

## 5. *Discussió*

## 5. DISCUSSIÓ

L'estudi experimental de l'electrodeposició del sistema cobalt-molibdè ha permès obtenir informació sobre el mecanisme de deposició i, per tant, de controlar les condicions que condueixen a dipòsits amb bones propietats.

El mecanisme proposat per a l'electrodeposició de Co-Mo és coherent amb els resultats experimentals. Els experiments de voltametria cíclica juntament amb l'ús de l'elèctrode de carboni vitri permeten discriminar entre la formació d'òxids de molibdè i la formació d'aliatge. Existeix un potencial llindar que *separa* aquestes dues situacions i que depèn de les característiques del bany electrolític. En aquest sentit, s'han trobat les condicions més adients d'entre totes les assajades per poder estudiar la deposició d'òxids de molibdè i caracteritzar-los: pH proper al neutre,  $[Co(II)] < [citrat]$  i, òbviament, aplicar un potencial de deposició més positiu que el corresponent valor llindar. La caracterització electroquímica d'aquests òxids s'ha fet a partir de la resposta observada durant la descàrrega del molibdat en solució, ja sigui durant els escombrats negatius voltamètrics o durant l'enregistrament de les corbes cronoamperomètriques. Aquestes espècies no s'oxiden o ho fan amb dificultat, de manera que només s'obté informació útil a partir dels processos de reducció. La presència d'un agent complexant hidroxilàcid en el bany és condició sine quan on perquè els òxids de molibdè puguin evolucionar completament fins a l'aliatge Co-Mo i puguin obtenir-se, per tant, dipòsits uniformes de naturalesa metàl·lica exempts d'oxigen. La reducció dels òxids de molibdè a Mo metàl·lic ve condicionada per la formació d'un complex metall inductor-citrat en solució. Aquest complex no es forma a  $pH < 2$  i, per tant, l'obtenció de dipòsits Co-Mo no és possible. L'espectroscòpia Raman és una tècnica útil per determinar les espècies existents en solució i també per diferenciar qualitativament les espècies dipositades sobre l'elèctrode. Els elèctrodes de carboni vitri i de vidre/ITO són els més adequats per a l'estudi de les primeres

etapes de deposició ja que permeten identificar fàcilment si s'ha dipositat una pel·lícula acolorida d'òxids de molibdè.

L'addició de Ni(II) al bany Co-Mo no modifica el mecanisme de deposició: la descàrrega del molibdat continua essent induïda i existeix un potencial llindar que possibilita l'evolució dels òxids de molibdè cap a la formació de dipòsits ternaris Co-Ni-Mo. A fi d'obtenir dipòsits base cobalt, però, cal utilitzar solucions amb  $[Ni(II)] > [Co(II)]$  atesa la naturalesa anòmala de la deposició Co-Ni. L'ús d'escombrats voltamètrics lineals (LSV) combinats (reducció+oxidació) és de gran utilitat en aquests sistemes per establir les primeres etapes involucrades en els processos d'electrodeposició, ja que s'obté una resposta reproducible en l'escala dels  $\mu A$ . Gràcies a aquest control de la resposta electroquímica a potencials/densitats de corrent molt baixos s'ha pogut establir que la formació d'una petita quantitat de níquel no hidrogenat (*massive nickel*) sobre l'elèctrode té lloc durant les primeres etapes del procés de deposició. Les tècniques de FESEM i AFM són útils per visualitzar el creixement de l'aliatge sobre una pel·lícula inicial d'òxids/hidròxids de molibdè. Determinar l'estat d'oxidació del molibdè en aquestes pel·lícules, però, no és senzill, atès que s'oxiden ràpidament en contacte amb l'aire i, per tant, la seva caracterització cal fer-se acte seguit d'haver-se preparat. Les anàlisis per XPS demostren que l'estat d'oxidació del molibdè correspon a un estat de valència mixta entre IV i V. Es tracta de pel·lícules d'òxids amb un grau de reducció inferior al que presenten òxids preparats en absència de citrat en el bany. La presència d'un agent hidroxilàcid en solució, doncs, resultaria indispensable per a la formació d'òxids de molibdè raonablement reduïts capaços d'evolucionar fins a l'aliatge.

Les etapes proposades per explicar el mecanisme d'electrodeposició de Co-Mo i Co-Ni-Mo són vàlides tant a pH=6.6 com a pH=4.0, encara que la proporció de les espècies de partida és diferent en cada cas. El grau de protonació del citrat determina la proporció dels complexos M-citrat en solució. A pH=4.0 l'espècie predominant és HMCit, mentre que MCit<sup>-</sup> ho és a pH=6.6. El fet que l'inici de la deposició s'avanci en

disminuir el pH del bany s'explica tenint en compte que s'ha de reduir una espècie neutra (HMCit) i no una espècie carregada negativament (MCit<sup>-</sup>). D'altra banda la interacció molibdat-citrat és més forta a mesura que s'acidifica el pH del bany i, per tant, això determinarà quins són els complexos de partida.

S'ha vist que conèixer el mecanisme d'electrodeposició permet delimitar el marge de potencials en el qual l'obtenció de dipòsits Co-Mo o Co-Ni-Mo és reeixida i, a més, té lloc amb una eficiència de corrent raonable. Tant la resposta electroquímica durant la deposició com els dipòsits obtinguts són similars per als diferents substrats utilitzats (carboni vitri, coure, grafit, vidre/ITO i silici/capa llavor). Això fa que l'escalat des de l'elèctrode de carboni vitri fins a un elèctrode d'aplicació tecnològica més immediata pugui fer-se amb la màxima confiança, per bé que cal ajustar les condicions de deposició en cada cas en funció de l'activitat del substrat. El grafit i el coure són especialment útils quan s'ha de dur a terme la caracterització estructural dels electrodipòsits, ja que poden dipositar-se capes relativament gruixudes que no es desprenen de l'elèctrode i s'evita la interferència de la resposta pròpia del substrat. Una agitació molt suau a 60 rpm és suficient per assegurar una composició constant tant en superfície com en profunditat. A més, per tal com la deposició es realitza a 25°C, convé no oblidar que el consum energètic és baix, la qual cosa fa que l'electrodeposició d'aquests dipòsits base cobalt presenti avantatges molt llaminers respecte dels mètodes físics. Les característiques dels dipòsits finals tampoc depenen de la tècnica de preparació utilitzada, galvanostàtica o potenciostàtica. Els paràmetres obtinguts en un i altre cas són equivalents: si s'aplica un potencial  $E_1$  la corba cronoamperomètrica assoleix un valor estacionari del corrent  $j_1$  i, inversament, si s'aplica una densitat de corrent  $j_1$  el potencial assoleix un valor estacionari  $E_1$ .

La incorporació de molibdè als dipòsits ve determinada, sobretot, pel pH de bany i el potencial/densitat de corrent aplicats. La concentració d'espècies electroactives, en canvi, hi exerceix una influència menor.

En disminuir el pH del bany la quantitat de molibdè que s'incorpora als dipòsits es va reduint, de manera que el percentatge de molibdè en dipòsits binaris s'aconsegueix variar entre 23% i <3% en passar de pH=6.6 a pH=4.0. Aquesta variació de la composició va acompanyada d'un canvi morfològic, però en canvi sempre es manté l'estructura hexagonal compacta (hcp). Tanmateix, si bé el tipus d'empaquetament no canvia, es produeix un desplaçament dels pics de difracció cap a angles  $2\theta$  més baixos i un augment del paràmetre de cel·la  $a$ , fets que són simptomàtics de la incorporació de molibdè. S'ha comprovat que els percentatges obtinguts en capes Co-Mo per EDS i per ICP-MS són similars. La tècnica d'EDS no exigeix una dissolució prèvia de les mostres i el calibratge és, ensems, més ràpid. Això confereix a aquesta tècnica una major rapidesa i comoditat, per bé que no permet estimar, a diferència de l'ICP-MS, eficiències de corrent.

S'ha vist que variant la velocitat de deposició de l'aliatge Co-Mo s'aconsegueix induir canvis en la seva estructura. En les condicions experimentals assajades a pH=6.6, el grau de cristal·linitat dels dipòsits disminueix en augmentar la velocitat de deposició, la qual cosa s'aconsegueix fent el potencial de deposició més negatiu. Aquesta pèrdua de la cristal·linitat té implicacions en el comportament magnètic, ja que la coercitivitat dels dipòsits disminueix. S'aconsegueix, doncs, un material magnèticament més tou però, simultàniament, la presència de percentatges del 20-23% Mo condueix a una disminució no desitjable de la magnetització de saturació. Convé notar que aquesta incorporació de molibdè s'aconsegueix mantenint una concentració de molibdat en solució baixa ( $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ ), la qual cosa posa de manifest que, a despit de la naturalesa induïda de la seva deposició i la seva etiqueta de *reluctant metal*, existeixen certes condicions en què la seva incorporació és elevada. El control de la incorporació de molibdè als dipòsits, doncs, és vital a l'hora d'establir un compromís entre els valors de coercitivitat i de magnetització de saturació. S'arriba a aquest compromís quan s'incorporen percentatges de molibdè del 5-15%.

Quan s'afavoreix la presència d'una certa quantitat d'ions lliures  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  en solució, la qualitat dels dipòsits Co-Mo i Co-Ni-Mo és superior. Aquesta condició se satisfà quan els banys contenen una concentració total de metall inductor (M) en solució superior a la de citrat i el pH és àcid. Així, banys a  $\text{pH}=4.0$  amb una relació  $[\text{M(II)}]/[\text{citrat}]=1.5$  i una concentració baixa de molibdat (entre  $0.005$  i  $0.012 \text{ mol dm}^{-3}$ ) en solució condueixen a dipòsits coherents i compactes amb una eficiència de corrent del 40-70%. En aquestes condicions s'assegura una incorporació de molibdè als dipòsits baixa. L'ús de concentracions de metall inductor inferiors comporta una menor eficiència de corrent i l'ús de concentracions superiors condueix a dipòsits més estressats. La voltametria cíclica es converteix en una autèntica empremta dactilar dels banys de deposició ja que posa de manifest, per exemple, si la formació d'òxids de molibdè intermedis o la coevolució d'hidrogen és important, si les espècies dipositades s'oxiden amb dificultat i proporciona una idea aproximada de l'eficiència de corrent amb què s'obtingran els dipòsits a partir del quocient  $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$ . La presència d'un pic de reducció durant l'escombrat negatiu, a més, fa palesa la necessitat d'agitar el bany durant la preparació dels electrodipòsits per assegurar-ne una composició homogènia.

No tan sols s'ha comprovat la interrelació existent entre estructura i propietats magnètiques en funció del grau de cristal·linitat dels dipòsits, sinó també a partir de l'orientació o orientacions preferent/s observada/es en els difractogrames. La presència d'orientacions preferents tipus (hk0) en l'estructura hcp està lligada al fet que les làmines Co-Mo i Co-Ni-Mo presentin una magnetització més ràpida en la direcció del camp paral·lela a la làmina que en la direcció perpendicular. Aquesta anisotropia magnètica és característica dels sistemes estudiats i caldrà tenir-la en compte quan aquests sistemes s'implementin en components microelectromecànics. L'SQUID permet, gràcies a les seves característiques instrumentals, distingir entre la resposta en camp paral·lel i en camp perpendicular. En canvi, el magnetòmetre tipus pèndol forneix una única corba d'histeresi, amb

una major contribució de la resposta en camp paral·lel, però que no deixa de ser una resposta mitjana al capdavant.

Amb la incorporació de níquel a les làmines de Co-Mo s'aconsegueix augmentar la resistència a la corrosió i la duresa del material. El canvi de morfologia —evoluciona de llanosa a tipus col·i-flor— és simptomàtic de la introducció de níquel que, a més, promou una disminució de la mida del gra i de la rugositat. Aquests canvis es tradueixen macroscòpicament en una millora de l'aspecte general de les làmines. La incorporació de níquel exigeix, novament, arribar a un compromís: introduir la quantitat necessària de níquel per augmentar les propietats anticorrosió sense que la magnetització de saturació davalli significativament. Percentatges del 10-15% Ni a les capes satisfan aquest requeriment: s'allargaria la durabilitat de les làmines sense perjudici sobre la resposta magnètica. És més, la introducció de níquel té un efecte beneficiós sobre el comportament magnètic, ja que la coercivitat disminueix i la permeabilitat i la remanència augmenten.

L'addició d'una petita quantitat de sacarina al bany electrolític ( $\sim 1 \text{ g dm}^{-3}$ ) no produeix el mateix efecte sobre els dipòsits Co-Mo que sobre els dipòsits Co-Ni-Mo. Mentre que en el primer cas la influència de l'additiu és discreta, en el segon cas s'ha vist que l'efecte antiestressant és notori. Per tant, és recomanable que la formulació del bany Co-Ni-Mo contempli la presència d'una certa quantitat de sacarina. S'ha testat també la variació de la temperatura de deposició com a via per disminuir l'estrès dels dipòsits. S'ha posat de manifest mitjançant experiments de polarització catòdica que un augment lleuger de la temperatura de deposició (fins a  $35^\circ\text{C}$ ) forneix dipòsits gruixuts Co-Mo lliures d'esquerdes. Tanmateix, increments superiors de la temperatura són perniciosos perquè s'afavoreix una major coevolució d'hidrogen.

Els substrats silici/capa llavor són adients per avaluar la compatibilitat dels dipòsits amb la tecnologia de MEMS, puix que el silici és el material base per excel·lència dels dispositius microelectrònics. El

substrat Si/Ti/Ni utilitzat indueix una baixa rugositat als electrodipòsits, la qual cosa el fa adient per a l'electrodeposició de gruixos d'entre 1 i 2  $\mu\text{m}$ . L'eliminació del silici amb TMAH després del procés d'electrodeposició proporciona làmines magnètiques de bona qualitat, ja que no en deteriora la seva superfície. Els banys òptims utilitzats per dipositar Co-Mo i Co-Ni-Mo no malmeten la fotoresina dels substrats base silici fotolitografiats. Aquest aspecte és important ja que no tan sols és necessari que els processos de deposició siguin selectius, sinó que també és necessari que tot el protocol experimental sigui compatible amb la tecnologia de MEMS. Tampoc hi ha deteriorament de les microestructures Co-Mo i Co-Ni-Mo quan s'elimina la fotoresina. La interferometria de llum blanca permet resseguir el relleu de les microestructures d'una forma ràpida i no exigeix una preparació prèvia de les mostres Co-Ni-Mo, atès que el substrat i l'electrodipòsit tenen una llüïssor similar i això permet d'obtenir un interferograma continu. Les microestructures Co-Mo, però, s'han de recobrir amb or perquè la seva llüïssor intrínseca és massa diferent de la del substrat. Un altre avantatge que presenta la tècnica d'interferometria de llum blanca és que permet mesurar de forma neta, ràpida i no destructiva el gruix de làmines electrodepositades a partir de la interfície dipòsit/substrat. Per contra, l'embotiment de làmines en resina per mesurar-ne la secció exigeix una manipulació més llarga de les mostres i impossibilita la realització de caracteritzacions posteriors.

S'ha testat l'ús dels electrodipòsits Co-Mo i Co-Ni-Mo desenvolupats en un prototipus real de vàlvula micromecanitzada amb resultats esperançadors. Les vàlvules es deflexionen quan se'ls aplica un camp magnètic extern. El comportament és similar amb independència de l'electrodipòsit utilitzat i la deflexió depèn del gruix de l'electrodipòsit, de manera que s'incrementa a mesura que el gruix és major. Això suggereix que la resposta del sistema pot modular-se jugant amb el gruix del dipòsit. L'operativitat d'aquests sistemes ha quedat demostrada després d'una exposició continuada al camp magnètic, ja que en cap dels casos s'ha produït trencament de la microvàlvula.