

УДК 531.728

О НЕКОТОРЫХ МЕТОДАХ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗОБРАЖЕНИЙ МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2023 г. А. Г. Темирязов^а, *, М. П. Темирязева^а

^аФрязинский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, 141190 Россия

*e-mail: temiryazev@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Рассмотрены некоторые факторы, влияющие на качество изображений, получаемых методом магнитно-силовой микроскопии. Основное внимание уделено ухудшению качества сканов, вызванному загрязнением зонда. Показано, что загрязнение может происходить как в процессе сканирования, так и при хранении зонда. Эти два разных источника загрязнения по-разному проявляются на изображениях, и для их устранения необходимо использовать различные методы. Одним из вероятных источников загрязнения зондов является гель, используемый в коробках для хранения и транспортировки зондов. Магнитное покрытие кантилеверов может являться катализатором химической реакции, приводящей к образованию жидких углеводородов. Жидкие загрязнители выступают в роли функционализаторов зонда. При отведении зонда от поверхности между ними может сохраняться механическая связь за счет молекулярных цепочек, адсорбированных на зонде. В зависимости от степени загрязнения наличие такой связи может приводить либо к появлению полос на изображении магнитной структуры, либо к полному исчезновению магнитного контраста. В настоящей работе выявлено, что модификация стандартной процедуры магнитных измерений – введение дополнительного отскока в двухпроходную методику, позволяет полностью устранить паразитное влияние данного эффекта.

Ключевые слова: магнитно-силовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, органические загрязнители, гидрокарбонаты, процесс Фишера–Тропша, катализаторы.

DOI: 10.31857/S1028096023090121, **EDN:** ZMLJTO

ВВЕДЕНИЕ

Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) [1–5] является одной из методик атомно-силовой микроскопии (АСМ) [6–8], которую вот уже 30 лет успешно используют при исследованиях доменной структуры наряду с магнитооптическими методами [9, 10] и Лоренцевой микроскопией [11–13]. Сильными сторонами МСМ является простота использования, высокое, по сравнению магнитооптическими методами, разрешение, возможность проводить измерения на воздухе и в присутствии внешних магнитных полей. В то же время, анализ данных, получаемых с помощью МСМ, может быть затруднен рядом факторов, влияющих на качество изображений. Самым серьезным из них является возможность изменения состояния исследуемого объекта под воздействием магнитного поля зонда [14–21]. Это заставляет в ряде случаев использовать зонды с меньшим магнитным моментом (что приводит к ухудшению чувствительности) или увеличивать расстояние меж-

ду зондом и образцом (что ухудшает разрешение). Это принципиальное ограничение, поскольку МСМ основана на наличии у зонда магнитного момента. Но есть и другие факторы, которые могут приводить к появлению артефактов на изображениях, хотя эти факторы нельзя рассматривать как недостатки методики. Они лишь требуют определенных действий по минимизации их влияния. К ним, например, можно отнести вклад электростатического взаимодействия, учет которого проведен в целом ряде работ [22–28]. В настоящей работе рассмотрен вопрос, на который обращают существенно меньшее внимание – влияние загрязнения зонда на качество МСМ изображений. Наши исследования показали, что этот вопрос совсем не тривиальный. Наличие загрязнения может приводить к полному исчезновению магнитного контраста, но никак не сказываться на топографическом изображении образца. Как показано ниже, небольшое изменение общепринятых методик измерений позволяет полно-

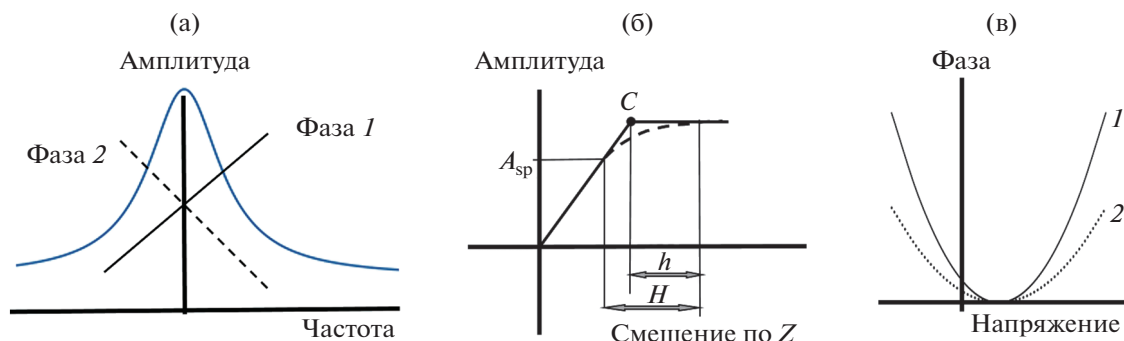


Рис. 1. Схемы, иллюстрирующие настройку параметров МСМ. Различные варианты зависимости фазы от частоты (а); пунктирная линия соответствует настройке приборов НТ-МДТ, АИСТ-НТ. Соотношение между высотами H и h (б); A_{sp} соответствует амплитуде первого прохода. Определение потенциала поверхности (в); линия 2 соответствует большему, чем линия 1, расстоянию до поверхности.

стью устранить паразитное влияние данного эффекта. Прежде чем перейти непосредственно к данным вопросам, мы рассмотрим основные принципы и проиллюстрируем некоторые общеизвестные положения МСМ, чтобы точно определить, что понимают под тем или иным термином, используемым в МСМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Принцип работы МСМ основан на смещении резонансной частоты зонда под действием сил, действующих на него. Чтобы имелся вклад в смещение резонансной частоты от магнитного взаимодействия, необходимо, чтобы зонд обладал магнитным моментом, как правило, этого достигают за счет нанесения слоя ферромагнитного металла. Под действием магнитных полей рассеяния происходит сдвиг резонансной частоты зонда. При наличии в установке для проведения АСМ системы фазовой автоподстройки частоты этот сдвиг может быть непосредственно зарегистрирован. Однако чаще используют режим, когда зонд колеблется на фиксированной частоте, а измеряют изменение фазы колебаний (фазовое изображение). Магнитные изображения могут существенно различаться в этих двух случаях. В области, где зонд притягивается к поверхности образца, резонансная частота уменьшается. На частотном изображении эти области однозначно будут темными. Фазовое изображение зависит от настройки фазового детектора, фаза может нарастать или убывать с ростом частоты (рис. 1а). В атомно-силовых микроскопах ряда производителей (например, НТ-МДТ, АИСТ-НТ) уменьшению резонансной частоты соответствует увеличение фазы колебаний, то есть области притяжения будут светлыми на фазовых изображениях. Далее рассмотрен именно этот случай, поскольку наши измерения были выполнены на АСМ SmartSPM (АИСТ-НТ).

Чтобы исключить влияние сильного взаимодействия Ван-дер-Ваальса, зонд должен быть расположен на некотором расстоянии от поверхности. Наиболее часто используют методику двухпроходного сканирования, когда на первом проходе каждой линии полуконтактным методом снимается профиль рельефа поверхности образца. На втором проходе зонд поднимается на высоту H и повторяет измеренный профиль. Следует учесть, что при отрыве зонда от поверхности амплитуда его колебаний увеличивается. Мы считаем, что наиболее важной величиной для получения хорошего МСМ-изображения является не величина H , а расстояние h от поверхности до нижней точки осцилляций. Оптимально, чтобы это расстояние было не слишком большим, порядка 5–15 нм. Определить величину h можно из кривого подвода (рис. 1б). Точка C на изломе кривой подвода соответствует касанию поверхности иглой (зондом).

Необходимым условием получения хорошего МСМ-изображения является выравнивание электрических потенциалов зонда и поверхности образца. Часто данная операция необходима даже в случае проводящего заземленного образца, поскольку разница потенциалов может возникать за счет различия величины работы выхода магнитного покрытия зонда и образца. О наличии заметного рассогласования потенциалов может свидетельствовать отсутствие четко выраженного излома на кривой подвода (пунктирная линия на рис. 1б). Наиболее простым методом определения потенциала поверхности является снятие зависимости фазы колебаний от напряжения $\varphi(U)$ (рис. 1в). При выполнении данной операции зонд также приподнимают над поверхностью. Чем выше высота подъема, тем слабее зависимость $\varphi(U)$. Вершина параболы соответствует потенциалу поверхности образца.

Следует отметить, что артефакты, связанные с влиянием профиля поверхности образца на магнитное изображение чаще всего вызваны именно

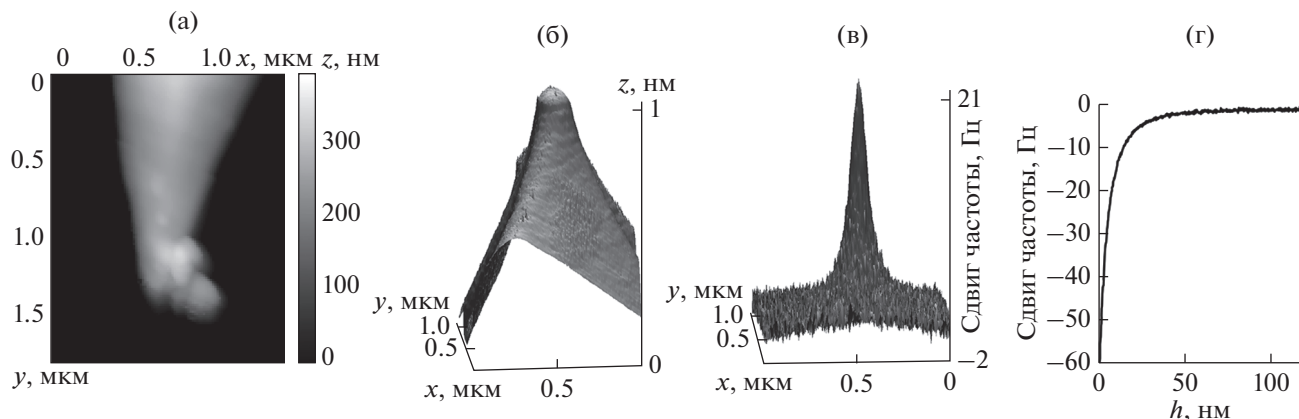


Рис. 2. АСМ-изображения кончиков двух зондов (а, б). Магнитный отклик (в); приведено инвертированное значение сдвига частоты. Зависимость сдвига частоты при увеличении расстояния до поверхности (г).

электростатическим взаимодействием. Проходя над узким выступом, зонд поднимается, усредненное по площади (в некотором пятне электростатического взаимодействия) расстояние до поверхности увеличивается, и фаза уменьшается. То есть, если на поверхности лежат наночастицы и при снятии фазового МСМ-изображения они все темные, скорее всего контраст определяется электростатическим взаимодействием. В противном случае это говорит о том, что все наночастицы намагничены в сторону, противоположную направлению намагниченности зонда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении МСМ-измерений достаточно часто бывают ситуации, когда контраст магнитного изображения резко падает или оно вообще пропадает. На топографическом изображении в этот момент не заметно особых искажений. Причиной может быть загрязнение кончика зонда. На рис. 2а приведен АСМ-изображение зонда, на котором видно, что вблизи острия зонда прилеплен частица размером около 100 нм. При исследовании топографии образца наличие подобной частицы может почти не проявляться. Зонд с магнитным покрытием толщиной 30–40 нм, имеет радиус кривизны кончика около 40–50 нм. Таким образом, если на самом кончике будет находиться сферическая частица радиусом 50 нм, это никак не отразится на качестве сканирования поверхности. В то же время на втором проходе, при подъеме на высоту h , минимальное расстояние до магнитного слоя будет составлять $(h + 100)$ нм, что может существенно ослабить магнитный отклик. Особенно критично это будет при исследовании структур с малыми латеральными размерами. Для иллюстрации мы провели МСМ-измерения с двумя идентичными магнитными кантилеверами PPP-LM-MFMR Nanosensors. Один

из них использован в качестве зонда, второй – тестового образца. Используя вертикальную моду [29, 30], мы отсканировали АСМ-изображение зонда (рис. 2б). Далее, отступив от кончика зонда на расстояние $h = 10$ нм, провели измерения по плоскости (в режиме фиксированной высоты и получили магнитное изображение зонда (рис. 2в). После этого в точке, соответствующей максимуму смещения частоты резонанса, измерили зависимость сдвига резонансной частоты от высоты подъема зонда – рис. 2г. Как видно, с ростом расстояния магнитный отклик ослабевает очень существенно.

Альтернативой замены загрязненного зонда может быть попытка удалить частицу или хотя бы сдвинуть ее на боковую сторону иглы. Сделать это можно, перейдя в контактный режим, то есть, прижав зонд к поверхности, слегка его передвинуть. Как правило, подобная операция восстанавливает магнитный контраст, хотя и может привести к некоторой потере качества топографического изображения.

Более нетривиальным, хотя и очень частым дефектом магнитных изображений является появление полос в направлении быстрого сканирования (рис. 3а, 3б). Это выглядит так, как будто на некоторых линиях зонд на втором проходе задевает поверхность образца. Разобраться в этом вопросе помогает снятие кривых подвода. На рис. 4 видно, что при отводе зонда от поверхности на значительное расстояние фаза колебаний остается отрицательной (зонд отталкивается от поверхности). На расстоянии L эта связь разрывается, и при последующем подводе на малое расстояние уже не возникает. Объяснение этого можно связать с загрязнением зонда в процессе хранения. В работе [31] было показано, что поверхность кремниевых зондов полностью покрывается гидрофобные органическими загрязнителями, переносимые по воздуху из упаковки. Яркое проявление

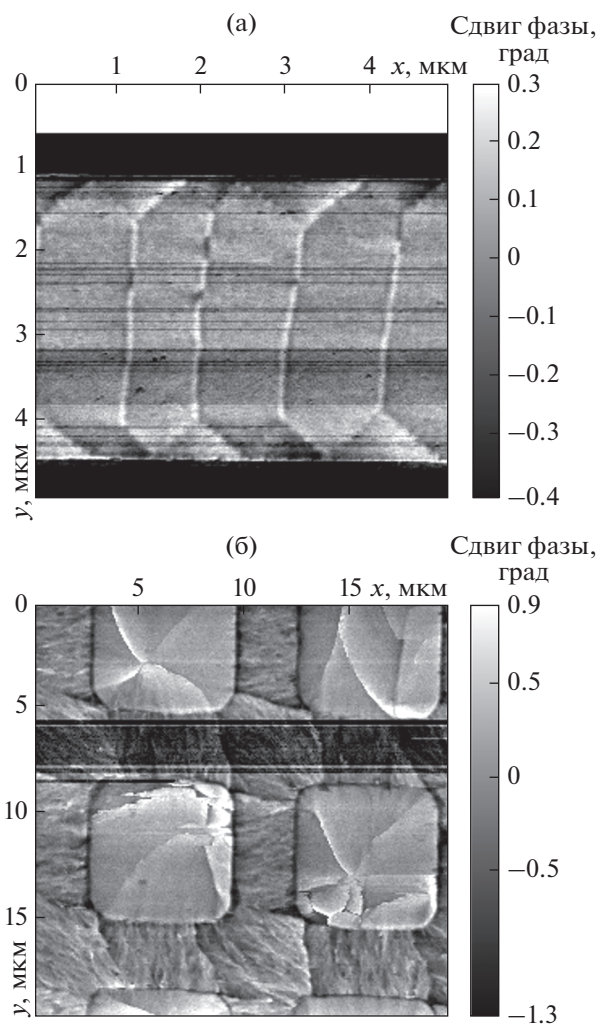


Рис. 3. Дефекты на МСМ-изображениях двух магнитных структур.

ние этого эффекта было продемонстрировано в работе [32], где использованы зонды с покрытием из платины-иридия. При контакте такого зонда с поверхностью в течение 2 ч жидкие загрязнители стекали с иголки, образуя пятно радиусом более 15 мкм.

Мы исследовали поверхность магнитных зондов от разных производителей. Оптические изображения показывают наличие различных типов самоупорядочения на чипе и консоли зонда — (рис. 5а–5в). В тех случаях, когда оптика не позволяет видеть особенности на поверхности, присутствие загрязнения выявляет АСМ-сканирование (рис. 5г–5е). Исследование химического состава подобных образований выходит за рамки настоящей работы. Можно предположить, что, как и в [31, 32], источником загрязнения зондов является гель, используемый в коробках для хранения и транспортировки зондов. Вероятно, в случае магнитных кантилеверов осаждение адсорбата имеет

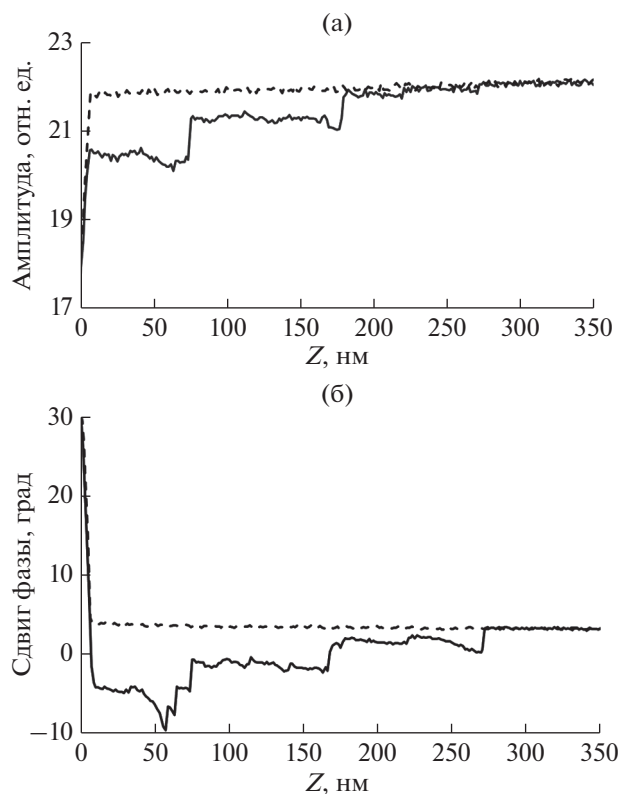


Рис. 4. Зависимости амплитуды (а) и фазы (б) при отводе (сплошные линии) и последующем подводе (пунктирные линии) зонда.

определенную специфику. Материалы, из которых изготавливают покрытия зондов, содержат, как правило, кобальт или железо. Эти вещества входят в состав катализаторов химической реакции (процесс Фишера–Тропша [33]), в результате которой образуются жидкие углеводороды. Наличием подобных загрязнителей вносят дополнительные сложности в процесс магнитных измерений. Следует отметить, что кривые подвода, приведенные на рис. 4, соответствуют очень сильному загрязнению зонда. Как правило, величина L несколько меньше и составляет несколько десятков нм, а особенности заметны прежде всего на фазовой кривой, амплитудные зависимости менее чувствительны к данному эффекту. Снимая серию кривых отвод–подвод, можно видеть, что значение L не совсем постоянно и меняется от эксперимента к эксперименту. Если при переходе ко второму проходу значение H оказывается меньше L , молекулярная цепочка между иголкой и образцом не разрывается и их взаимодействие определяется уже не столько магнитными силами, сколько упругими. Вследствие этого на фазовом магнитном изображении появляется темная линия. Вначале этот процесс носит случайный характер, по мере роста загрязнения отдельные линии сливаются в полосы и, в конце концов

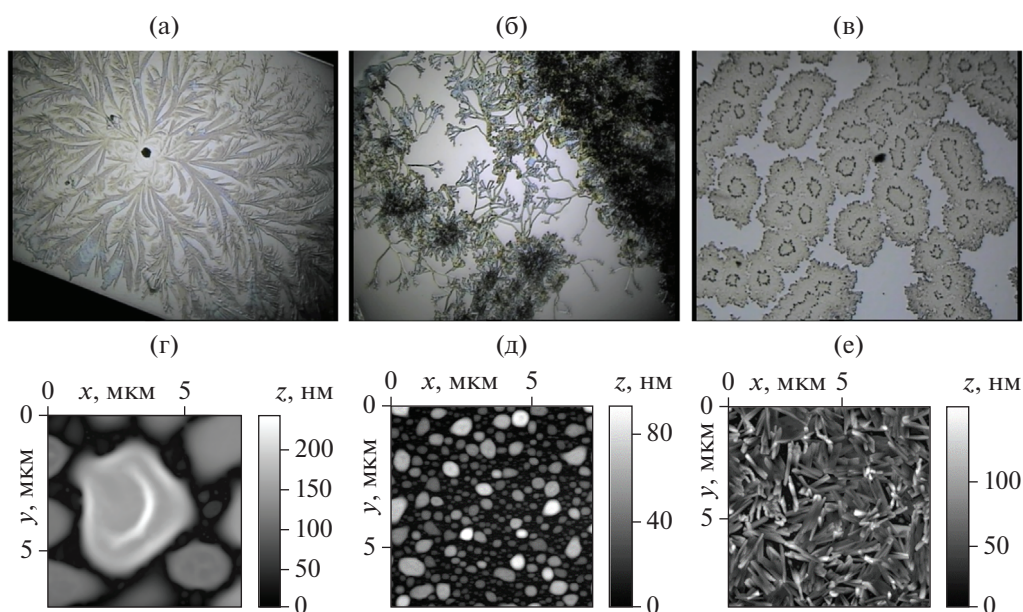


Рис. 5. Оптические изображения (а–в) и АСМ-сканы (г–е) поверхности различных зондов с магнитным покрытием.

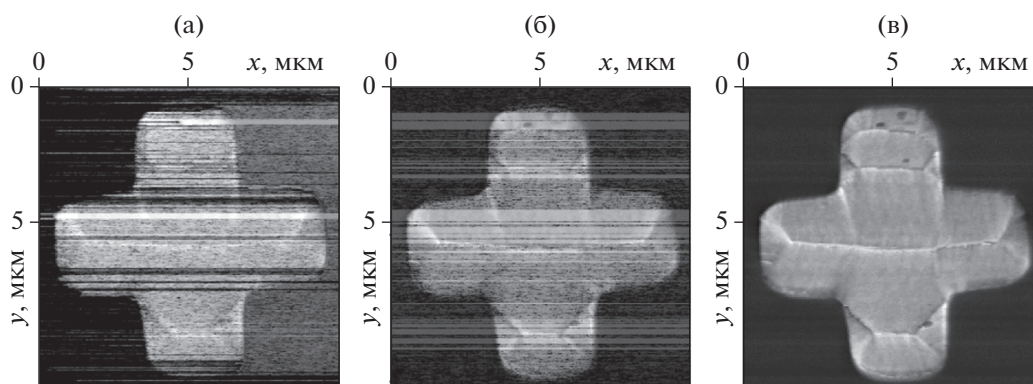


Рис. 6. МСМ-изображения, полученные при последовательном увеличении высоты отскока H_L .

изображение магнитной структуры полностью исчезает. Любопытно отметить, что, во-первых, заметных искажений на топографическом изображении образца в случае такого загрязнения не наблюдается, а, во-вторых, такой зонд можно продолжать использовать в МСМ, слегка изменив процедуру сканирования. Универсальным методом улучшения качества сканирования является введение в методику измерения дополнительной операции: между первым и вторым проходом следует обеспечить отскок – подъем зонда на значительную высоту H_L , порядка 200–500 нм. Далее, после уменьшения высоты до H , но не допуская касания поверхности, можно выполнять второй проход. Для иллюстрации на рис. 6 приведены три магнитных скана, выполненных одним и тем же зондом, при одних и тех же параметрах сканирования (в том числе высоты h), но при по-

следовательном увеличении значения H_L . Отметим, что на втором скане магнитная структура видна на отдельных участках (полосках), поскольку величина H_L близка к L , разрыв связи происходит или не происходит случайным образом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что ухудшение качества МСМ-изображений может быть вызвано загрязнением поверхности зонда как при сканировании, так и в процессе его хранения. Жидкие загрязнители выступают в роли функционализаторов зонда. При отведении зонда от поверхности на расстояние в несколько сотен нм между ними может сохраняться механическая связь за счет молекулярных цепочек, адсорбиро-

ванных на зонде. Модификация стандартной процедуры МСМ-измерений – введение дополнительного отскока в двухпроходную методику – позволяет полностью устранить паразитное влияние данного эффекта. Отметим также, что и при использовании других методик МСМ следует учитывать возможность образования подобной связи. Так при сканировании по плоскости (в режиме постоянной высоты можно рекомендовать перед началом сканирования обеспечить отход зонда от поверхности на значительное расстояние.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martin Y., Wickramasinghe H.K. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 1455.
<https://www.doi.org/10.1063/1.97800>
- Sáenz J.J., García N., Grütter P., Meyer E., Heinzlmann H., Wiesendanger R., Rosenthaler L., Hidber H.R., Güntherodt H.-J. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 4293.
<https://www.doi.org/10.1063/1.339105>
- Magnetic Microscopy of Nanostructures // Ed. Hopster H., Oepen H.P. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- Vokoun D., Samal S., Stachiv I. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 42.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8040042>
- Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-Leon H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 060901.
<https://www.doi.org/10.1063/1.5050712>
- Binnig G., Quate C.F., Gerber C. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 930.
<https://www.doi.org/10.1103/physrevlett.56.930>
- Noncontact Atomic Force Microscopy // Ed. Morita S., et al. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2002.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-56019-4>
- Garcia R. Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy. WileyVCH: Weinheim, 2010.
<https://www.doi.org/10.1002/9783527632183>
- Magneto-Optics // Ed. Sugano S., et al. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- Kimel A. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. P. 463003.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac8da0>
- Chapman J.N. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1984. V. 17. P. 623.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/17/4/003>
- Jin T., Lingyao K., Weiwei W., Haifeng D., Mingliang T. // Chinese Phys. B. 2019. V. 28. № 8. P. 087503.
<https://www.doi.org/10.1088/1674-1056/28/8/087503>
- Zhang X., Nguyen K., Turgut E., Chen Z., Chang C., Shao Y., Fuchs G., Muller D. // Microscopy Microanalysis. 2022. V. 28. Iss. S1. P. 1698.
<https://www.doi.org/10.1017/S1431927622006742>
- Mamin H.J., Rugar D., Stern J.E., Fontana R.E., Kasiraj P. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. P. 318.
<https://www.doi.org/10.1063/1.101898>
- Zhao T., Hou C., Fujiwara H., Cho H., Harrell J.W., Khapikov A. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 6484.
<https://www.doi.org/10.1063/1.372745>
- Grütter P., Liu Y., LeBlanc P., Dürig U. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 279.
<https://www.doi.org/10.1063/1.119519>
- Liu Y., Grütter P. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 7333.
<https://www.doi.org/10.1063/1.367825>
- Темирязов А.Г., Саунин С.А., Сизов В.Е., Темирязова М.П. // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78. № 1. С. 78.
<https://www.doi.org/10.7868/S0367676514010219>
- Gartside J.C., Burn D.M., Cohen L.F., Branford W.R. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 32864.
<https://www.doi.org/10.1038/srep32864>
- Здоровейцев А.В., Дорохин М.В., Вихрова О.В., Демина П.Б., Кудрин А.В., Темирязов А.Г., Темирязова М.П. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 11. С. 2186.
<https://www.doi.org/10.21883/ftt.2016.11.43737.8k>
- Темирязов А.Г., Темирязова М.П., Здоровейцев А.В., Вихрова О.В., Дорохин М.В., Демина П.Б., Кудрин А.В. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 11. С. 2158.
<https://www.doi.org/10.21883/FTT.2018.11.46657.12NN>
- Yu J., Ahner J., Weller D. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 494.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1757029>
- Martínez-Martín D., Jaafar M., Pérez R., Gómez-Herreno J., Asenjo A. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 257203.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.257203>
- Li L.H., Chen Y. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 213904.
<https://www.doi.org/10.1063/1.4903040>
- Jaafar M., Iglesias-Freire O., Serrano-Ramón L., Ibarra M.R., de Teresa J.M., Asenjo A. // Beilstein J. Nanotechnol. 2011. V. 2. P. 552.
<https://www.doi.org/10.3762/bjnano.2.59>
- Angeloni L., Passeri D., Reggente M., Mantovani D., Rossi M. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 26293.
<https://www.doi.org/10.1038/srep26293>
- Krivosov A., Junkers T., Möbius H. // J. Phys. Commun. 2018. V. 2. P. 075019.
<https://www.doi.org/10.1088/2399-6528/aad3a4>
- Fuhrmann M., Musyanovych A., Thoelen R., von Bomhard S., Möbius H. // Nanomaterials 2020. V. 10.

- P. 2486.
<https://www.doi.org/10.3390/nano10122486>
29. *Темiryазев А.Г., Борисов В.И., Саунин С.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 7. С. 93.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352814050163>
30. *Temiryazev A.G., Krayev A.V., Temiryazeva M.P.* // *Weilstein J. Nanotechnology.* 2021. V. 12. P. 1226.
<https://www.doi.org/10.3762/bjnano.12.90>
31. *Sirghi L., Kylián O., Gilliland D., Ceccone G., Rossi F.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 51. P. 25975.
<https://www.doi.org/10.1021/jp063327g>
32. *Ievlev A.V., Brown C., Burch M.J., Agar J.C., Velarde G.A., Martin L.W., Maksymovych P., Kalinin S.V., Ovchinnikova O.S.* // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 5. P. 3475.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.7b05225>
33. *Мордкович В., Синева Л., Кульчаковская Е., Асалиева Е.* // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 5. С. 23.
<https://www.doi.org/10.18412/1816-0387-2015-5-23-45>

Some Methods for Improving the Quality of Magnetic Force Microscopy Images

A. G. Temiryazev^{1, *}, M. P. Temiryazeva¹

¹*Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Fryazino Branch, Fryazino, 141190 Russia*

**e-mail: temiryazev@gmail.com*

Some factors affecting the quality of magnetic force microscopy images are considered. The main attention is paid to the deterioration of the quality of scans caused by contamination of the probe. It is shown that contamination can occur both during scanning and during storage of the probe. These two different sources of contamination show up differently in images, and different methods must be used to eliminate them. A likely source of probe contamination is the gel used in probe storage and shipping boxes. The magnetic coating of cantilevers can be a catalyst for a chemical reaction leading to the formation of liquid hydrocarbons. The liquid contaminants act as probe functionalizers. When the probe is moved away from the surface, mechanical bonds can be maintained between them due to the molecular chains adsorbed on the probe. Depending on the degree of pollution, the presence of such a connection can lead either to the appearance of stripes in the image of the magnetic structure, or to the complete disappearance of the magnetic contrast. A modification of the standard procedure for magnetic measurements, i.e., the introduction of an additional bounce into the two-pass technique (lift mode), makes it possible to completely eliminate the parasitic influence of this effect.

Keywords: magnetic force microscopy, atomic force microscopy, scanning probe microscopy, MSM, AFM, SPM, organic pollutants, hydrocarbons, Fischer-Tropsch, catalysts.