

Mikroskopie magnetických sil

A. Hendrych, R. Kubínek, M. Vůjtek

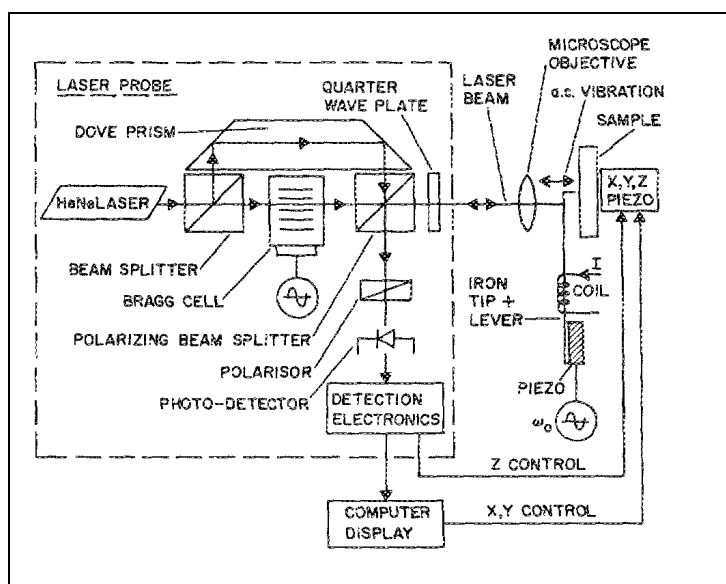
Katedra experimentální fyziky, tř. 17. listopadu 50, Olomouc

E-mail: Ales.Hendrych@seznam.cz

Abstrakt. Mikroskopie založené na sondě skenující povrch (SPM) zaznamenaly v průběhu posledních dvaceti let masivní rozvoj. Jednotlivé techniky jako skenující tunelovací mikroskopie (STM), mikroskopie atomárních sil (AFM), mikroskopie magnetických sil (MFM) a další pouze potvrdily svou jedinečnost v rámci dosahovaných rozlišení na atomové úrovni. A právě mikroskopie magnetických sil představuje jednu z nejelegantnějších metod studia magnetických vlastností povrchů při vysokém rozlišení a nenáročné přípravě vzorku.

1. ÚVOD

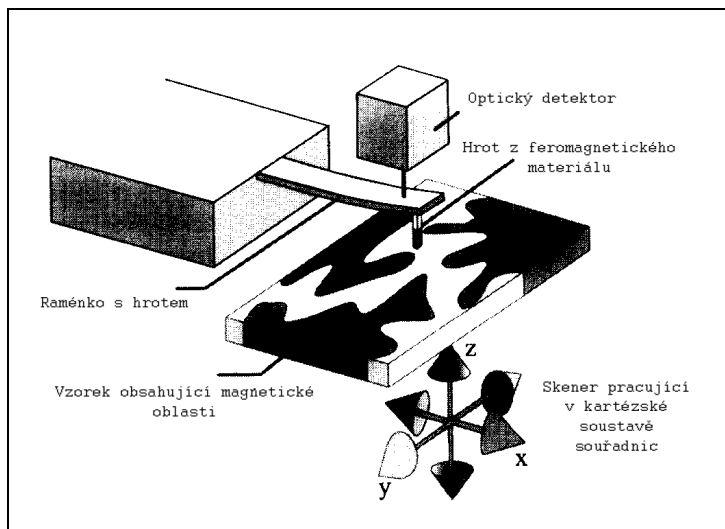
V roce 1986 byla navržena technika spojující STM a profilometrii, kterou autoři G. Binnig, C. F. Quate a Ch. Gerber [1] nazvali mikroskopií atomárních sil (AFM), a při které bylo dosaženo laterálního rozlišení 3 nm a vertikálního rozlišení méně než 1 nm. O rok později se do popředí zájmu dostává metodika, při které se k dosažení obrazu využívá magnetické síly vzniklé interakcí mezi zmagnetovaným povrchem vzorku a zmagnetovaným hrotem [2], později nazývaná jako mikroskopie magnetických sil – Magnetic Force Microscopy (MFM).



Obr. 1 Experimentální uspořádání měřicího zařízení MFM použitého pro mapování magnetických interakcí dle [2].

Do té doby bylo předloženo pouze několik alternativ studia magnetických vlastností povrchů vzorků. Přehledné uspořádání technik založených na magnetických interakcích je možno nalézt např. v [23]. Zmiňme optické techniky založené na Kerrově efektu [3], při kterých však dosahované prostorové rozlišení nepřesáhlo $0,5 \mu\text{m}$ nebo přístup založený na využití elektronového svazku v tzv. lorentzovské mikroskopii [4]. Srovnatelné atomové rozlišení však dosaženo nebylo.

Princip, kterého MFM využívá, je odvozený od metody AFM, kdy lze říct, že MFM je AFM se sondou v podobě magnetického hrotu. S ohledem na dlouhodosahové působení magnetických sil, vyvolaných vzorkem na zmagnetizovaný hrot, jde o měření, které probíhá v nekontaktním režimu. Princip měření je patrný z obr. 2.



Obr. 2 Princip MFM - Pružné raménko s hrotem registruje změny stavu raménka v závislosti na interakci mezi magnetickým polem vzorku a hrotu z feromagnetického materiálu.

Raménko zakončené ostrým magnetickým hrotem je senzorem působící síly. Jakmile je sonda v dostatečné vzdálenosti od povrchu vzorku, obvykle jde o desítky až stovky nanometrů, vlivem magnetických interakcí mezi hrotem a vzorkem dochází ke změnám polohy raménka, které bývají většinou detekovány optickou cestou. Výsledný obraz magnetického pole vzniká skenováním sondy nad povrchem vzorku. Rozměry skenované oblasti se pohybují od 1 – 200 μm .

2. TEORIE MFM

MFM využívá dvou základních detekčních režimů, každý pro specifický typ magnetických interakcí:

- statický režim (DC),
- dynamický režim (AC).

2.1. Statický režim

V tomto režimu raménko přenáší působení magnetické síly mezi vzorkem a hrotem jako výchylku, která pak může být detekčním zařízením měřena. Za výsledný obraz bude přímo zodpovědná síla vychylující raménko.

2.2. Dynamický režim

Tento režim udržuje raménko blízko své rezonanční frekvence. Raménko lze chápat jako harmonický oscilátor pro jehož rezonanční frekvenci můžeme psát

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{ef}}}{m}}, \quad (1)$$

kde m vyjadřuje efektivní hmotnost hrotu a raménka a k_{ef} chápeme jako efektivní konstantu pružnosti materiálu. Efektivní konstanta pružnosti je tvořena dvěma příspěvky

$$k_{\text{ef}} = k - \frac{\partial F}{\partial z}, \quad (2)$$

kde k je konstanta pružnosti raménka. Přiblížíme-li hrot blíže k povrchu vzorku, magnetické síly působící na hrot se vlivem změny vzdálenosti budou také měnit, což dokumentuje člen $\frac{\partial F}{\partial z}$. Toto silové působení hrotu můžeme chápat jako přídavnou konstantu pružnosti raménka, ale v případě velkých výchylek raménka způsobí neharmoničnost oscilací. V případě malých výchylek se tento příspěvek nebude měnit a model harmonického oscilátoru může být zachován

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k - \frac{\partial F}{\partial z}}{m}}. \quad (3)$$

Můžeme si tedy ukázat, že $\frac{\partial F}{\partial z}$ změní rezonanční frekvenci raménka na

$$f = f_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{\partial F}{\partial z}}{k}}, \quad (4)$$

kde f_0 je volná rezonanční frekvence raménka v případě, že nedochází k žádné interakci mezi hrotem a vzorkem.

Existují dva způsoby měření změny rezonanční frekvence raménka:

- (i) Měření amplitudy – raménko osciluje s předem nastavenou frekvencí (bývá větší než volná rezonanční frekvence). Změna rezonanční frekvence vede ke změně oscilační výchylky raménka a následné detekci signálu. Raménka, u nichž dochází k pomalému tlumení oscilací, pro tato měření nejsou vhodná.
- (ii) Měření rezonanční frekvence – oscilace raménka probíhají přesně na rezonanční frekvenci f pomocí amplitudového zesilovače zpětné vazby. Změny v rezonanční frekvenci jsou detekovány přímo FM demodulátorem. Bohužel i v tomto případě může být interpretace dat zavádějící.

2.3. Magnetická interakce

Jak již bylo naznačeno výše, MFM zobrazuje změny magnetické síly ve vzorcích z magnetických materiálů. Důležitou úlohu zde hraje vzdálenost mezi magnetickou sondou a vzorkem. Využijeme opět jistou podobnost s AFM a to v případě, že se hrot dostane do oblastí (vzdáleností) působení krátkodosahových sil. Magnetické síly se zde již neuplatní v takové míře a ve výsledném obraze bude převládat topografie vzorku – analogie nekontaktní AFM.

Budeme-li však pracovat ve vzdálenostech připadajících dalekodosahovému působení sil, začne působit efekt magnetické síly a výsledný obraz bude obrazem magnetického pole.

Přiblížením zmagnetizovaného hrotu do vnějšího magnetického pole vzorku vzniká magnetický potenciál E :

$$E = -\mu_0 \int_V \vec{M}_h \cdot \vec{H}_{vz} dV_h. \quad (5)$$

MFM detekuje magnetickou sílu nebo gradient magnetické síly zprostředkovávaní magnetické interakce mezi hrotem a vzorkem. Působící síla může být vyjádřena

$$\vec{F} = -\nabla E = \mu_0 \int_V \nabla (\vec{M}_h \cdot \vec{H}_{vz}) dV_h, \quad (6)$$

kde integrujeme přes celý objem hrotu, \vec{M}_h je magnetizace hrotu a \vec{H}_{vz} je intenzita magnetického pole vzorku. V poslední době bylo také věnováno mnoho úsilí kvantitativním teoretickým výpočtům týkajícím se kontrastního mechanismu měnícího se magnetického pole v závislosti na tvaru hrotu [5, 6], velikosti povlaku hrotu a magnetické interakci hrot – vzorek [7]. V rámci co největšího zjednodušení teoretických výpočtů se zavádějí nejrůznější aproximace, např. dipólová [8] a modely [9] pro hroty užívané v MFM. Jsou navrhovány počítačové analýzy obrazů vytvořených v MFM pro jednotlivé feromagnetické nanočástice [10]. Porovnávají se dosahované MFM signály jednotlivých nanočástic železa s koloidními clustery a hledají se kvantitativní závislosti mezi jejich obrazy (samostatné nanočástice vykazují zřetelnější signál oproti clusterům) [11].

2.4. Reciprocita v mikroskopii magnetické síly

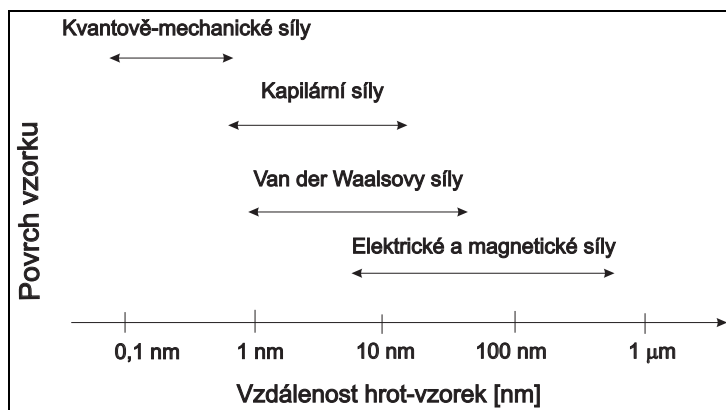
Má-li hrot komplikovanější tvar a složitou magnetickou strukturu, Wright a Hill [12] přišli s myšlenkou teoretický výpočet převést na výpočet magnetické síly, působící na povrch vzorku místo na hrot, tzv. reciprocitu. Podle Newtonova zákona akce a reakce síla působící na vzorek musí být stejně velká jako síla působící na hrot ovšem v opačném směru. Výsledná síla je vyjádřena

$$\vec{F} = \mu_0 \int_V \nabla (\vec{M}_{vz} \cdot \vec{H}_h) dV_{vz}, \quad (7)$$

kde integrujeme přes celý objem vzorku. Výhoda takového přístupu spočívá v tom, že plocha vzorku přes který provádíme integraci, je vymezena pouze oblastmi, kde prochází magnetické pole hrotu. Z rovnice (7) také plyne, že na hrot, který nemá žádné rozptylové pole, nepůsobí žádná magnetická síla. Nutno však také hned dodat, že hrot z magneticky měkkého materiálu je při měření okamžitě polarizován vzorkem a vzniká gradient magnetického pole. Nevýhodu autoři vidí v zeslabení signálu MFM hrotu.

2.5. Nemagnetické interakce

Síly působící mezi hrotem a vzorkem však nejsou pouze magnetické povahy. Mívají i odlišný původ, který do sebe zahrnuje elektrostatické interakce, van der Waalsovy interakce, krátkodosahové i kapilární síly. Během MFM měření se vzdálenost hrotu a vzorku mění řádově mezi desítkami až stovkami nanometrů, což je rozmezí, ve kterém hrají nejdůležitější roli již zmiňované síly magnetické, dále pak elektrostatické, van der Waalsovy, kapilární i kvantově-mechanické (viz obr. 3).



Obr. 3 Oblasti působení jednotlivých sil.

- Elektrostatické síly

Tyto síly se podobně jako síly magnetické nejvíce uplatňují ve vzdálenostech přesahujících 10 nm (tzv. dalekodosahové síly). Detekce elektrostatických sil se provádí v kontaktním [13] nebo nek kontaktním režimu [14]. První zmiňovaná metoda spočívá v přiblížení hrotu k povrchu nevodivého vzorku do vzdálenosti působení přitažlivých van der Waalsových sil, které zprostředkují kontakt hrotu a vzorku. Vzájemným třením se indukuje povrchový náboj. Po oddálení hrotu se měří gradient elektrostatického pole. Výsledná obrazová kontura je pík v místě výskytu náboje. V druhém případě je vzorek umístěn na elektrodu, která je spojena se zdrojem napětí (bias voltage). Hrot je napojen na vysokonapěťový pulsní generátor (25 ms, 100 V), který na povrchu vzorku vytvoří oblasti s kladným nebo záporným povrchovým nábojem. Regulací zdroje napětí lze monitorovat oblasti s povrchovým nábojem nebo bez něj. Elektrostatická síla se dá vyjádřit jako

$$F_{\text{el}} = \frac{\partial C}{\partial z} U_{\text{hv}}^2, \quad (8)$$

kde C je elektrická kapacita mezi hrotem a elektrodou a U_{hv} je přivedené napětí.

- Van der Waalsovy síly

Vliv van der Waalsových sil bývá nejmarkantnější v rozmezích jednotek až desítek nanometrů. Jde o typ elektromagnetických dipól-dipólových interakcí probíhajících mezi atomy. Její původ úzce souvisí s tzv. Lennard-Jonesovou silou (potenciálem). Tento potenciál tvoří ve své podstatě dvě interakce: přitažlivá van der Waalsova síla a odpudivá Pauliho síla. Odpudivá část Lennard-Jonesova potenciálu v sobě zahrnuje Pauliho vylučovací princip, způsobený překrytím vlnových funkcí elektronů dvou interagujících atomů [15]. Van der Waalsovy síly velice silně závisejí na tvaru interagujících součástí. Např. integrací přes všechny dipóly sférického hrotu s poloměrem R a při vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem z_0 dostáváme vztah pro působící van der Waalsovu sílu

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{AR}{6z_0^2}. \quad (9)$$

A je Hamakerova konstanta, jejíž hodnota silně závisí na použitém materiálu a pohybuje se v řádu 10^{-19} J.

- Kapilární síly

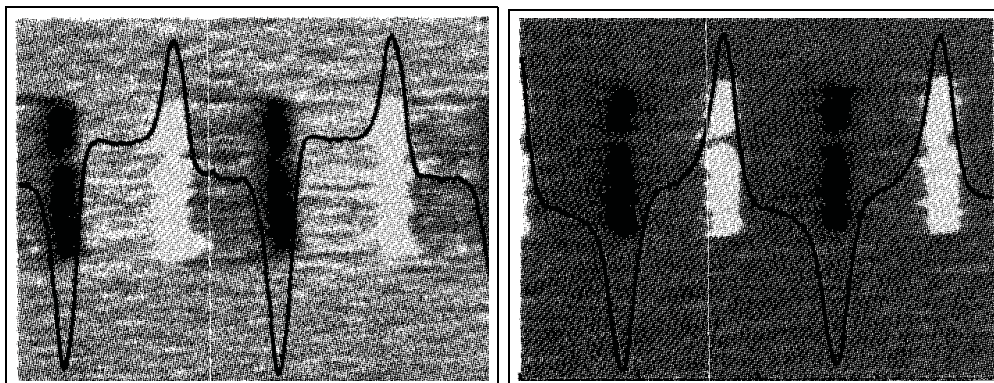
Za normálních podmínek je každý vzorek pokryt tenkou několikananometrovou vrstvičkou. Většinou to bývá voda a další příměsi. Takovýto tenký film bude při měření v interakci s hrotem ovlivňován přitažlivou silou van der Waalsovy interakce (vzdálenost 2 nm). Jakmile hrot protne tuto vrstvičku, objeví se charakteristický kapilární meniscus. Vznikají silně přitažlivé kapilární síly, které hrot táhnou směrem k povrchu vzorku. Dle [16] je vhodné opatřit hrot hydrofóbní vrstvičkou např. (poly-dimethylsiloxan PDMS). Docílí se toho např. prostým přeskenováním křemíkové destičky s PDMS. Takto upraveným hrotem byly zkoumány kapilární interakce a další vlastnosti povrchových sil nejrůznějších povrchů, např. oxidy křemíku, monovrstvy alkylů či perfluoralkylů.

2.6. Vnější magnetické pole

Mikroskopie magnetické síly je však také schopna využít pracovní režim na bázi vnějšího magnetického pole [17]. Myšlenka zavádět vnější magnetické pole do MFM souvisí se snahou minimalizovat neuspořádanost magnetických domén hrotu ovlivňovaných rozptylovým magnetickým polem vzorku. Vnější pole je generováno elektromagnetem, který je umístěn pod vzorkem. Důsledek působení vnějšího pole, které je silnější než rozptylové magnetické pole generované vzorkem, je usměrnění magnetických domén hrotu do jednoho směru. V případě zkoumání médií pro magnetický zápis s podélnou strukturou vnější pole neovlivňuje uspořádání magnetických domén vzorku (médií) a dokonce ani neovlivňuje pořizovaný obraz, vytvořený magnetickou interakcí hrotu a vzorku.

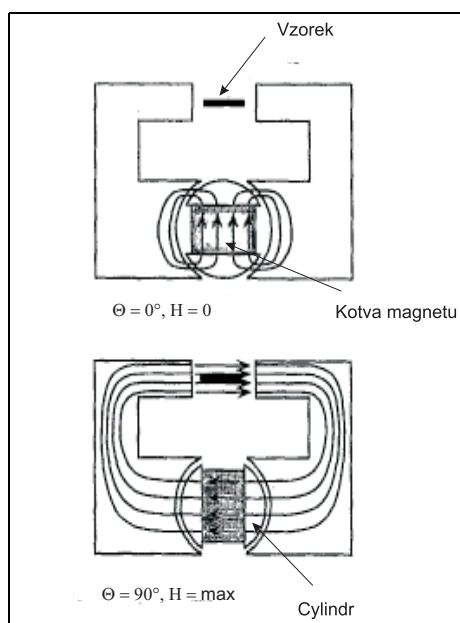
Pro jednoduchost se hrot uvažuje jako jednoduchý konstantní magnetický dipól jehož směr je kolmý k povrchu vzorku. Pro magnetickou sílu pak platí

$$F_{\text{mag}} = \mu_0 \int_{\text{hrot}} M_t \frac{\partial H_z}{\partial z} dV, \quad (10)$$



Obr. 4 Porovnání MFM obrazů periodických stop magnetického média s podélnou strukturou. Obrázek vlevo bez vnějšího magnetického pole, obrázek vpravo s vnějším magnetickým polem. Při použití vnějšího magnetického pole dochází ke zřetelnější obrazové symetrii související s uspořádáním magnetických domén hrotu [18].

kde M_t je magnetizace hrotu, H_z je složka intenzity rozptylového magnetického pole ve směru kolmém k povrchu vzorku a μ_0 je permeabilita vakua. Lze říci, že měřená magnetická síla závisí pouze na parciálním členu, vyjadřujícím rozptýlené magnetické pole vzorku. Projev vnějšího magnetického pole, které je v oblasti mezi hrotem a vzorkem homogenní, je zanedbatelný a nebude detekován.



Obr. 5 Cylindrická kotva sestává z magnetu a dvou měkkých železných plátů. Je-li kotva v pozici $\theta = 0^\circ$ (horní obrázek), magnetický tok je odkloněn ve směru znázorněném indukčními čarami. Je-li kotva v pozici $\theta = 90^\circ$ (dolní obrázek), magnetické pole prochází vzorkem v paralelním směru [19].

Implementace vnějšího magnetického pole do MFM probíhá v těsné blízkosti povrchu vzorku, kdy je toto magnetické pole generováno za pomoci solenoidu. Velká nevýhoda spočívá v zahřívání cívky a možném ovlivnění stability celé metodiky. Proto se pro tyto účely začaly používat permanentní magnety [19]. Autoři použili permanentní magnet prvků vzácných zemin (neodym-železo-borid) opatřený cylindrem (viz obr. 5). Magnetické pole je odkloněno ve směru vzorku nebo prochází pouze cylindrem díky otočné kotvě magnetu.

3. DETEKČNÍ REŽIMY V MFM

Stejně jako ve většině SPM i v MFM je signál z detektoru veden zpětnou vazbou do aktivní jednotky skeneru. Tento pracovní režim se nazývá režimem konstantního signálu (amplitudy, frekvence). Další pracovní režimy se jmenují režim konstantní vzdálenosti a proměnné výchylky. Měření výše zmíněných technik může být provedeno v DC i AC.

- Režim konstantní frekvence

V režimu stálého frekvenčního posuvu je obraz generován pomocí předem nastavené konstantní frekvence, tj.,

$$F_{\text{celk}} = F_{\text{mag}} + F_{\text{el}} + F_{\text{vdW}} = \text{konst.} \quad (11)$$

Obraz v podstatě reprodukuje jako konturu magnetického gradientu. Magnetická síla mezi sondou a vzorkem může být přitažlivá či odpuzivá. Pro správnou funkci MFM je třeba, aby funkční závislost magnetické síly na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem byla monotónní. Uvažujeme-li rovný povrch vzorku, je téměř vždy výsledný obraz odrazem magnetické interakce. U jiných povrchů se však za obrazový vjem již považuje jakási konvoluce magnetického kontrastu a topografie, což pro nás právě ideální není. Jistou možností jak částečně oddělit topografii a magnetický kontrast je přiložit stejnosměrné napětí a jako zpětnovazební sílu využít gradient elektrostatické síly.

- Režim dvojího skenování

Jistou lepší alternativou se zdá být metoda založená na dvojím skenování. Topografie vzorku je zde zobrazena pomocí pokleповého režimu s využitím oscilační amplitudy raménka jako kontrolního (referenčního) signálu (zpětné vazby) [20]. Magnetický kontrast pak jednoduše docílíme přeskenováním již naměřeného topografického signálu pomocí fázového posuvu nebo frekvence raménka v jisté předem stanovené výšce od povrchu vzorku.

- Režim konstantní vzdálenosti

Obraz získávaný na základě tohoto pracovního režimu je závislý na frekvenčním signálu stejném jako při režimu konstantní frekvence s tím rozdílem, že skenování probíhá velmi rychle. Nutno také dodat, že jako pozůstatek prvně zmiňovaného pracovního režimu zde opět do jisté míry splývá magnetický kontrast a topografie (zejména u nerovných povrchů vzorků). Proto se uspořádání měřicího režimu poněkud liší. Místo toho, abychom se snažili o znázornění povrchu vzorku (topografie), sonda skenuje povrch v předem nastavené výšce, zatímco se sledují pouze změny frekvenčního posunu raménka. Nevyhnutelný sklon vzorku je kompenzován elektronicky. Nulové nebo velice malé předpětí vyvažuje magnetické odchylky jak vzorku tak hrotu při pořizování dat. Takovéto uspořádání minimalizuje příspěvky elektrostatických sil k celkovému kontrastu. Ukazuje se, že tento režim dosahuje také nejlepších poměrů signál-šum při poměrně vysoké rychlosti skenování.

3.1. Separace topografie a magnetického signálu

V rámci dosažení co nejlepšího rozlišení magnetického obrazu je nutno s MFM hroty pracovat co možná nejbliže povrchu vzorku. Při snižování vzájemné vzdálenosti hrotu a vzorku však nabývají na intenzitě nemagnetické interakce přispívající tak k šumu MFM signálu. Výsledkem je splývání topografického kontrastu a magnetického obrazu. Kvantitativní výsledky mohou být interpretovatelné pouze z čistých MFM obrazů a nikoli topografie. Vzhledem k tomu, že rozložení magnetických dipólových momentů vzorku prakticky nelze předpokládat stejně tak, jako povahu magnetických domén vzorku, je velice obtížné nalézt univerzální popis působící magnetické síly v závislosti na pracovní vzdálenosti hrotu a vzorku [21].

Existuje celá řada experimentů, které vedou k uspokojivé separaci topografického kontrastu od magnetického signálu. Ve většině případů jde o modulaci magnetické nebo nemagnetické části signálu. O modulaci magnetické části signálu hovoříme převážně tehdy, využíváme-li účinky vnějšího pole.

Jiný přístup [22] spočívá ve stabilizaci vzdálenosti hrotu a vzorku za pomoci tzv. konstantní coulombovské síly (elektrostatická interakce). Přivedené napětí mezi hrot a vzorek udržuje vzdálenost konstantní. Výchyly raménka budou v tomto případě pouze odrážet magnetické interakce a dochází k úplné separaci topografie a magnetického obrazu.

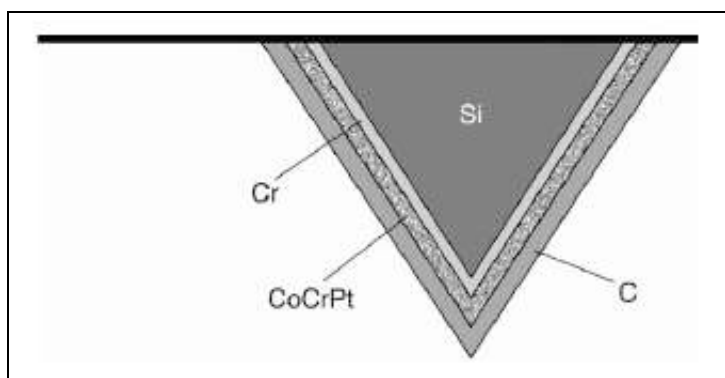
Jistou možností je skenování topografie vzorku nejprve v jednom řádku (rastru) a následněm přeskenování magnetického signálu na téže linii nebo obdobně skenovat dokonce jednotlivé pixely. Nároky na stabilitu měřicího zařízení jsou však velmi vysoké.

4. HROTY POUŽÍVANÉ V MFM

V rámci stále rostoucích požadavků na rozlišení dosahované technikami mikroskopie magnetické síly, je nutno stále hledat další vylepšení vlastností skenujících prvků – hrotů. Materiál, ze kterého je hrot vyroben musí mít co největší magnetický moment pro dosažení co nejlepšího signálu. Pro tento účel by bylo ideální sestavit hrot z materiálu o jedné magnetické doméně a získat tak maximální hodnotu magnetického momentu a tím pádem malé rozptylové pole a dobrou citlivost.

V poslední době se stává velice atraktivní studium magnetických materiálů pomocí vnějších magnetických polí, které jsou dostatečně silné, aby došlo ke změně magnetizace vzorku a tedy celého obrazového mechanismu během měření [24]. Osvědčilo se hroty vyrábět z magneticky tvrdých materiálů pro jejich značnou odolnost vůči vnějšímu poli nebo naopak z velice měkkých magnetických materiálů, které pak nevykazují žádné hysterezní smyčky.

Jedny z prvních publikovaných AFM technik využívaly ke snímání působících sil raménka pokrytých kovovými fóliemi (Au), na nichž byl nalepen diamantový hrot [1]. K mapování magnetických sil se používaly kobaltové nebo niklové drátky [25]. Na wolframové drátky byly naprašovány nebo galvanicky nanášeny tenké vrstvy feromagnetik [26]. V poslední době se spíše využívá křemíkových nebo křemík–nitridových hrotů (viz obr. 6) pokrytých vhodnou vrstvou magneticky aktivních látek (Co, $\text{Co}_{71}\text{Pt}_{12}\text{Cr}_{17}$, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) [27, 28].



Obr. 6 Schématické znázornění raménka a nanesených vrstev magnetických materiálů, které pokrývají křemíkový hrot [29].

4.1. Hroty z magneticky měkkých materiálů

Směry magnetických momentů takovýchto hrotů vždy podléhají vlivu přiloženého vnějšího magnetického pole. Hrot bude vždy ovlivňován přitažlivými silami a vytvořený obraz bude vždy odrazem absolutní hodnoty rozptylového magnetického pole [30]. Jejich nevýhoda spočívá ve ztrátě informace o polaritě rozptylového pole. Byla zaznamenána i výroba sférických magnetických hrotů, např. [31].

Ideálním měkkým magnetickým hrotem by se stala superparamagnetická částice, protože magnetický moment superparamagnetického hrotu by se přizpůsoboval měnícímu se magnetickému poli.

4.2. Hroty z magneticky tvrdých materiálů

Během skenování by se hodnoty magnetizace u tohoto typu hrotu neměly měnit, což nám umožňuje získat informaci o směru působícího rozptylového pole vzorku. Na druhou stranu není možné vyrobit hroty, které by byly schopny udržet směr magnetického momentu konstantní při vysokých vnějších polích na neomezeně dlouho. Vzhledem ke směru působícího vnějšího magnetického pole mohou nastat dva efekty

- směr působení vnějšího magnetického pole je rovnoběžný se směrem magnetického momentu hrotu

(největší vliv na změny magnetického dipólu hrotu – se změnou směru magnetického momentu hrotu se mění i kontrast dosaženého magnetického obrazu)

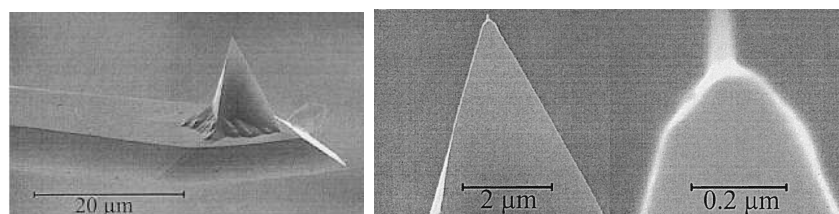
- směr působení vnějšího magnetického pole není rovnoběžný se směrem magnetického momentu hrotu

(se zvyšujícím se celkovým příspěvkem působících polí se snižuje schopnost měnit dipólový moment hrotu).

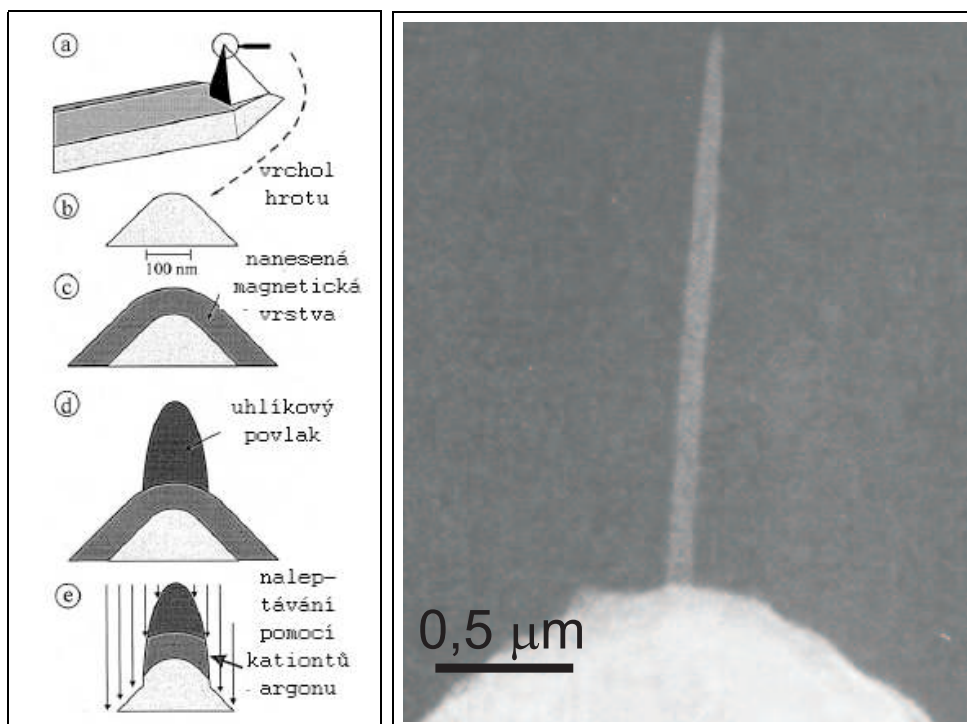
5. ZDOKONALENÉ HROTY POUŽÍVANÉ V MFM

Jak již bylo několikrát řečeno, rozlišení MFM úzce souvisí s magnetickými vlastnostmi hrotu, který je vystaven rozptylovému magnetickému poli vzorku a také jejich vzájemnou vzdáleností. V rámci tohoto požadavku je tedy velice žádoucí co nejvíce snížit velikost magneticky citlivé části hrotu a s celou sondou se pohybovat co nejbližší povrchu měřeného vzorku.

Literatura nabízí poměrně široké spektrum přístupů, které dostatečně dobře suplují nároky na vhodnou miniaturizaci a výrobu magnetických hrotů. Zmíňme ty nejdůležitější : EBD – electron beam deposition [34], FIB – focused ion beam milling [36] a MWNT – multiwalled nanotubes [37].



Obr. 7 Levý obrázek je pořízen v režimu SEM a znázorňuje běžně používaný hrot AFM před EBD. Pravý obrázek je pořízen ve stejném režimu a znázorňuje speciálně upravený hrot pro MFM měření po EBD [32].



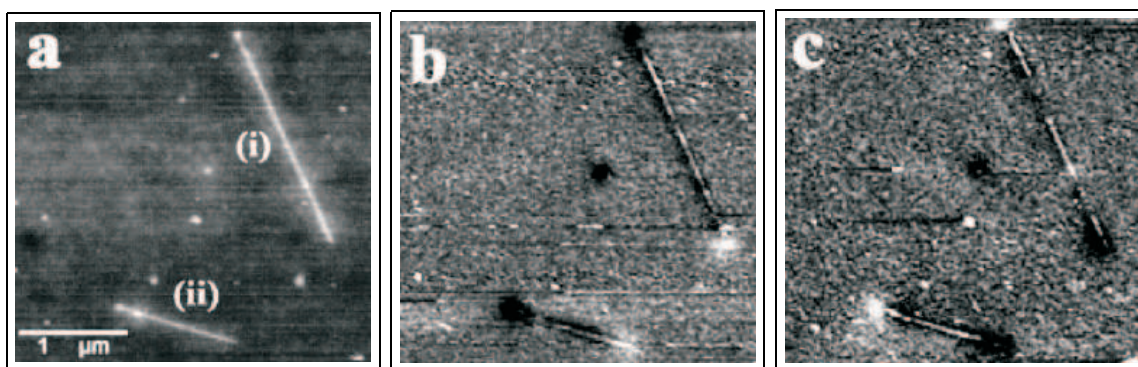
Obr. 8 V levém obrázku je schématické znázornění přípravy hrotů pomocí EBD – kroky a-e [33, 34]. Na pravém obrázku je hotový hrot [35], obrázek pořízen metodou SEM.

Efektivní měřicí rozpětí sondy (magneticky citlivá část) je omezeno na malou částici z magnetického materiálu, která je umístěna na vrchol (špičku) sondy [33]. Konečná část hrotu se pokrývá 50 – 100 nm tenkou vrstvou magnetického filmu odpovídajícího materiálu (CoCr). V dalším kroku se přemístí takto upravený nosník do vzorkové komory skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), přičemž je elektronový svazek zaměřen přesně na vrcholek a ozařuje jej zhruba 10 – 15 minut. Vzhledem k rozkladu zbytkových uhlovodíků (chápeme jako příměs či nečistota) na povrchu koncové části hrotu vlivem silného proudu elektronů se dále vytváří tenká vrstva uhlíku. V dalším kroku se povrchová uhlíková maska leptá pomocí kationtů Ar^+ . Čas potřebný k leptání a proud iontů jsou nastaveny tak, že odkrytý magnetický materiál je úplně odstraněn z nosníku, zatímco středová část uhlíkového hrotu není zcela vyleptána. Výsledkem celého postupu je koncová část nosníku, v němž je obnažena drobná magnetická částice (viz obr. 8 – kroky a-e).

6. APLIKACE V MFM

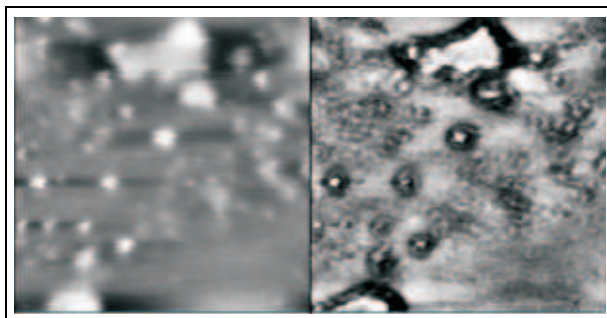
Mikroskopie magnetické síly se dnes již stává běžnou experimentální mikroskopickou technikou využitelnou v mnoha oblastech výzkumné činnosti. Mezi nejznámější aplikace patří studium magnetického zápisu [25], výzkum v oblasti pevných látek např. [38] a supravodivosti [39], ale i další čistě nano-biologické či chemické disciplíny. Věnujme se poněkud vědecky zanedbávanější oblasti využití MFM, kterou je studium magnetických nanočástic.

S pomocí MFM byly provedeny nové studie nanodrátků [40] např. Fe_3B , které naznačují, že jde o feromagnetika s jedno-doménovou strukturou, čímž potvrzují jejich uplatnění v podobě magnetických kompozitů, hrotů MFM nebo vhodných komponentů pro magnetický zápis.



Obr. 9 Obrázek Fe_3B nanodrátku pořízený technikou AFM (a) a stejný obrázek pořízený technikou MFM (b). Poslední obrázek pořízený technikou MFM po obrácení směru magnetizace hrotu (c). Obrácení magnetizace hrotu se projeví změnou polohy světlých a tmavých konců nanodrátků [40].

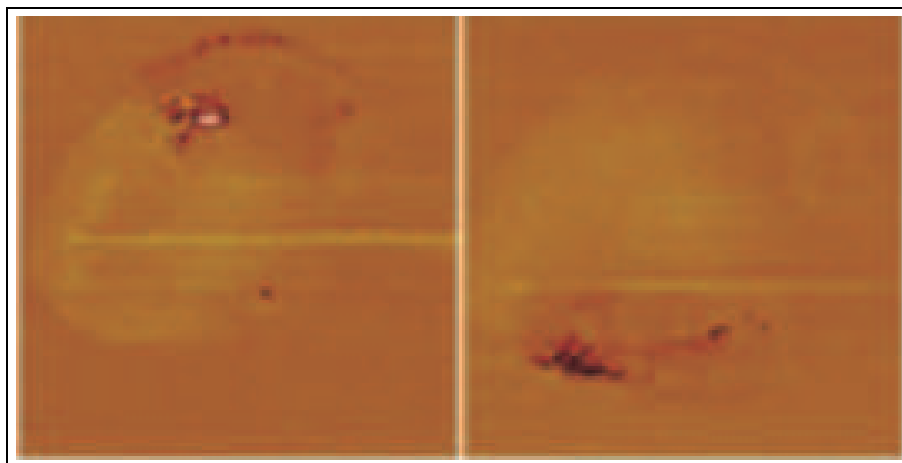
Velice zajímavou aplikací se stává i studium magnetotaktických bakterií (např. [41]). V buňkách magnetotaktických bakterií mineralizují tzv. magnetozómy. Jde o částice magnetitu, Fe_3O_4 nebo Fe_3S_4 s jednou magnetickou doménou pokryté lipid-proteinovou membránou. Lineární řetězek magnetozómů je orientován podél osy symetrie buňky a vytváří tak permanentní magnetický dipól.



Obr. 10 Porovnání obrazů pořízených technikou AFM (vlevo) a MFM (vpravo) izolovaných magnetozomů a jejich clusterů zmagnetovaných kolmo vzhledem k povrchu vzorku. Světlé a tmavé skvrny v MFM obraze reprezentují odpudivé (bílé) nebo přitažlivé (tmavé) oblasti.

Další studie [45] se týká využití magnetických nanočástic a MFM jako efektivního a citlivého detekčního zařízení např. pro streptavidin. Došlo k navázání magneticky aktivní nanočástice na streptavidin a pomocí MFM k její lokalizaci – výhled do budoucna jako dokonalé magnetické markery pro bio-detekci.

V neposlední řadě se MFM využívá jako vynikající detekční zařízení pro potvrzení přítomnosti antirakoviných látek v lidských buňkách postižených leukémií [46]. Oligonukleotidy pokryté nanočásticemi oxidů železa byly vkomponovány blízko postižených buněk a pomocí topografie a MFM se sledovala morfologie např. apoptózy (programovaná buněčná smrt) nádorových buněk.



Obr. 11 Obrázky pořízené technikou MFM. Nanočástice jsou ve tkáni znázorněny jako tmavé oblasti [46].

7. ZÁVĚR

V průběhu několika posledních let se mikroskopie magnetické síly vyvinula z čistě výzkumného nástroje na široce používanou mikromagnetickou zobrazovací metodiku. Tato adaptabilní měřicí technika vede k obsáhlému zobrazování nejrůznějších magnetických vzorků bez náročných příprav. Největší překážka tkví v korektní a kvantitativní interpretaci dat. Přesto vše je mikroskopie magnetické síly velice užitečným nástrojem v oblastech mikro- či nano-magnetismu.

LITERATURA

- [1] Binnig G., Quate C. F., Gerber Ch., **Atomic force microscope**, *Physical Review Letters*, **56**, 930–933, 1986.
- [2] Martin Y., Wickramasinghe H. K., **Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution**, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1455–1457, 1987.
- [3] Argyle B. F., Terrenzio E., **Magneto-optic observation of Bloch lines**, *Journal of Applied Physics*, **55**, 2569, 1984.
- [4] Suits J. S., Geiss R. H., Lin C. J., Rugar D., Bell A. E., **Lorentz microscopy of micron-sized laser-written magnetic domains in TbFe**, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 419, 1986.
- [5] Wadas A., Hug J., **Models for the stray field from magnetic tips used in magnetic force microscopy**, *Journal of Applied Physics*, **72**, 203–206, 1992.
- [6] Wadas A., Grütter P., **Theoretical approach to magnetic force microscopy**, *Physical Review B*, **39**, 12013–12017, 1989.
- [7] Bryant P., Schultz S., Fredkin D. R., **Modeling the behavior of the magnetic force microscopy**, *Journal of Applied Physics*, **69**, 5877–5879, 1991.
- [8] Hartmann U., **The point dipole approximation in magnetic force microscopy**, *Physics Letters A*, **137**, 475, 1989.
- [9] Tomlinson S. L., Farley A., N., **Micromagnetic model for magnetic force microscopy tips**, *Journal of Applied Physics*, **81**, 5029–5031, 1997.
- [10] Ovchinnikov D. V., Bukharev A. A., **The computer analysis of MFM images of separate ferromagnetic nanoparticles**, *Scanning tunneling microscopy/spectroscopy and related techniques: 12th International Conference STM’03*, AIP Conference Proceedings, **696**, 634–641, 2003.
- [11] Pedreschi F., Sturm J. M., O’Mahony J. D., Flipse C. F. J., **Magnetic force microscopy and simulations of colloidal iron nanoparticles**, *Journal of Applied Physics*, **94**, 3446–3450, 2003.
- [12] Wright C. D., Hill E. H., **Reciprocity in magnetic force microscopy**, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 433–435, 1995.
- [13] Terris B. D., Stern J. E., Rugar D., Mamin H. J., **Contact electrification using force microscopy**, *Physical Review Letters*, **63**, 2669–2672, 1989.
- [14] Terris B. D., Stern J. E., Rugar D., Mamin H. J., **Localised charge force microscopy**, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 374–377, 1990.
- [15] Stifter T., Marti O., Bhushan B., **Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy**, *Physical Review B*, **62**, 13667–13673, 2000.
- [16] Malotky D. L., Chaudhury M. K., **Investigation of capillary forces using atomic force microscopy**, *Langmuir*, **17**, 7823–7829, 2001.
- [17] Gomez R. D., Burke E. R., Mayergoyz I. D., **Magnetic imaging in the presence of external magnetic fields: Technique and applications**, *Journal of Applied Physics*, **79**, 6441–6446, 1996.
- [18] Madabhushi R., Gomez R. D., Mayergoyz I. D., **Magnetic biasing and MFM image reconstruction**, *IEEE Transaction On Magnetics*, **32**, 4147–4149, 1996.
- [19] Proksch R., Runge E., Hansma P. K., Foss S., Walsh B., **High field magnetic force microscopy**, *Journal of Applied Physics*, **78**, 3303–3307, 1995.
- [20] San Paulo A., Garcia R., **Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy**, *Physical Review B*, **64**, 1–4, 2001.

- [21] Zhu X., **Magnetic force microscopy studies of submicron and nanoscale magnet arrays**, *PhD thesis*, Mc Gill University, Montreal, 2002.
- [22] Schönenberg C., Alvaro S. F., Lambert S. E., Sanders I. L., **Separation of magnetic and topographic effects in force microscopy**, *Journal of Applied Physics*, **67**, 7278–7280, 1990.
- [23] Dan Dahlberg E., Proksch R., **Magnetic microscopies: the new additions**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **200**, 720–728, 1999.
- [24] Babcock K. L., Elings V. B., Shi J., Awschalom D. D., Dugas M., **Field-dependence of microscopic probes in magnetic force microscopy**, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 705–707, 1996.
- [25] Rugar D., Mamin H. J., Guethner P., Lambert S. E., Stern J. E., McFadyen I., Yogi T., **Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media**, *Journal of Applied Physics*, **68**, 1169–1183, 1990.
- [26] den Boef A. J., **Preparation of magnetic tips for a scanning force microscope**, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2045–2047, 1990.
- [27] Grütter P., Rugar D., Mamin H. J., Castillo G., Lin C.-J., McFadyen I. R., Valletta R. M., Wolter O., Bayer T., Greschner J., **Magnetic force microscopy with batch-fabricated force sensors**, *Journal of Applied Physics*, **69**, 5883–5885, 1991.
- [28] Sueoka K., Sai F., Parker K., Arnoldussen T., **Study of magnetic characteristic of tips for magnetic force microscopy**, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1618–1622, 1994.
- [29] Matteucci G., Frost B. G., Medina F. F., **Study of the field around magnetic force microscopy probes using electron holography**, *Ultramicroscopy*, **99**, 95102, 2004.
- [30] Grütter P., Rugar D., Mamin H. J., Castillo G., Lambert S. E., Lin C.-J., Valletta R. M., Wolter O., Bayer T., Greschner J., **Batch fabricated sensors for magnetic force microscopy**, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1820–1822, 1990.
- [31] Lemke H., Göddenhenrich T., Bochem H. P., Hartmann U., Heiden C., **Improved microtips for scanning probe microscopy**, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 2538–2541, 1990.
- [32] Koblishka M. R., Hartmann U., **Recent advances in magnetic force microscopy**, *Ultramicroscopy*, **97**, 103112, 2003.
- [33] Leinenbach P., Memmert U., Schelten J., Hartmann U., **Fabrication and characterization of advanced probes for magnetic force microscopy**, *Applied Surface Science*, **144–145**, 492496, 1999.
- [34] Jumpertz R., Leinenbach P., van der Haart A. W. A., Schelten J., **Magnetically refined tips for Scanning Force Microscopy**, *Microelectronic Engineering*, **35**, 325–328, 1997.
- [35] Akama Y., Nishimura E., Sakai A., Murakami H., **New scanning tunneling microscopy tip for measuring surface topography**, *J. Vac. Sci. Technol.A*, **8**, 429–433, 1990.
- [36] Vasile M. J., Grigg D., Griffith J. E., Fitzgerald E., Russell P. E., **Scanning probe tip geometry optimized for metrology by focused ion beam ion milling**, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 35693572, 1991.
- [37] Dai H., Hafner J. H., Rinzler A. G., Colbert D. T., Smalley R. E., **Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy**, *Nature*, **384**, 147–150, 1996.
- [38] Folks L., Woodward R. C., **The use of MFM for investigating domain structures in modern permanent magnet materials**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **190**, 28–41, 1998.
- [39] Coffey M. W., **Magnetic force microscopy of superconductors**, *International Journal of Engineering Science*, **36**, 1493–1509, 1998.
- [40] Li Y., Tevaarwerk E., Chang R. P. H., **Ferromagnetic iron boride (Fe₃B) nanowires**, *Chem. Mater.*, **18**, 2552–2557, 2006.
- [41] Proksch R. B., Schäffer T. E., Moskowitz B. M., Dahlberg E. D., Bazylinski D. A., Frankel R. B., **Magnetic force microscopy of the submicron magnetic assembly in a magnetotactic bacterium**, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2582–2584, 1995.
- [42] Ginger D. S., Zhang H., Mirkin Ch. A., **The evolution of dip-pen nanolithography**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 30–45, 2004.

- [43] Richter J., Mertig M., Pompe W., Mönch I., Schackert H. K., **Construction of highly conductive nanowires on DNA template**, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 536–538, 2001.
- [44] Nyamjav D., Kinsella J. M., Ivanisevic A., **Magnetic wires with DNA cores: A magnetic force microscopy study**, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 093107-1–093107-3, 2005.
- [45] Amemiya Y., Tanaka T., Yoza B., Matsunaga T., **Novel detection system for biomolecules using nano-sized bacterial magnetic particles and magnetic force microscopy**, *J. Biotechnology*, **120**, 308–314, 2005.
- [46] Shen H., Long D., Zhu L., Li X., Dong Y., Jia N., Zhou H., Xin X., Sun Y., **Magnetic force microscopy analysis of apoptosis of HL-60 cells induced by complex of antisense oligonucleotides and magnetic nanoparticles**, *Biophysical Chemistry*, **122**, 1–4, 2006.