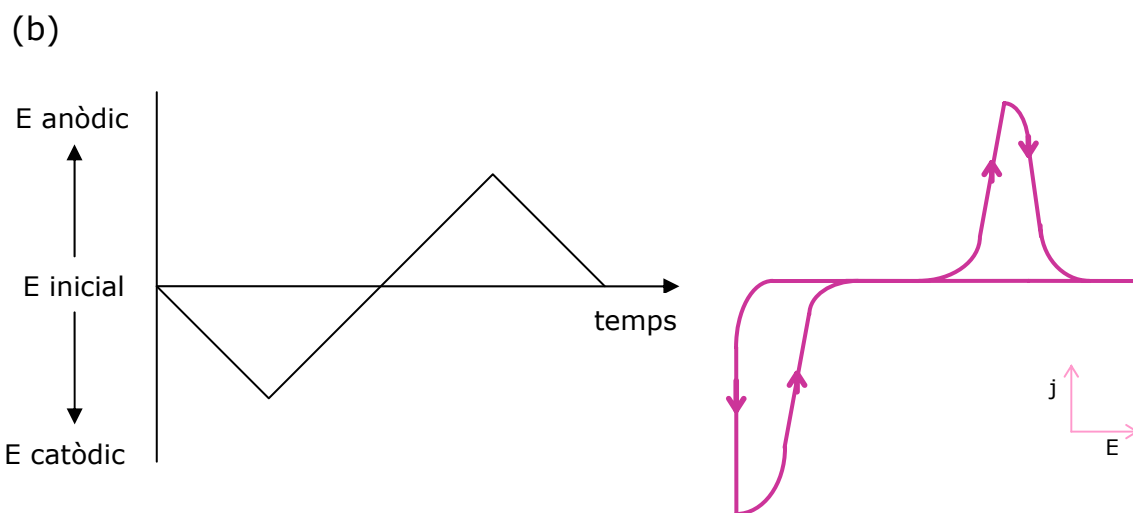


FIGURA 5. Esquema del senyal aplicat i de la resposta obtinguda en (a) dues LSV combinades i (b) voltametria cíclica

3.1.4.3 Cronomètodes

L'estudi del procés de deposició i especialment la preparació d'electrodipòsits s'ha dut a terme potencioestàticament o galvanostàticament. En el primer cas s'aplica un potencial constant i s'enregistra la corba intensitat-temps mentre que en el segon cas s'aplica una intensitat de corrent constant i s'enregistra la corba potencial-temps.

3.1.4.4 Tècniques de redissolució anòdica (*stripping*)

Les tècniques de redissolució anòdica permeten d'analitzar in situ els dipòsits formats, gràcies al fet que les diferents fases que constitueixen un dipòsit poden oxidar-se a valors de potencial diferents. L'oxidació d'aquests dipòsits pot ésser potenciodinàmica o galvanostàtica. En el primer cas es realitza un escombrat des d'un potencial inicial en què no hi ha deposició cap a potencials positius a una velocitat de 10 mV s^{-1} . En el segon cas l'oxidació del dipòsit té lloc a una densitat de corrent constant i positiva. S'escullen densitats de corrent moderades per afavorir una oxidació lenta del dipòsit.

S'ha comprovat que la resposta obtinguda és similar tant si la solució on es fa l'*stripping* és la mateixa en què s'ha format el dipòsit com si es tracta d'una solució blanc (sense espècies electroactives).

3.1.4.5 Mesures electroquímiques de corrosió

La mesura de les propietats de resistència a la corrosió dels dipòsits obtinguts s'ha fet mitjançant l'ús de tècniques electroquímiques. Diferents dipòsits de la mateixa àrea s'han submergit en una solució de NaCl al 5% per determinar diversos paràmetres de corrosió. En aquest cas, el contacte de la dissolució amb l'elèctrode de referència s'ha fet via un Ag|AgCl|1 mol dm⁻³ NaCl muntat directament en un capil·lar de Luggin. El potencial d'estat estacionari (E_{ss}) s'ha determinat després de 3 h d'immersió del dipòsit en la solució prèviament desairejada de NaCl al 5%. Immediatament, s'ha aplicat un escombrat lineal del potencial des de $E_{ss}-300$ mV fins a $E_{ss}+300$ mV a una velocitat de 0.1 mV s⁻¹. A partir d'aquest escombrat potenciodinàmic s'ha determinat el potencial de corrosió (E_{corr}) i la densitat de corrent de corrosió (j_{corr}).

3.2 Anàlisi de caracterització *ex situ*

3.2.1 Anàlisi morfològica

La caracterització morfològica dels dipòsits obtinguts s'ha fet mitjançant dos equips de microscòpia electrònica de rastreig (SEM): Hitachi S-2300 i Leica Stereoscan 360 per obtenir imatges de la topografia superficial dels dipòsits. En el SEM es focalitza un pinzell fi d'electrons que explora la superfície mitjançant un moviment de rastreig en forma de línies i quadres. La interacció d'aquest feix d'electrons accelerats amb cada punt de la superfície de la mostra dona lloc a una sèrie de senyals i contrastos que són captats per un detector, amplificats i enregistrats. La resolució

que s'obté de la superfície de la mostra es troba entre 0.6 i 6 nm. En algun cas, per tal d'obtenir imatges de resolució superior, s'ha emprat el FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*). Aquest microscopi permet d'obtenir imatges amb una resolució espacial entre 3 i 6 vegades superior a un equip de SEM convencional.

L'observació dels dipòsits sobre elèctrodes de carboni vitri, grafit o coure s'ha dut a terme directament, sense necessitat d'una preparació prèvia de les mostres. En el cas dels elèctrodes Si/capa llavor i ITO/vidre, atesa la naturalesa poc conductora del substrat, ha estat necessari aplicar *pistes* de plata col·loidal per aconseguir el contacte elèctric entre el portamostres i la mostra. En el cas dels elèctrodes Si/capa llavor fotolitografiats en què no s'ha eliminat la resina, ha estat necessari revestir les mostres per polvorització catòdica amb una fina capa d'Au de 40 nm de gruix abans d'observar-les per SEM.

3.2.2 Anàlisi de la composició

La composició elemental dels dipòsits s'ha determinat de dues maneres distintes en funció de l'aliatge:

(a) La composició dels electrodipòsits Co-Mo s'ha determinat mitjançant un analitzador de raigs X incorporat a un aparell de SEM (Fig. 6). Els raigs X generats per la interacció electrons-mostra són captats per un espectrofotòmetre de separació d'energies: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS). En la detecció per EDS, cada pols generat pel detector és proporcional a l'energia del fotó que hi ha entrat. Per tal d'obtenir mesures quantitatives fiables i reproduïbles s'ha treballat a un voltatge de 12 kV, 1.5 nA de corrent de sonda i a partir de les línies de la sèrie L del Co i del Mo. Ha estat necessari calibrar l'aparell abans de realitzar les mesures emprant patrons de cobalt i molibdè.



FIGURA 6. Leica Stereoscan 360 amb analitzador de raigs X acoblat

(b) La composició dels electrodipòsits Co-Ni-Mo s'ha analitzat per microsonda electrònica amb un equip Cameca SX-50. La microsonda electrònica es basa en la detecció de la radiació X generada en bombardejar la mostra amb un feix d'electrons energètics focalitzats. Els raigs X són seleccionats per un cristall analitzador en funció de la seva longitud d'ona i enviats a un comptador proporcional, el qual genera un senyal que és amplificat i convertit en un pols a través d'un analitzador unicanal. Mentre que en EDS els senyals de cobalt i níquel se sobreposen parcialment, la qual cosa conduiria a mesures errònies, la microsonda electrònica permet escollir les condicions adequades perquè això no succeeixi (prenent les línies de la sèrie K d'un element amb les línies de la sèrie L d'un altre element).

En ambdós casos, la composició elemental de la mostra es realitza en diferents punts per tal d'assegurar-ne la seva homogeneïtat.

També s'ha fet servir l'anàlisi química per tal de terminar la composició dels dipòsits mitjançant l'espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament (ICP-MS) i l'espectroscòpia d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament (ICP-OES), la qual cosa ha permès no tan sols avaluar la fiabilitat de les mesures d'EDS i microsonda electrònica, sinó també estimar simultàniament l'eficiència de corrent durant la deposició.

L'aparell emprat per fer aquestes mesures ha estat un espectròmetre Perkin-Elmer, model Elan 6000 (Fig. 7) o bé un espectròmetre Perkin Elmer Optima 3200 RL. Els dipòsits s'han dissolt completament en 5 ml d'una solució d'àcid nítric a l'1% per fer l'anàlisi elemental. L'ICP-MS i l'ICP-OES es basen en la vaporització, dissociació, ionització i excitació dels diferents elements químics a l'interior d'un plasma. Els ions positius generats en aquest procés són separats en funció de la relació massa-càrrega i finalment són detectats i comptats amb un sistema multiplicador d'ions. Durant el procés de desexcitació dels àtoms neutres i ions es produeixen les emissions de radiació electromagnètica en la zona de l'ultraviolat-visible. Aquestes radiacions, característiques de cada element, se separen en funció de la seva longitud d'ona i finalment se'n mesura la intensitat. L'ICP-MS ens ha estat de gran utilitat per a la detecció de les espècies intermèdies (òxids de molibdè) generades durant el procés d'electrodeposició, atès que els límits de detecció poden anar des dels ppm fins als ppb.



FIGURA 7. ICP-MS Perkin-Elmer, model Elan 6000

L'espectrometria fotoelectrònica de raigs X (XPS) ha permès dur a terme un estudi elemental, semiquantitatiu i de l'estat químic de la superfície dels intermedis produïts durant el procés d'electrodeposició (òxids de

molibdè). L'equip utilitzat ha estat un PHI ESCA-5500 i s'ha treballat amb la radiació $Al K_{\alpha}$ i una resolució de 0.1 eV.

L'espectrometria d'electrons Auger o SAM és complementària de l'anterior, ja que tot i ésser superficial, localitza amb precisió subatòmica l'àrea de la superfície de la qual es vol obtenir informació. A més, permet obtenir perfils composicionals en el cas de superfícies conductores fins a una fondària màxima d'unes tres micres. Les mesures s'han fet amb un equip PHI SAM-670 (Fig. 8).



FIGURA 8. Espectròmetre d'electrons Auger PHI SAM-670

3.2.3 Anàlisi estructural

L'estudi de l'estructura dels dipòsits (Co-Mo i Co-Ni-Mo) s'ha fet per difracció de raigs X (XRD). La difracció de raigs X és fonamentalment una tècnica de caracterització estructural de sòlids. Les longituds d'ona dels raigs X són del mateix ordre que les distàncies interatòmiques dels cristalls, els quals actuen com a veritables xarxes de difracció. Els cristalls difracten els raigs X en unes determinades direccions i amb unes intensitats també determinades. Aquesta combinació de direccions i intensitats constitueix un reflex de l'estructura cristal·lina del sòlid. En funció de la geometria del conjunt substrat+mostra, s'han emprat dos

equips diferents: Phillips MRD (Fig. 9) per a dipòsits obtinguts sobre barretes (grafit o coure) i Siemens D-500 per a dipòsits preparats sobre substrats plans (Si/capa llavor). En el primer cas s'ha treballat fent incidència rasant sobre el dipòsit per tal de minimitzar la resposta del substrat.

En ambdós casos s'ha utilitzat la radiació Cu-K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Els difractogrames s'han enregistrat a intervals de 0.05° i amb un temps de mesura variable entre 5 s i 65 s per punt.

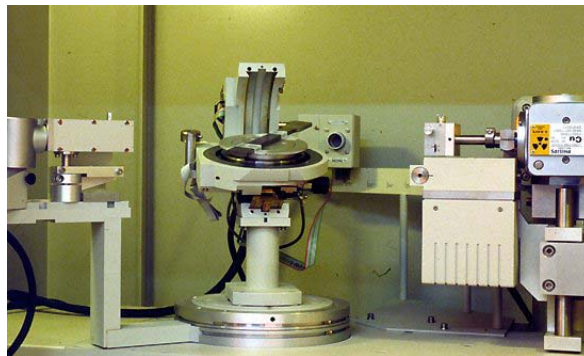


FIGURA 9. Difractòmetre Phillips MRD

3.2.4 Espectroscòpia Raman

L'espectroscòpia Raman consisteix en un procés de difusió que dóna informació a nivell molecular a partir de l'anàlisi vibracional i rotacional d'espècies químiques. Com a conseqüència de l'efecte de difusió, aquesta tècnica no requereix cap preparació prèvia de la mostra. S'ha emprat l'espectròmetre Jobin Yvon T64000 acoblat a un microscopi metal·logràfic Olympus i un làser d' Ar^+ ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) com a feix incident. En funció de la mida del diàmetre de l'*spot* del làser incident, es parla de macroRaman o de microRaman. La primera modalitat s'ha usat per a l'anàlisi de mostres líquides (0.1 mm de *spot*) per tal de determinar els complexos formats en diferents banys electrolítics i la segona modalitat per a l'anàlisi de capes primes d'òxids de molibdè dipositats sobre elèctrodes de carboni vitri (1 μm de *spot*).

3.2.5 Mesures de magnetisme

El terme «materials magnètics» s'aplica generalment a les substàncies que presenten ferromagnetisme, és a dir, un fort camp molecular intern que actua sobre els spins dels electrons individuals de les molècules i els orienta paral·lelament entre si en petits volums anomenats dominis. L'aplicació d'un camp magnètic molt dèbil és suficient per produir una orientació completa dels dominis. El cicle d'histèresi de materials ferromagnètics, així com els valors dels paràmetres que caracteritzen el cicle d'histèresi, depenen de la seva composició i microestructura, principalment de la mida i forma del conjunt de grans que constitueixen la mostra. Dos dels paràmetres que caracteritzen el cicle d'histèresi són la magnetització de saturació (M_s), relacionada amb l'orientació total dels dominis, i la coercitivitat o força coercitiva (H_c), relacionada amb la capacitat que presenta el material a mantenir-se imantat. Els materials magnèticament durs presenten una gran resistència a la desimantació, de manera que el valor d' H_c és elevat. Per contra, els materials magnèticament tous són capaços de canviar la seva imantació ràpidament sense gaire fricció. El seu cicle d'histèresi és estret i alt, d'àrea petita, la qual cosa fa que presentin valors d' H_c petits.

S'ha esmerçat molt d'esforç en la mesura de les propietats magnètiques dels aliatges Co-Mo i Co-Ni-Mo, atès que l'objectiu d'aquesta tesi resideix en l'obtenció per electrodeposició de làmines base cobalt magnèticament toves. Per aquest motiu, s'han enregistrat corbes d'histèresi magnètica per tal d'obtenir els valors de la magnetització de saturació (M_s) i de la coercitivitat (H_c) dels dipòsits. S'han emprat dos equips per dur a terme la caracterització magnètica dels dipòsits: un magnetòmetre de tipus pèndol Manics DMS-8 (Fig. 10) i un magnetòmetre SQUID (Fig. 11). En tots els casos, les mesures s'han realitzat a temperatura ambient. L'avantatge que presenta l'SQUID és que permet registrar separatament les corbes d'histèresi en camp paral·lel i en camp perpendicular dels dipòsits.



FIGURA 10. Magnetòmetre tipus pèndol



FIGURA 11. Magnètomètre SQUID

3.2.6 Mesures de rugositat

S'han dut a terme mesures de la rugositat de dipòsits preparats sobre Si/capa llavor amb un perfilòmetre interferomètric de llum blanca de Zygo Corporation, model New View 100 (Fig. 12). La interferometria de llum blanca és una tècnica ràpida, no destructiva i que proporciona una resolució lateral de 500 nm i una sensibilitat extremadament elevada en la direcció z.

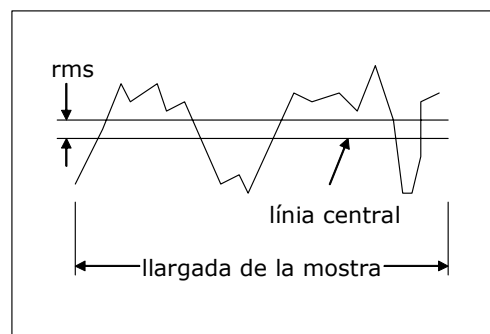


FIGURA 12. Perfilòmetre interferomètric Zygo

A partir d'un patró de franges fosques i clares (interferograma) es recrea el perfil superficial de la mostra. Els valors de rms (*root-mean-square*) es calculen a partir de la següent equació:

$$rms = \left(\frac{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots + y_N^2}{N} \right)^{1/2}$$

On y_x és l'alçada dels elements al llarg del perfil i N és el número d'elements discrets.



3.2.7 Mesura del gruix

La mesura del gruix de dipòsits preparats sobre barres de coure o grafit s'ha fet per embotiment de les làmines de dipòsit en una resina de polièster tipus ortoftàlica Resipol 9944 d'enduriment accelerat. Acte seguit s'ha fet un polit mecànic de la proveta fins a arribar a la secció transversal del dipòsit utilitzant papers de carbur de silici Struers de gra cada cop més fi: 220, 1000, 2400 i 4000. Aleshores s'ha emprat un microscopi Zeiss Axiovert 405M per mesurar-ne el gruix. En el cas de dipòsits preparats sobre substrats plans (Si/capa llavor) s'ha utilitzat el perfilòmetre interferomètric per determinar el gruix a partir de la diferència d'alçades entre el dipòsit i el substrat.

3.2.8 Caracterització de microestructures

Per tal d'obtenir informació de la forma i del perfil de les microestructures Co-Mo i Co-Ni-Mo obtingudes per electrodeposició sobre substrats base silici fotolitografiats s'ha emprat el perfilòmetre interferomètric Zygo i la microscòpia de forces atòmiques (AFM). En aquest segon cas s'ha utilitzat un microscopi Multimode (Fig. 13) controlat per una electrònica Nanoscope III, ambdós equips de Digital Instruments, i treballant en mode *tapping*. Les puntes d'interacció són de silici i han estat fabricades per *etching*. L'AFM s'ha fet servir únicament per resseguir el perfil de microestructures amb una alçada inferior a 6 μm . Abans de resseguir el perfil de les microestructures, s'ha eliminat la resina mitjançant acetona. En el cas de les microestructures Co-Mo ha estat necessari realitzar un revestiment previ de la mostra amb una capa d'Au de 40 nm abans de la seva observació per interferometria.



FIGURA 13. Microscopi d'AFM Multimode

3.2.9 Espectroscòpia d'ultraviolat-visible

L'espectroscòpia d'ultraviolat-visible (UV-Vis) permet estudiar les transicions entre els nivells electrònics de les molècules que es

produeixen per l'absorció d'una determinada radiació electromagnètica. Aquesta tècnica s'ha utilitzat per estudiar qualitativament les transicions produïdes en capes d'òxids de molibdè de diferents colors electrodepositades sobre vidre/ITO. S'ha emprat un espectrofotòmetre UV-VIS 1603 Shimadzu i s'ha treballat en el rang del visible.

3.2.10 Mesura de la lluïssor

La lluïssor està associada a la capacitat que té una superfície per reflectir més llum en unes determinades direccions que en unes altres. Les direccions associades a la reflexió especular presenten generalment valors superiors de reflectància. Els valors de lluïssor d'una mostra s'obtenen en comparar la seva reflectància especular amb la d'un vidre estàndard negre d'índex de refracció 1.567 per a la línia D del sodi i al qual s'assigna un valor de lluïssor especular igual a 100. En funció de la naturalesa de la superfície de la mostra, s'escull l'angle amb què el feix de llum incidirà sobre la mostra (20, 60 o 85°). El receptor és un dispositiu fotosensible que respon a la radiació visible.

S'han realitzat mesures de lluïssor de capes Co-Mo i Co-Ni-Mo de gruix similar utilitzant un brillòmetre de BYK-Gardner que opera amb un angle d'incidència de 60° (Fig. 14).



FIGURA 14. Brillòmetre de BYK-Gardner

3.2.10 Mesura de les propietats mecàniques

Per determinar la microduresa dels electrodipòsits s'ha emprat un sistema de mesura Fischeroscope HV 100 de Fischer Instruments. Aquest equip permet dur a terme mesures dinàmiques, de manera que s'enregistra la càrrega d'indentació en funció de la profunditat de penetració, la qual cosa permet distingir les components plàstica i elàstica de la mesura. Això permet d'obtenir altres paràmetres mecànics com ara el mòdul de Young (E). Els valors de duresa obtinguts s'expressen com a duresa universal (HU). Per a un indentador Vickers, aquesta es defineix com a:

$$HU = \frac{F_{m\grave{a}x}}{26.43 \cdot h_{m\grave{a}x}^2}$$

on F és la càrrega màxima aplicada en mN i h la profunditat de penetració màxima en mm.

En el nostre cas s'ha aplicat una càrrega final de 15 mN en un temps de 15 s. S'ha realitzat un nombre significatiu de mesures (15 indentacions per mostra) per tal d'obtenir un valor mitjà representatiu del conjunt del material, sense interferència mecànica del substrat.

3.2.11 Alliberament de làmines

Les làmines Co-Mo i Co-Ni-Mo electrodepositades sobre substrats base silici s'han alliberat utilitzant una solució d'hidròxid de tetrametilamoni (TMAH) al 25%. S'ha treballat a 80°C, tot agitant la solució de TMAH amb un flux de nitrogen per tal d'evitar variacions locals de la concentració que podrien conduir a l'obtenció de làmines amb una superfície desigual. El muntatge també inclou un sistema de refrigeració que permet minimitzar els canvis de concentració provocats per l'evaporació del

TMAH. En aquestes condicions s'aconsegueix d'eliminar el silici a una velocitat de $25 \mu\text{m h}^{-1}$ i, per tant, d'alliberar les làmines. S'ha comprovat que durant l'*etching* les làmines Co-Mo i Co-Ni-Mo no es malmeten. Aquest procés s'ha dut a terme al Departament de Microsistemes del *Centro Nacional de Microelectrónica*, ubicat al *Instituto de Microelectrónica de Barcelona* (CNM-IMB).