

# 扫描探针显微镜 (SPM) 用于金属玻璃薄膜材料的加工硬化行为表征

SPM-017

**摘要：**金属玻璃薄膜的原子无序结构使其表现出许多独特且优良的物理、化学和力学性能，如高强度、高韧性、高电阻率、高磁性等，可广泛应用于微机电系统器件。本文采用扫描探针显微镜 SPM-9700HT 结合 Nano 3D Mapping 软件测试了三种不同沉积衬底温度下制备的金属玻璃薄膜的粘附力，在一定程度上揭示了沉积衬底温度对金属玻璃薄膜加工硬化行为的影响，从而对金属玻璃薄膜制备工艺具有一定的指导意义。

**关键词：**扫描探针显微镜 SPM Nano 3D Mapping 软件 金属玻璃薄膜 加工硬化行为 粘附力

金属玻璃是一种非晶态合金，由于在制备过程中采用超急冷凝固，其原子在凝固过程中来不及按周期排列，形成了一种长程无序的非结晶状态。这种结构使金属玻璃具有比金属还高的强度。此外，金属玻璃还具有高韧性、高电阻率、高磁性等优良特性，有望成为航天、军事、工业等重要基础材料。然而由于金属玻璃缺乏晶体缺陷，其延性和韧性在很大程度上受到突变剪切带扩展的影响，限制了其应用。金属玻璃薄膜 (metallic glass thin films, MGTFs) 作为一种成熟的二维玻璃材料，继承了金属玻璃的优良性能，

可广泛应用于微机电系统器件。然而，缺乏塑性变形性仍然是其应用的隐患。

应变硬化是提高材料塑性变形的一种重要策略。本文采用扫描探针显微镜 SPM-9700HT 以及 Nano 3D Mapping 软件对 MGTFs 的力学性能进行了表征，从原子构型方面，了解了热历史 (通过改变沉积衬底温度实现) 对 MGTFs 结构非均质性的调控作用，进一步揭示其对 MGTFs 加工硬化行为的影响，从而对 MGTFs 的加工制备工艺优化具有一定的指导作用。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT



图 1 扫描探针显微镜 SPM-9700HT

### 1.2 分析条件

功能模式：接触模式

扫描环境：大气环境

探针：弹性系数 42 N/m

扫描范围：2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$

### 1.3 样品

在  $5 \times 10^{-5}$  Pa 的高真空中，采用磁控溅射法在 Si (100) 衬底上沉积了名义成分为  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  (at%) 的 MGTFs。为了研究热历史对结构的影响，将 Si (100) 的沉积衬底温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) 分别加热到 300、373 和 473 K。

## 1.4 测试过程

将 3 个薄膜样品分别用双面胶固定在不锈钢样品台上，采用扫描探针显微镜 SPM-9700HT 和 Nano 3D Mapping 软件进行力学性能测试，测试前用洁净气体轻吹样品表面。

## ■ 结果与讨论

原子系综的不同构型可以看作是在弛豫模式中经常观察到的动态非均质性的起源。为了定量表征三个 MGTFs 的原子构型，采用岛津 SPM-9700HT 结合 Nano 3D Mapping 软件进行了力制图测试，如图 2(a) - (c) 所示。由于扫描探针显微镜的测量只能聚焦于直径小于 8 nm 的微小区域（受探针尺寸所限），因此，为了避免随机选取点引起的偶然情况，将图 2(a) - (c) 中的每幅图像分成  $12 \times 12$  个方格，在方格中选取 144 个红点进行统计分析。

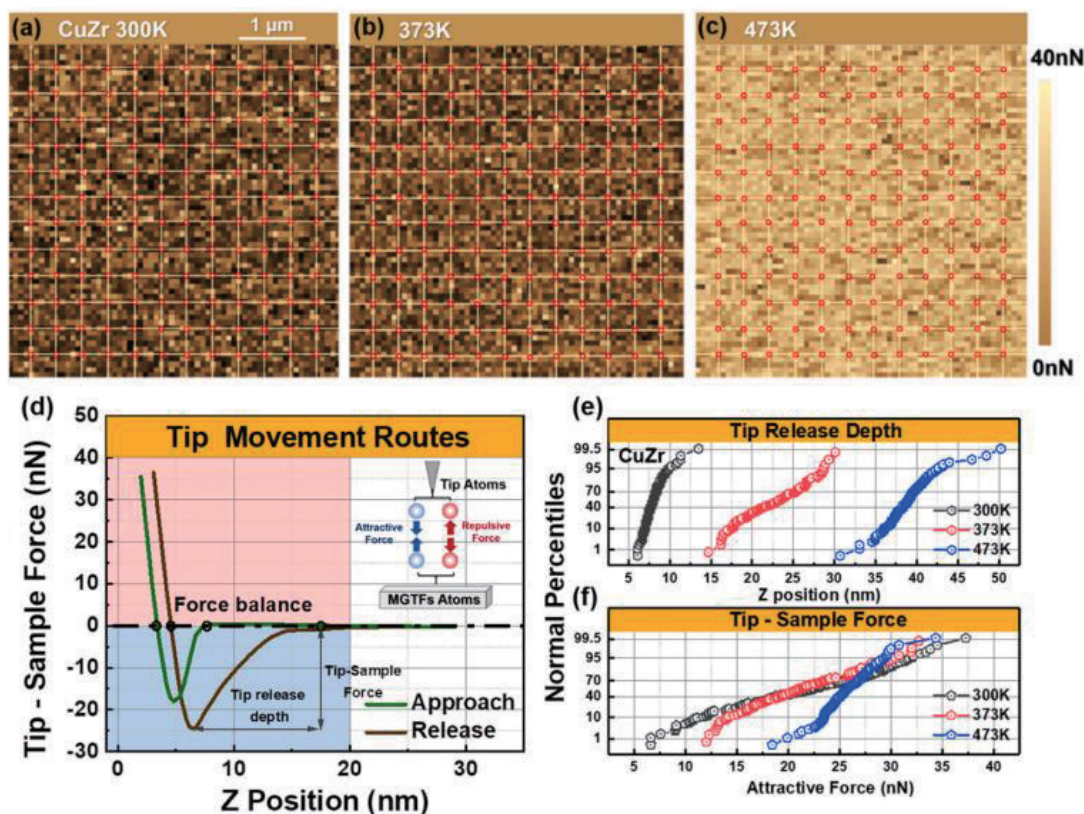


图 2 三种不同衬底温度下的金属玻璃薄膜的 3D 力制图：(a)300 K，(b)373 K，(c)473 K，(d) 针尖与样品之间的典型力曲线及力示意图。(e) 尖端分离深度的统计分布。(f) 尖端 - 样品力的统计分布。

在力制图测试中，探针悬臂梁尖端沿 Z 方向（垂直方向）在 MGTF 表面移动，并改变表面与悬臂尖端之间的距离时，测量作用在悬臂梁杠杆上的力。获得的力曲线由两个过程组成，一个是悬臂梁尖端接近样品表面的过程，一个是悬臂梁尖端与样品表面分离的过程。图 2(d) 中的绿色曲线和棕色曲线分别表示尖端接近和分离过程。通常，悬臂梁尖端与 MGTF 表面之间的相互作用包括斥力和引力。由于 MGTF 在塑性变形过程中是粘弹性材料，在压入过程中样品表面原子必然发生结构弛豫。接近和分离两个过程的曲线不重合，表明 MGTF 不是理想弹性体。在尖端接近和分离过程中，MGTF 表面的原子发生结构弛豫，即三个 MGTFs 中存在结构异质性。

MGTFs 表面的原子对 SPM 探针尖端的刺激非常敏感，因此尖端分离深度，即拐点与完全脱离表面的尖端位置之间的距离，被用来表征结构非均质弛豫。基于 144 个 SPM 测量值，对图 2(d) 中标记的尖端分离深度进行了遍历处理。累积概率分布，即尖端分离深度数小于位置值的百分比，如图 2(e) 所示。300 K、373 K 和 473 K 沉积的 MGTFs 的尖端分离深度分别为 5 ~ 10 nm、15 ~ 30 nm 和 30 ~ 50 nm。尖端分离深度越大，MGTFs 中结构非均质粘度越高。

图 2(f) 为每个 MGTF 经过 144 个值遍历处理后的最小 Tip-Sample 力累积概率分布。在 300 K、373 K 和

473 K 沉积的 MGTFs 的 Tip-Sample 力分别分布在 -37~-7、-33~-14 和 -34~-16 nN。随着  $T_{sub}$  值的增加，最小 Tip-Sample 力的范围向高值范围移动，3 个 MGTFs 的平均值由 -19 nN (300 K)、-21 nN (373 K) 下降到 -25 nN (473 K)。最小 Tip-Sample 力反映了引力达到最大值，并主导着分离过程。大的引力是由于原子的密集排列，即良好的弛豫结构。因此，随着  $T_{sub}$  值的增大，MGTF 表面的原子排列均匀致密化，结构非均质性减少。

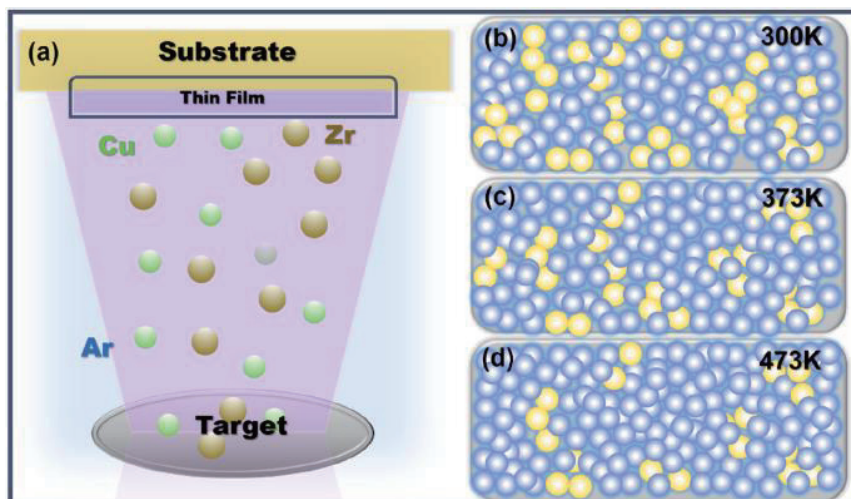


图 3 不同  $T_{sub}$  沉积的 MGTF 示意图：(a) 磁控溅射工艺；(b)  $T_{sub} = 300\text{ K}$  的原子排列；(c)  $T_{sub} = 373\text{ K}$  的原子排列；(d)  $T_{sub} = 473\text{ K}$  的原子排列

MGTFs 的制备过程见图 3(a)。图 3(b) - (d) 为不同沉积温度制备下的原子排列示意图。蓝色球表示原子排列紧凑的“类固体区域”的玻璃基体，黄色球表示原子排列松散的“类液体区域”的结构异质性。与低  $T_{sub}$  值相比，高  $T_{sub}$  值沉积的 MGTF 中玻璃基体原子排列更紧密，结构非均质性更小且更稳定。在高  $T_{sub}$  值下沉积的 MGTF 具有较高的稳定性，这是由于在高  $T_{sub}$  值下沉积的原子具有较强的扩散能力。当新的原子层沉积在薄膜表面时，这些新原子可以通过扩散形成能够使玻璃结构稳定的原子构型。由于热历史不同，原子排列发生变化，导致内部结构不均匀性不同，最终产生不同的加工硬化和蠕变软化现象。在高  $T_{sub}$  值处沉积的 MGTF 原子排列致密化，从而提高了 MGTF 的模量和硬度。

## ■ 结论

岛津扫描探针显微镜 SPM 具有快速响应的高速扫描器、独特的头部滑移结构以及丰富的测量模式，除了普通的形貌扫描，还可拓展电流、电势、磁力以及纳米力学测量等功能。SPM 选配的 Nano 3D Mapping 纳米物理检测软件利用探针和样品之间的力随距离的变化而变化，通过测量探针接近 / 离开样品时悬臂感受到的力（测量力曲线），可以检测表面 / 界面的物理性质，如检测样品的表面形貌、粘附力以及杨氏模量。

本文使用岛津扫描探针显微镜结合 Nano 3D Mapping 软件，测定了三种不同沉积衬底温度  $T_{sub}$  制备的 MGTFs 的粘附力。测试结果表明，随着  $T_{sub}$  值的增大，MGTF 表面的原子排列均匀致密化，结构非均质性减少，从而从原子构型方面，揭示了沉积衬底温度对 MGTFs 加工硬化行为的影响。该测试结果对 MGTFs 加工制备过程具有一定的指导意义。

以上内容来源于以下文章

[1] Xindi Ma, Xilei Bian et al., Effect of structural heterogeneity on work-hardening behavior of metallic glass thin film [J], J. Alloys Compd., 913 (2022) 165299.

岛津应用云

