

文章编号:1000-582X(2006)08-0138-03

AFM对TiN薄膜和聚酰亚胺微观结构的分析*

白海会¹, 杨学恒¹, 彭光含²

(1. 重庆大学数理学院, 重庆 400030; 2. 湖南文理学院物电系, 湖南常德 415000)

摘要:论述了一种高精度的原子力显微镜 AFM. IPC-208B 型机在分子形态学方面的应用, 以磁控溅射获得的 TiN 薄膜和普通的聚酰亚胺纤维为例, 从原子力显微镜测得的三维图上探析该 TiN 薄膜的优先生长面及其在优先生长面上的原子排布和聚酰亚胺的表面形态. 这种实验不仅鉴定了测试材料的微观形态, 也充分肯定了该原子力显微镜原子量级的精度及其在微观结构领域的潜在发展, 为该机应用于微加工领域奠定了基础.

关键词:原子力显微镜; TiN 薄膜; 聚酰亚胺; 微观结构

中图分类号: O059

文献标识码: A

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope) 作为扫描力显微镜 (AFM) 的一种, 是 1986 年由斯坦福大学的 Binnig 教授等在扫描隧道显微镜 (STM) 的基础上开发的. AFM 的工作原理基于量子力学中的泡利不相容原理. 原子核外的电子处于不同能级, 每个能级只允许容纳一个电子. 当两个原子彼此靠近时, 电子云发生重叠, 由于泡利不相容原理, 原子之间产生了排斥力, 从而使与探针相连的微悬臂弯曲, 通过采集微悬臂的位移, 即可得知物体表面的形貌. 尖锐针尖和待测样品之间存在的原子间作用力是它工作的动力, 所以 AFM 对样品的导电性没有任何要求, 这就弥补了 STM 不能检测绝缘样品的不足^[1]. 作为一个微观领域, 尤其是纳米结构的检测工具, AFM 倍受人们关注的另一个原因是它具有极高的实测精度和适应多种测试环境. 对于 STM 而言, 它的原子量级的精度已经得到了各界的肯定. 而最初作为 STM 的衍生物—AFM, 是否也有如此高的精度呢? 文中给出一种证明: 它与 STM 一样, 除了能检测样品的表面平整度外, 也可以重现单个分子或原子及其联络, 即具有原子量级的检测精度. 这两种仪器都既可以在真空中运行, 也可以在大气、液体等环境下正常工作.

1 高精度原子力显微镜 AFM. IPC-208B 型机

1.1 工作原理

AFM. IPC-208B 型机是重庆大学 2003 年自主研发的一种高精度原子力显微镜, 是在 STM 基础上

发展起来的. 其工作原理是: 将对微弱力及其敏感的微悬臂一端固定, 一端作成针尖. 当针尖与样品逼近到一定范围时, 二者产生原子间的排斥作用力, 这时在反馈回路的作用下将保持这个力的恒定, 即保持针尖和样品之间的距离不变, 当样品表面起伏时, 针尖就随之上下振动, 采用 STM 恒流法检测这个振动, 从而间接获得稳定、高分辨率的样品表面图像.

其中微悬臂设计简易又适用, 大大降低了制作成本. 用很细而弹性又好的钨丝制成如图 1 所示形状.



图 1 自制微悬臂的设计

通过腐蚀使尖端达到只有一个原子, 即使碰撞也只需腐蚀一下又可以继续使用. 微悬臂上固定了一块面积为 $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ 的铂片, 用于对准 STM 的探针, 并且形成隧道电流, 偏压加在微悬臂上. 为使微悬臂容易对准探针, 设计了极坐标 (r, θ, z) 驱动机构, 其中 r, z 的精度为 0.05 mm , θ 的调整精度为 0.05° . 多次实验检测证明, 这种简易微悬臂不但易操作, 而且弹性较好, 完全可以感知原子之间的微弱力 ($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ N}$). 再加上高精度的 STM 技术为 AFM. IPC-208B 的原子精度提供了保障基础.

1.2 系统结构

AFM. IPC-208B 型机主要由镜体、微悬臂、扫描与数据采集系统及其计算机工作站 4 部分构成. 镜体

* 收稿日期: 2006-03-10

作者简介: 白海会 (1980-), 女, 河南信阳人, 重庆大学硕士研究生, 主要研究方向为原子力显微镜的研制、改进及其应用.

和微悬臂部分(图中第 2 条垂直虚线右侧的部分)主要负责微弱信号的产生和收集,并对其进行初步的线性放大;扫描与数据采集系统(2 条虚线之间的部分)则是对检测到的弱信号进行放大和处理,尤其是反馈回路的高灵敏度足以反馈微弱信号的变化;计算机工作站由主机与图像输出系统组成(第一条垂直虚线左边的部分),实现微观形貌的三维重现.其逻辑框图如图 2 所示:

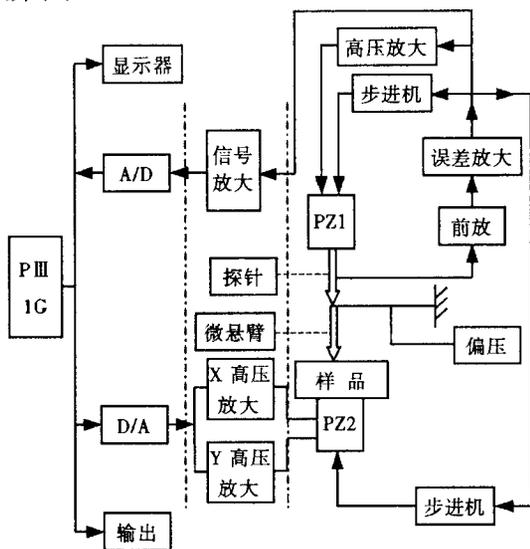


图 2 AFM 逻辑关系图

实验证明,这样的设计系统稳定性比较好,其中带来的噪声可以根据噪声来源采取不同方法给予有效地消除或减小,确保有用信号的有效传输及线性放大.这些成效都可以由后面给出的测试图形直接验证.

2 TiN 薄膜的制备及 AFM 的检测与分析

TiN 薄膜材料是一种新型材料,具有高硬度,耐腐蚀性和仿金色彩,作为一种代金装饰材料引起了人们的广泛关注^[2]. 然而其纳米化后的微观形态却未见相关报道,为此以纳米 TiN 薄膜材料为例,利用重庆大学研制的原子力显微镜 AFM. IPC - 208B 型机对其微观结构进行了观测分析.

2.1 TiN 薄膜的制备

实验采用北京仪器厂制造的 JPGF—480 磁控溅射镀膜机制备氮化钛薄膜. 以纯度 99.99% 的金属钛靶作为溅射靶材,纯度为 99.99% 的 Ar 气作为工作气体,纯度为 99.99% 的 N₂ 作为反应气体,以直流反应磁控溅射的方法,在载玻片上沉积氮化钛薄膜. 靶与基片的距离为 10 cm,溅射前本底真空度在 5 × 10⁻³ Pa 以上. 镀膜过程中,基体随样品台匀速转动并对基体施加适当偏压,溅射功率 400 W、真空室压强 0.8 Pa、温度为室温保持不变,通过改变 N₂ 流量(0 ~ 60 SCCM)来改变氮化钛薄膜的化学剂量比^[3-4].

2.2 TiN 薄膜的 AFM 检测与分析

用重庆大学研制的原子力显微镜 AFM. IPC - 208B 型机对制备的 TiN 薄膜进行了小范围的观测,从

微观的原子结构角度来表征 TiN 薄膜.

在实验前首先在分析纯酒精中清洗待检的 TiN 薄膜,去除表面吸附污垢. 在常温、常压下进行小范围的检测,附加偏压 100 mV,隧道电流 1.5 nA. 检测结果如图 3 所示. 图 3 的像素:700 × 700,扫描范围:4.5 × 4.5 nm². 在图 3 中可以看到许多如图中白线标出的重复单元:在同一平面上存在 6 个原子,3 个原子构成一个近似的等边三角形,另外 3 个原子分别位居三角形 3 边的中点.

由固体物理理论知道,TiN 的晶格结构与 NaCl 类似,属于面心立方结构,晶格常数为 0.424 2 nm^[5]. 其(111)面上呈现的原子图象如图 4. 图中小圆圈表示 Ti 或者 N 原子. 对照视图 4,可以肯定在原子力成像图中所出现的重复单元即为 TiN 元胞的(111)面. 从而可以确定检测的纳米 TiN 薄膜优先生长面为(111)面. 这与用 XRD 法如图 5 鉴定的结果完全符合. 从图 4 上还可以确定的晶格常数为 0.45 ± 0.05 nm,与理论值相吻合. 另外通过测量图中单个元胞原子之间的距离,即可确定出(111)面上出现的原子类别.

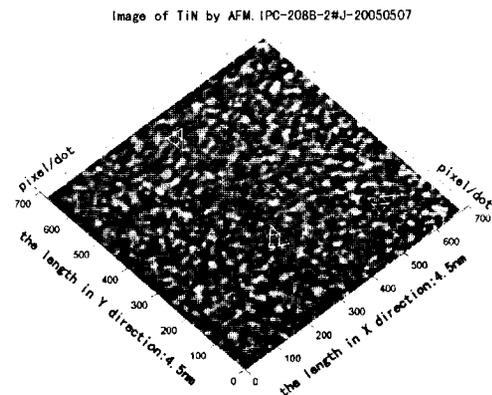


图 3 TiN 薄膜小范围检测的 AFM 图象

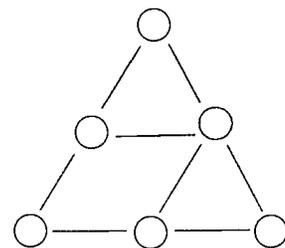


图 4 TiN(111)面上的原子视图

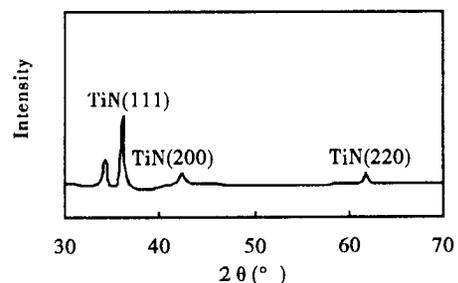


图 5 TiN 薄膜的 XRD 谱

在图 4 中,标示出的元胞中有的类似于斜三角形,这可能是由于表面原子发生了弛豫,导致结构变形;有的区域出现较大的凹陷和不完整的结构单元,这种缺陷与制膜的方法有关,在磁控溅射制膜的过程中,随着靶元素的不断沉积,开始形成的岛状结构才逐渐集集成膜,故而空洞的存在正说明了 TiN 纳米颗粒的生长过程^[5];在观测区域也有一些比较大的团状物,认为是吸附杂质;另外其它生长面如(200)、(220)的存在也导致薄膜表面的结构整体呈现长程无序状态。

3 聚酰亚胺的 AFM 检测与分析

聚酰亚胺是一种高分子的特种工程材料,已广泛应用于航空、航天、微电子、纳米等领域。聚酰亚胺在性能和合成方面的突出特点,不论是作为结构材料还是功能材料,其巨大的应用前景都已经得到了充分的认识,被称为“解决问题的高手”^[6]。但是关于它的微观结构方面的研究,目前还处于初级阶段。由此利用 AFM. IPC - 208B 型机对这种纤维材料进行了小范围观测,实时地看到了聚酰亚胺的真实面貌。其观测图象如图 6。

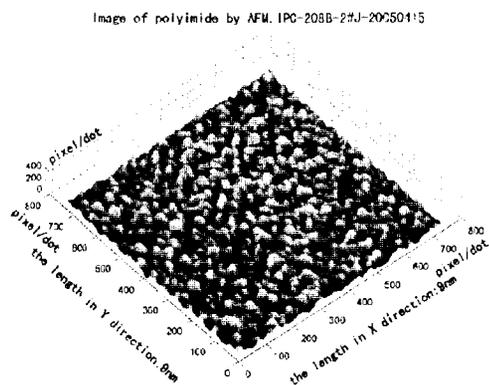


图 6 聚酰亚胺的 AFM 图象

图 6,扫描范围: $9 \times 9 \text{ nm}^2$, 像素: 800×800 。从图中,可以清晰地看出,聚酰亚胺成聚合链结构,具有明显的有序性。每一条短链由 4 个颗粒基团构成,长约 $1.6 \pm 0.05 \text{ nm}$,且近似于直线型。相邻链之间的距离约为 $0.4 \pm 0.05 \text{ nm}$ 。这与采用 ALCHEMY 结构设计软件建立的 PI 直线型单体模型化合物的空间构型相一致,其空间构型如图 7 所示^[7]。

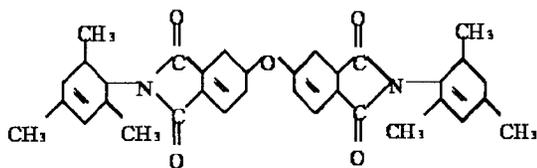


图 7 采用 ALCHEMY 结构设计软件建立 PI 直线型单体模型

在图 6 中,也存在一些比较奇怪的现象:链与链之间的沟槽中隐约可以看到一些存在物,其造成原因须待进一步研究。对于针孔、局域堆积等缺陷的存在可能是由于在制成纤维产品的过程中受到扰动或亚胺化使聚合物降解导致链断裂^[8]。

4 结语

利用 AFM. IPC - 208B 型机对 TiN 薄膜和聚酰亚胺的检测,其结果完全与理论或其他成熟方法获得的结果一致。另外,还采用同样的方法检测了 ZnO、Ta₂O₅ 等薄膜材料,均获得了原子量级的分子形态图。这些实验充分肯定了原子力显微镜 AFM. IPC - 208B 作为一种独立的微观形貌检测工具在微观领域的地位和作用,为纳米材料的检测和微观结构分析提供了一个良好的工作平台。同时这也引起了一些深入的思考:既然 AFM. IPC - 208B 型机可以准确定位到每一个原子,那么利用此机就应该可以进行单个原子的操纵,进行微加工。这将是下一步工作的重心。

文中测试的 TiN 薄膜材料由重庆大学材料学院黄佳木教授提供,聚酰亚胺纤维由电气学院提供,在此谨表感谢!

参考文献:

- [1] 白春礼. 扫描力显微术[M]. 上海:上海科技出版社,1995.
- [2] 闫鹏勋, 吴志国, 徐建伟, 等. 在室温条件下制备高质量纳米结构 TiN 薄膜研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(16): 1 386 - 1 390.
- [3] ROQUINY P H, BODART F, TERWAGNE C. Color control of Titanium Nitride Coatings Produced by Reactive Magnetron Sputtering at Temperature Less than 100°C[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116 - 119: 278 - 283.
- [4] VAZ F, MACHADO P. Physical and Morphological Characterization of Reactively Magnetron Sputtered TiN films[J]. Thin Solid Films, 2002, 420 - 421: 421 - 428.
- [5] 赵兴中, 李星国, 胡镇华, 等. TiN 超微颗粒的合成研究[J]. 华中理工大学学报, 2005, 23(12): 47 - 50.
- [6] 张雯, 张露, 李家利, 等. 国内外聚酰亚胺薄膜概况及其应用进展[J]. 绝缘材料, 2001, (2): 21 - 23.
- [7] 朱英, 史贵珍, 陆天虹. 聚酰亚胺模型化合物的结构模拟[J]. 应用化学, 1998, 15(3): 97 - 99.
- [8] 杨晓敏, 顾宁, 韦钰. 聚酰亚胺 Langmuir - Blodgett 膜的原子力显微镜研究[J]. 科学通报, 1994, 39(3): 277 - 280.

Magnetization Intensity Relaxation Time of Single-domain Ferromagnetic Granule

WU Qiang

(Department of Physics and Information Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences,
Chongqing 402160, China)

Abstract: Considering atomic anharmonic vibration, the authors have figured out the expression of free energy and relaxation of single-domain ferromagnetic granule in magnetic field. They have discussed the influence of damping parameter and temperature on the relaxation of particle magnetization intensity. As a result, atomic anharmonic vibration will affect the free energy of single-domain ferromagnetic granule, but not the relaxation. In a word, the relaxation should augment with damping parameter. It is less influenced by temperature if damping parameter is on the small side or in midst. And the influence should augment with the damping parameter. If the damping invariability is given, the relaxation should augment when the temperature is lower.

Key words: single - domain ferromagnetic granule; magnetization intensity; relaxation; damping parameter; temperature

(编辑 姚 飞)

~~~~~  
(上接第 140 页)

## Analysis on Micro-structure of TiN Thin Film and Polyimide with AFM

BAI Hai-hui<sup>1</sup>, YANG Xue-heng<sup>1</sup>, PENG Guang-han<sup>2</sup>

(1. College of Mathematics and Physics, Chongqing 400030 China;

2. Department of Physics and Electronic, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China)

**Abstract:** The study in molecular morphology is given with a high-resolution Atomic Force Microscope AFM. IPC-208B. By taking TiN thin film prepared by magnetron sputtering method and polyimide (PI) fibre for examples, the preferential growing plme of TiN thin film, the atomic arranges of TiN thin film on the preferential growing plme and the surficial micro-structure can be ascertained form the three-dimensional images obtained by AFM. IPC-208B. These experiments not only identify small structures of the materials, but also affirm that AFM. IPC-208B holds the precision of atomic level and potential application in micro-structure field, at the same time it establishes the groundwork for the application in micro-process kingdom.

**Key words:** AFM, TiN thin film; magnetron sputtering; micro-structure; preferential growing face

(编辑 陈移峰)