



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

Enginyeria de Materials

**INDUCCIÓ LOCAL DE MAGNETISME
MITJANÇANT IRRADIACIÓ D'IONS A
TRAVÉS DE MÀSCARES**

Projecte Final de Carrera per:

Aïda Varea Espelt

Directors:

Enric Menéndez Dalmau

Jordi Sort Viñas

Juny 2011

Els sotasignants **FAN CONSTAR** que el present treball de final de carrera, que duu per títol:

INDUCCIÓ LOCAL DE MAGNETISME MITJANÇANT IRRADIACIÓ D'IONS A TRAVÉS DE MÀSCARES

i que presenta **Aïda Varea Espelt** per optar al títol d'Enginyer de Materials per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha estat realitzat en aquesta universitat sota la seva direcció.

I perquè se'n prengui coneixement i als efectes que correspongui, signa aquest certificat.

Dr. Enric Menéndez Dalmau

Investigador Postdoctoral

Nuclear Solid State Physics Group

Katholieke Universiteit Leuven

Dr. Jordi Sort Viñas

Investigador ICREA

Grup de Física de Materials II

Departament de Física

Universitat Autònoma de Barcelona

Agraïments

En primer lloc, voldria agrair als meus directors, Prof. Jordi Sort i Dr. Enric Menéndez, el temps que han dedicat en ensenyar-me, el seu suport, la paciència que han tingut i els consells durant la realització d'aquest treball.

Agraeixo al Prof. Jordi Sort, a la Prof. Maria Dolors Baró i al Prof. Santiago Suriñach la possibilitat que em van donar de pertànyer al *Grup de Física de Materials II* i el seu suport en temps difícils.

Voldria agrair al Prof. Josep Nogués la seva col·laboració i consells en la realització del treball i l'anàlisi dels resultats, ha estat de gran importància.

Voldria donar les gràcies al *Ministerio de Ciencia e Innovación* per a concedir-nos el projecte GISERV-166, que ens va permetre l'accés a sala blanca sense cap cost, en el *Centro Nacional de Microelectrónica (CNM-IMB)*. Tanmateix, voldria agrair al Josep Montserrat la col·laboració i els consells durant el procés d'irradiació.

Finalment agrair a la meva família, a en Jose, als meus amics i als meus companys el suport rebut durant aquests últims mesos.

ÍNDIX

1.- INTRODUCCIÓ	8
1.1.- Breu història del magnetisme	8
1.2.- Sistemes de gravació magnètica	9
2.- INTRODUCCIÓ TEÒRICA	11
2.1.- Magnetisme en els materials	11
2.2.- Corbes d'imantació	13
2.3.- Dominis magnètics.....	14
2.4.- Procés d'imantació.....	15
2.5.- Inversió de la imantació.....	16
2.6.- Mètodes convencionals de litografia magnètica	16
2.7.- Sistema $Fe_{1-x}Al_x$	18
2.8.- Objectiu	19
3.- TÈCNiques EXPERIMENTALS	21
3.1.- Preparació de les mostres	21
3.2.- Litografia de la màscara per feixos d'electrons	22
3.2.a.- Condicions de treball.....	22
3.3.- Simulacions	23
3.3.1.- TRIM (<i>TR</i> ansport of Ions in Matter) – codi SRIM	23
3.3.1.a.- Condicions de treball.....	24
3.3.2.- Simulacions micromagnètiques.....	24
3.3.2.a.- Condicions de treball.....	25
3.4.- Mètode d'irradiació	27
3.4.a.- Condicions de treball.....	27
3.5.- Magnetòmetre d'efecte Kerr Magneto-Òptic (MOKE)	28
3.5.1.- Configuracions de mesura	29
3.5.a.- Condicions de treball.....	31
3.6.- Microscopi electrònic de rastreig.....	31
3.6.a.- Condicions de treball.....	33
3.7.- Microscopi de forces atòmiques (AFM) i magnètiques (MFM).....	33
3.7.a.- Condicions de treball.....	34
4.- RESULTATS I DISCUSSIÓ	35
4.1.- La mostra.....	35
4.2.- Simulacions TRIM.....	36
4.3.- Caracterització morfològica.....	37

4.4.- Caracterització magnètica	38
4.5.- Simulacions micromagnètiques.....	42
4.6.- Confinament del magnetisme	44
5.- IMPACTE AMBIENTAL.....	47
6.- PRESSUPOST DEL PROJECTE	47
6.1.- Subvencions i col·laboracions.....	47
6.2.- Cost de material i processos	48
7.- CONCLUSIONS.....	51
8.- FUTURES LÍNIES D'INVESTIGACIÓ	54
REFERÈNCIES	55
ANNEX	57

1.- INTRODUCCIÓ

En aquest apartat d'**Introducció** farem una breu descripció de la història del magnetisme i dels sistemes de gravació magnètica. Tanmateix la motivació d'aquest treball d'investigació es presentarà durant el capítol.

1.1.- Breu història del magnetisme

Des de temps remots, els materials magnètics han despertat un gran interès en l'ésser humà. A l'Àsia Menor coneixien que la magnetita era capaç d'atraure el ferro i aquest posteriorment era capaç d'atraure altres trossets de ferro. Però a aquest coneixement no se li coneix aplicació fins que en el segle XI quan el científic Shen Kua (1031-1095) escriu sobre la brúixola magnètica en el llibre "*Mengxi Bitan*". No seria fins el segle següent quan Europa la desenvoluparia. En el segle XIX, Hans Christian Oersted va descobrir que una intensitat circulant per un fil conductor era capaç de desviar l'agulla magnètica de la brúixola. A partir d'aquí, un gran nombre de científics, com André-Marie Ampère (1775-1836), Carl Friedrich Gauss (1777-1855) i Michael Faraday (1777-1855), van realitzar grans avenços en el camp del magnetisme. Amb James Clerk Maxwell (1831-1879), el magnetisme i l'electricitat es van connectar en les conegudes equacions de Maxwell. Tot i així es continuava sense conèixer l'origen del magnetisme en els materials. No obstant a nivell tecnològic, això no va resultar un impediment per a continuar trobant noves aplicacions als materials magnètics, com en el cas dels transformadors (1884) [1].

El segle XX ha estat el més brillant pels materials magnètics; el descobriment i la comprensió de la Física Quàntica ha donat lloc al coneixement de l'origen del magnetisme i a la síntesi de nous materials magnètics. Al 1917, K. Honda i T. Takai fabriquen els primers imants permanents d'acer i cobalt. L'any 1930, I. Mishima fabrica l'aliatge *Alnico*, que conté Al, Ni, Fe i Co. Al 1952, apareixen els imants ceràmics i els imants comercials de ferrita. Al 1966, K.J. Strnat fabrica el primer imant superdur de

samari-cobalt (SmCo_5) amb un producte d'energia de 18 MGOe, que en el 1972 augmentaria a 30 MGOe. I a l'any 1983, General Motors desenvoluparia el imant ultra-dur de neodimi-ferro-bor ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) amb valors de productes d'energia al voltant de 35 MGOe [2]. A la Figura 1.1 es mostra l'evolució cronològica del producte d'energia de diferents materials magnètics a temperatura ambient.

Amb aquest gran avenç en la síntesi de nous materials magnètics, van anar apareixent noves aplicacions com: els sistemes de gravació magnètica de so, veu i informació, sensors magnètics i sistemes biomagnètics.

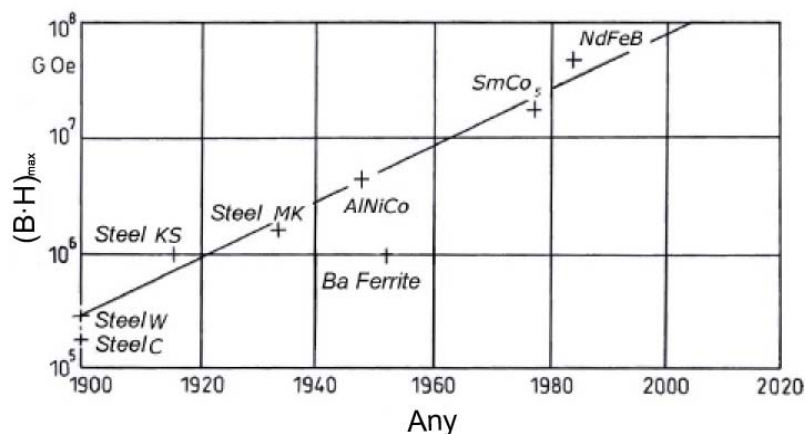


Figura 1.1: Evolució cronològica del producte d'energia a temperatura ambient [3].

1.2.- Sistemes de gravació magnètica

El primer sistema de gravació magnètica que es coneix és el telègraf i va ser fabricat l'any 1898 per Valdemar Poulsen (1869 - 1942) [1]. Consistia en un micròfon que convertia el so en senyals elèctrics que a la vegada alimentaven una bobina amb un nucli de ferro. Aquest gravava sobre un filferro d'acer les variacions de camp magnètic mentre es desplaçava respecte l'electroimant. L'any 1935, AEG i BASF van substituir el filferro d'acer per una cinta d'acetat de cel·lulosa recoberta per òxid fèrric. Al 1956, IBM va presentar el primer ordinador (RAMAC, *Random Access Method of Accounting and Control*) amb memòria rígida on el principal motor consistia de 50 discs d'alumini recoberts per òxid de ferro [2]. Cal destacar que tots els sistemes de gravació

magnètica tenen en comú que han de constar: d'un medi magnètic on s'enregistra la informació, un capçal d'escriptura i de lectura i diverses parts electròniques i mecàniques.

El medi magnètic és una de les parts més importants i alhora crítiques dels sistemes de gravació magnètica. Un medi magnètic ha de tenir un camp coercitiu gran, ja que la informació gravada s'ha d'emmagatzemar temporalment, i per tant, ha de ser difícil d'esborrar-la magnèticament o tèrmicament. No obstant, aquest camp coercitiu no ha de ser excessivament gran ja que sinó caldrien capçals d'escriptura i de lectura molt massius per tal d'assolir camps magnètics suficientment elevats per a gravar i esborrar informació. Una altra propietat molt important és que el medi magnètic ha de tenir un perfil llis o, en el seu defecte, tenir una topologia que no suposi un problema tribològic entre el medi magnètic i els capçals de lectura i escriptura, ja que estan separats per uns pocs nanòmetres. L'augment en el consum tecnològic d'aquests sistemes de gravació magnètics demana, a part d'aquestes propietats, un augment en la densitat d'emmagatzematge de la informació. A la dècada dels 60, el progrés i el desenvolupament augmentava la densitat de gravació magnètica en un 25% per any, a la dels 90 un 80% per any i actualment està en un 100% per any [4]. No obstant cada vegada és més difícil augmentar la densitat de gravació magnètica, ja que com explicarem a més endavant, existeixen límits físics que impedeixen seguir augmentat amb aquest ritme.

Augmentar la densitat d'estructures magnètiques, és una de les principals motivacions que porten a la realització d'aquest treball. Volem contribuir a aquesta recerca mitjançant l'estudi de les propietats que entitats magnètiques fabricades en un medi poc convencional, com és l'aliatge FeAl, ofereixen al ser fabricades mitjançant irradiació a través de màscares de polimetil metacrilat (PMMA) litografiades per feixos d'electrons.

2.- INTRODUCCIÓ TEÒRICA

A continuació es detallen els aspectes teòrics més rellevants per a la comprensió dels resultats obtinguts en aquest treball.

2.1.- Magnetisme en els materials

El magnetisme és un fenomen macroscòpic amb origen quàntic. L'origen del moment magnètic dels àtoms es deu a tres factors [5]:

- i) **L'espín dels electrons:** resultat de la rotació de l'electró sobre sí mateix.
- ii) **Moment magnètic orbital angular (OAM):** els electrons roten al voltant del nucli, fet que origina un corrent elèctric que a la vegada dóna lloc a un moment magnètic. És la situació anàloga a una espira conductora però amb tractament quàntic.
- iii) **Canvis en el moment magnètic orbital angular.**

Podem classificar els materials segons la resposta que ofereixen a un camp magnètic aplicat com [6]:

- i) **Diamagnètic:** l'origen del diamagnetisme és degut al moviment de precessió de les òrbites dels electrons en presència d'un camp magnètic. Els materials diamagnètics no presenten moment magnètic permanent i la seva resposta és contrària a l'efecte del camp magnètic (Llei de Faraday-Lenz).

- ii) **Paramagnètic:** materials amb moments magnètics permanents però orientats en direccions a l'atzar. L'origen del paramagnetisme és degut a l'espín dels electrons i al moment magnètic orbital (OAM).
- iii) **Ferromagnètic:** els espins s'alineen paral·lelament (Figura 2.1.a) al camp magnètic aplicat com a resultat de la interacció entre els primers veïns. La temperatura per sobre la que desapareix el ferromagnetisme degut al domini de l'agitació tèrmica dels espins és la temperatura de Curie.
- iv) **Antiferromagnètic:** els moments magnètics s'alineen en la mateixa direcció, però en sentit contrari (Figura 2.1.b), cancel·lant el moment magnètic total. La temperatura per sobre la que l'antiferromagnetisme desapareix és la temperatura de Néel. Per damunt aquesta temperatura el material és paramagnètic.
- v) **Ferrimagnètic:** aquest tipus de materials presenten una ordenació dels moments magnètics com la dels materials antiferromagnètics, però mostren un moment magnètic net diferent a zero degut a que els moments magnètics antiparal·lels no tenen el mateixa magnitud (Figura 2.1.c).

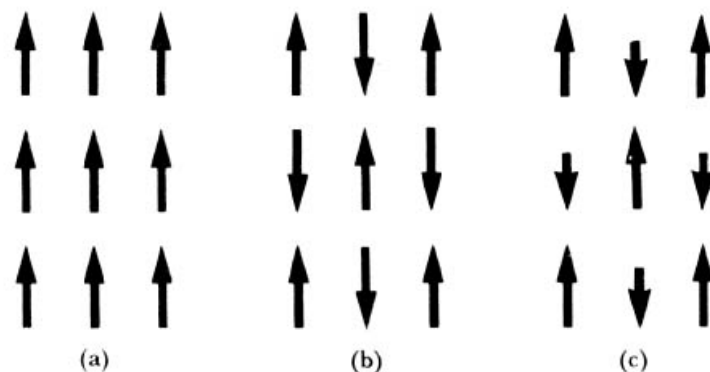


Figura 2.1: Configuració dels moments magnètics per als materials a) ferromagnètics, b) antiferromagnètics i c) ferrimagnètics [6].

2.2.- Corbes d'imantació

A la Figura 2.2, es mostren les corbes d'imantació típiques dels materials diamagnètics, paramagnètics i ferromagnètics [7]. Com s'ha esmentat, els materials diamagnètics segueixen la llei de Faraday – Lenz; la seva resposta és contrària al camp magnètic aplicat (H) i per aquest motiu la corba té un pendent negatiu. Per altra banda, en els materials paramagnètics, els moments magnètics s'orienten poc a poc a favor del camp aplicat a mesura que augmentem la intensitat d'aquest. En deixar d'aplicar un camp magnètic, els moments magnètics tornen a orientar-se en totes direccions. En el cas dels materials ferromagnètics (i ferrimagnètics), la corba d'imantació s'anomena cicle d'histèresi i tal com es mostra a la Figura 2.2, del cicle d'histèresi se'n poden extreure tres propietats magnètiques principals: la imantació de saturació (M_s), la de romanència (M_r) i la coercitivitat (H_c). La imantació de saturació (M_s) és el màxim valor d'imantació i correspon a l'estat magnètic en que tots els moments magnètics estan alineats en direcció i sentit del camp magnètic aplicat (H). En anul·lar el camp magnètic extern, la majoria de moments magnètics romanen alineats amb el camp magnètic que s'havia aplicat, donant lloc a un cert valor de magnetització, que rep el nom d'imantació romanent (M_r). Per a desimantar el material, s'ha d'aplicar un camp magnètic en sentit contrari al que se li havia aplicat per a imantar-lo; el camp magnètic que desimanta el material s'anomena coercitivitat (H_c).

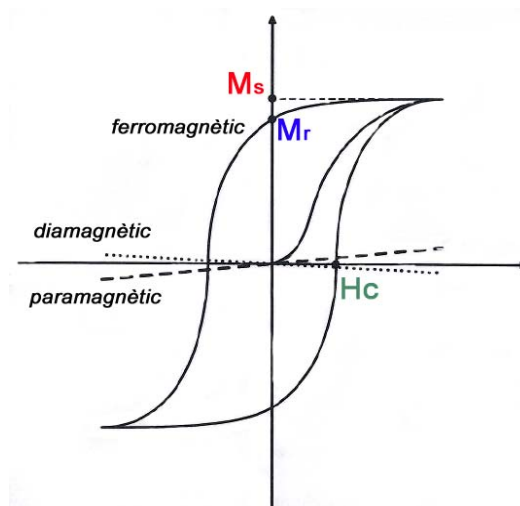


Figura 2.2: Corbes d'imantació per als materials diamagnètics, paramagnètics i ferromagnètics. Destacar que la figura no està a escala, les pendents paramagnètiques i diamagnètiques s'han exagerat [7].

2.3.- Dominis magnètics

Els dominis magnètics són petites zones d'un material ferromagnètic amb els moments magnètics orientats en la mateixa direcció. Segons les dimensions del material, podem trobar diferents estats de domini. A la Figura 2.3, es mostren els diferents configuracions de domini, per a materials de diferent mida i forma geomètrica, i la seva resposta magnètica associada a un camp magnètic extern en funció de la mida del material ferromagnètic [8].

Per a dimensions macroscòpiques, trobem diferents dominis orientats aleatòriament en un mateix material, el que fa que la imantació neta sigui nul·la. Aquest estat és el que s'anomena un estat multidomini. Si reduïm les dimensions fins a l'ordre de pocs micròmetres o cents de nanòmetres, els dominis magnètics tendeixen a formar estructures de tancament de flux, que si presenten una geometria circular, s'anomenen vòrtexs magnètics. El cas dels vòrtexs magnètics és el més desfavorable per a emmagatzemar informació, ja que en absència de camps externs, la imantació total és nul·la. Això fa que el cicle d'histèresi presenti una constricció quan $H=0$. Si disminuïm encara més la mida de les estructures, s'arriba a la situació on no existeix suficient volum per a formar dominis magnètics i el sistema es configura en el que s'anomena monodomini magnètic. Aquest és l'estat ideal per a l'emmagatzematge de la informació magnètica, el cicle és completament quadrat i la magnetització romanent té el mateix valor que la magnetització de saturació, el que fa costós esborrar la informació gravada. Per últim, si les dimensions del material ferromagnètic es redueixen encara més, l'energia d'anisotropia, kV (on k és la constant d'anisotropia i V el volum), es veu superada per l'energia tèrmica, $k_B T$ (on k_B és la constant de Boltzmann i T la temperatura), fent fluctuar la direcció dels moments magnètics. Aquest fenomen es coneix com a superparamagnetisme i és el principal factor limitant de la densitat d'emmagatzematge magnètic [8], ja que les estructures superparamagnètiques no presenten cicle d'histèresi i per tant no es pot emmagatzemar informació.

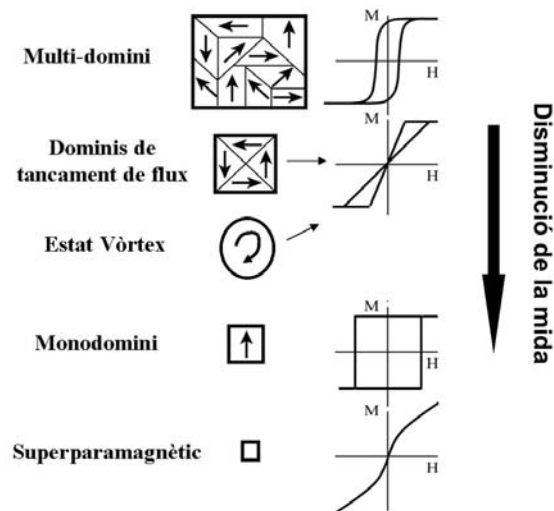


Figura 2.3: Esquema de les estructures de dominis magnètics amb la corba M vs H associada a cadascuna d'elles [8].

2.4.- Procés d'imantació

El procés d'imantació d'un material ferromagnètic es mostra a la Figura 2.4. Inicialment el material està en un estat multidomini on cada domini té una direcció orientada a l'atzar (estat desimantat). En aplicar un camp magnètic de baixa intensitat les parets de domini comencen a moure's augmentant el volum dels dominis orientats favorablement amb el camp. A camps magnètics més intensos els moments magnètics giren en la direcció del camp aplicat per rotació coherent de dominis [9]. A la pràctica no existeix una divisió clara entre els dos fenòmens descrits, sinó que passen simultàniament, essent l'augment de mida de domini predominant per a intensitats de camp baixes i la rotació coherent predominant a intensitats de camp més elevades.

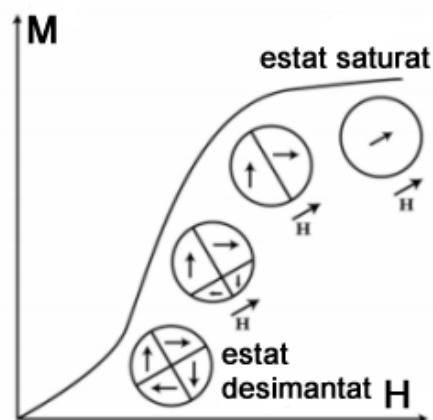


Figura 2.4: Esquema del procés d'imantació d'una material ferromagnètic [9].

2.5.- Inversió de la imantació

La inversió de la imantació es pot realitzar mitjançant diferents processos: via rotació coherent en estats monodomini, mitjançant rotació i moviment de parets de domini en materials multi-domini o bé via vòrtex, estructures circulars o el·líptiques [10]. Com acabem d'explicar, els paràmetres més importants són la coercitivitat, la imantació de saturació i de romanència (apartat 2.2). La inversió de la imantació via vòrtex té lloc mitjançant la formació de vòrtex magnètics. Els vòrtexs magnètics són configuracions on els moments magnètics giren al voltant d'un nucli amb imantació perpendicular al pla d'imantació. Quan el camp magnètic aplicat és nul observem que la imantació tendeix a zero (Figura 2.5), així doncs la coercitivitat no és la magnitud més adequada per a caracteritzar aquest tipus de configuracions. En aquests casos, es defineixen el camp de nucleació i d'aniquilació, que són els camps magnètics externs on es comença a crear la configuració vòrtex i el camp a partir del qual el vòrtex s'aniquila i tots els moments magnètics apunten a la mateixa (estat saturat) (Figura 2.5).

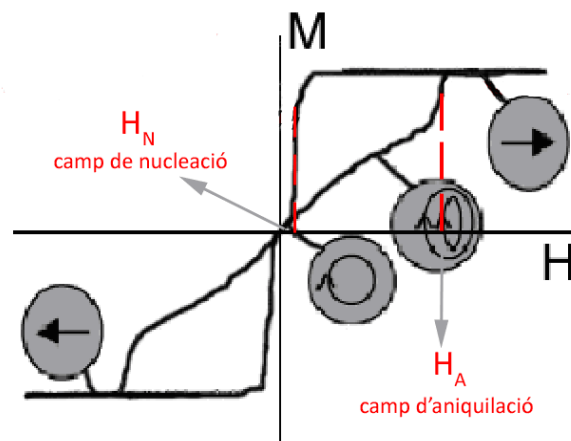


Figura 2.5: Corba d'imantació per a un estat vòrtex. Els camps de nucleació i d'aniquilació es troben indicats a la figura.

2.6.- Mètodes convencionals de litografia magnètica

Entre els mètodes convencionals de nanofabricació d'elements magnètics litografiats es poden destacar la litografia per feix d'electrons, la litografia per feix de raigs X, la nanoimprintació sobre substrats amb resina, l'electrodeposició en membranes poroses

o les rutes químiques per a la fabricació de nanopartícules [8]. En la majoria dels casos, la tècnica de micro- o nanostructuració està composta de diverses etapes que fan que el procés global sigui relativament lent i econòmicament costós. Típicament aquests medis litografiats es dipositen directament sobre substrats o bé s'obtenen mitjançant l'atac físic selectiu de capes magnètiques contínues. No obstant, aquests processos litogràfics convencionals no són òptims per a l'emmagatzematge d'alta densitat ja que el perfil de la superfície del medi no és pla i això pot donar lloc a greus problemes tribològics (d'interacció física entre el medi i el capçal de lectura). Per a evitar aquest problema, des de finals dels anys 90, s'han anat buscant nous mètodes per a la generació d'elements magnètics discrets sense modificar el perfil llis de la superfície del medi. Una possibilitat, és la d'utilitzar la irradiació amb feix d'ions per generar ferromagnetisme. Alguns estudis que s'han realitzat són:

- i) crear nanoestructures amb anisotropia magnètica en el pla de la mostra dintre d'una matriu amb anisotropia perpendicular al pla de la seva superfície [11].
- ii) crear nanoestructures magnèticament toves (amb H_C petita) dins d'una matriu magnèticament dura (amb H_C gran) o viceversa [12].
- iii) crear xarxes d'elements amb eix d'anisotropia en el pla orientat en una direcció diferent al de la matriu [13].

En la majoria dels casos tant els elements irradiats com la matriu eren magnètics, és a dir que només es modifica l'ordre ferromagnètic preexistent i per tant, continua havent-hi problemes d'interacció entre els elements i la matriu. En aquest treball utilitzem la irradiació per a fabricar matrius d'entitats ferromagnètiques dins d'una matriu **no magnètica**. Això, doncs, suposa un avenç significatiu respecte als estudis que s'havien realitzat fins al moment.

2.7.- Sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$

El sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ és un aliatge que depenent de les concentracions d'ambdós elements pot presentar configuracions intermetàl·liques, que com el FeNi o el SmCo_5 , són bons candidats per a la funcionalització de sistemes magnètics. Les propietats magnètiques del $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ depenen fortament de la seva composició, de la temperatura i de l'estat d'ordre de l'estructura [14, 15] (Figura 2.6). En l'estat ordenat, trobem la fase B2 (estructura cúbica centrada al cos, BCC), pel rang de composicions $x \leq 0.35$ (35 % at d'Al), el moment magnètic decreix en augmentar el contingut d'Al fins a zero per $x=0.35$ (Figura 2.7). En l'estat desordenat tenim la fase A2 (BCC), en aquest cas el rang de composicions on l'aliatge és ferromagnètic, augmenta fins a $x = 0.50$ [16]. Aquest fenomen és també observable en altres intermetàl·lics com en el CoGa [17], CoAl [18], Ni_3Sn_2 [19] o bé el FePt_3 [20] entre d'altres. El magnetisme induït en desordenar l'estructura d'aquests intermetàl·lics pot ser explicat pel model teòric conegut com "*local environment model*" [21]. Aquest model proposa que el moment magnètic d'un determinat metall de transició (MT) depèn del nombre d'àtoms del MT que tingui com a primers veïns. A la Figura 2.6 es mostra l'estructura cristal·lina de l'aliatge $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$. En l'estat ordenat (Figura 2.6.a), el nombre de primers veïns de l'àtom de Fe és nul, mentre que en estat desordenat (Figura 2.6.b) els àtoms d'Al són substituïts per àtoms de Fe i s'afavoreix la interacció Fe-Fe donat lloc a ferromagnetisme i augmentant-ne el moment magnètic total.

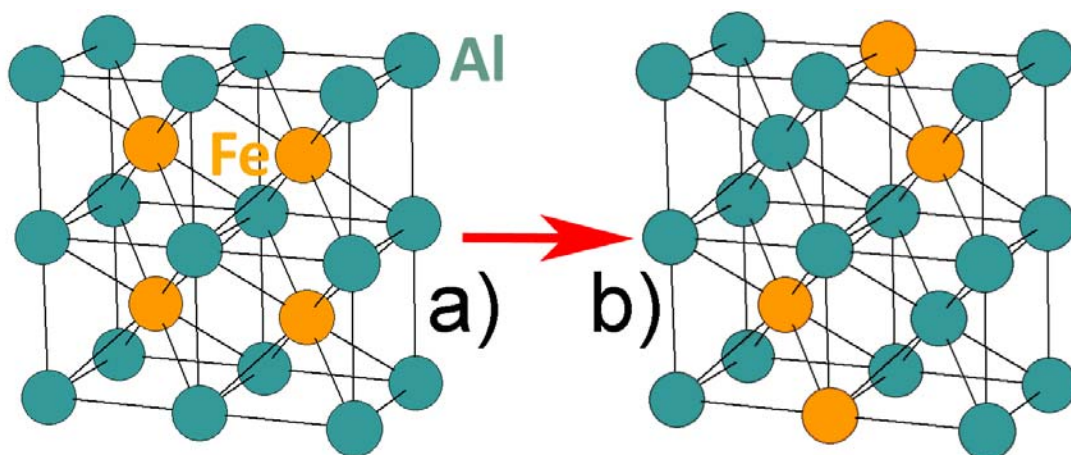


Figura 2.6: Estructura cristal·lina del $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ en estat a) ordenat i b) desordenat.

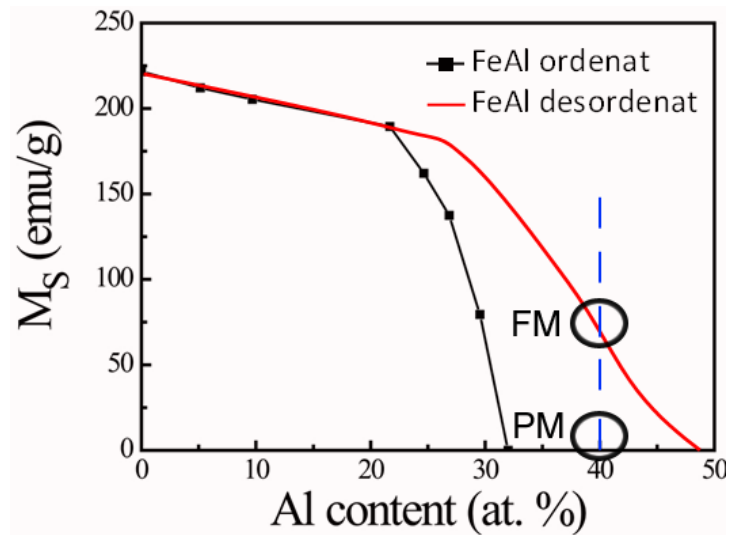


Figura 2.7: Dependència de M_S en funció del % at. d'Al a temperatura ambient. S'ha encerclat l'estat ordenat (paramagnètic, PM) i desordenat (ferromagnètic, FM) per al cas de $Fe_{60}Al_{40}$ [16].

El nostre estudi ha estat realitzat amb mostres $Fe_{60}Al_{40}$. A la Figura 2.7, podem observar que a temperatura ambient aquesta composició és paramagnètica quan es troba en un estat ordenat a nivell atòmic, mentre que en l'estat desordenat és ferromagnètica.

Així doncs s'aprofita la transició magnètica d'ordre-desordre del $Fe_{60}Al_{40}$ per a fabricar estructures a l'escala nanomètrica dins d'una matriu paramagnètica. Cal destacar que és important que aquestes estructures estiguin dins d'una matriu paramagnètica per així evitar interaccions entre entitats ferromagnètiques.

2.8.- Objectiu

L'objectiu d'aquest treball és el d'irradiar amb ions d' Ar^+ una làmina no magnètica de $Fe_{60}Al_{40}$ recoberta d'una capa de PMMA pre-litografiada, per tal d'induir magnetisme localment (litografia magnètica).

Recentment s'ha demostrat que la irradiació de $Fe_{60}Al_{40}$ amb ions permet fabricar estructures ferromagnètiques embegudes en una matriu paramagnètica [14], evitant així el problema tribològic que pateixen els medis magnètics basats en la litografia

convencional. En aquest treball volem aprofundir en aquest fenomen i estudiar, mitjançant irradiacions successives d'ions d'Ar⁺ a diferents energies, l'evolució del gruix de la membrana de PMMA (es a dir, la seva eficiència com a màscara durant la irradiació) i les variacions en el comportament magnètic de les estructures fabricades en funció de l'energia dels ions incidents i de l'acumulació de desordre atòmic.

3.- TÈCNiques EXPERIMENTALS

En aquest apartat, detallarem les tècniques experimentals de preparació i caracterització de la mostra de $Fe_{60}Al_{40}$ amb la que hem treballat. Tanmateix exposarem les condicions de treball per a cadascuna de les tècniques emprades.

3.1.- Preparació de les mostres

Per a la realització d'aquest treball s'ha utilitzat una làmina de 200 μm de gruix i 1 x 0.7 cm^2 de Fe-40%Al-0.05%Zr-0.02%B (en percentatge atòmic, %at.) que a partir d'ara referirem com a $Fe_{60}Al_{40}$. Aquesta ha estat obtinguda mitjançant laminació en fred ("*cold rolling*" (CR)). El CR és un procés en el qual s'introdueix una làmina d'un cert material entre dos corròns per a comprimir-lo, per aplanar-la fins al gruix desitjat [22]. Tot i que l'acabat superficial és bo per aplicacions metal·lúrgiques, per als nostres experiments no és suficient, ja que necessitem que la superfície presenti un aspecte especular i el més llis possible (evitant problemes de topografia posteriors), així que la mostra ha estat sotmesa a un tractament superficial utilitzant papers de polir de diferents mides de gra [P850 (21.6 μm), P1200 (15.3 μm), P2500 (7.3 μm) i P4000 (4.6 μm)] i dispersions de SiC de 6, 3 i 1 μm . Posteriorment s'ha netejat amb etanol en ultrasons i ha estat ben secada per evitar que s'oxidi. El procés de fabricació de la làmina i el polit indueixen desordre estructural i com hem explicat a l'apartat d'**Introducció Teòrica**, si féssim mesures magnètiques obtindríem un senyal ferromagnètic corresponent a la superfície. Per a eliminar aquesta contribució magnètica i obtenir una mostra paramagnètica, la mostra ha estat sotmesa a un tractament tèrmic de recuit a 923 K durant 30 min [23] en un forn tubular amb un buit amb una pressió $< 10^{-7}$ mbar (per evitar que s'afavoreixi l'oxidació, ja que l'òxid de ferro Fe_3O_4 , magnetita, és magnètic), aquesta temperatura és suficient per induir reordenament atòmic del material [16]. Posteriorment la mostra es va recobrir amb una capa de PMMA (polimetil metacrilat) mitjançant "*spin-coating*" [24], que és una tècnica de centrifugat que permet recobrir la mostra amb un gruix de PMMA

homogeni. El gruix de la membrana de PMMA resultant després d'aquest procés va ser 90 nm. Mitjançant litografia de feixos d'electrons es van fer els motius que serviran per a crear les estructures magnètiques (forats en la màscara d'irradiació).

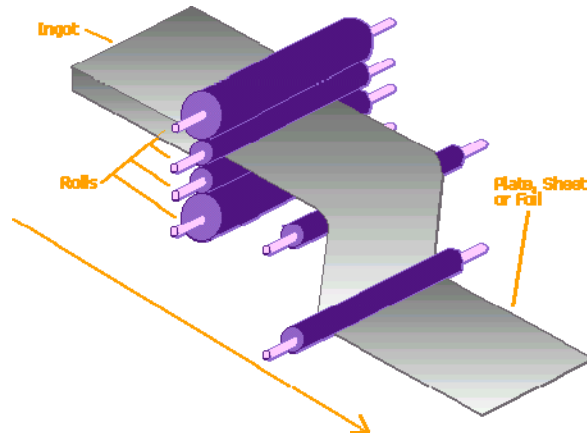


Figura 3.1: Exemple esquemàtic del procés de "cold rolling". Aquest procés pot variar en el nombre de corròs i passades fins a aconseguir el gruix desitjat [25].

3.2.- Litografia de la màscara per feixos d'electrons

En la litografia per feixos d'electrons (EBL), s'utilitza un feix d'electrons finament col·limat que es fa incidir sobre la mostra recoberta per una membrana de resina o polímer sensible als electrons per tal de modificar les propietats químiques localment. El feix es desvia amb la finalitat de dibuixar els motius que es vulguin litografiar. Un cop finalitzat el procés es realitza el revelat que és un procés en el qual s'aplica un compost químic damunt la membrana. Depenent de si la resina és positiva o negativa, la part exposada al feix s'elimina o es manté tal com es mostra a la Figura 3.2.

3.2.a.- Condicions de treball

El procés d'*spin-coating* i de litografia han estat realitzats al *Paul Scherrer Institut* (Suïssa) gràcies a una col·laboració amb el *Laboratory for Micro- and Nanotechnology*. La resina utilitzada per a cobrir la làmina de $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ és de PMMA. El PMMA és la resina positiva més utilitzada i de fàcil revelat [26]. Els motius litografiats han estat 10 matrius amb forats cilíndrics circulars amb diàmetres entre els 220 i els 420 nm i amb una alçada de 90 nm.

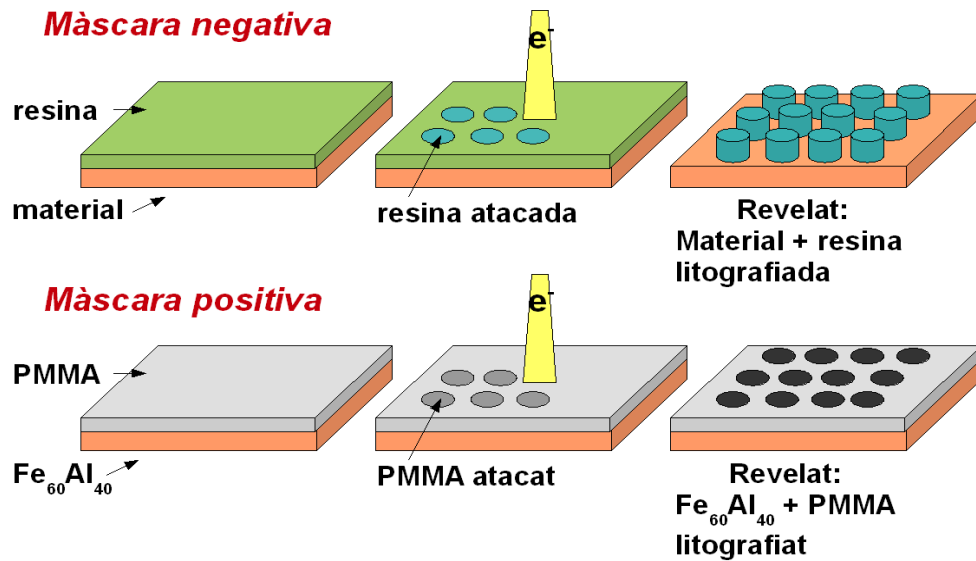


Figura 3.2: Procés de litografia per feix d'electrons en el cas d'utilitzar una màscara negativa i positiva (com el cas del PMMA (cas d'estudi)).

3.3.- Simulacions

Les simulacions que es presenten en aquest treball han permès optimitzar les condicions d'irradiació i comprendre millor el comportament magnètic de les estructures irradiades. A continuació presentem breument una descripció dels dos tipus de simulacions utilitzades, la finalitat i les condicions de treball.

3.3.1.- TRIM (*TR*ansport of *I*ons in *M*atter) – codi SRIM

Les condicions d'irradiació amb ions han estat triades segons les simulacions fetes prèviament amb el subprograma TRIM (*TR*ansport of *I*ons in *M*atter), basat en el mètode de simulacions per Monte Carlo, contingut en el paquet del software SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [27]. Amb aquest programa podem determinar el perfil de dany física (que avaluarem amb el nombre de desplaçaments per ió i per Armstrong (dpa)) que es crea en el nostre material. Les dades introduïdes per a la simulació són: l'espècie irradiada, la seva energia i l'angle d'incidència respecte el pla de la mostra, el material, la composició, la densitat i el gruix de la mostra. El dany ocasionat a la mostra es determina mitjançant l'opció del programa “*Detailed Calculation with Full Damage Cascades*” i s'estima utilitzant el model d'esferes dures

de *Kinchin and Pease*. De les simulacions obtenim el nombre d'àtoms desplaçats per un ió (dpa) incident durant tot el seu camí (N_d). A partir d'aquest valor d' N_d i de l'equació:

$$\text{dpa}(x) = \frac{N_d(x) \cdot F}{\rho_{\text{at}}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

podem calcular la dosi que haurem d'utilitzar per a produir un determinat dany a la profunditat desitjada.

3.3.1.a.- Condicions de treball

Es van realitzar varies simulacions amb ions d'argó a diferents energies fins a trobar les condicions òptimes per a què els ions d'argó no fossin capaços de penetrar la membrana de PMMA . Posteriorment a l'elecció de les energies es va calcular la dosi necessària (Eq. 3.1) per a obtenir un dany en el $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ entre 0.05 – 5 dpa. La densitat de la membrana de PMMA utilitzada en les simulacions és de 0.97 g/cm^3 (el PMMA és un polímer de fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) i la del $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ de 5.80 g/cm^3 .

3.3.2.- Simulacions micromagnètiques

Les simulacions micromagnètiques han estat fetes al *Department of Materials Science* de la *Colorado State University*. Les simulacions micromagnètiques han estat realitzades per ratificar i comprendre millor els resultats obtinguts que seran exposats a l'apartat de resultats i discussió. Malgrat que la finalitat d'aquest treball no era aprendre a simular, es creu convenient explicar breument i de manera molt senzilla, quins són els principals factors a tenir en compte. La simulació micromagnètica es basa en la idea de determinar les configuracions magnètiques que minimitzen l'energia global del sistema [28]. Les energies més rellevants que competeixen en el procés d'imantació d'un material ferromagnètic [4]:

- i) **Energia d'anisotropia:** és l'energia que fa que la imantació s'orienti en una direcció determinada i es pot expressar com:

$$E_a = kV \quad (\text{Eq. 3.2})$$

on k és la constant d'anisotropia i V el volum. La constant d'anisotropia (k) depèn de diversos factors, en aquest treball s'ha tingut en compte que és funció de la distribució electrònica de l'estructura cristal·lina i la temperatura.

- ii) **Energia magnetostàtica:** depèn de la geometria (uniaxial o biaxial) i de M_s .
- iii) **Energia Zeeman:** és l'energia potencial magnètica d'un material ferromagnètic deguda al camp magnètic extern aplicat.

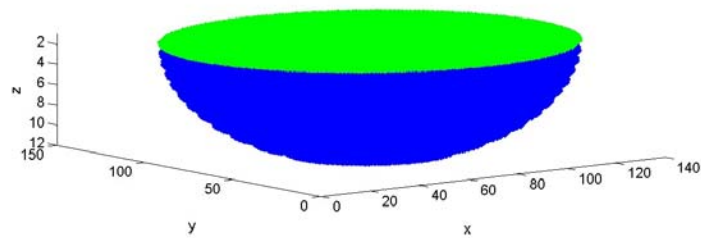
Per a determinar l'estat d'un sistema entren en competència les energies d'anisotropia i la Zeeman amb l'energia magnetostàtica, les dues primeres porten el sistema a formar un estat monodomini, mentre que l'energia magnetostàtica tendeix a formar estructures amb tancament de flux (com per exemple els vòrtex) i a formar dominis magnètics.

Per a realitzar les simulacions es divideix el material en cel·les i es considera cada una d'elles com un macroespín (tots els moments alineats en la mateixa direcció). En el nostre cas, les simulacions han estat tridimensionals i per tant hem hagut d'imposar que tot el volum simulat tingui les mateixes característiques. A la Figura 3.3, es mostra les dues geometries utilitzades per a la simulació, la Figura 3.3.a) per a simular les estructures formades en irradiar amb energies altes i la Figura 3.3.b) per a simular les d'energia més baixa. Un cop introduïdes totes les dades necessàries s'ha buscat l'estat de mínima energia i com a resultat s'ha obtingut l'estructura de domini més factible.

3.3.2.a.- Condicions de treball

A la Taula 3.1, s'exposen les condicions utilitzades per a simular l'estat de mínima energia de les estructures magnètiques fabricades mitjançant la irradiació amb ions d'Ar a través d'una màscara de PMMA litografiada per feix d'electrons.

a) Geometria per a l'estructura més irradiada



b) Geometria per a l'estructura menys irradiada

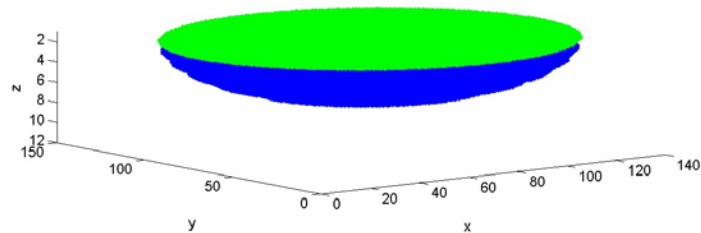


Figura 3.3: Representació de la geometria de les entitats magnètiques utilitzades per a les simulacions micromagnètiques per a les condicions d'irradiació a) de més energia amb una profunditat de 30 nm i b) de menys energia amb una profunditat de 15 nm.

Paràmetre	Valor	
Volum de les cel·les (nm ³)	2.5 x 2.5 x 2.5	
Geometria	Semiesferes ovalades de 350 nm de diàmetre. La profunditat 15 i 30 nm per la mostra que ha rebut menys i més irradiació respectivament (Figura 3.3). Aquests valors han estat extrets de les simulacions amb TRIM.	
M _s (emu/cm ³) [29]	Mostra menys irradiada	55
	Mostra més irradiada	275
Paràmetre d'interanvi A (μerg/cm ³)	1	
Constant d'anisotropia k (erg/cm ³)	10 ³ - 10 ⁵	
Estat inicial	Espins orientats al llarg de l'eix x	
Coeficient d'amosrtiment α	1	

Taula 3.1: Condicions utilitzades per a les simulacions micromagnètiques.

3.4.- Mètode d'irradiació

En la irradiació d'ions sobre els materials hi intervenen dos tipus principals de processos, uns són els dominats per les interaccions elàstiques i els altres per les inelàstiques [16]. En els processos inelàstics ió-àtom, l'energia cinètica de l'ió és transmesa als electrons del material irradiat on en resulta l'emissió d'electrons i radiació electromagnètica del material. En els processos elàstics l'energia es transmet als àtoms del material produint un desplaçament respecte les seves posicions inicials, un dany i una sortida d'àtoms de la mostra. És aquest últim tipus de procés el que ens interessa per induir magnetisme localment a la nostra mostra ja que aquest dany produirà un desordre localitzat.

3.4.a.- Condicions de treball

Les irradiacions s'han realitzat al *Centro Nacional de Microelectrónica (CNM-IMB)* on s'ha utilitzat un implantador NV4206-EATON. S'han realitzat 5 irradiacions successives amb ions d'argó amb una dosi de $1.2 \cdot 10^{14}$ ions/cm² amb energies de 10, 13, 16, 19 i 22 keV (Figura 3.4). S'han triat ions d'Ar perquè no reaccionen amb la mostra ja que és un element molt inert i per tant no formen cap compost que pugui falsejar i complicar la interpretació dels resultats.

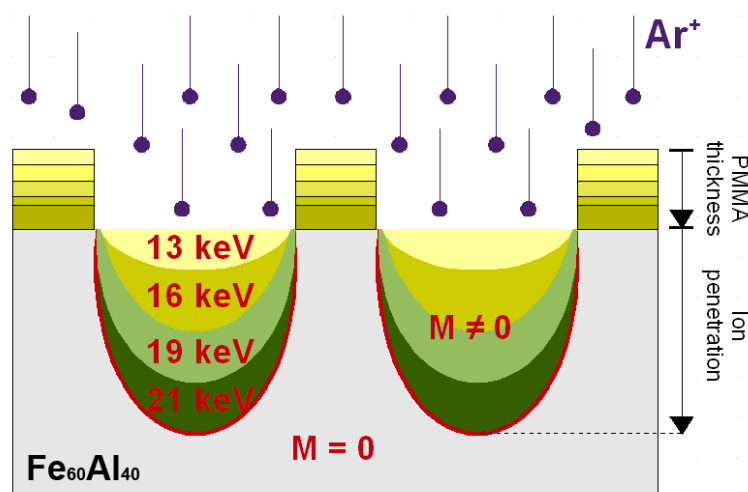


Figura 3.4: Esquema del procés d'irradiació amb ions d' Ar^+ a través d'una màscara de PMMA litografiada prèviament. Els ions amb energies més elevades produeixen un dany més elevat al $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ i redueixen el gruix de PMMA.

3.5.- Magnetòmetre d'efecte Kerr Magneto-Òptic (MOKE)

L'efecte Kerr va ser evidenciat per John Kerr (1824-1907) [30] en el segle XIX. Juntament amb l'efecte Faraday constitueixen dos dels grans pilars en els que es fonamenten la majoria de caracteritzacions magneto-òptiques. Es denomina efecte magneto-òptic a aquell efecte que consisteix en que quan la radiació lluminosa passa a través o es reflecta a la superfície d'un material presenta canvis en les seves característiques al propagar-se en presència d'un camp magnètic. Quan l'efecte es dona per la transmissió del feix, aquest s'anomena efecte Faraday i, si el fenomen té lloc per reflexió es coneix com a efecte Kerr. Amb l'efecte Faraday evidenciem que un camp magnètic aplicat pot canviar les propietats òptiques d'un material, ja que aquest efecte és una birefringència induïda per un camp H paral·lel al feix lluminós. Les conclusions de Faraday són que els índexs de refracció del material depenen del camp magnètic i de l'eix de simetria considerat. En l'efecte Kerr es busca la relació entre la orientació del camp elèctric d'una ona magnètica polaritzada i el camp elèctric de l'ona reflectida (és a dir, el canvi d'angle de polarització de la llum). Kerr va concloure que aquesta relació depèn de la orientació i la intensitat del moment magnètic que té està sotmès la mostra [31]. El principal avantatge que presenta l'estudi de l'efecte Kerr respecte l'efecte Faraday és que l'efecte Faraday està limitat per a mostres transparents o semitransparents, mentre que l'efecte Kerr al basar-se en el fenomen de reflexió, és observable per a qualsevol material metàl·lic i magnètic sempre i quan la superfície d'aquest sigui reflectant. Quan la llum polaritzada linealment es reflecta en un material magneto-òptic, l'ona reflectida surt el·lípticament polaritzada o amb diferent intensitat lluminosa diferent (depenent de com evoluciona la imantació en el procés d'invertir-la en un determinat material).

Hem de destacar que aquest tipus de magnetòmetre és una bona eina per a l'anàlisi superficial de mostres, ja que la penetració del feix làser és aproximadament d'uns 30 nm en el nostre cas. A més el MOKE també destaca entre les altres tècniques de caracterització magnètica (VSM, SQUID), per ser una tècnica de caracterització local, el que ens permet obtenir les propietats magnètiques (H_C , M/M_S) de diferents zones d'una mateixa mostra. En el nostre cas és un gran avantatge ja que ens permet fabricar

diferents estructures en una mateixa mostra evitant problemes de diferència de composicions. L'únic desavantatge de la magnetometria MOKE és que no mesura directament la imantació M , sinó el canvi d'angle de polarització, el qual és proporcional a M per a materials metàl·lics.

3.5.1.- Configuracions de mesura

Existeixen tres tipus de modes [31] segons com incideixi el feix lluminós respecte la imantació del material (Figura 3.5).

i) Efecte Kerr longitudinal

El camp magnètic imanta el material amb una direcció paral·lela al pla d'incidència de la llum. Al trobar-se la imantació en un eix fàcil de la mostra, aquesta és fàcil de saturar.

ii) Efecte Kerr transversal

La imantació és perpendicular al pla d'incidència de la radiació. En aquest cas, no hi ha canvi en la polarització del feix lluminós sinó una variació en la intensitat. Amb aquest mode és complicat saturar la mostra.

iv) Efecte Kerr polar

La imantació és paral·lela a la direcció del feix i perpendicular a la mostra. La saturació del material és molt difícil, depèn de si té anisotropia en el pla o perpendicular al pla, i la relació entre gir del pla de polarització i el camp magnètic és lineal en primera aproximació.

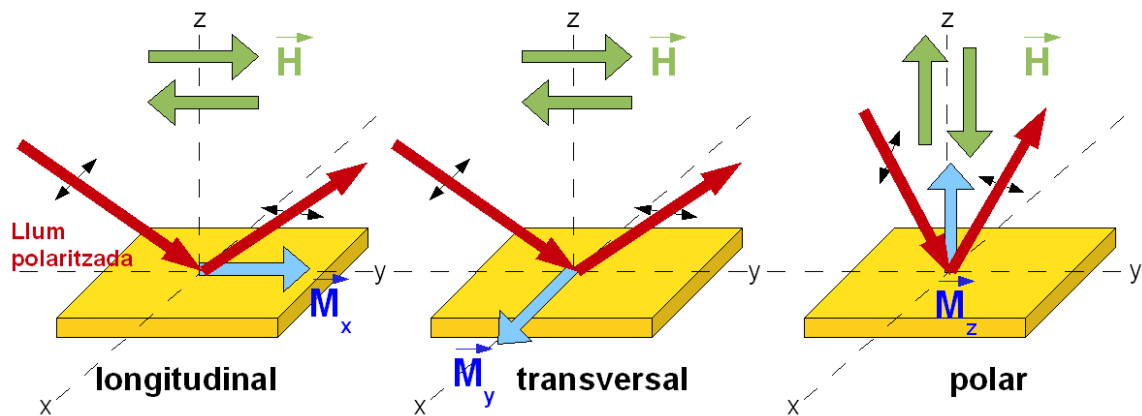


Figura 3.5: Representació gràfica dels tres modes de treball amb l'efecte Kerr: longitudinal, transversal i polar.

Fent mesures magnètiques amb el magnetòmetre MOKE, es pot obtenir la coercitivitat i el percentatge de romanència respecte a la imantació de saturació. Malgrat que no es pot obtenir en la gran majoria dels casos els valors absoluts de la imantació, la forma del cicle d'histèresi ens permet diferenciar entre diferents comportaments ferromagnètics (per exemple, entre un material ferromagnètic dur (camp coercitiu alt) i un tou (camp coercitiu baix).

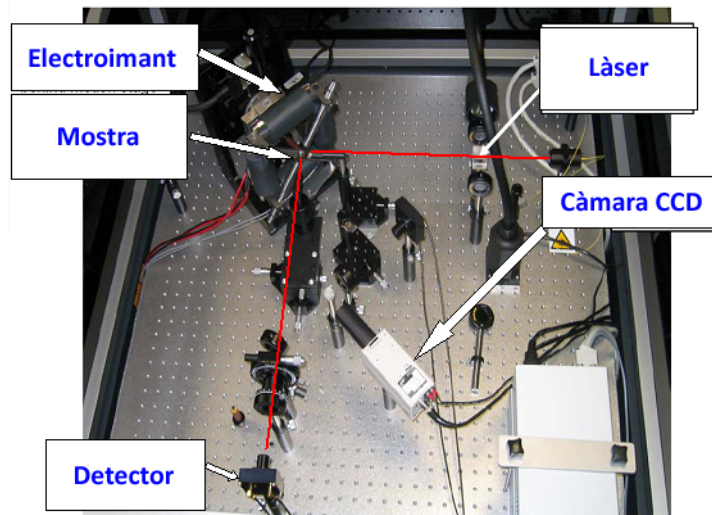


Figura 3.6: Aparell de MOKE que s'ha fet servir i representació del camí que segueix el feix làser.

3.5.a.- Condicions de treball

Les mesures magneto-òptiques s'han realitzat en el muntatge que es mostra a la Figura 3.6 i en mode longitudinal, a temperatura ambient, sota un camp magnètic màxim de 600 Oe i un diàmetre de làser d'uns 3 μm .

3.6.- Microscopi electrònic de rastreig

El microscopi electrònic de rastreig (SEM) juntament amb el microscopi electrònic de transmissió (TEM) utilitzen electrons en comptes de llum en el rang del visible per formar imatges d'objectes molt petits[32]. Un dels principals avantatges que ens ofereix el fet de treballar amb electrons és que la longitud d'ona és menor que la dels fotons visibles, el que comporta un augment de la resolució:

$$\text{Res} = \frac{\lambda}{2 \cdot A} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

on λ és la longitud d'ona incident i A és l'obertura del microscopi.

La principal diferència entre el SEM i el TEM és que en el SEM s'analitza la superfície de la mostra, mentre que amb el TEM els electrons analitzats són els que travessen la mostra i per tant aquesta ha de tenir gruixos de poques desenes de nanòmetres per a ser estudiada per transmissió.

Les interaccions dels electrons amb la matèria provoquen diferents tipus de senyal[33] (Figura 3.7) que ens proporcionen informació sobre diferents propietats del nostre material.

- i) **Electrons secundaris:** s'utilitzen per a obtenir imatges de topografia, surten amb una energia inferior a 50 eV, per tant només els que estiguin a la superfície de la mostra podran escapar i seran detectats.
- ii) **Electrons Auger:** quan un electró de les capes internes és arrancat, deixant una vacant, un altre electró d'un nivell d'energia superior pot

caure i ocupar aquesta vacant, resultant en un excés d'energia que s'emet en forma de fotó. Aquest fotó pot sortir de l'àtom o bé incidir sobre un altre electró el qual és emès per l'àtom. Les energies dels electrons emesos són inferiors a 1keV i per tant només poden provenir de la superfície del material donant informació de la composició química. Aquest fenomen apareix amb més probabilitat en elements lleugers.

- iii) **Electrons retrodispersats:** són més energètics que els electrons secundaris i surten de zones més profundes de la mostra. Aporten informació sobre el nombre atòmic (Z) de l'element que forma la mostra i, per tant, de la seva composició. La imatge apareix com una imatge de contrast, les zones amb menor valor de Z apareixen més fosques ja que la retrodispersió d'electrons és menys pronunciada.

- iv) **Raigs X característics (EDX):** s'utilitzen per un microanàlisi semiquantitatiu i són resultat de la interacció inelàstica radiació-matèria. Els electrons incidents exciten els àtoms de la mostra, la desexcitació provoca l'emissió de raigs X de longitud d'ona característica dels elements presents a la mostra. La intensitat per una determinada longitud d'ona és proporcional a la concentració relativa de l'element dins la mostra. Els límits de detecció depenen del nombre atòmic dels elements i de la quantitat en que estiguin presents. No es poden detectar elements lleugers ni elements pesats amb una presència inferior al 2%.

Generalment la preparació de la mostra per a ser observada amb el SEM és molt senzilla en el cas dels materials, només fa falta que sigui conductora, i en el cas que no ho siguin, es recobreixen amb una fina capa d'or per impedir que la mostra es sobrecarregui i es cremi.

3.6.a.- Condicions de treball

Les imatges de SEM han estat realitzades en el Centre Nacional de Microelectrònica (CNM-IMB) amb un microscopi electrònic de rastreig per emissió de camp (FE-SEM). La diferència amb un SEM convencional és el canó d'electrons. El FE-SEM (Zeiss) proporciona uns feixos d'electrons més focalitzats amb el que es millora la resolució espacial i es minimitza la càrrega electrostàtica de la mostra a observar, amb el que es causa menys dany. Les imatges han estat obtingudes amb una energia de 5kV. Aquesta energia és menor que la que s'utilitzaria amb un SEM convencional, degut al que acabem d'explicar.

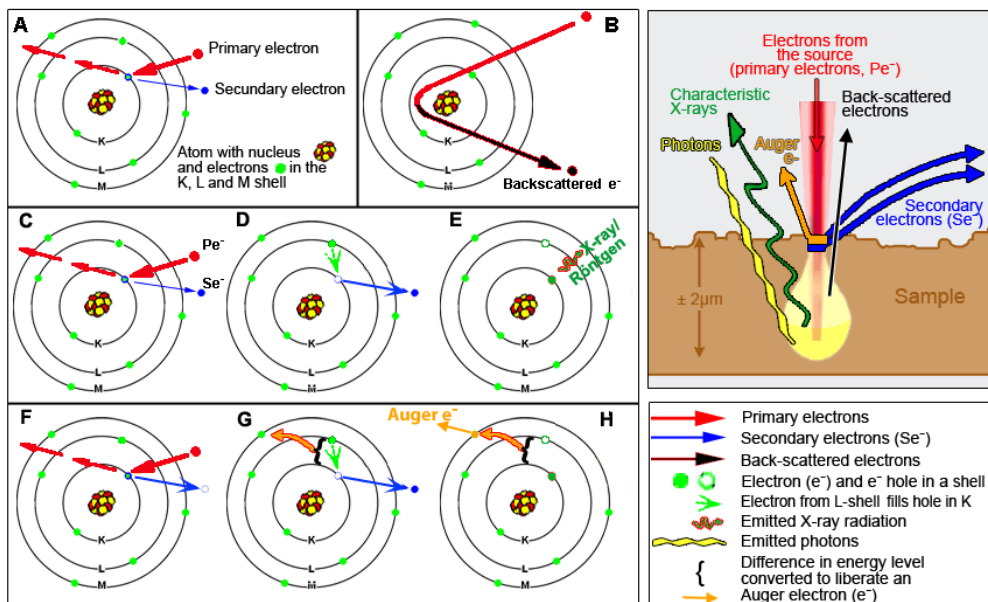


Figura 3.7: De l'A a l'H: processos que poden tenir lloc quan un electró interacciona amb un àtom. A la dreta es mostren les diferents senyals obtingudes al irradiar la mostra amb un feix d'electrons [33].

3.7.- Microscopi de forces atòmiques (AFM) i magnètiques (MFM)

El microscopi de forces atòmiques (*Atomic Force Microscopy*) és un instrument mecanic-òptic capaç de detectar forces de l'ordre dels piconewtons [16]. Enregistra la topografia de la mostra contínuament mitjançant una punta d'uns 2 µm de llarg i 10 nm de diàmetre a la part final. Aquesta punta va subjectada a una "cantilever". La força entre la punta i la superfície de la mostra fa que el "cantilever" es doblegui o

flexioni. Un detector mesura aquesta flexió a partir de la reflexió d'un llum làser mentre la punta va escombrant la superfície, amb el que s'obté un mapa topogràfic.

El microscopi de forces magnètiques (*Magnetic Force Microscopy*) és un mode secundari acoblat a un AFM [16] (Figura 3.8). Utilitzant les dades topogràfiques adquirides prèviament per l'AFM, l'MFM es desplaça verticalment una distància determinada i seguint la topografia escaneja de nou la mostra. Les puntes de MFM estan recobertes d'una fina capa de material ferromagnètic i per tant detecta els camps magnètics que la mostra pugui generar.

3.7.a.- Condicions de treball

Les imatges d'AFM-MFM han estat adquirides als *Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona*, utilitzant un Veeco/DI Multimode. La distància entre la superfície de la mostra i la punta en les imatges de MFM ha estat d'uns 60 nm, que ja és suficient per a minimitzar significativament la contribució topogràfica.

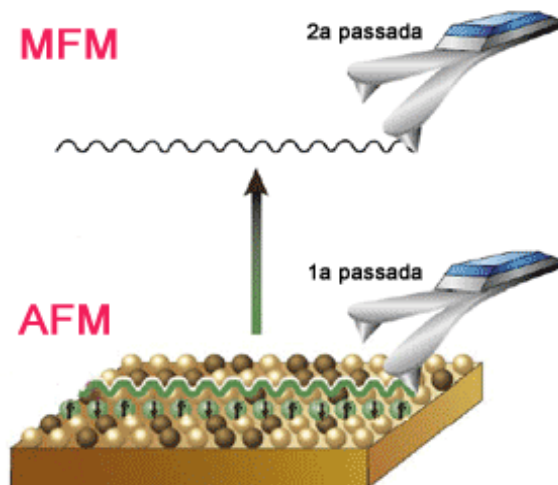


Figura 3.8: Esquema de les mesures d'AFM-MFM. L'AFM fa dues passades (anada i tornada). En la 2a passada s'aplica el mode MFM, tot seguint la topografia enregistrada per l'AFM (1a passada) i a una distància vertical de 60 nm en el nostre cas.

4.- RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1.- La mostra

Les mesures magneto-òptiques de la làmina de $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ abans i després del recuit es mostren a la Figura 4.1. Podem observar que per a la mateixa mostra abans i després del recuit el comportament magnètic canvia. Després del procés de fabricació i polit, les mesures magnètiques mostren un comportament ferromagnètic. Això es deu a que aquests processos de preparació ja provoquen un desordre en l'estructura del material, i per tant, indueixen ferromagnetisme. Un recuit a 923 K durant 30 minuts, és suficient per a reordenar l'estructura i que la mostra presenti de nou un comportament paramagnètic [16]. El procés de "spin coating" del PMMA i la posterior litografia per feixos d'electrons sobre la membrana no tenen cap efecte sobre l'ordre estructural de la làmina de FeAl (Figura 4.1).

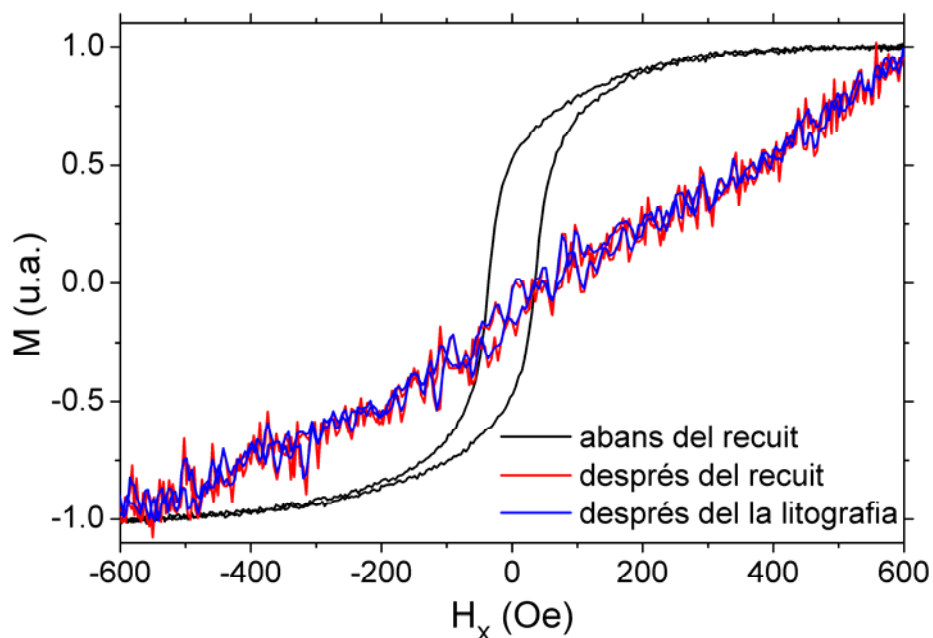


Figura 4.1: Corbes d'imantació respecte al camp magnètic aplicat (configuració MOKE longitudinal) per a la mostra un cop polida, després de sotmetre-la a un procés de recuit i després del procés de litografia amb feixos d'electrons sobre la membrana de PMMA.

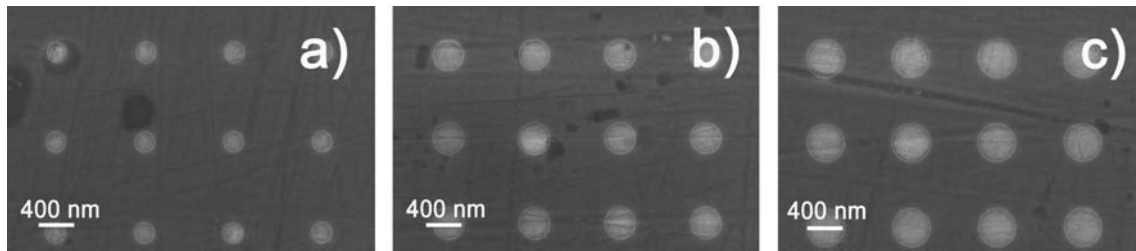


Figura 4.2: Imatge de SEM de matrius amb diferents motius, produïts per litografia de feix d'electrons amb diàmetres mitjans de a) 225, b) 345 i c) 420 nm.

A la Figura 4.2, es mostren les imatges de SEM d'un detall de tres matrius representatives que utilitzarem per a fer la irradiació amb ions. Aquestes matrius estan constituïdes per cercles de diàmetre de 225, 345 i 420 nm i podem observar que estan disposades ordenadament i tenen un diàmetre homogeni.

4.2.- Simulacions TRIM

Les simulacions prèvies fetes utilitzant el programa TRIM per al PMMA (Figura 4.3) ens mostren que en cap de les condicions triades per a realitzar l'experiència, els ions d'Ar travessen els 90 nm de la membrana de PMMA. A les zones litografiades de la membrana (on no hi ha PMMA), el màxim dany causat en la irradiació (expressat amb el nombre de desplaçaments per Amstrong i ió) es situa entre els primers 5 i 10 nm de profunditat. Aquesta és una distància suficient per poder mesurar el magnetisme induït amb el MOKE, ja que és, com hem explicat, una tècnica de mesura superficial.

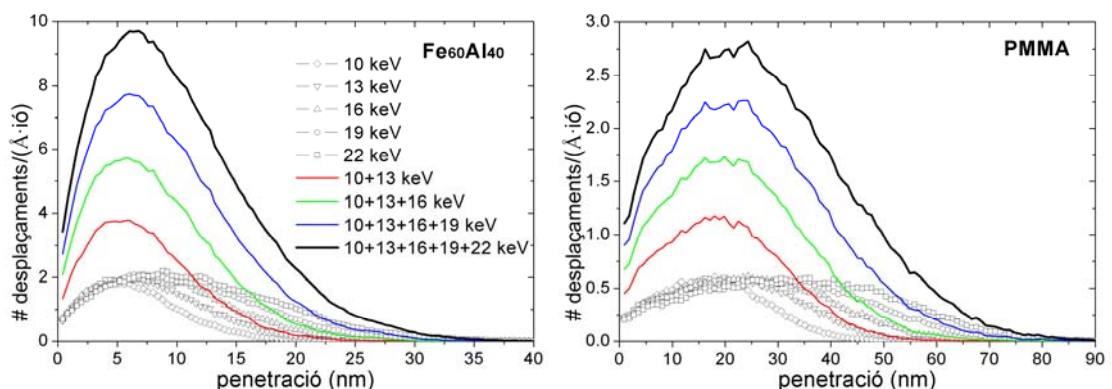


Figura 4.3: Simulacions (TRIM). Es representa el nombre de vacants per ió i amstrong en funció de la penetració dels ions per a la mostra $Fe_{60}Al_{40}$ i la membrana de PMMA. En ambdues figures es representa l'efecte per a cada irradiació individualment (símbols) i per a les irradiacions successives (línies en color).

4.3.- Caracterització morfològica

El gruix de la membrana de PMMA ha estat mesurat amb AFM per la mostra sense irradiar (gruix de 90 nm) i la irradiada a 16 keV (gruix de 60 nm), 19 keV (gruix de 40 nm) i 22 keV (gruix de 25 nm). Observem que a mesura que augmentem l'energia d'irradiació, el gruix de la membrana disminueix (Figura 4.4). A la literatura podem trobar estudis sobre irradiació de membranes de PMMA on conclouen que durant aquest procés el polímer de PMMA desgasa molècules de H_2 , CH_3 , CH_4 , H_2O , C_2H_2 i CO_2 en ser irradiat. Per tant, aquest procés deixa el material restant enriquit en carboni, el que provoca un enduriment de la membrana [34, 35]. De la mateixa manera observem que la membrana va perdent transparència i adquirint un to grogós possiblement degut al que acabem d'explicar.

Els perfils extrets de les mesures amb AFM ens mostren que el diàmetre dels forats que travessen la membrana de PMMA pràcticament no canvia a l'irradiar. En canvi, podem observar (Figura 4.5) com la morfologia de la membrana s'arrodoneix a causa de les irradiacions.

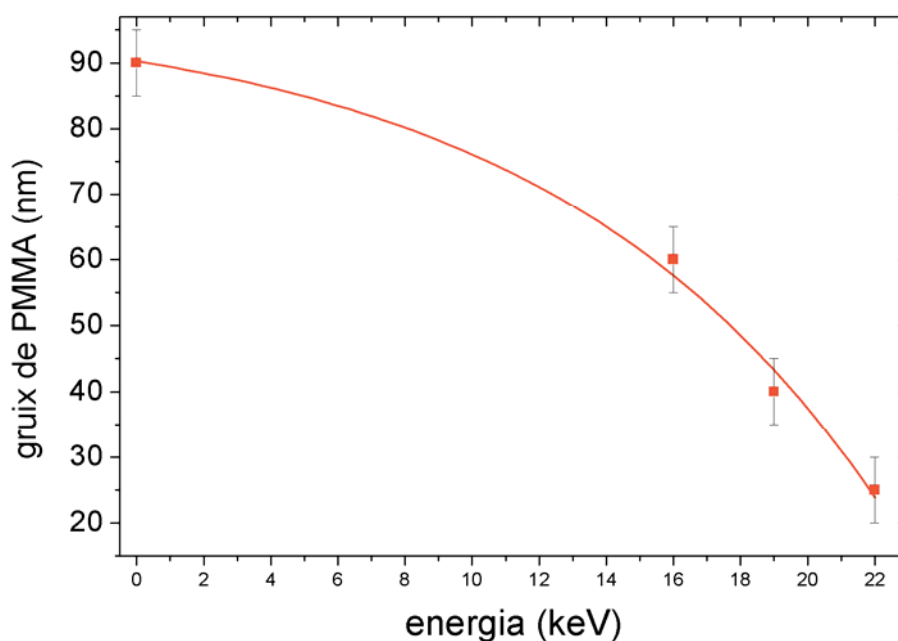


Figura 4.4: Evolució del gruix de la capa de PMMA per a cada procés d'irradiació acumulativa.

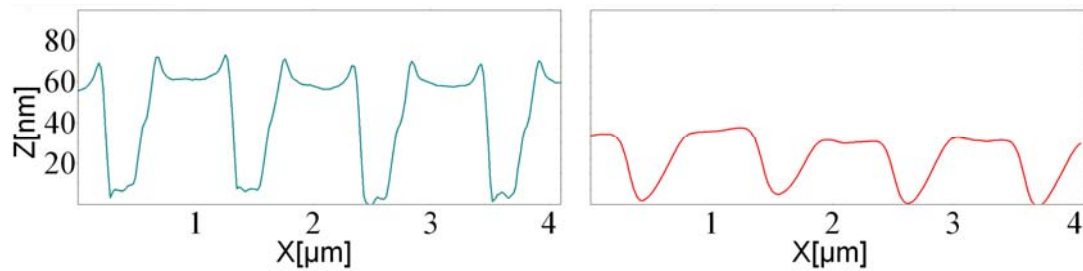


Figura 4.5: Perfils d'AFM de la mostra $Fe_{60}Al_{40} + PMMA$ després d'irradiar-la fins a 16 keV (esquerra) i fins a 19 keV (dreta).

4.4.- Caracterització magnètica

La primera irradiació a 10 keV no provoca el desordre estructural suficient per a que es produeixi un grau de ferromagnetisme que pugui ser detectat amb MOKE (Figura 4.6). A la Figura 4.7, es mostren els cicles d'histèresi per a les posteriors irradiacions, amb ions de 13, 16, 19 i 22 keV . Podem observar com totes les corbes d'imantació tenen la forma típica d'un material ferromagnètic. Per a les entitats magnètiques de 225 nm de diàmetre, el senyal obtingut no és gaire net, es a dir les mesures tenen massa soroll, que pot ser de naturalesa instrumental, ambiental, o bé degudes a la mida de les estructures mesurades. Per tant és difícil d'analitzar-lo amb exactitud. Pel contrari, per a les entitats amb diàmetres de 345 i 420 nm les corbes es visualitzen clarament. Així doncs, podem dir que el soroll que s'obtenia en el cas de les entitats de 225 nm, es degut a la mida d'aquestes. Els resultats de l'anàlisi quantitatiu es mostren a la Figura 4.8 on està graficada la dependència de la coercitivitat i el % de senyal Kerr respecte a l'energia utilitzada per irradiar.

Podem observar (Figura 4.7.a) que el % de senyal Kerr augmenta amb la mida de l'entitat magnètica i amb l'energia d'irradiació. Per a corroborar aquesta tendència es van realitzar mesures posteriors amb el làser del MOKE desenfocat. Es va observar la mateixa tendència de creixement del % de senyal Kerr amb la mida i l'energia. Aquest fet indica que la mida de l'àrea mesurada no afecta en aquest cas a l'anàlisi qualitativa. Podem trobar dos motius que expliquen l'augment de % de senyal Kerr a mesura que les estructures són més grans:

- i) Efecte d'ombra durant la irradiació: impedeix que una fracció dels ions irradiats arribin al FeAl a través dels forats de la membrana de PMMA litografiada. Aquest efecte afectaria a les entitats magnètiques amb diàmetre més petit.
- ii) Efecte d'ombra durant la mesura: en les mesures amb el MOKE longitudinal, el làser incideix sobre la mostra amb un angle de 45° .

Una possible solució a aquests dos inconvenients seria la fabricació d'una membrana més prima però que a la vegada fos capaç de resistir el procés d'irradiació evitant que els ions travessessin la membrana per la zona no litografiada i provoquessin dany en la superfície del $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$.

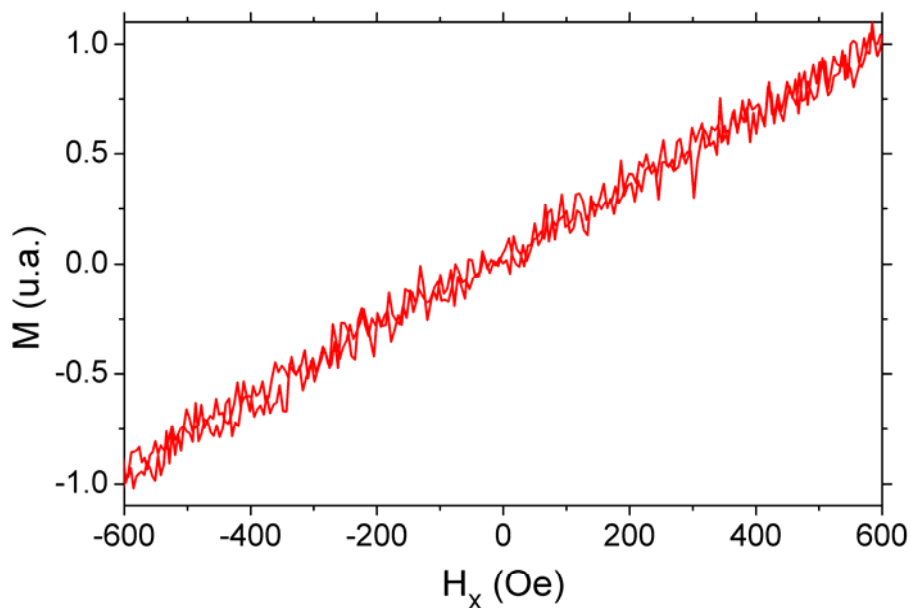


Figura 4.6: Exemple de mesura magneto-òptica longitudinal de la mostra irradiada a 10 keV. Podem observar que la corba obtinguda és pràcticament igual a la que es mostra a la Figura 4.1 (per la membrana recuïta), i que per tant, no s'aprecia senyal ferromagnètica, ja que no hi ha histèresi.

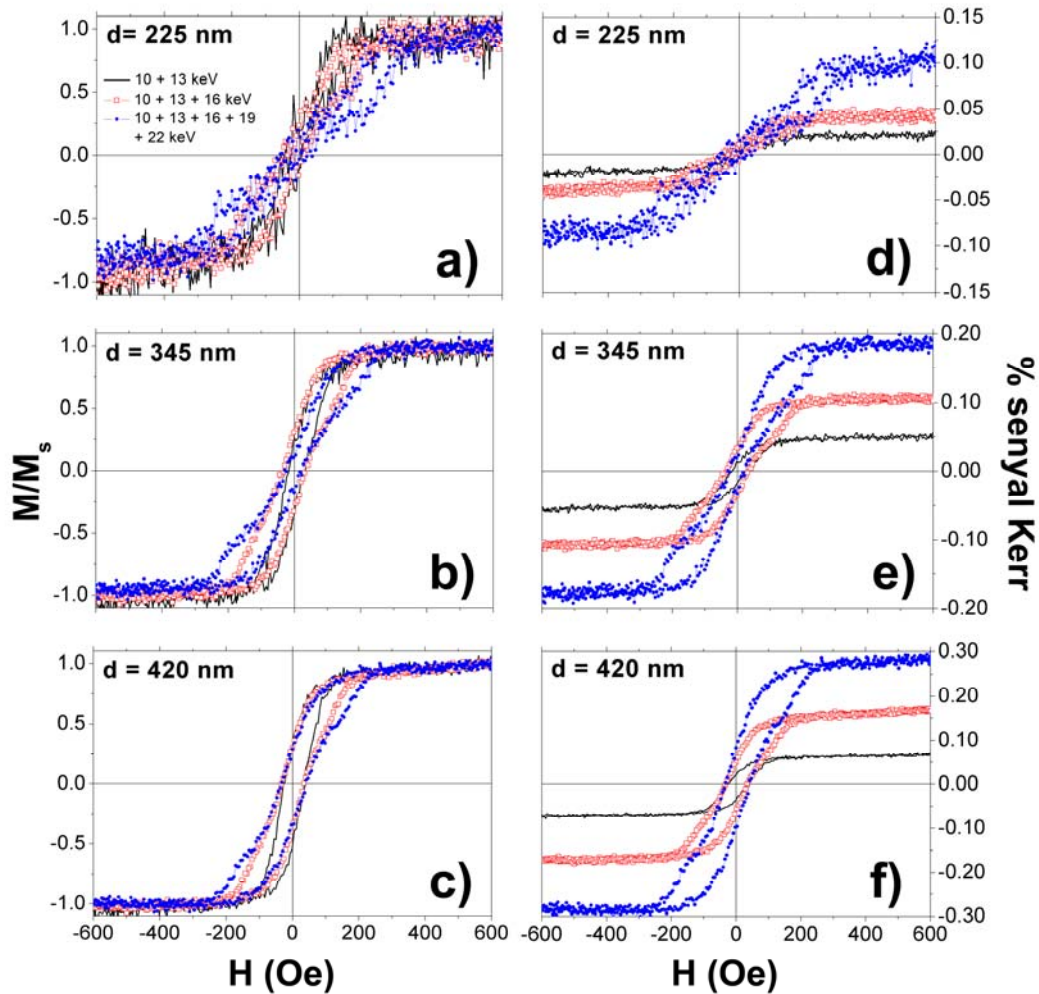


Figura 4.7: Cicles d'histèresi per a les entitats magnètiques d'a i d) 225 nm, b i e) 345 nm i c) i f) 420 nm. Els panells a-c) mostren els cicles normalitzats (M/M_s) i els panells d-f) sense normalitzar per poder comparar el % de senyal Kerr de les mostres que en primera aproximació ens dona una idea de la intensitat del ferromagnetisme induït.

La dependència del % de senyal Kerr amb l'energia d'irradiació pot ser deguda a que una major energia d'irradiació provoca un major nombre de desplaçaments atòmics i com a conseqüència un major desordre estructural. Resultats semblants, sobre la dependència del desordre estructural amb l'augment del % de senyal Kerr, s'han trobat a treballs sobre FeAl sotmesos a experiments de deformació (*ball milling* [36] i assajos de compressió [37]).

Pel que fa a la coercitivitat (H_c), no observem (Figura 4.8) que aquesta depengui d'una manera clara de l'energia i per tant tampoc del desordre estructural. La coercitivitat depèn de varis factors, per exemple l'anisotropia, la mida de gra i les interaccions d'intercanvi, el que fa que l'anàlisi sigui bastant complicat. Els nostres resultats (Figura

4.8.b) mostren un màxim de coercitivitat per als tres diàmetres. A partir d'aquest màxim s'aprecia que un augment de l'energia d'irradiació provoca una disminució del valor de la coercitivitat.

Si observem la Figura 4.7, a mesura que augmentem l'energia en els cicles d'histeresi s'aprecia una constricció semblant a la que obtindríem en el cas d'estats de tancament de flux, això és degut a que la inversió de la imantació no es realitza via rotació coherent ni per la formació i moviment de parets de domini, sinó mitjançant la formació de vòrtexs magnètics. Com hem explicat als apartats 2.3 i 2.5 de la Introducció teòrica, esperaríem doncs, que la coercitivitat fos nul·la si hi hagués formació de vòrtex magnètics. El fet que la coercitivitat mesurada és diferent de zero ho podem assignar a dues raons:

- i) Les estructures mesurades tenen diferents camps de nucleació (distribució de camps de nucleació).
- ii) Que el camp de nucleació de les entitats magnètiques sigui molt proper a zero i en invertir la imantació quan el camp aplicat és nul, la imantació encara no és completament zero.

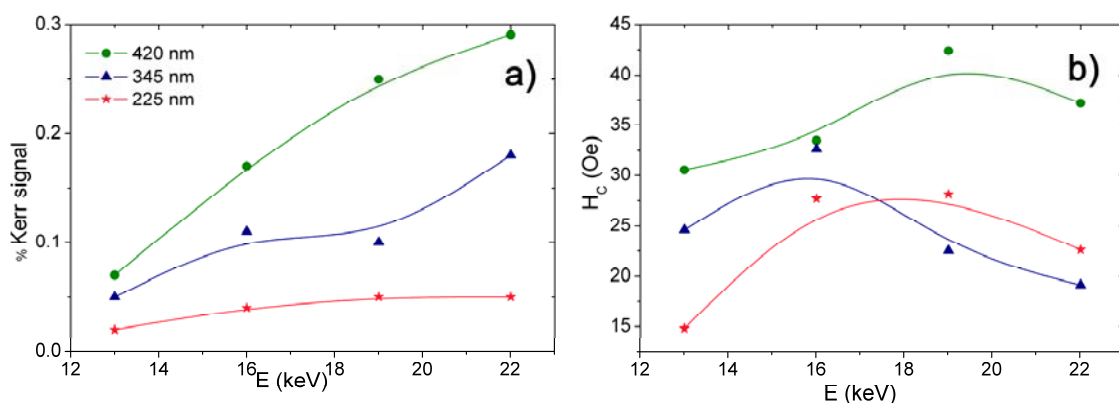


Figura 4.8 Senyal Kerr i coercitivitat (H_c) en funció de l'energia d'irradiació. La senyal Kerr augmenta amb l'energia per a tots els diàmetres, mentre que H_c presenta un màxim entre 16 i 19 keV.

4.5.- Simulacions micromagnètiques

Les simulacions micromagnètiques es van realitzar amb la finalitat de corroborar els resultats obtinguts experimentalment i per a veure si en podríem treure conclusions més clares sobre la formació d'estats vòrtex a mesura que augmentem l'energia de la irradiació. A la Taula 4.1, es mostra un resum de les condicions de simulació i els resultats. L'energia d'irradiació ve representada pel gruix dels hemisferis, per a l'energia més baixa, 15 nm, i per a la més alta, 30 nm (tal i com hem pogut extreure de les simulacions amb TRIM). S'han imposat dos estats inicials per a les simulacions, l'estat vòrtex i l'estat d'imantació al llarg de l'eix x (*uniform x*). Els resultats obtinguts (Taula 4.1) mostren que per a valors d'anisotropies (k) alts $(2-80) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ s'obtenen estats monodominis pels dos tipus d'estat inicial, sigui quin sigui el gruix dels hemisferis. Per a anisotropies més baixes ($k=10^4 \text{ erg/cm}^3$) i per a un gruix dels hemisferis de 15 nm, s'observa que l'estat monodomini continua essent la configuració de més baixa energia. Per altra banda, per energies corresponents a gruixos d'hemisferis de 30 nm, és a dir per energies d'irradiació altes, i per k petites, l'estat de mínima energia és l'estat vòrtex. Aquest últim cas seria, doncs el que descriuria millor el nostre sistema i corroboraria que és possible la formació d'estats vòrtex.

A la Figura 4.9, es mostren les configuracions d'espín de l'estat romanent per les quatre configuracions de les simulacions. Per a les Figures 4.9.a i b) es representen les entitats magnètiques irradiades amb més baixa energia i per tant amb un gruix de l'hemisferi de 15 nm, on l'estat inicial és l'estat d'imantació al llarg de l'eix x i vòrtex, respectivament. Les simulacions, com hem dit, porten a concloure que els estats favorables en el cas de més baixa energia d'irradiació és l'estat monodomini, que és el que s'observa a la Figura 4.9.a i b) . Per a les Figures 4.9 c i d), l'estat inicial és anàleg al de les Figures 4.9.a i b) respectivament, però en aquest cas es representen les entitats magnètiques després de la irradiació a més alta energia (30 nm de gruix d'hemisferi). Observem que la Figura 4.9.d) ens mostra que la configuració d'espins en romanència és la de l'estat vòrtex. Per tant aquest resultat sembla satisfer els nostres resultats experimentals sobre la formació d'estats vòrtex per a les energies més altes (Figura 4.7).

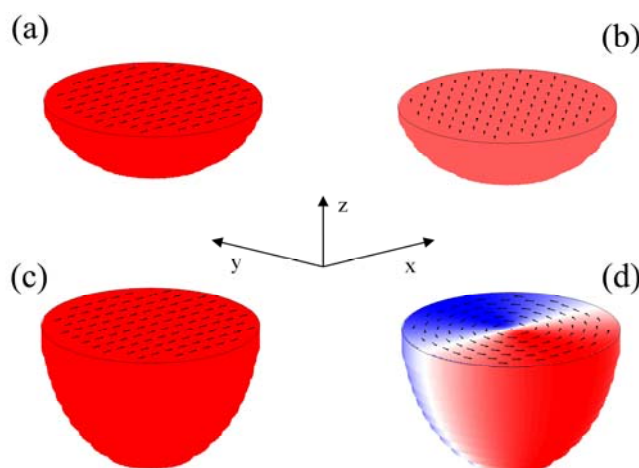


Figura 4.9: Configuracions d'espín en l'estat romanent obtinguts utilitzant simulacions micromagnètiques. Per a les entitats fabricades amb baixa energia [a) i b)] mostren els estats romanents partint dels estats d'imantació uniforme i vòrtex respectivament. En ambdós casos s'observa que l'estat de romanència és l'estat monodomini. Per a c) i d) (entitats fabricades a més alta energia), corresponen als estats inicial monodomini i vòrtex respectivament, es mostra que en ambdós casos els estats de romanència són els mateixos que els inicials.

Test	Gruix hemisferis (nm)	Estat inicial	A ($\cdot 10^6$ erg/cm)	Ms (emu/cm ³)	k ($\cdot 10^5$ erg/cm ³)	Estat final
1	15	Uniform x	1	55	2	Uniform x
2	15	Vòrtex	1	55	2	Uniform x
3	15	Uniform x	1	55	0.1	Uniform x
4	15	Vòrtex	1	55	0.1	Uniform x
5	15	Uniform x	0.6	55	0.1	Uniform x
6	15	Vòrtex	0.6	55	0.1	Uniform x
7	15	Uniform x	1	66	0.1	Uniform x
8	15	Vòrtex	1	66	0.1	Uniform x
9	30	Uniform x	1	275	80	Uniform x
10	30	Vòrtex	1	275	80	Uniform x
11	30	Uniform x	1	275	0.1	Uniform x
12	30	Vòrtex	1	275	0.1	Vòrtex
13	30	Uniform x	0.6	275	0.1	Uniform x
14	30	Vòrtex	0.6	275	0.1	Vòrtex
15	30	Uniform x	1	330	0.1	Uniform x
16	30	Vòrtex	1	330	0.1	Vòrtex

Taula 4.1: Resum de les condicions i de resultats obtinguts en les simulacions micromagnètiques.

4.6.- Confinament del magnetisme

Les mesures amb MOKE ens demostren que les zones de la membrana, on anteriorment s'ha realitzat EBL i posteriorment s'han irradiat amb suficient energia, mostren un comportament ferromagnètic. Per a saber fins a quin punt podem parlar de confinament de magnetisme es van realitzar mesures d'MFM. A la Figura 4.10, es mostren tres imatges d'MFM per a les entitats magnètiques de 225, 345 i 420 nm de diàmetre després de la irradiació a 16 keV. Les imatges es van realitzar amb la mostra en romanència després d'aplicar un camp magnètic de 600 Oe en el pla de la mostra. El que primer observem és un contrast dipolar dins les estructures circulars, el que implica acumulació de càrregues magnètiques. Pel que fa al voltant de les estructures no s'observa cap contrast, fet que indica que el magnetisme està confinat i que la membrana de PMMA ha estat capaç de suportar els processos d'irradiació successiva per a 10, 13 i 16 keV on, com hem pogut observar a la Figura 4.4, el gruix de la membrana mesurat amb l'AFM s'ha reduït de 90 nm a 60 nm. Per a la irradiació de 22 keV el gruix de la membrana s'ha reduït fins a 25 nm i no ha estat suficient per aturar els ions incidents, tal i com es mostra a la Figura 4.11. Les imatges de SEM revelen esquerdes provocades per l'enduriment de la membrana. A la imatge d'MFM de la Figura 4.11 (inset), podem observar parets de domini a la zona recoberta per la membrana de PMMA, demostrant doncs, que en aquest cas el desordre estructural a causa de la irradiació, no només existeix a l'interior de les estructures fabricades per EBL, sinó que a tota la superfície de la mostra.

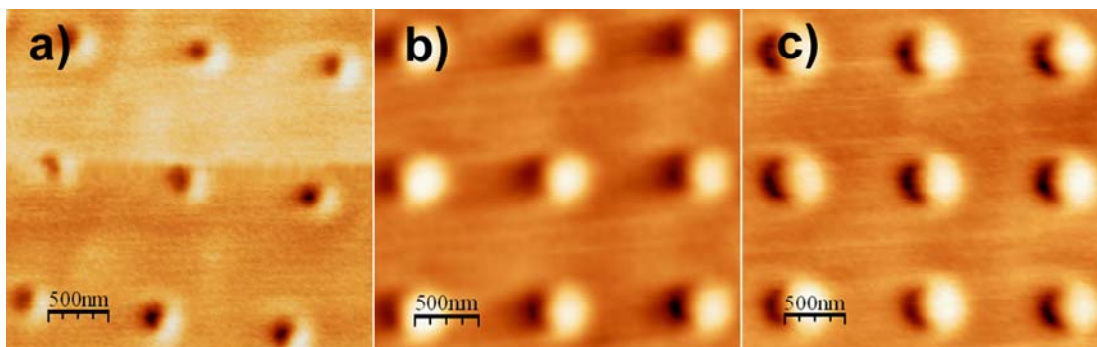


Figura 4.10: Imatges de MFM per a les entitats magnètiques de a) 225 nm, b) 345 nm i c) 420 nm després de les irradiacions consecutives a 10, 13 i 16 keV. S'observa com el magnetisme està confinat i no s'expandeix per a la resta de la mostra.

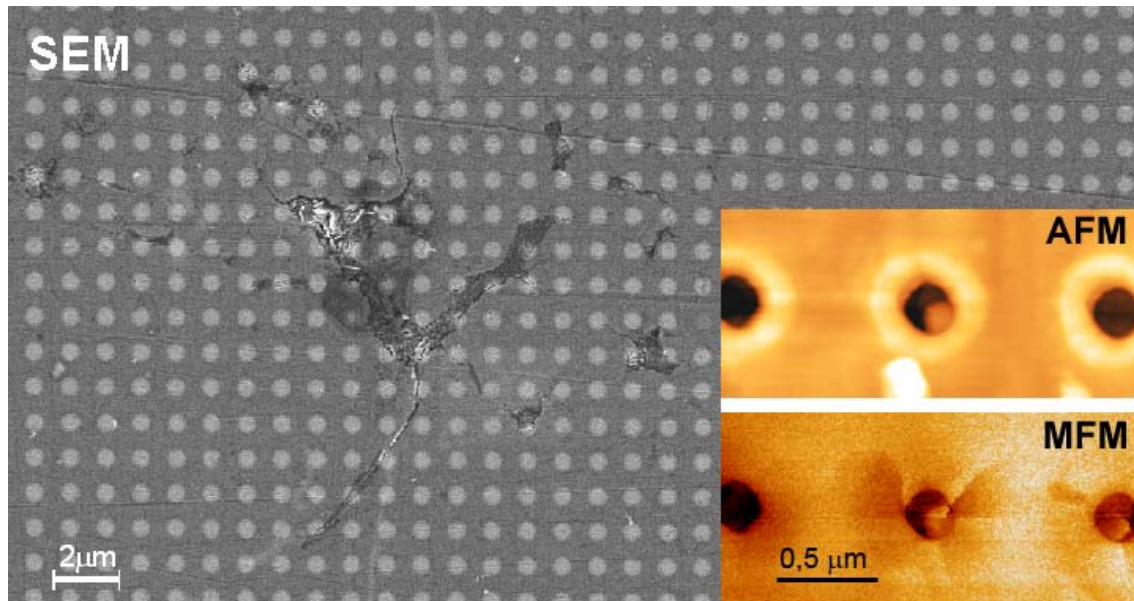


Figura 4.11: Imatge de SEM per a les estructures de 420 nm de diàmetres després de les irradiacions successives 10+13+16+19+22 keV on s'aprecia l'esquerda provocada per la irradiació degut a l'enduriment de la membrana de PMMA. Les imatges interiors corresponen a l'AFM-MFM on es pot apreciar contrast magnètic dins i fora dels cercles.

Un cop finalitzat l'experiment, coneixent el gruix de PMMA per a cada irradiació, hem realitzat noves simulacions amb el programa SRIM (Figura 4.12) on podem observar com degut a l'aprimament de la mostra en les irradiacions de 10 i 13 keV, per a 16 keV els ions d'argó arriben al $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$, tot i així el dany (nombre de desplaçaments per ió i amstrong) és tant petit, que no provoca un senyal magnètic suficient per a poder ser mesurat. Per a la irradiació de 19 keV, i segons la simulació, observem com en aquest cas els ions causen un dany suficient per a provocar un senyal magnètic detectable. Així doncs, això semblaria contradir els resultats anteriors si no tenim en compte que, com hem mencionat a l'apartat 4.3 de Caracterització morfològica, la membrana de PMMA desgasa al ser irradiada i s'endureix, el que fa que la densitat de la membrana augmenti. Al no conèixer la nova densitat a cada procés, les simulacions amb la densitat inicial de la membrana donen uns valors sobrestimats del dany causat en el FeAl. Per a la irradiació de 22 keV observem (Figura 4.12) com el dany màxim estimat en el FeAl supera al interval entre 5 i 10 nm. En aquest cas i com hem mencionat al principi d'aquest apartat, les imatges de SEM ens mostren el trencament de la membrana (Figura 4.11).

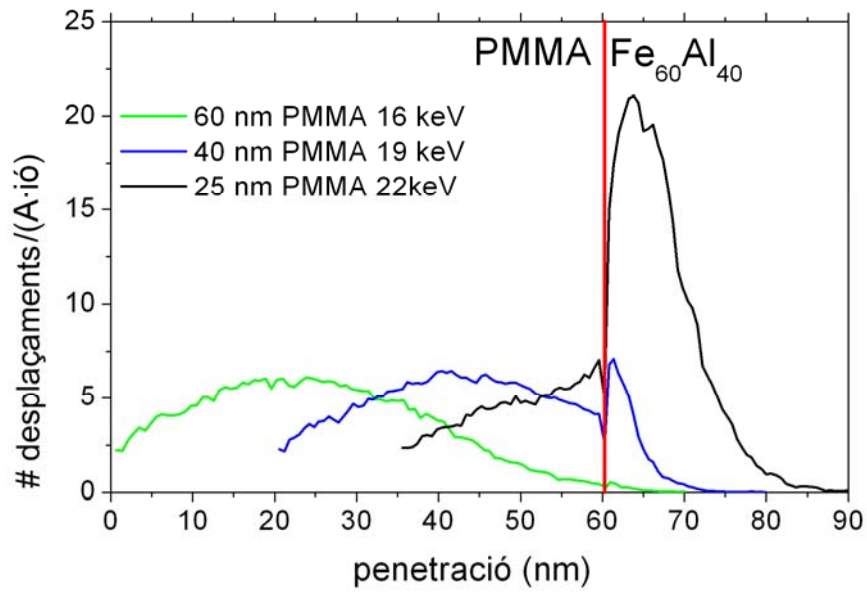


Figura 4.12: Simulacions per a les irradiações de 16, 19 i 22 keV utilitzant les dades experimentals de gruix de PMMA obtingudes de l'anàlisi de perfil d'AFM. S'observa que per a 22 keV el gruix de la membrana és massa prim com per a poder aturar als ions d'Ar. Aquests arriben al Fe₆₀Al₄₀ amb una energia suficient per a que el dany provoqui magnetisme a tota la superfície de la mostra.

5.- IMPACTE AMBIENTAL

El impacte ambiental dels processos per a la fabricació de la mostra i la conseqüent investigació és molt difícil d'avaluar, ja que per a realitzar aquest projecte han intervingut diversos centres i institucions.

6.- PRESSUPOST DEL PROJECTE

El pressupost que es presenta en aquest projecte és un pressupost aproximat. La major part dels processos de sala blanca (com són la litografia, la irradiació i les imatges de SEM), han estat realitzats gràcies tant a col·laboracions amb altres centres d'investigació, com subvencions, que més endavant detallem (Taula 6.1). Per tant, cal tornar a remarcar que és no és el pressupost real de la fabricació de la mostra i els experiments, sinó un pressupost proper al que costaria en el cas de no tenir ni les col·laboracions ni subvencions esmentades.

6.1.- Subvencions i col·laboracions

Gràcies a les subvencions del **Ministerio de Ciencia e Innovación** a través de la 6a convocatòria GICSERV-166 de projectes d'accés a la Instal·lació Científico Tècnica Singular (ICTS), vam poder accedir sense cost a la sala blanca del Centro Nacional de Microelectrónica (CNM-IMB). Amb aquest accés vam poder realitzar les 5 sessions d'irradiació i les observacions amb el microscopi electrònic de rastreig per emissió de camp, necessàries per a la nostra investigació. El cost subvencionat pels projectes GICSERV inclouen tant el cost de personal tècnic com d'instrumentació fins a un màxim de 2.500 €. Així doncs, tot i que gràcies a la subvenció, el cost per a nosaltres ha estat nul, més endavant mostrem de manera detallada el que suposaria realitzar aquesta investigació en el cas d'una empresa externa.

A la Taula 6.1 es detallen les col·laboracions i els processos realitzats per diverses institucions que han intervingut en la investigació detallada en aquest projecte.

Centre/Institució	Procés
Research Center, Philip and Morris (USA).	Cold rolling de la làmina de Fe ₆₀ Al ₄₀ .
Instituut voor Kern-en Stralingsfysica and INPAC, Katholieke Universiteit Leuen (Bèlgica).	Cotutor del projecte.
Laboratory for Micro- and Nanotechnology, Paul Scherrer Institut (Suïssa).	Spin-coating i litografia de PMMA per feixos d'electrons.
Institut Català de Nanotecnologia. (Espanya)	Disposició del l'equip per a mesures magnètiques amb MOKE.
Department of Physics, Colorado State University (EE.UU).	Simulacions micromagnètiques.

Taula 6.1: Relació de centres i institucions amb les quals hi ha hagut una col·laboració durant la investigació realitzada en aquest projecte.

Les imatges d'AFM-MFM han estat realitzades en els Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona..

6.2.- Cost de material i processos

La làmina de Fe₆₀Al₄₀ de la que vam obtenir la mostra no ens consta el preu. Tot i així com que sabem la composició podem fer un llistat dels materials necessaris per a la fabricació de la làmina, la membrana i la neteja (Taula 6.2).

Producte	Cost
Ferro: pols ≥ 99% (Aldrich)	32 €/kg
Alumini: pols ≥ 91 % (Aldrich)	101.5 €/kg
Zinc: pols 99% (Aldrich)	53 €/kg
Bor: pols 95-97% amorf	2,400 €/kg
PMMA: estàndard (Fluka)	103.20 €/ 500 mg
Etanol	57.6 €/l

Taula 6.2: Relació dels materials necessaris per a la fabricació de la làmina de la qual prové la mostra, el polímer del que es fabrica la membrana que es litografiarà, el material de neteja i els preus dels productes (Aldrich).

A la Taula 6.3 es mostra una relació dels processos i preus del material utilitzat en cada procés.

Procés	Producte	Cost/unitat	Utilitzats	Cost
Tractament superficial (polit)	Paper abrasiu Buehler Carbiment2 diàmetre 203mm, 800 grit, adhesiu.	2.33 €/paper	1	2.33 €
	Paper abrasiu Buehler Carbiment2 diàmetre 203mm, 1200 grit, adhesiu.	2.33 €/paper	1	2.33 €
	Paper abrasiu Buehler Carbiment2 diàmetre 203mm, 2500 grit, adhesiu.	2.33 €/paper	1	2.33 €
	Paper abrasiu Buehler Carbiment2 diàmetre 203mm, 4000 grit, adhesiu. 2.33	2.33 €/paper	1	2.33 €
	Draps de polir Buehler Texmet, diàmetre 203 mm, adhesius	11.00 €/drap	3	33.00 €
	Suspensió de diamant policristal·lina Buehler METADI, base aigua, 1 micra	529.14 €/l	0.03 l	17.82 €
	Suspensió de diamant policristal·lina Buehler METADI, base aigua, 3 micra	529.14 €/l	0.03 l	17.82 €
	Suspensió de diamant policristal·lina Buehler METADI, base aigua, 6 micra	529.14 €/l	0.03 l	17.82 €
Tractament tèrmic	Consum forn	4.5 kW/h (0.45 €/kWh)	1 h	0.45 €
	Ampolla d'argó	120 €/l	0.10 l	12 €
Litografia	Spin Coating			
	Litografia per feixos d'electrons	60 €/h	2	120 €
Irradiacions	Ions d'argó a energies 10, 13, 16, 19 i 22 keV	100 €/irradiació	5	500 €
SEM	SEM d'emissió de camp	15 €/h	6	80 €
AFM-MFM	Tècnic superior	83.25 €/h	4.5 h	374.63 €
	AFM <i>multimode</i> model (MFM)	26.85 €/h	4.5 h	120.83 €
	Puntes magnètiques per a fer MFM	164.43 €/punta	1	164.43 €

Taula 6.3: Relació de costos per als processos realitzats en aquesta investigació.

Pressupost del projecte

Per finalitzar amb aquest apartat exposem el cost de preparació, irradiació i caracterització de la mostra així com el cost de l'investigador.

Cost de la preparació de la mostra (polit, tractament tèrmic i litografia): **482 €.**

Cost de les irradiacions: **500 €.**

Cost aproximat de la caracterització de la mostra: **900 €.**

Cost del investigador: **4100 €.**

7.- CONCLUSIONS

En aquesta memòria de projecte hem explicat el procés de fabricació i preparació de la mostra de $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ utilitzada per a la investigació. Per a la fabricació de la làmina s'ha utilitzat la tècnica de *cold rolling* (CR) a partir dels precursors en pols. Per garantir un bon acabat superficial s'ha portat a terme un intens i meticulós procés de polit. S'ha comprovat que aquests processos de fabricació i preparació, indueixen ferromagnetisme degut a que el $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ presenta una transició paramagnètica-ferromagnètica en ser desordenat atòmicament. Un tractament tèrmic de 30 minuts a 900 K ha estat suficient per a reordenar l'estructura de $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ i aconseguir un comportament paramagnètic.

La deposició de la màscara de PMMA s'ha dut a terme mitjançant *spin coating*. Amb litografia per feixos d'electrons (EBL) s'han fabricat estructures cilíndriques a la membrana com hem mostrat a l'apartat de resultats i discussió, sense induir magnetisme en el nostre material.

Mitjançant irradiació amb ions d'argó de $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ a través d'una màscara de 90 nm de PMMA prèviament litografiada amb feixos d'electrons, hem aconseguir fabricar entitats ferromagnètiques de diàmetres compresos entre 225 i 420 nm dins una matriu no magnètica. Les condicions d'irradiació han estat estudiades prèviament mitjançant simulacions amb el programa TRIM.

Després de cada irradiació, on s'ha mantingut una dosi de $1.2 \cdot 10^{14}$ ions/cm² i utilitzant energies de 10, 13, 16, 19 i 22 keV, s'ha dut a terme dos estudis paral·lels: per una banda s'ha estudiat l'evolució de la morfologia i el gruix de la membrana de PMMA a mesura que s'ha incrementat l'energia dels ions incidents, i d'altra banda l'evolució de la senyal magnètica de les entitats fabricades per irradiació.

Les imatges de SEM i els perfils extrets de les imatges d'AFM no revelen cap canvi important en relació a la morfologia dels canals fabricats a la membrana, tanmateix s'observa una disminució del gruix per a cada irradiació, la membrana passa dels 90 nm de gruix inicial a 25 nm de gruix per a 22 keV, on la membrana deixa de ser útil. Arribat a aquest punt, les imatges de SEM revelen esquerdes a la membrana segurament degudes a una acumulació de tensions. Aquestes poden venir induïdes com a conseqüència d'un enduriment del polímer en ser irradiat, ja que altres estudis revelen que el procés d'irradiació de PMMA amb ions, provoca que el polímer desgasi i s'endureixi.

En quant a les propietats magnètiques de les estructures, l'anàlisi de l'evolució de la coercitivitat i el % de senyal Kerr mitjançant les mesures amb MOKE, ens porten a les següents conclusions:

- i) L'augment en el % de senyal Kerr en augmentar l'energia d'irradiació és degut a que s'indueix un major desordre estructural.
- ii) La disminució del valor de la coercitivitat a partir d'un màxim localitzat al voltant de 16 i 19 keV, és degut a la formació d'estructures de tancament de flux (vòrtex) amb valors de nucleació diferents per a cada estructura o bé propers a zero. Aquest comportament ha estat ratificat amb les simulacions micromagnètiques, que revelen que per a geometries més profundes (com en el cas de 19 keV) de les entitats magnètiques, l'estat energèticament més favorable és l'estat vòrtex.

En quant al confinament del magnetisme, les imatges d'MFM ens mostren que existeix confinament fins a 19 keV, a partir d'aquest punt, per a 22 keV, hem pogut observar com apareixen parets de domini fora de les estructures, degut a que com, hem dir abans, el gruix de la membrana no és el suficient per a aturar els ions, i per tant, provoca la inducció de magnetisme a tota la mostra.

Finalment una repetició de les simulacions amb els gruixos reals de la mostra per a cada irradiació (i sense tenir en compte el canvi en composició de la membrana de PMMA degut a la desgasificació produïda per les irradiacions), ens han confirmat que la membrana de PMMA a 22 keV no és suficient per a protegir la zona que no volem irradiar.

El mètode de fabricació d'entitats ferromagnètiques que hem utilitzat, sembla ser prometedora per a la seva implementació tecnològica, ja que degut al bon comportament de la membrana de PMMA després de successives irradiacions fins a 19 keV, es pot generar una superfície d'entitats ferromagnètiques. Tot i així encara és necessari seguir investigant per aconseguir coercitivitats més elevades i estructures més petites.

Fruit d'aquest treball d'investigació, ha estat l'article "**Tuneable magnetic patterning of paramagnetic Fe₆₀Al₄₀ (at.%) by consecutive ion irradiation through pre-lithographed shadow masks**" publicat a la revista *Journal of Applied Physics*, 109, 093918 (2011). S'ha inclòs aquest article a l'annex.

8.- FUTURES LÍNIES D'INVESTIGACIÓ

La investigació que hem dut a terme per a la realització d'aquest Projecte de Final de Carrera no finalitza amb aquest treball. Els resultats d'aquest estudi ens ha servit per a conèixer els límits d'aquest tipus de procés i a partir d'aquí intentar millorar-los.

Actualment estem estudiant la fabricació d'entitats magnètiques amb dimensions més reduïdes en $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ mitjançant processos d'irradiació amb ions d'argó, però utilitzant màscares de gruixos i amb forats més reduïts, per evitar així, els problemes d'ombrejat.

Amb el mateix material ($\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$), s'està realitzant paral·lelament investigacions sobre la fabricació d'entitats magnètiques mitjançant irradiació amb ions de gal·li focalitzats, que tindrien l'avantatge de no utilitzar la màscara, però l'inconvenient de que el procés de fabricació és més lent.

En tots els casos, demostrat que es poden aconseguir estructures magnètiques i que els processos de fabricació tenen un gran control en quant a les propietats magnètiques de les entitats creades, el principal objectiu del treball futur és fabricar estructures amb anisotropia perpendicular al pla per augmentar la densitat d'informació en un eventual medi d'enregistrament magnètic basat en FeAl.

REFERÈNCIES

- [1] **Encyclopedia of the History of Science, Technology, And Medicine in Non Western Culture**, Kluwer Academic Publishers, 1997. ISBN: 02-0698-500 ts.
- [2] http://www.fan.org.ar/documentos/grabacion_magnetica.pdf
- [3] *Jordi Sort Viñas*, Tesis doctoral: **Magnetic hardening induced by ferromagnetic-antiferromagnetic coupling**, Universitat Autònoma de Barcelona, Spain, 2002.
- [4] *S. Chiczumi*, **Physics of magnetism**, John Wiley & Sons, USA, 1964, ISBN 0.88275-662-1.
- [5] *B.D. Cullity*, **Introduction to Magnetic Materials**. Addison- Wesley, Reading, Boston, 1972, ISBN 978-0-471-47741-9.
- [6] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/056/htm/sec_6.htm
- [7] *Germán Salazar-Álvarez*, Tesis doctoral: **Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles**, Royal Institute of Technology, Sweden, 2004.
- [8] J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *256*, 449.
- [9] Alex Hubert, Rudolf Schäfer, **Magnetic Domains**, Springer, 3a edició, 2009, ISBN: 978-3-540-64108-7.
- [10] M.A. Plonus, **Electromagnetismo aplicado**, Editorial Reverté, S.A., 1994, ISBN: 84-291-3063-4.
- [11] S. Konings, J. Miguel, J. Goedkoop, J. Camarero, J. Vogel, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 033904.
- [12] B.D. Terris, L. Folks, D. Weller, J.E.E. Baglin, A.J. Kellock, H. Rothuizen, P. Vettiger, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 403.
- [13] S.I. Woods, S. Ingvarsson, J.R. Kirtley, H.F. Hamann, R.H. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1267.
- [14] E. Menéndez , M. O. Liedke, J. Fassbender, T. Gemming, A. Weber, L. J. Heyderman, K. V. Rao, S. C. Deevi, S. Suriñach, M. D. Baró, J.Sort and J. Nogués, *Small* 2009, **5**, No 2, 229.
- [15] J. Fassbender, M. O. Liedke, T. Strache, W. Mhöller, E. Menéndez , J. Sort, K. V. Rao, S. C. Deevi and J. Nogués, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 12507.
- [16] *Enric Menéndez Dalmau*, Tesis doctoral: **Generation of ferromagnetism on non-magnetic materials**, Universitat Autònoma de Barcelona, Spain, 2008.
- [17] L. M. Di, H. Bakker, Y. Tammimga, and F. R. de Boer, *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, 2444.
- [18] L. M. Di, H. Bakker, and F. R. de Boer, *Physica B*, 1992, **182**, 91.
- [19] G. F. Zhou and H. Baker, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 12507.
- [20] J. Sort, A. Concustell, E. Menéndez, S. Suriñach, K. V. Rao, S. C. Deevi, M. D. Baró , and J. Nogués, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1717.
- [21] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. Lett.*, 1964 **12**, 24.
- [22] Julián Rodríguez Montes, Lucas Castro Martínez, Juan Corlos del Real Romero, **Procesos Industriales para materiales metálicos**, 2a edició, Madrid, ISBN: 84-9821-318-5.
- [23] A. Hernando, X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, and M. R.Ibarra, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 11864.
- [24] <http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>

- [25] <http://www.world-aluminium.org>
- [26] Simó Graells i Castellà, Tesis doctoral: **Creixement de nanoestructures plasmòniques mitjançant la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat**. Universitat Ramon Llull, Spain, 2009.
- [27] J. F. Ziegler, J. P. Biersac, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985)
- [28] M. R. Scheinfein, M. R. LLG Micromagnetics Simulator, TM, available at <http://llgmicro.home.mindspring.com/>.
- [29] X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró , and J. S. Muñoz, *IEEE Trans. Magn.*, 1998, 34, 1129.
- [30] William M. Steen, Jyotirmoy Mazumder, **Laser Material Processing**, Springer, 4a edició, ISBN: 978-1-84996-061-8.
- [31] V.H. Valle, C. Calle, O. Marín, E. Salazar, A. Cortés, W. Lopera, D. Arias, O. Guzmán, P. Prieto, A. Mendoza ; *Revista colombiana de Física*, 2006, **38**.
- [32] L. Reimer, **Scanning electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis**, 2a Edició, Springer, ISBN:3-540-63976-4.
- [33] <http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/eds/>
- [34] L. Torrisi, *Rad. Eff. Def. Sol.* 1998, **145**, 285 (1998).
- [35] F. Schrempel, Y.-S. Kim, and W. Witthuhn, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **189**, 102
- [36] L.F.Kiss et al, *Phys. Stat. Sol.*, 2004, **201**, No 15, 3333.
- [37] D. Wu and I. Baker, *Mater. Sci. Eng. A*, 2002, **334**, 329.

ANNEX

RESUM

Degut a la gran demanda tecnològica, actualment hi ha un gran interès en desenvolupar medis magnètics amb entitats ferromagnètiques de dimensions nanomètriques. Aquesta demanda promou la investigació i el desenvolupament de nous materials i processos de fabricació que permetin controlar d'una manera més precisa les propietats magnètiques i estructurals. Entre els mètodes de litografia convencionals (per exemple deposició física a través de màscares, deposició química en fase vapor i electrodeposició), recentment s'ha demostrat que la irradiació amb ions a través de màscares pre-litografiades, sembla ser un bon mètode per a la fabricació d'estructures ferromagnètiques de l'ordre dels nanòmetres. Aquesta tècnica pot ser aplicada per aprofitar la transició paramagnètica-ferromagnètica que presenten alguns materials al ser desordenats estructuralment (per exemple FeAl, FePt₃, Ni₃Sn₂).

En el treball que es presenta a continuació s'utilitza l'aliatge Fe₆₀Al₄₀ per a fabricar estructures ferromagnètiques embegudes en una matriu paramagnètica mitjançant irradiació amb ions d'argó a través d'una membrana de polimetil metacrilat (PMMA) prèviament litografiada amb feixos d'electrons (EBL). La fabricació d'aquest sistema té com a objectiu d'estudiar l'evolució de la morfologia i el gruix de PMMA (a partir de SEM i AFM) i del comportament magnètic de les estructures fabricades (MFM i MOKE), quan és irradiat consecutivament a diferents energies. Per a completar l'estudi s'han utilitzat simulacions per a determinar les condicions d'irradiació (TRIM), com per a una millor comprensió dels resultats (simulacions micromagnètiques).

El contingut de la memòria inclou una breu introducció històrica i conceptual sobre el magnetisme. A continuació s'exposen les tècniques necessàries per a la fabricació, preparació i caracterització de la mostra. Finalment es presenta una discussió dels resultats obtinguts i les conclusions.

Tuneable magnetic patterning of paramagnetic Fe₆₀Al₄₀ (at. %) by consecutive ion irradiation through pre-lithographed shadow masks

A. Varea,¹ E. Menéndez,² J. Montserrat,³ E. Lora-Tamayo,³ A. Weber,⁴ L. J. Heyderman,⁴ S. C. Deevi,⁵ K. V. Rao,⁶ S. Suriñach,¹ M. D. Baró,¹ K. S. Buchanan,⁷ J. Nogués⁸ and J. Sort^{9,a)}

¹Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

²Instituut voor Kern- en Stralingsfysica and INPAC, Katholieke Universiteit Leuven, Celestijnenlaan 200 D, BE-3001 Leuven, Belgium

³Institut de Microelectrònica de Barcelona (IMB-CNM), CSIC, Campus Universitat Autònoma Barcelona, E-08193, Bellaterra, Spain

⁴Laboratory for Micro- and Nanotechnology, Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI, Switzerland

⁵Research Center, Philip Morris USA, Inc., 4201 Commerce Road, Richmond, Virginia 23234, USA

⁶Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, S-10044, Stockholm, Sweden

⁷Department of Physics, Colorado State University, Fort Collins, Colorado 80523

⁸Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and CIN2 (ICN-CSIC) and Universitat Autònoma de Barcelona, Catalan Institute of Nanotechnology, Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra, Spain

⁹Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain

(Received 18 January 2011; accepted 9 April 2011; published online 13 May 2011)

Arrays of ferromagnetic circular dots (with diameters ranging from 225 to 420 nm) have been prepared at the surface of atomically ordered paramagnetic Fe₆₀Al₄₀ (at. %) sheets by means of ion irradiation through pre-lithographed poly(methyl methacrylate) (PMMA) masks. The cumulative effects of consecutive ion irradiation (using Ar⁺ ions at 1.2×10^{14} ions/cm² with 10, 13, 16, 19 and 22 keV incident energies) on the properties of the patterned dots have been investigated. A progressive increase in the overall magneto-optical Kerr signal is observed for increasingly larger irradiation energies, an effect which is ascribed to accumulation of atomic disorder. Conversely, the coercivity, H_C, shows a maximum after irradiating at 16–19 keV and it decreases for larger irradiation energies. Such a decrease in H_C is ascribed to the formation of vortex states during magnetization reversal, in agreement with results obtained from micromagnetic simulations. At the same time, the PMMA layer, with an initial thickness of 90 nm, becomes progressively thinned during the successive irradiation processes. After irradiation at 22 keV, the remaining PMMA layer is too thin to stop the incoming ions and, consequently, ferromagnetism starts to be generated underneath the nominally masked areas. These experimental results are in agreement with calculations using the Monte-Carlo simulation *Stopping Range of Ions in Matter* software, which show that for exceedingly thin PMMA layers Ar⁺ ions can reach the Fe₆₀Al₄₀ layer despite the presence of the mask. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3590158]

I. INTRODUCTION

During the last decades, increasing demands from the fields of recording media and magnetic sensors have prompted the development of novel lithography methods to fabricate arrays of ferromagnetic (FM) dots with progressively smaller lateral dimensions.^{1–5} Among the various procedures to prepare arrays of nanostructures are physical deposition of FM materials through pre-lithographed polymeric masks, chemical growth of FM phases inside nanoporous templates or selective etching of continuous FM films. To match specific technological demands, the properties of patterned magnetic materials often need to be precisely controlled. Typically, such control is accomplished either by varying the exact alloy composition or by modifying the shape and size of the lithographed structures.^{1,6,7}

Alternatively, ion irradiation has been shown to be also an effective procedure to induce magnetic modifications in previously grown FM materials.⁸ Indeed, ion irradiation has been employed to increase/reduce the value of saturation magnetization,⁹ to induce soft magnetic behavior in otherwise hard magnetic materials (and viceversa),^{10–12} to induce reorientation of the magnetic easy axis (from in-plane toward perpendicular-to-plane anisotropy direction)^{13,14} or to vary the strength of interfacial coupling between FM and antiferromagnetic materials (i.e., to locally tune exchange bias properties).¹⁵ Furthermore, ion irradiation can be used not only to tailor the magnetic properties of FM materials but also to induce ferromagnetism in certain paramagnetic materials. This occurs in some intermetallic alloys and austenitic stainless steels, which undergo structural transformations (from nonmagnetic to FM phases) when they become structurally disordered.^{16–27} Disorder-induced magnetism has been actually reported in a number of transition-metal (TM)

^{a)}Electronic mail: jordi.sort@uab.es.

intermetallics, such as FeAl,^{16,17,19} FePt₃,¹⁸ Ni₃Sn₂,²⁰ Fe₂AlMn,²¹ CoAl,²² or CoGa.²³ In these systems, the magnetism can be understood in terms of the local environment model, where the magnetic moment of a given TM atom depends on the number of nearest neighbor TM atoms.²⁴ Hence, the magnetic properties of these alloys (saturation magnetization, coercivity, etc.) depend on the amount of structural disorder. In turn, paramagnetic austenitic stainless steel transforms to FM martensite or FM expanded austenite under the action of mechanical stress²⁵ or N ion irradiation,^{26,27} respectively.

It has been recently shown that focused ion beam (FIB) and ion irradiation through prelithographed poly(methyl methacrylate) (PMMA) masks can cause the necessary atomic disorder to induce ferromagnetism in the Fe₆₀Al₄₀ alloy.¹⁶ However, while FIB is a rather slow patterning technique (i.e., the dots are written one by one, following an in-series approach), irradiation through PMMA masks also suffers from several drawbacks: the prepatterned PMMA resist layer needs to be thick enough to fully stop the incoming ions but if thickness is too large shadowing effects inside the patterned holes hinder the incoming ions from reaching the surface of Fe₆₀Al₄₀ alloy.

In this work, successive ion irradiation processes, using a constant ion fluence of 1.2×10^{14} ions/cm² and variable ion energies, from 10 to 22 keV, are performed at the surface of a Fe₆₀Al₄₀ sheet through arrays of holes (sub-500 nm in diameter) previously patterned on a PMMA layer by means of electron beam lithography. The aim of the work is two-fold: (1) to investigate the evolution of the magnetic properties of the FM dots during the cumulative irradiation process and (2) to study how the PMMA mask withstands the various irradiation steps and establish the threshold energy beyond which PMMA becomes useless. Our results show that ferromagnetism in Fe₆₀Al₄₀ starts to be generated for incident ion energies of 13 keV. The Kerr signal progressively increases with the increase of ion energy as a consequence of the enhanced atomic disorder. However, for ion energies larger than 19 keV, the thickness of the PMMA layer is reduced by more than 60% and, consequently, the mask is no longer able to stop the incoming ions and ferromagnetism is then detected throughout the surface of the Fe₆₀Al₄₀ sheet.

II. EXPERIMENTAL

A fully dense 200 μm -thick Fe-40%Al-0.05%Zr-0.2%B (at. %) sheet, hereafter referred to as Fe₆₀Al₄₀, was prepared by cold rolling of prealloyed powders with the proper nominal composition. Prior to any irradiation process, mechanical polishing of the sheet was performed in order to eliminate surface oxides and to obtain mirrorlike appearance. The ferromagnetic behavior stemming from the atomic disorder induced during cold rolling and polishing was eliminated by annealing the sheet at 923 K for 30 min. This thermal treatment is sufficient to convert the disordered A2 phase into the atomically ordered B2 structure.²⁸ A 90 nm-thick poly(methyl methacrylate) (PMMA) resist layer was then spin coated onto the Fe₆₀Al₄₀ sheet surface and subsequently patterned using electron beam lithography to obtain arrays of circular dots, with diameters

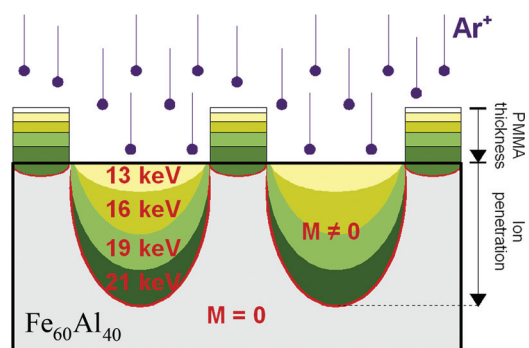


FIG. 1. (Color online) Schematic diagram showing a consecutive ion irradiation process, through a prelithographed PMMA mask deposited onto a Fe₆₀Al₄₀ sheet, using Ar⁺ ions with progressively larger ion energies. Note that the extent of the generated ferromagnetic regions is proportional to the energy of the incident ions. The picture also illustrates that the thickness of the PMMA mask progressively decreases during the successive irradiation steps.

ranging from 225 to 420 nm. Consecutive ion irradiation through the PMMA shadow masks was carried out using Ar⁺ ions with a fluence of 1.2×10^{14} ions/cm² and progressively larger energies (10, 13, 16, 19, and 22 keV), as illustrated in Fig. 1.

The ion damage caused during the cumulative irradiation process was modeled using MonteCarlo simulations by means of the Transport of Ions in Matter (TRIM) program included in the Stopping Range of Ions in Matter (SRIM) package.²⁹ The TRIM simulations compute the overall damage cascade caused by the recoiling atoms until their energy drops below the lowest displacement energy of any target atom. Essentially, TRIM allows obtaining the total number of target displacements (Fe plus Al displacements in Fe₆₀Al₄₀ and H plus C plus O displacements in PMMA) produced by one incident ion along its track. Note that a constant density of 1.2 g/cm³ was assumed for PMMA and possible changes in density occurring during ion irradiation were not taken into account. Owing to the stochastic nature of ion-solid interactions, the total number of target displacement exhibits a distribution in depth. As shown in Fig. 2, for the range of energies used, the consecutive irradiation processes cause collisional damage down to around 30 nm in Fe₆₀Al₄₀ and 90 nm in PMMA.

The topography of the patterned dots was examined by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Magnetic domain imaging was performed by magnetic force microscopy (MFM) using high sensitivity hard magnetic tips. Hysteresis loops were recorded at room temperature using longitudinal magneto-optic Kerr effect (MOKE), with a maximum applied magnetic field of 600 Oe and laser spot focused down to 3 μm .

Finally, micromagnetic simulations³⁰ were performed to determine the expected remanent states for the magnetic structures produced by the ion irradiation process. Three dimensional magnetic structures with an oblate spheroidal hemisphere shape with 350 nm in diameter were represented using $2.5 \times 2.5 \times 2.5$ nm³ cells. Values for the saturation magnetization M_s were chosen based on previous work on ball milled Fe₆₀Al₄₀, i.e., 275 emu/cm³ and 55 emu/cm³ for

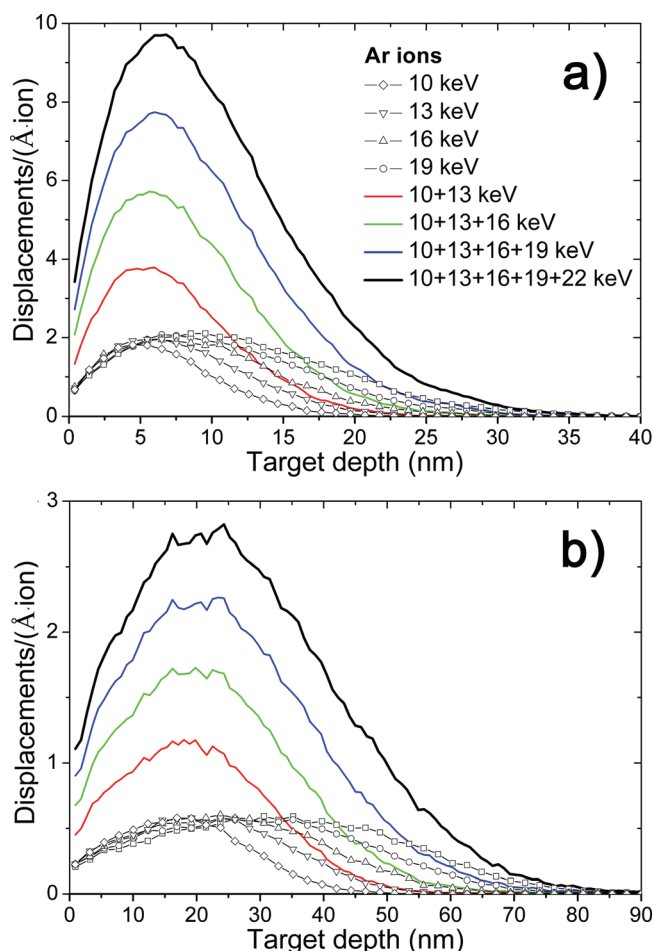


FIG. 2. (Color online) TRIM simulations of the target depth dependence of collision events (described by the number of target displacements per ion and traversed distance –given in Å–) in (a) the Fe₆₀Al₄₀ alloy and (b) the PMMA mask, after being irradiated using Ar⁺ ions accelerated at 10, 13, 16, 19, and 22 keV. The effects of each irradiation step (with a single energy) and cumulative irradiations (with more than one energy) on the collisional damage are represented.

the most and less irradiated samples, respectively.³¹ For the exchange parameter A a value of $1 \mu\text{erg}/\text{cm}^3$ was used. The simulations were carried out using two different values for the anisotropy, 10^3 and $\sim 10^5 \text{ erg}/\text{cm}^3$. The remanent states were calculated starting from initial states of (a) a vortex and (b) a uniform magnetization configuration with all spins oriented along the x -axis, also the easy axis, using a large damping coefficient ($\alpha = 1$).

III. RESULTS AND DISCUSSION

The MOKE measurements corresponding to the arrays of dots irradiated using 10 keV did not show any evidence of FM behavior, probably because in spite of the indicated surface ion damage at this energy (Fig. 2), the amount of structural disorder (and magnetism) in Fe₆₀Al₄₀ is exceedingly small to be detected by MOKE. Conversely, a small Kerr signal is observed after the arrays of dots have been further irradiated using Ar⁺ ions with incident energy of 13 keV, i.e., after the cumulative effects of irradiating at 10 and 13 keV, (see MOKE loops for different dot sizes in Fig. 3). Interestingly, the amplitude of the Kerr signal progressively increases

during the cumulative irradiation [Figs. 3(c) and 3(d)]. It is noteworthy that, for a given ion energy, the Kerr signal is larger for larger dot diameters. This trend is also observed if the laser spot is defocused, i.e., when increasing the amount of measured dots. Actually, normalization of the overall Kerr signal for the total area of measured dots does not cause an appreciable modification in the % Kerr signal. The origin of the dependence of the Kerr signal on the dot size is probably two-fold. On one hand, shadowing effects inside the PMMA lithographed holes are likely to occur during ion irradiation, particularly in the arrays of smaller dots, thus impeding a fraction of the incoming ions to reach the surface of the Fe₆₀Al₄₀ sheet and causing less induced ferromagnetism. On the other hand, one cannot rule out a shadowing effect during the MOKE measurements due to the 45° incidence of the polarized light. Namely, given the thickness of the PMMA mask, it is possible that not all the incoming light reaches the Fe₆₀Al₄₀ layer, particularly for the smallest dots.

The overall dependence of the Kerr signal on the energy of the incoming ions is shown in Fig. 4(a). The increase in Kerr signal is in agreement with the increase in the number of atomic displacements (i.e., ion damage) created in Fe₆₀Al₄₀ during ion irradiation [Fig. 2(a)]. Similar correlations between induced ferromagnetism and structural disorder were reported in Fe₆₀Al₄₀ subject to mechanical deformation experiments. Namely, an increase of the saturation magnetization was observed in Fe₆₀Al₄₀ powders during ball milling³¹ and in bulk Fe₆₀Al₄₀ alloy under application of macroscopic compressive stress.^{32,33}

Contrary to the saturation magnetization, the coercivity, H_C , does not depend in a simple and monotonic manner on the amount of structural disorder. In fact, although in nanostructured Fe₆₀Al₄₀ the uniaxial magnetic anisotropy has been shown to increase with the amount of atomic disorder,³⁴ H_C depends on the interplay between several factors (anisotropy, grain size, exchange interactions, etc.) which make its analysis more complex. In our case, H_C is found to show a maximum after successive irradiation using intermediate ion energies (16–19 keV), but it decreases for larger ion energies [see Fig. 4(b)]. The initial raise in H_C can be probably ascribed to the disorder-induced anisotropy increase. However, a constriction in the central part of the hysteresis loops also tends to appear during the cumulative ion irradiation process [Fig. 3(a) and 3(b)]. This constriction becomes more pronounced when larger ion energies are employed (i.e., when cumulative damage effects are increased). These peculiar loop shapes resemble those of magnetization reversal via vortex state formation. In such states, magnetization curling occurs for sufficiently low values of applied magnetic fields, resulting in a drop of the net magnetization. Magnetic curling is thus likely to be the reason for the observed decrease in coercivity, and it also causes a decrease in the remanent-to-saturation magnetization ratio (Fig. 3). It is noteworthy that magnetic vortex states are often encountered in disk-shaped FM dots composed of relatively soft magnetic materials and are particularly favored when the thickness of the FM material is sufficiently large.^{35,36} Micromagnetic simulations were performed to shed light on the origin of the constricted shape of the hysteresis loops measured in the samples subjected to

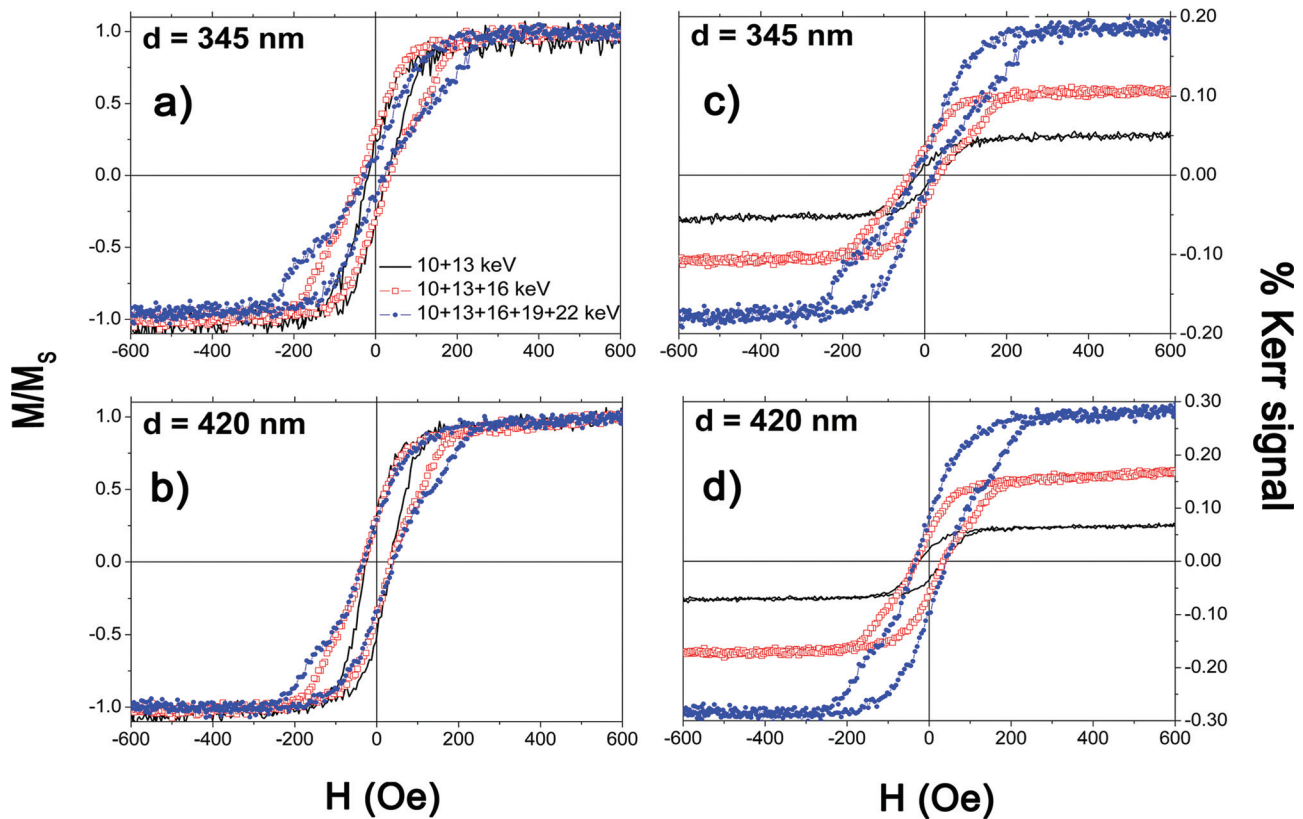


FIG. 3. (Color online) Normalized hysteresis loops, measured in longitudinal configuration by magneto-optic Kerr effect, corresponding to the arrays of magnetic dots with lateral size of (a) 345 nm and (b) 420 nm, obtained by successive ion irradiation processes. (c and d) The same hysteresis loops without being normalized.

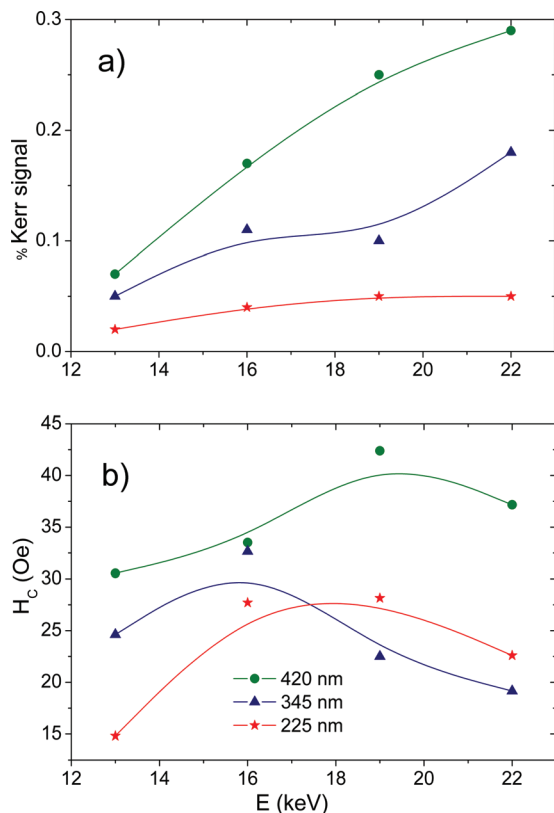


FIG. 4. (Color online) Variation of (a) the overall Kerr signal (which is proportional to the saturation magnetization) and (b) the coercivity, H_c , for each dot array, as a function of the incident ion energy during cumulative irradiation processes using incoming ions with 13, 16, 19, and 22 keV.

higher irradiation energies. Oblate spheroidal hemisphere shapes (350 nm in diameter) were used as simulation masks. Based on the SRIM calculations, the thicknesses of the oblate hemispheres were 30 nm and 15 nm for the most and least irradiated samples, respectively (see Fig. 2). Initially, the simulations were carried out using values of saturation magnetization $M_s = 275$ emu/cm³ and anisotropy constant $K = 0.8 \times 10^7$ erg/cm³ for the more irradiated sample and 55 emu/cm³ and 0.02×10^7 erg/cm³ for the low-energy irradiation condition. The spin configurations at the remanent state were first calculated starting from a uniform magnetization state along x (i.e., saturated state) and second starting from a vortex state. The results indicate that with these high magnetic anisotropies both structures settled into a single domain remanent state, independent of the initial spin configuration. When using weaker anisotropies, ($K = 1000$ erg/cm³, which is of the same order of magnitude as for Permalloy), the less irradiated sample still settled into a single domain state [see Figs. 5(a) and 5(b)]. The energies associated with the vortex state were considerably higher and the single domain state was the clear ground state of this structure. Conversely, the spin configuration of the more irradiated sample, simulated using $K = 1000$ erg/cm³, converged to a relaxed version of its initial state in each case and showed comparable energies for the single domain and vortex states (6.40×10^{-11} and 6.95×10^{-11} erg, respectively). Subsequently, we tested the effects of varying the M_s or the A values, increasing the former by 10% and decreasing the latter to $0.6 \mu\text{erg/cm}^3$. In both cases the single domain state was found to be the ground state

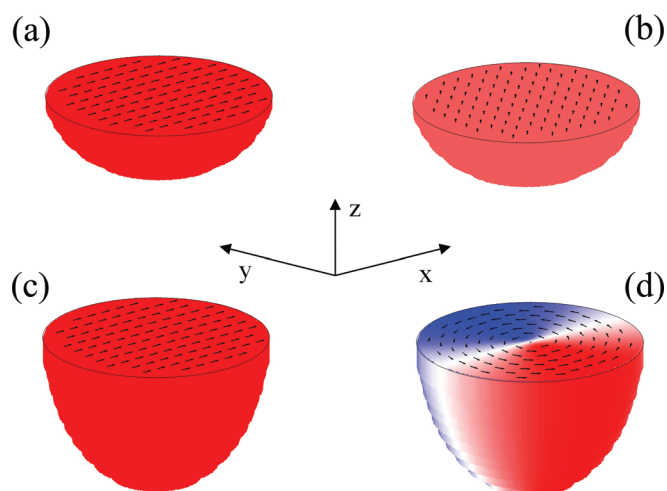


FIG. 5. (Color online) Spin configurations at remanence obtained using micromagnetic simulations for an oblate spheroidal hemisphere object, 350 nm in diameter, with low anisotropy. The arrows show the direction of the magnetic moment at the top surface and the colors correspond to the x-component of the magnetization where red (blue) indicates that the spins are aligned along the $+x$ ($-x$) direction. (a and b) The relaxed magnetic states for 15-nm thick structures, corresponding to the sample irradiated at low energies. These spin configurations in Figs. 5(a) and 5(b) were relaxed from a uniform initial state along x and a vortex state, respectively. Both show calculated remanent states that are single domain. (c and d) The relaxed spin configurations of the spheroidal hemisphere object with thickness of 30 nm, i.e., corresponding to the most irradiated sample, where the calculations were started from a uniform (x) and a vortex configuration, respectively. In both cases the relaxed spin configurations reflect the initial conditions and have similar energies. These configurations are obtained using reasonable values of saturation magnetization, exchange parameter and anisotropy (see text for details).

for the less irradiated sample, whereas the vortex state was found to be the ground state for the more irradiated sample. In the latter, the energy became approximately 26% lower for the vortex as compared to the single domain when M_S was increased by 10%, and 42% lower when A was decreased to $0.6 \mu\text{erg}/\text{cm}^3$. Thus, the simulations show that a vortex reversal process is likely for the most irradiated samples [see Fig. 5(c) and 5(d)], provided the net anisotropy is weak and assuming values for the saturation magnetization similar to those previously reported in the literature.³¹ The less irradiated samples, however, are expected to maintain single domain configurations. The relatively low values of K are probably realistic since the random directions of the induced structural disorder will have the net effect of lowering the value of the effective magnetic anisotropy.

The local character of the ferromagnetism induced by ion irradiation was examined by MFM. Some MFM images

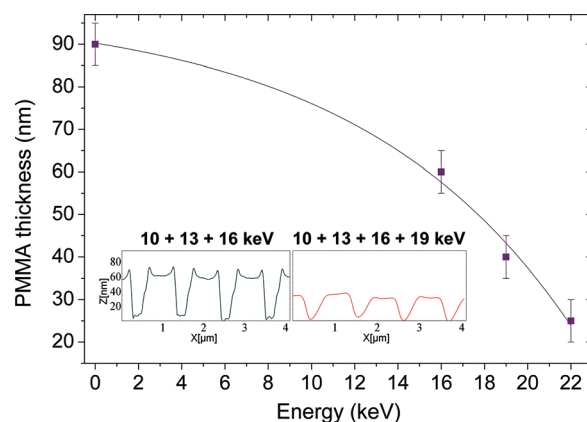


FIG. 7. (Color online) Dependence of the PMMA thickness during consecutive irradiation processes using ions with progressively larger energies. The insets show the topological profiles, obtained by atomic force microscopy (AFM), of the arrays of dots with initial diameter of 345 nm, after being irradiated using 16 keV and 19 keV.

of the $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ sheets irradiated up to 16 keV, obtained at remanence after applying a magnetic field of 600 Oe, are shown in Fig. 6. Dark and bright areas are observed inside the irradiated circles, evidencing magnetic stray fields. No contrast is observed outside the dots, which indicates that the PMMA shadow mask is capable of blocking the incident ions during cumulative ion irradiation using energies of 10, 13, and 16 keV. Note that for this energy the PMMA thickness has been reduced from 90 nm to approximately 60 nm, as evaluated by atomic force microscopy (see Fig. 7). According to Fig. 2(b), ion damage in the PMMA after ion irradiation using 10 + 13 + 16 keV is mainly concentrated within the upper 60 nm. Consequently, in spite of the PMMA thickness reduction not enough ions reach the $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ sheet to induce magnetism. Hence, the lack of magnetic contrast between the patterned dots in $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ is in agreement with the Monte-Carlo simulations results.

The thickness of the PMMA resist layer continues to decrease when further irradiation steps, using larger ion energies, are performed. Indeed, as shown in Fig. 7, the PMMA layer is only about 25 nm thick after ion irradiation at 22 keV. At the same time, the PMMA resist becomes progressively hardened and some cracks appear as a result of the cumulative irradiation process (see Fig. 8). This shrinkage and hardening of PMMA during ion irradiation is a well-known effect, and it is related to the outgassing and molecular ejection of H_2 , CH_3 , CH_4 , H_2O , C_2H_2 , and CO_2 species from the polymer, an effect which leads to an increase of carbon content in the residual material.^{37,38} MOKE measurements of

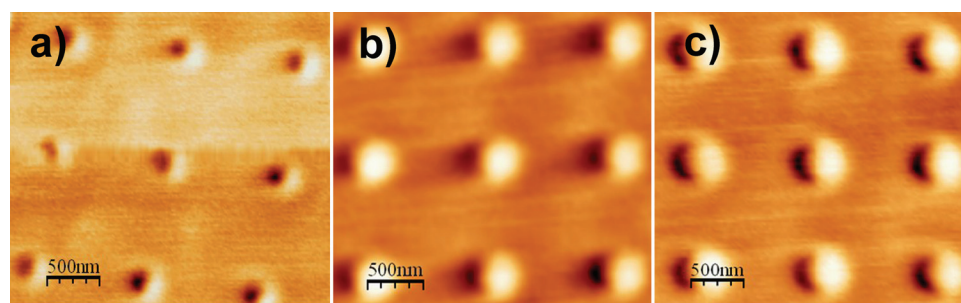


FIG. 6. (Color online) Magnetic force microscopy (MFM) images of arrays of circular dots, with diameters: (a) 225 nm, (b) 345 nm, and (c) 420 nm, obtained after three consecutive irradiation processes using Ar^+ ions with 10, 13, and 16 keV. Note that a magnetic field of 600 Oe was applied, prior to imaging, along the sheet plane direction.

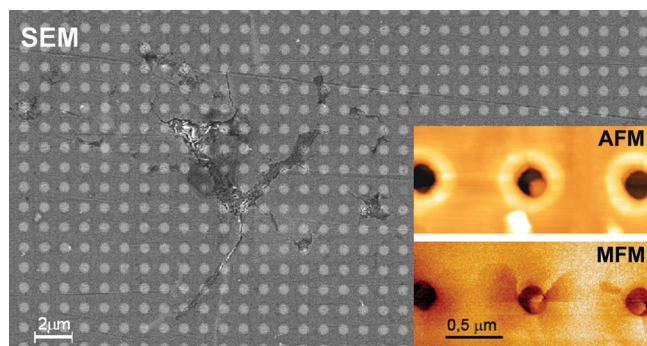


FIG. 8. (Color online) Scanning electron microscopy (SEM) image of the array of dots ($\Phi=420$ nm) obtained after consecutive ion irradiation using 13 keV + 16 keV + 19 keV + 22 keV. The inset compares an atomic force microscopy, AFM, and the corresponding magnetic force microscopy, MFM, image of these dots, revealing that magnetic contrast is observed both inside and in-between the dots.

the sample irradiated up to 22 keV revealed ferromagnetic behavior not only in the arrays of dots, but also when focusing the laser spot outside of the lithographed arrays. Concomitantly, MFM measurements show the existence of domain walls surrounding the patterned dots (see inset in Fig. 8). This indicates that, for the ion fluence used in this work (1.2×10^{14} ions/cm²) and the initial PMMA thickness of 90 nm, successive irradiations up to 19 keV Ar⁺ ions is the maximum tolerable by the PMMA mask layer.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, consecutive ion irradiation processes through prelithographed PMMA masks, employing variable ion energies ranging between 10 and 22 keV, have been used to induce and subsequently tailor the ferromagnetic properties of sub-500 nm patterned magnetic circles. The obtained results show that, similar to varying the dot aspect ratio or material composition, cumulative ion irradiation is a suitable method to tailor the magnetic properties (saturation magnetization or coercivity) of small ferromagnetic objects. In particular, a transition from squarelike to vortexlike hysteresis loops is observed for ion energies beyond 16 keV, suggesting the occurrence of magnetic curling effects which result in a decrease in the coercivity and the remanent magnetization of the dots. In turn, an upper limit for the incoming ion energy is established. These results are of technological relevance for the implementation of lithography methods based on ion irradiation using polymer layers as masks. In particular, applications such as magnetic sensors, separators, recording media or magnetic logic circuits³⁹ could benefit from the use of this patterning approach.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially financed by the MAT2007-61629 and MAT2010-20616-C02 research grants from the Spanish MICINN and the 2009-SGR-1292 project from the Generalitat de Catalunya. The authors acknowledge Dr. O. Liedke and Professor J. Fassbender for their fruitful discussions and comments. Part of the work was carried out using the capabilities of the ICTS/Clean Room of Micro and

Nano-fabrication of the IMB-CNM (CSIC), under the auspices of the GICSERV-5 call (NGG-106 project) funded by the Spanish MICINN. E.M. thanks the Fund for Scientific Research–Flanders (FWO) for financial support. M.D.B. was partially supported by an ICREA ACADEMIA award. K.S.B. acknowledges support from Grant No. NSF DMR 0907706.

- ¹J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vincent, and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 449 (2003).
- ²C. A. Ross, H. I. Smith, T. Savas, M. Schattenburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M. C. Abraham, and R. J. Ram, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 3168 (1999).
- ³B. D. Terris, T. Thomson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R199 (2005).
- ⁴M. M. Aziz, D. M. Newman, A. Sidwell, M. L. Wears, and C. D. Wright, *Nanotechnol.* **21**, 505303 (2010).
- ⁵A. O. Adeyeye and N. Singh, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 153001 (2008).
- ⁶S. Y. Chou, *Proc. IEEE* **85**, 652 (2007).
- ⁷R. Skomski, *J. Phys.: Cond. Matter.* **15**, R841 (2003).
- ⁸J. Fassbender and J. McCord, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 579 (2008).
- ⁹J. Fassbender, J. von Borany, A. Mücklich, K. Potzger, W. Möller, J. McCord, L. Schultz, and R. Mattheis, *Phys. Rev. B* **73**, 184410 (2006).
- ¹⁰B. D. Terris, L. Folks, D. Weller, J. E. E. Baglin, A. J. Kellock, H. Rothuizen, and P. Vettiger, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 403 (1999).
- ¹¹T. Hasegawa, G. Q. Li, W. Pei, H. Saito, S. Ishio, K. Taguchi, K. Yamakawa, N. Honda, K. Ouchi, T. Aoyama, and I. Sato, *J. Appl. Phys.* **99**, 053505 (1999).
- ¹²J.-P. Adam, J.-P. Jamet, J. Ferré, A. Mougin, S. Rohart, R. Weil, E. Bourhis, and J. Gierak, *Nanotechnol.* **21**, 445302 (2010).
- ¹³C. Chappert, H. Bernas, J. Ferre, V. Kottler, J. P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, and H. Launois, *Science* **280**, 1919 (1998).
- ¹⁴S. Konings, J. Miguel, J. Goedkoop, J. Camarero, and J. Vogel, *J. Appl. Phys.* **100**, 033904 (2006).
- ¹⁵A. Mougin, S. Poppe, J. Fassbender, B. Hillebrands, G. Faini, U. Ebels, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, and H. Schmoranzler, *J. Appl. Phys.* **89**, 6606 (2001).
- ¹⁶E. Menéndez, M. O. Liedke, J. Fassbender, T. Gemming, A. Weber, L. J. Heyderman, K. V. Rao, S. C. Deevi, S. Suriñach, M. D. Baró, J. Sort, and J. Nogués, *Small* **5**, 229 (2009).
- ¹⁷J. Fassbender, M. O. Liedke, T. Strache, W. Möller, E. Menéndez, J. Sort, K. V. Rao, S. C. Deevi, and J. Nogués, *Phys. Rev. B* **77**, 174430 (2008).
- ¹⁸S. Maat, A. J. Kellock, D. Weller, J. E. E. Baglin, and E. E. Fullerton, *J. Magn. Magn. Mater.* **265**, 1 (2003).
- ¹⁹J. Sort, A. Concustell, E. Menéndez, S. Suriñach, K. V. Rao, S. C. Deevi, M. D. Baró, and J. Nogués, *Adv. Mater.* **18**, 1717 (2006).
- ²⁰G. F. Zhou and H. Baker, *Phys. Rev. B* **49**, 12507 (1994).
- ²¹I. Baker, D. Wu, M. Wittmann, and P. R. Munroe, *Mater. Charact.* **52**, 209 (2004).
- ²²L. M. Di, H. Bakker, and F. R. de Boer, *Physica B* **182**, 91 (1992).
- ²³L. M. Di, H. Bakker, Y. Tamminga, and F. R. de Boer, *Phys. Rev. B* **44**, 2444 (1991).
- ²⁴G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 24 (1964).
- ²⁵J. Sort, A. Concustell, E. Menéndez, S. Suriñach, M. D. Baró, J. Farran, and J. Nogués, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 032509 (2006).
- ²⁶E. Menéndez, J.-C. Stinville, C. Tromas, C. Templier, P. Villechaise, J.-P. Rivière, M. Drouet, A. Martinavicius, G. Abrasonis, J. Fassbender, M. D. Baró, J. Sort, and J. Nogués, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 242509 (2010).
- ²⁷G. Abrasonis, J. P. Rivière, C. Templier, A. Declémy, L. Pranevicius, and X. Milhet, *J. Appl. Phys.* **97**, 083531 (2005).
- ²⁸A. Hernando, X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, and M. R. Ibarra, *Phys. Rev. B* **58**, 11864 (1998).
- ²⁹J. F. Ziegler, J. P. Biersac, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).
- ³⁰M. R. Scheinfein, M. R. LLG Micromagnetics Simulator, TM, available at <http://llgmicro.home.mindspring.com/>.
- ³¹X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, and J. S. Muñoz, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 1129 (1998).
- ³²D. Wu and I. Baker, *Mater. Sci. Eng. A* **329-331**, 334 (2002).
- ³³E. Menéndez, J. Sort, M. O. Liedke, J. Fassbender, S. Suriñach, M. D. Baró, and J. Nogués, *New J. Phys.* **10**, 103030 (2008).

- ³⁴X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, and M. D. Baró, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 129 (1999).
- ³⁵N. Dao, S. L. Whittenburg, and R. P. Cowburn, *J. Appl. Phys.* **90**, 5235 (2001).
- ³⁶K. Y. Guslyenko, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2745 (2008).
- ³⁷L. Torrisi, *Rad. Eff. Def. Sol.* **145**, 285 (1998).
- ³⁸F. Schrepel, Y.-S. Kim, and W. Witthuhn, *Appl. Surf. Sci.* **189**, 102 (2002).
- ³⁹J. O. Klein, E. Belhaire, C. Chappert, R. Cowburn, D. Read, and D. Petit, *Int. J. Electron.* **95**, 249 (2008).