

# 变温扫描力显微镜在材料微区物性研究中的应用\*

谢中<sup>1,2</sup> 罗恩洲<sup>3</sup> 许建斌<sup>3</sup> I. H. Wilson<sup>3</sup> 彭海兵<sup>1</sup>  
王祝盈<sup>2</sup> 陈小林<sup>2</sup> 翦知渐<sup>2</sup> 赵立华<sup>2</sup> 赵柏儒<sup>1</sup>

(1 中国科学院物理研究所 国家超导重点实验室 北京 100080; 2 湖南大学应用物理系 长沙 410082;  
3 香港中文大学电子工程系 材料科学与技术研究中心)

**摘要** 文章简要地介绍了一种由自制微型薄膜电阻加热台和商用扫描力显微镜构成的变温扫描力显微镜系统,获得的样品最高温度达 215℃.运用该系统对铁电和铁磁畴随温度的演变进行了研究,在 TGS 单晶和人工磁化的高密度软磁盘磁记录材料中分别观察到了居里点附近发生的铁电-顺电及铁磁-顺磁相变.文中还介绍了变温扫描力显微镜在其他材料领域的微区物性研究中应用的可能性.  
**关键词** 变温扫描力显微镜,铁电畴,铁磁畴,微区测量

## TEMPERATURE VARIABLE SCANNING FORCE MICROSCOPY (TVSFM) AND ITS APPLICATIONS IN LOCAL PROPERTIES MEASUREMENTS OF MATERIALS ON NANOMETER SCALE

XIE Zhong<sup>1,2</sup> LUO En-Zhou<sup>3</sup> XU Jian-Bin<sup>3</sup> I. H. Wilson<sup>3</sup> PENG Hai-Bing<sup>1</sup>  
WANG Zhu-Ying<sup>2</sup> CHEN Xiao-Lin<sup>2</sup> JIAN Zhi-Jian<sup>2</sup> ZHAO Li-Hua<sup>2</sup> ZHAO Bai-Ru<sup>1</sup>

(1. National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080; 2. Applied Physics Department of Hunan University, Changsha 410082; 3. Electronic Engineering Department and Materials Science & Technology Research Centre, The Chinese University of Hong Kong)

**Abstract** In this paper, we briefly discuss an newly developed temperature variable scanning force microscopy (TVSFM) which is composed by a home-built mini film resistor heating stage and a commercial atomic force microscopy. With the heating stage, the sample surface temperature can be as high as 215℃. The stage has been applied to in situ observation of the ferroelectric-paraelectric phase transition of TGS single crystalline and the ferromagnetic-paramagnetic phase transition of the magnetic film from a floppy disk around Curie temperature. The potential applications of this technology in other fields are also described.

**Key words** TVSFM, ferroelectric domain, ferromagnetic domain, local measurement

扫描力显微镜是原子力显微镜及其衍生的一个大家族,如电力显微镜、磁力显微镜、摩擦力显微镜、导电显微镜、化学力显微镜等的总称.在材料、表面、生物、化学等众多科学研究领域中,许多研究的前沿已进入到纳米或分子水平.扫描力显微镜作为一种具有纳米尺度分辨率的研究工具,由于不需要特别的样品制备,分辨率高,直接在大气环境中使用,操作简便而得到了越来越广泛的应用<sup>[1-11]</sup>.运用不同的扫描力成像技术,在获得样品表面纳米尺度分辨率形貌信息的同时,还可获得与形貌结构对应的力

学(摩擦力显微镜<sup>[3]</sup>)、电学(电力显微镜<sup>[4,5]</sup>、导电显微镜<sup>[7]</sup>)、磁学(磁力显微镜<sup>[12,13]</sup>)、化学(化学力显微镜<sup>[11]</sup>)等物性的信息.使与形貌结构对应的物性在纳米尺度上的变化成为“可视”的.普通的扫描力显微镜只能在常温下工作.由于材料的力学、电学、磁学、化学等性能和结构与温度密切相关,将变温

\* 国家“九五”攀登计划及香港 RGC 基金资助项目  
2000 - 01 - 26 收到初稿,2000 - 04 - 03 修回  
E-mail: xiezhong@mail.hunu.edu.cn

扫描力显微镜技术引入到材料纳米尺度的微区物性研究中,具有显而易见的重要意义。

所谓变温扫描力显微镜(temperature variable scanning force microscopy, 简称为 TVSFM), 实质上就是在普通的扫描力显微镜系统中加上对样品温度的控制功能。一般的扫描力显微镜由于扫描头与探针间的空间非常有限(以 Digital Instruments 公司的 J 头为例, 其空间  $\leq \phi 15 \times 10 \text{ m}^3$ )。为了在扫描力显微镜系统中实现对样品的温度控制, 国际上有数个研究小组从不同的途径进行了努力<sup>[14-21]</sup>。早期, 最直接的解决办法是将整个扫描力显微镜的镜体置于一个温度可控的小环境中(如一个能放下整个扫描力显微镜镜体的恒温箱)。通过改变小环境的温度, 达到改变样品温度的目的。待样品与系统在所需温度下达到稳定平衡后再进行扫描力成像, 从而绕开了由于空间太小而难以安装加热器的困难。有数个小组用此方法在真空中或干氮气环境下, 获得了从 6 K 到 300 K 的变温图像<sup>[13-15]</sup>。因为扫描力显微镜系统中的压电陶瓷扫描管和电子电路装置是设计在室温工作的, 这种方法受到了最高上限温度不能超过 40 °C 的限制。当温度超过 40 °C 后, 由于温升引起的电子系统的漂移和信号中的热噪声, 使得难以得到满意的图像。这使该方法在更高温度范围的应用受到了限制。后来是采用薄膜加热技术制作微型加热器, 将样品直接加热, 而让系统工作在室温状态。有几个研究组在 100 °C 以下的温度范围内获得了满意的图像<sup>[15, 16]</sup>。最近, Soh<sup>[13]</sup>等报道了最高温度达到 140 °C 的最新结果。他们运用变温磁力显微镜, 获

得了自发磁畴在居里点相变的图像。我们在铁电与铁磁薄膜材料的相变研究中, 开发了一套能直接在 Nanoscope II 型原子力显微镜上使用的微型样品加热台。样品表面最高温度达到 215 °C。就我们所知, 该温度范围是国际上目前所能达到的最好水平。图 1 是变温扫描力显微镜系统原理简图。该加热台采用了薄膜作为电阻加热体, 采用热电偶和 P-N 结分别作为高温 (>100 °C) 和低温 (<100 °C) 工作时的温度传感器。运用具有自整定功能的 PID 调节器作温度控制器, 控制精度达到 0.05 °C。图 2 为硅片上沉积的金薄膜, 经光刻后形成的  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  的标准栅格在不同温度下以接触模式扫描形成的图像。运用一低噪声放大器将温度信号放大后 (<10 V) 直接送入用户成像信号通道, 可在对形貌、物性扫描成像的同时, 记录下温度图像(关于微型加热台详情将另文发表<sup>[12]</sup>)。

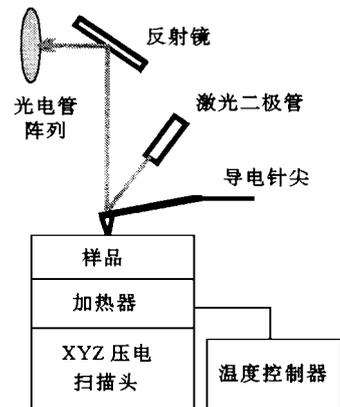


图 1 变温扫描力显微镜系统结构示意图

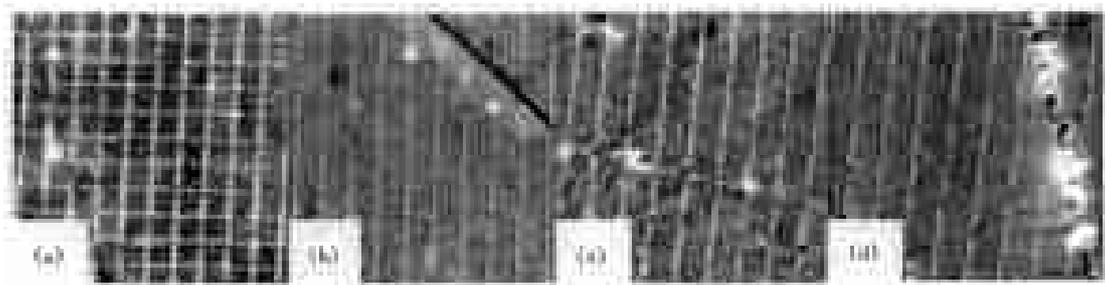


图 2 硅片上沉积的金薄膜, 经光刻后形成的  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  的标准栅格在不同温度下以接触模式扫描形成的图像  
(a) 22 °C; (b) 114 °C; (c) 166 °C; (d) 215 °C

运用该变温系统, 对 TGS 单晶进行了变温电力显微镜研究, 对磁记录材料的人工磁畴, 进行了变温磁力显微镜研究。本文还结合我们的工作, 对变温扫描力显微镜在材料纳米尺度上物性研究中的应用作了简要介绍。

## 1 在 TGS 单晶自发极化铁电畴密度和强度随温度变化研究中的应用

TGS[ $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ ] 是一种众所周

知的铁电材料.由于它是少数几种在居里点具有典型的二级相变的晶体而吸引着人们的兴趣.居里点下,TGS 作为单轴铁电相存在,自发极化  $P$  沿着晶体学  $b$  轴而具有  $180^\circ$  反向平行畴结构.在二级相变中,人们最感兴趣的是居里点附近的临界行为.无论从实验的观点还是从理论的角度,人们都非常希望能在纳米尺度上对相变过程中畴的演变进行原位高分辨率的观察.我们将沿垂直于  $b$  轴方向解理的 TGS 单晶薄片置于变温样品台上.Nanoscope III型原

子力显微镜工作在 DC - EFM 模式(动态接触电力显微镜模式).导电针为  $Si_3N_4$  基上镀有 TiN 导电膜的探针.图 3 是居里点附近观察到的铁电单畴随温度变化由单畴到多畴最后进入顺电相的过程.通过对畴的极化强度和密度随温度变化的统计处理,得到与 Landau 的平均场理论吻合的结果.它形象地揭示了铁电畴随温度的演化过程.详尽的研究结果见文献[8].

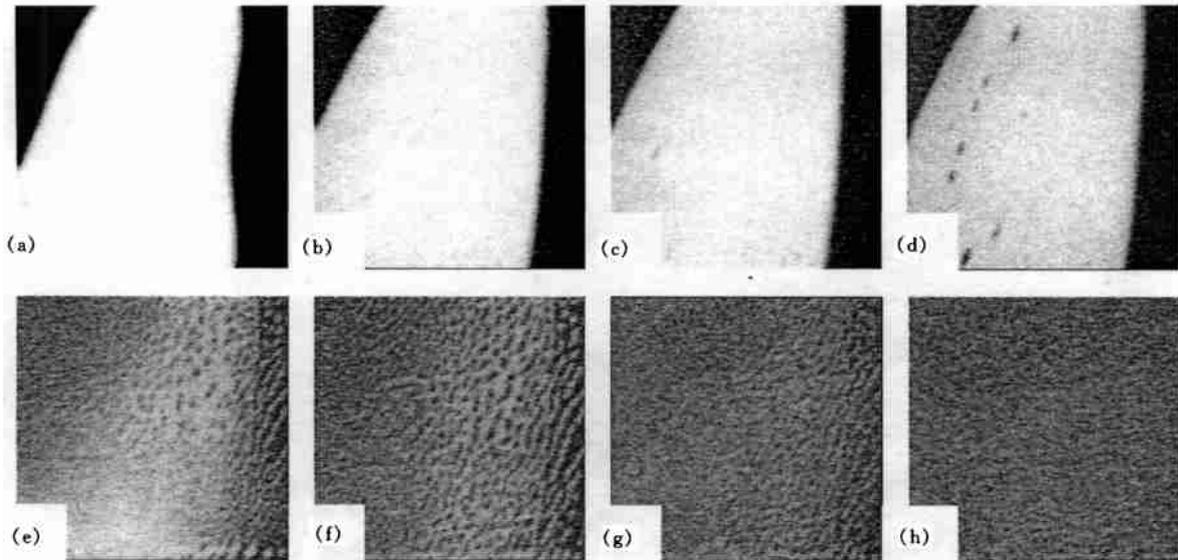


图 3 TGS 单晶由铁电单畴 → 多畴 → 顺电相的演变  
(a)室温;(b)(c)(d)(e)(f)为低于  $49^\circ C$ ;(g)接近  $49^\circ C$ ;(h)高于  $49^\circ C$ ,畴结构完全消失,样品进入顺电相  
(工作模式:变温 DC - EFM;扫描范围:  $20 \times 20 \mu m^2$ )

## 2 对铁磁 - 顺磁相变过程的观察

为了观察铁磁相变,我们从写满数据的软磁盘

上剪下一片作为样品.磁探针是由  $Si_3N_4$  基探针上镀 Co 膜经磁化后得到的(探针由 DI 公司供应).Nanoscope III原子力显微镜系统工作在磁力显微镜模式.图 4(a) - (h) 是采用相位成像得到的.图 4

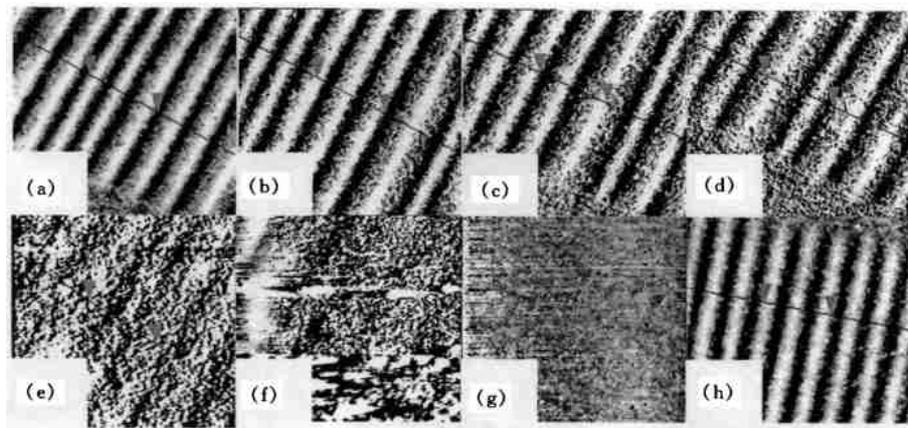


图 4 1.44 Mb 高密软磁盘上人工磁畴随温度的演变  
(a)  $22^\circ C$ ;(b)  $68^\circ C$ ;(c)  $114^\circ C$ ;(d)  $125^\circ C$ ;(e)  $137^\circ C$ ;(f)  $152^\circ C$ ;(g) 样品冷却到  $22^\circ C$ ;(h)  $22^\circ C$ ,另一新鲜样品  
(工作模式:变温 MFM;扫描范围:  $20 \times 20 \mu m^2$ ;相位成像)

(a) —(f) 显示了磁畴随温度演变的过程. 在室温下, 清晰的黑白相间的条纹[图 4(a)]代表了正向和反向磁畴, 它对应于计算机数据中二进制编码的“0”和“1”. 随着温度的升高, 畴的衬度逐渐降低. 它意味着磁畴的磁化强度在随温度的升高而降低, 其正、反向畴的边缘亦开始变得模糊. 在约 152 °C 时, 磁畴完全消失, 样品进入顺磁相. 用同一探针, 待样品从 152 °C 冷却到室温后成像, 畴的结构不能恢复, 即原来记录在上的信息已消失[图 4(g) 所示]. 这表明样品中畴的结构已由于温升使材料发生了相变而消失. 为了确认该变化不是因为探针本身在高温下磁性消退引起的, 仍用同一探针, 对切下的另一片新鲜样品在室温下进行磁力显微镜成像, 图 4(h) 示出了这一结果. 它清楚地表明, 探针在经过高温成像后, 并没有明显的磁性减退. 虽然从严格的意义上说, 我们从图 4(a) —(f) 观察到的磁畴逐渐消失的过程, 并不能完全排除是由于探针磁性在高温下衰退引起的, 但考虑到 Co 本身的高居里温度和 Soh 等在 135 °C 用 SQUID 对磁探针所作的磁矩测量结果<sup>[13]</sup> (在 135 °C 时, 他们测量到磁探针的磁矩只比室温时下降了 5%), 可认为探针的磁性在高温下的衰退对我们实验观察结果的影响可忽略不计. 这组图像真实地记录了样品中人工磁畴随温度变化的信息.

### 3 在其他领域应用的前景

#### 3.1 在铁电多层膜漏电机理研究中的应用

漏电流是决定能否将铁电薄膜应用到集成微电子器件的关键参数. 关于薄膜中漏电流的成因和机制, 也是众说纷纭<sup>[22]</sup>. 这是由于薄膜漏电行为本身的复杂性(与化学组分是否均匀、薄膜中的应力分布、晶粒大小、薄膜与衬底之间的晶格匹配、薄膜与

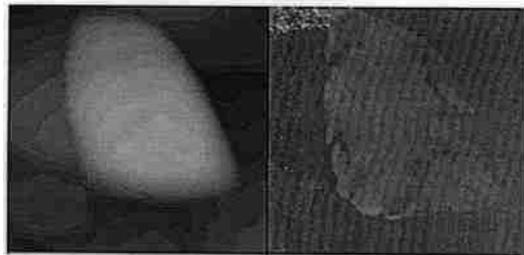


图 5 PZT/YBCO 铁电/高温超导异质结膜上 PZT 晶粒的漏电流分布图

(左边为形貌像, 右边为漏电流像. 底电极超导电极针尖间的偏压为 +5 V, 最大漏电流为 20 pA. 工作在导电原子力显微镜模式, 扫描范围: 1.25 μm<sup>2</sup>; 电流成像)

电极材料的性能等因素都有关) 及以往在宏观尺度上的漏电流测量实际上是将多种微观机制产生的漏电流平均后得到的结果所造成的. 运用导电显微镜, 使得我们有可能在纳米的尺度上来区分不同的产生漏电流的区域(见图 5). 若引进变温导电原子力显微镜, 则有可能在纳米尺度上由不同区域漏电流随温度的变化, 进一步确认不同的漏电微观过程. 从而可针对不同体系, 找出改善漏电流性能的具体方法.

#### 3.2 在高分子聚合物和生物材料研究中的应用

有相当一批高分子聚合物和生物材料(如细胞膜等), 其结构和性能对温度非常敏感, 相变点也较低. 这些材料在临界温度附近的行为, 吸引了该领域中众多理论工作者和应用研究人员的关注. 在这些领域中, 运用具有纳米尺度分辨率的变温扫描力显微镜进行研究, 将大大丰富人们对这些材料性能的微观物理、化学机制的认识, 促使这些领域的研究工作朝更深的层次发展.

除了在上述领域的应用外, 变温扫描力显微镜还可在高密度存储器电路和高密度电、磁存储介质在高温下的可靠性及失效机理的研究中发挥其原位、高分辨的独特优势.

总之, 变温扫描力显微镜使得我们在纳米尺度上原位地观察和研究材料的物理、化学、生物等性能随温度变化的愿望成为现实. 它为纳米尺度上材料的物性研究开辟了一条新途径.

致谢 感谢 Mr. M. F. Chiah 在磁力显微镜测量中的有益讨论.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Radmacher M, Tillmann R W, Fritz M *et al.* Science, 1992, 257:1900
- [ 2 ] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Phys. Rev. Lett., 1986, 56: 930
- [ 3 ] Luthi R, Haefke H, Meyer K P *et al.* J. Appl. Phys., 1993, 74:4761
- [ 4 ] Gruverman A, Auciello O, Hatano J *et al.* Ferroelectrics, 1996, 184:11
- [ 5 ] Xie Z, Luo E Z, Xu J B *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 1923
- [ 6 ] Xie Z, Luo E Z, Peng H B *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 254:112
- [ 7 ] Luo E Z, Wilson I H, Yan X *et al.* Phys. Rev. B, 1998, 57: R15120
- [ 8 ] Luo E Z, Xie Z, Xu J B *et al.* Phys. Rev. B, 2000, 61:203

(下转第 549 页)