

用侧向力显微镜对不同非晶态 GeSbTe 薄膜的摩擦性能研究

解国新¹, 丁建宁¹, 范真¹, 付永忠¹, 朱守星²

(1 江苏大学 微纳米技术研究中心, 江苏 镇江 212013;

2 东华大学 机械工程学院, 上海 200051)

摘要: 采用侧向力显微镜研究了磁控溅射方法制备的 GeSbTe 薄膜在大气环境中的纳米级摩擦性能, 考虑了相对湿度、扫描速度及表面粗糙度对其摩擦性能的影响, 对比不同成分的 GeSbTe 薄膜的摩擦特性。结果表明: 在相对湿度较大时, 扫描速度对针尖和 GeSbTe 薄膜之间的摩擦力影响很大; 在其它条件相同、外加载荷较大时, 同一载荷下的摩擦力与表面粗糙度呈线性关系, 但在外加载荷较小的情况下, 二者呈现非线性变化规律; 相对湿度对 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜和针尖的粘附力影响较 GeSb₂Te₄ 薄膜弱, 且粘附力使得摩擦系数减小; 在同一相对湿度下, 由于薄膜成分的变化导致硬度不同, 其对薄膜的摩擦性能也有一定影响。

关键词: 侧向力显微镜(LFM); GeSbTe 薄膜; 摩擦; 粘附

中图分类号: TG174.44; TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2005)05-0421-05

自 20 世纪 50 年代以来, 以 GeSbTe 合金为代表的硫系薄膜得到广泛研究^[1], 其中, Ovshinsky^[2]在硫属薄膜中发现有序排列-无序排列的记忆效应, 并在信息存储领域引起了极大关注。而利用原子力显微镜(AFM)对此种薄膜诱导相变进行数据读写是一种全新的信息存储方式^[3], 即用尖锐的探针在 GeSbTe 薄膜表面扫描, 并在针尖和薄膜之间施加脉冲电压来改变薄膜介质局部区域的电学特性, 从而实现对基本存储信息位的读写和擦除。

目前通过改变 GeSbTe 薄膜电学性能进行存储的研究已取得进展^[4], 但国内在此领域的研究还处于起步阶段^[5,6]。本文作者在考虑相对湿度、扫描速度以及表面粗糙度的前提下, 利用侧向力显微镜(LFM)对厚度约 50 nm 的 GeSbTe 薄膜的摩擦特性进行研究, 为 AFM 相变存储特性和相变记录盘片的制作提供试验依据。

1 实验部分

通过磁控溅射法在玻璃片基底上沉积制备 GeSbTe 薄膜。采用 2 种不同化学计量比成分的 Ge-Sb-Te (GeSb₂Te₄, Ge₂Sb₂Te₅) 合金靶材(日本三菱材

料提供)分别制备不同成分的 GeSbTe 薄膜; 沉积室真空度为 5×10^{-3} Pa, 工作气压为 0.01 Pa, 靶基距为 75 mm, 薄膜 1[#] ~ 4[#] 的基底偏压分别采用 210 V、130 V、80 V 及 120 V, 溅射时间为 20 min。

薄膜表面的形貌和粗糙度在 DI 公司的扫描探针显微镜(SPM)上完成, 采用轻敲(Tapping)模式进行扫描; 利用 Hysitron 公司的 Tribo Indenter 系统测量样品的硬度和弹性模量, 选用 Cono-Spherical 金刚石压头。

采用 SPM 的 LFM 模式测定 GeSbTe 薄膜的粘附力和摩擦力。LFM 激光束的偏移通过四象限二极管确定, 根据相应的计算公式可以同时将弯曲信号和扭转信号量化, 从而得到外加载荷和侧向力(可近似为摩擦力)。采用 NSC11 型大端探针(法向弹性系数约 3 N/m), 以蓝宝石为校准样测得其敏感系数为 94.39 nm/V。选定合适的 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 区域进行试验, 同时关闭探针的慢扫描方向, 使其在快扫描方向来回单线扫描。通过设定合适的扫描频率来确定扫描速度, 文中没有具体指出时扫描速度默认为 2 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。进入力曲线模式高级选项, 将悬臂偏移信号设定点(Setpoint)调零, 即可直接获得粘附力值。

基金项目: 全国优秀博士学位论文专项基金资助项目(200330); 江苏大学微纳米科学技术研究中心开放基金资助项目(1291400001); 江苏省教育厅基金资助项目(03KJD460066)。

收稿日期: 2004-12-09; 修回日期: 2005-03-18/联系人解国新, e-mail: xie-gx@163.com。

作者简介: 丁建宁, 男, 1966 年生, 博士生导师, 教授, 目前主要从事摩擦学及微机械学等方面的研究。

2 结果与讨论

图 1 示出了所制备的不同 GeSbTe 薄膜在 $3 \mu\text{m}$

$\times 3 \mu\text{m}$ 扫描范围内 AFM 形貌像 结合其具体的性能参数(见表 1)可以看出,相对于薄膜 3[#] 和 4[#] 来讲,薄膜 1[#] 和 2[#] 具有较高的表面粗糙度 这是由于较高的

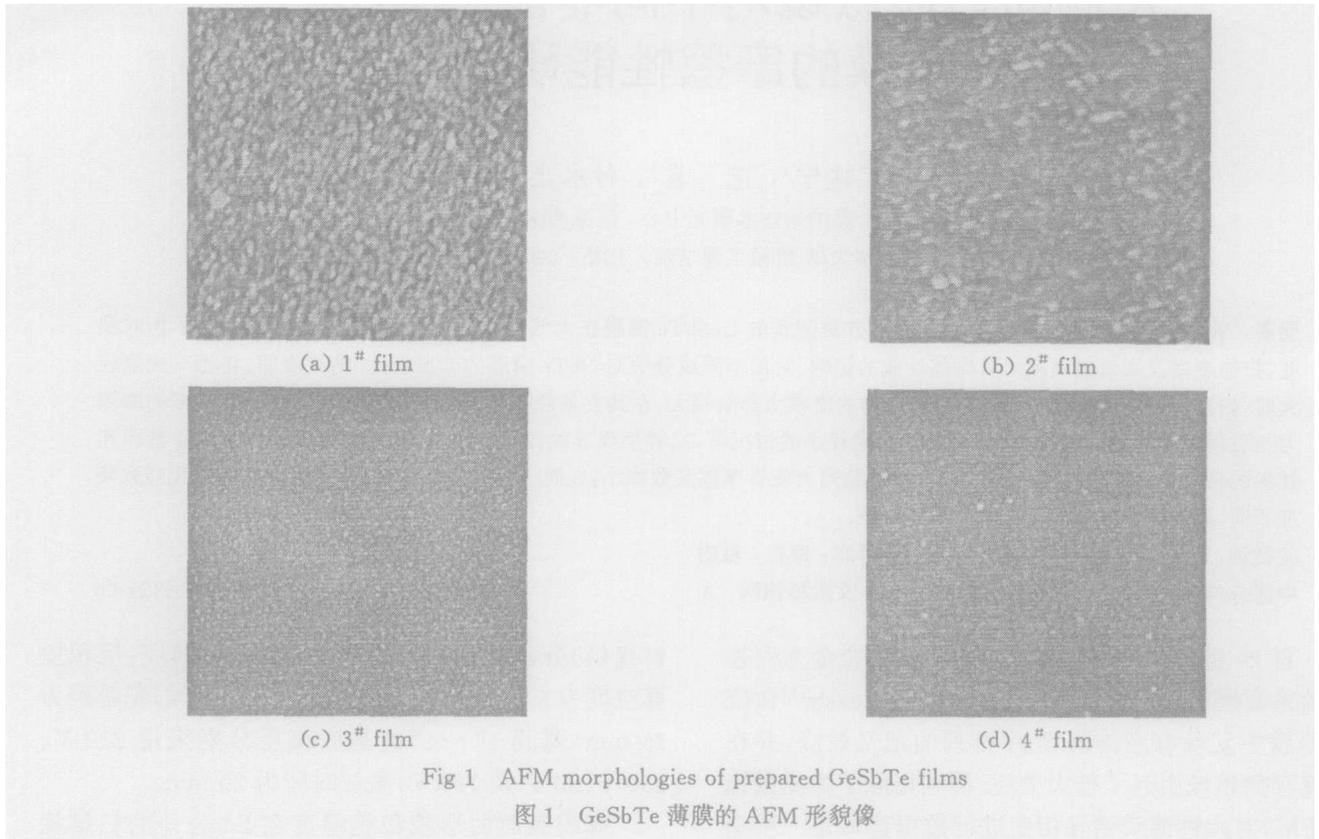


Fig 1 AFM morphologies of prepared GeSbTe films

图 1 GeSbTe 薄膜的 AFM 形貌像

表 1 不同 GeSbTe 薄膜的性能参数

Table 1 Performance parameters of different GeSbTe films

| Sample | Composition | Surface roughness RMS/nm | Hardness/GPa | Elastic modulus/GPa |
|--------|---|-----------------------------------|--------------|---------------------|
| 1 | GeSb ₂ Te ₄ | 2.10 ± 0.05 | 1.86 | 36.35 |
| 2 | GeSb ₂ Te ₄ | 1.30 ± 0.05 | 2.25 | 55.13 |
| 3 | GeSb ₂ Te ₄ | 0.40 ± 0.05 | 3.25 | 86.36 |
| 4 | Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ | 0.40 ± 0.05 | 2.01 | 38.70 |

溅射偏压阻碍了薄膜向二维生长模式转换;另外,薄膜 1[#] 可能由于结构疏松,其抗变形能力有所降低

在大气环境下,针尖样品间的典型接触半径在几个纳米数量级,但是利用 LFM 进行纳米级摩擦机理研究,当载荷小于 10^{-7}N 时会涉及到单峰接触机制 在这种情况下,通常认为^[7],针尖与样品之间的摩擦力 F_f 等于二者之间的实际接触面积 A 与界面剪切强度 τ 的乘积,即 $F_f = \tau A$;同时,注意到在试验过程中,力曲线中经常出现粘附现象,则由粘附控制的摩擦力可进一步具体表达为:

$$F_f = \tau_0 A + \alpha(L + L_0)A. \quad (1)$$

式中: τ_0 为零压强下的剪切强度; α 为与被测材料有关的比例系数; L 为施加载荷; L_0 为由于粘附力引起

的附加载荷

图 2 给出了薄膜 2[#] 在不同扫描速度、其它试验条件相同的情况下,摩擦力与载荷变化的关系曲线,若向左延长曲线显然无法通过坐标原点,这也证明了粘附力及其他因素的存在 从图 2 可见,相同扫描速度下得到的摩擦力同施加载荷保持较好的线性关系,但不同扫描速度下零载荷摩擦力(主要为粘附力)却呈现较为复杂的变化规律 这是因为 NSC11 型探针的针尖表面镀膜厚 25 nm 的 W_2C 膜,该膜耐磨性能较好,在试验过程中并未发现其表面出现明显的损伤痕迹,故可以假定针尖表面能保持不变,因此针尖以不同扫描速度作用在薄膜表面所引起的粘附力变化可以归结为 GeSbTe 膜的表面能变化^[8]. 另外,

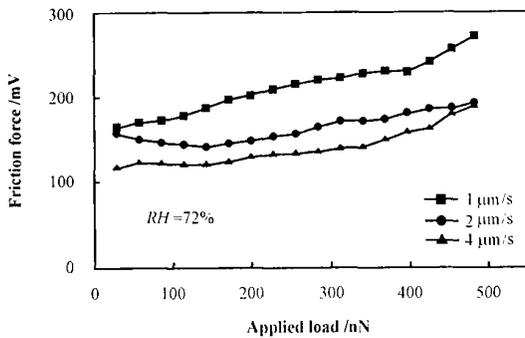


Fig 2 Correlation of friction of sample 2# with applied load at different scanning rates

图 2 在不同扫描速度下 2# 样品的摩擦力与外加载荷的关系

在针尖与样品接触滑移的过程中, 零压强下的剪切强度 τ_0 随界面滑移速度而变, 从而导致零载荷下的摩擦力发生变化^[9].

值得一提的是, 在图 2 中, 相同载荷下摩擦力随扫描速度的增加呈非线性减小, 这与 Gnecco 研究小组^[10]的结论相反, 该小组研究了超真空条件下针尖和 NaCl(110) 的滑动摩擦, 指出在较低扫描速度下, 平均摩擦力同扫描速度呈近似对数关系. 这种差异归因于, 在相对湿度较大的情况下, 由于受力响应等缘故, 薄膜表面物理或化学吸附物的移动受到探针扫描速度的影响很大, 从而引起表面能差异显著, 相应的摩擦力亦受到影响. 另外, 我们考察了低湿度条件下的摩擦力和扫描速度的关系, 发现前者对后者的依赖关系很弱. 因此, 扫描速度对 NSC 11 探针和 GeSbTe 薄膜之间摩擦力的影响程度还需在更为苛刻的条件下进行深入研究.

通过对不同表面粗糙度的 1#、2# 和 3# 样品进行研究, 考察了 GeSbTe 薄膜的表面形貌和微观摩擦机理之间的关系, 其试验结果如图 3 所示. 可见, 在其它试验条件相同的情况下, 当外加载荷较大时, 同一载荷下的摩擦力信号与表面粗糙度 (RMS) 呈线性关系, 但是在外加载荷较小的情况下, 二者却呈现非线性的变化趋势.

在外加载荷不大时, 由于薄膜分布不均匀, 探针粗糙峰上、下坡来回扫描引起表面能变化, 以及随之而发生的表面力及粘附力的变化是造成摩擦力变化的一种诱因. 但仅采用粘着摩擦理论来解释局部摩擦力的变化是不够的, Bhushan 等^[11]提出了棘轮模型, 认为摩擦系数由接触界面切线方向与针尖移动方向所形成的角度决定, 然而这种理论建立在斜坡角度不大的假设基础上, 不能应用于一般情形的滑移接触

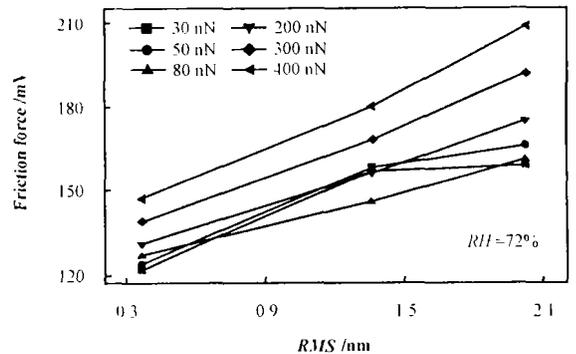
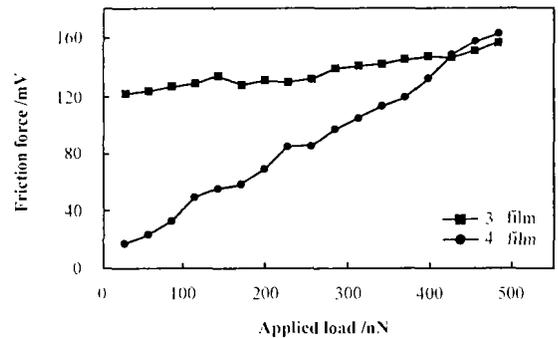


Fig 3 Friction contrast of GeSb₂Te₄ films with different surface roughness at different applied loads

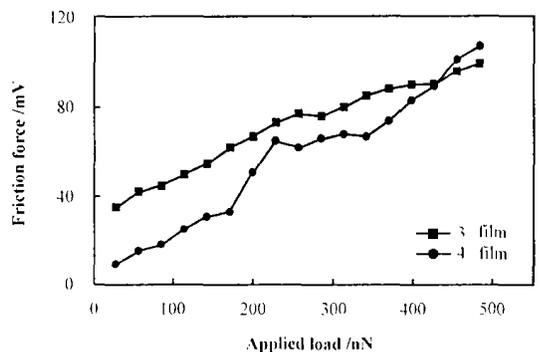
图 3 不同表面粗糙度的 GeSb₂Te₄ 薄膜在不同外加载荷下的摩擦力

中, 故有一定的局限性. 此外, 界面摩擦行为还受到其他因素影响, 如针尖形状、样品的弹性模量、污染或氧化程度以及外界环境等^[12].

图 4 示出了在不同相对湿度条件下, 薄膜成分对



(a) RH = 72%



(b) RH = 45%

Fig 4 Friction contrast of sample 3# and 4# under different humidity

图 4 不同相对湿度下 3# 和 4# 样品的摩擦力

摩擦力施加载荷的关系. 可以看出: 对于 GeSb₂Te₄ 薄膜, 相对湿度对其摩擦力影响较大, 在相对湿度为 72% 时零载荷的摩擦力信号大致在 120 mV 左右 [见

图 4(a)]; 在相对湿度为 45% 时其摩擦力信号只在 35 mV 左右[图 4(b)]; 相比之下, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的变化较小(仅在 10 mV 左右).

研究发现^[13], 在非晶态 GeSbTe 系合金中, Ge-Ge 键能约为 2.67 eV, 而 Ge-Sb 和 Ge-Te 的键能分别在 4.65 eV 和 4.62 eV 左右. 相对于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜而言, GeSb_2Te_4 薄膜结构中更多的 Ge 原子被 Sb 原子和 Te 原子取代而形成 Ge-Sb 及 Ge-Te 键, 故其具有更高的表面能以克服下层原子对表面层原子的拉力, 所以湿度对其粘附力的影响很显著. 应该指出的是, 溅射过程中不同的溅射条件对表面应力带来的影响也不容忽视.

分析图 4 中 3# 样品的摩擦力曲线发现, 在相对湿度较大时[图 4(a)], 由于粘附的影响使得摩擦力随载荷变化很小, 即摩擦系数很小; 而在相对湿度较小时, 摩擦力在针尖与薄膜表面粘附力较小的情况下, 随着载荷的增加而明显增加. 这是因为在相对湿度较大、外加载荷不大的情况下, 由于粘附力起着支配作用, 尽管外加载荷不断变化, 针尖和样品的法向力变化不大, 从而使得摩擦力随载荷变化很小. 需要指出, 在相对湿度相同的条件下, 外加载荷较小时 GeSb_2Te_4 薄膜摩擦力比 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜大, 这与粘附力的显著差异有关系, 但是当外加载荷逐渐增大时, 应该考虑其他因素对摩擦力的影响(如硬度等). 如表 1, 由于 GeSb_2Te_4 薄膜结构中含有比 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜更多高键合强度的原子键, 即其具有较高的内能密度和表面能, 从而导致 GeSb_2Te_4 薄膜比 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜具有更高的硬度和更强的抗变形能力, 因而探针与 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的实际接触面积比 GeSb_2Te_4 薄膜大, 依据式(1)不难得出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的摩擦力信号大. 因此, 利用探针进行相变存储, 在不影响存储机理的情况下, 施加保护层的同时有必要增大存储介质的硬度, 提高其抗变形能力.

3 结论

a 在相对湿度较大时, 扫描速度对摩擦力和粘附力的影响很大.

b 在其它条件相同, 施加载荷较大时, 摩擦力与表面粗糙度保持较好的线性关系, 但在载荷较小的情况下, 二者呈现非线性变化. 因此, 制备均一、平滑的存储介质薄膜是实现探针存储的首要前提.

c 相对湿度对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜和针尖的粘附

力影响较 GeSb_2Te_4 薄膜的弱, 且粘附力使其摩擦系数减小; 另外, 薄膜成分也会影响薄膜的摩擦性能.

致谢: 感谢中国科学院上海光学精密机械研究所张广军博士对薄膜制备的支持.

参考文献:

- [1] Vengel T, Kolomiets B. New research progress on properties of chalcogenide glasses[J]. *Sov Phys-Tech Phys*, 1957, 2: 2314-2320.
- [2] Ovshinsky S R. Reversible electrical switching phenomena in phenomena in discovered structure[J]. *Phys Rev Lett*, 1968, 21 (20): 1450-1453.
- [3] Kado H, Tohda T M. Nanometer scale recording on chalcogenide film with an AFM [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 2961-2962.
- [4] Gidon S, Lemonnier O, Rolland B, *et al*. Electrical probe storage using Joule heating in phase change media[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85 (26): 6392-6395.
- [5] Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q, *et al*. Nanometer-scale conductance transitions in an organic complex [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 1780-1783.
- [6] 雷晓均, 陈海峰, 刘忠范. 用 STM 针尖诱导热致气化模式的纳米级信息存储[J]. *中国科学B*, 2001, 31 (1): 67-71.
Lei X J, Chen H F, Liu Z F. Nanoscale data storage of thermochemical hole burning induced by STM tip[J]. *Science in China B*, 2001, 31 (1): 67-71.
- [7] Bowden F P, Tabor D. *The friction and lubrication of solids* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1950.
- [8] 朱守星, 丁建宁, 范真, 等. 纳米 GeSb_2Te_4 薄膜在大气环境中的摩擦性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2004, 24 (5): 411-414.
Zhu S X, Ding J N, Fan Z, *et al*. Friction behavior of nanoscale GeSb_2Te_4 thin film in atmosphere [J]. *Tribology*, 2004, 24 (5): 411-414.
- [9] Robert W S, George S, Andreas S. Velocity dependent friction laws in contact mode atomic force microscopy [J]. *Ultramicroscopy*, 2004, 100: 309-317.
- [10] Gnecco E, Bennewitz R, Gyalog T, *et al*. Friction experiments on the nanometer scale [J]. *J Phys Condens Matter*, 2001 (13): 619-642.
- [11] Koinkar V N, Bhushan B. Effect of scan size and surface roughness on microscale of the film's friction coefficient [J]. *J Appl Phys*, 1997, 81 (6): 2472-2479.
- [12] Ghzaoui A E. Determination of surface energy of polymers by force microscopy [J]. *J Appl Phys*, 1999, 85: 1231-1233.
- [13] Hirota K, Nagino K, Ohbayashi G. Local structure of amorphous GeTe and PdGeSbTe alloy for phase change optical recording [J]. *J Appl Phys*, 1997, 82 (1): 65-70.

Study of Nanotribology of Different Amorphous GeSbTe Thin Films with Lateral Force Microscope (LFM)

XIE Guo-xin¹, DING Jian-ning¹, FAN Zhen¹, FU Yong-zhong¹, ZHU Shou-xing²

(1. Micro/Nano Science and Technology Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: A lateral force microscope (LFM) was used to investigate nanoscale friction behavior of GeSbTe films of 50 nm thickness prepared by magnetron sputtering. Effect of relative humidity, scanning rate, surface roughness on friction and adhesive force was taken into account. Besides, friction behavior of GeSbTe films with different composition was analyzed. Moreover, the morphologies of GeSbTe films were observed on the atomic force microscope (AFM), and their hardness and elastic modulus values were also measured with a nanoindenter. It was found that scanning rate had some effect on the friction between tip and GeSbTe films under high humidity. The average friction values under the same applied load were nearly linear to surface roughness when the external applied load is higher. However, the two variables presented non-linear relationship when the applied load was lower. Effect of humidity on adhesion between the tip and GeSb₂Te₄ film was more significant than that between tip and Ge₂Sb₂Te₅ film, and adhesion reduced the friction coefficient; Under the same humidity, difference of film's hardness which arise from the variation of film's composition had a certain effect on the film's friction performance. It is suggested that the anti-compression ability of GeSbTe films should be enhanced besides adding protective coating if the phase mechanism is not affected.

Key words: lateral force microscope (LFM); GeSbTe film; friction; adhesive force

Author: DING Jian-ning, born in 1966, Ph. D., Professor, email: dingjn@ujs.edu.cn