

# 静电力显微镜研究二相材料及其界面介电特性\*

孙志<sup>†</sup> 王暄 韩柏 宋伟 张冬 郭翔宇 雷清泉

(哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 黑龙江省电介质工程国家重点实验室培育基地, 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2012年8月28日收到; 2012年9月13日收到修改稿)

利用静电力显微镜 (EFM) 研究了二相材料不同区域的介电特性. 制备了高定向石墨/聚乙烯、云母/聚乙烯等层叠状二相材料复合物, 在 EFM 相位检测模式下观测二相材料过渡界面处, 可以发现二相材料中介电常数较大的材料会引起较大的相位滞后角  $\Delta\theta$ . 该相位滞后角正切值  $\tan(\Delta\theta)$  与探针电压  $V_{\text{EFM}}$  存在二次函数关系, 且函数二次项系数与样品的介电常数存在增函数关系, 进而可在微纳米尺度下区分不同微区内材料的介电常数差异. 研究表明 EFM 可用于对材料介电特性的微纳米尺度测量, 这对分析复合材料二相界面区域特性有积极意义.

**关键词:** 静电力显微镜, 界面, 介电常数

**PACS:** 07.79.-v, 77.22.-d, 68.47.Mn

**DOI:** 10.7498/aps.62.030703

## 1 引言

复合电介质具有非常优异的性能, 广泛应用于电力能源、轨道交通、航空航天等行业中. 随着应用领域的不断扩展迫切需要全面提高其电气性能. 电气性能的全面改善取决于对复合电介质显微结构和导电机理的深入认识<sup>[1,2]</sup>, 在以往的研究中介电谱是研究电介质介电常数变化的主要技术<sup>[3,4]</sup>, 该技术存在的不足之处在于其缺少空间分辨率, 这一点对于单组分、均质材料等并无太大影响, 但对于存在大量界面态、材料局部性质会有变化的复合电介质来说这是一个急需弥补的缺陷.

静电力显微镜 (electric force microscope, EFM) 是在原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 基础上发展起来的一种可用于研究表面电学性质的表征技术, 其利用导电探针可以同时获得形貌, 又获得局域电学方面的信息. 具有分辨率高、工作环境要求低、成像载体种类多以及制样简单等优点, 大大扩展了研究电介质材料微观局域电学信息的空间, 这对于研究纳米复合电介质材料具有十分重要的意义<sup>[5-7]</sup>.

现在国内外采用 EFM 方法表征材料的电性能方面已经做了大量工作. 最初, EFM 方法是由 IBM 研究中心的 Yves 等<sup>[8]</sup> 于 20 世纪 80 年代在 AFM 基础上发展起来的在一种测量微区静电力、电势分布以及电容大小的方法; 随后, 各国科研人员利用 EFM 方法在微电子工业、半导体材料以及无机材料方面的研究开展了许多有意义的工作<sup>[9-16]</sup>. 对于有机高分子材料, Albrecht 等<sup>[17]</sup> 采用 EFM 原位注入并观测单组分聚合物表面的电荷、电势产生变化情况, 分析了聚合物微区在不同温度、湿度环境下的摩擦带电现象. Riedel 等<sup>[18,19]</sup> 利用镜像电荷法、Krayev 等<sup>[20,21]</sup> 采取电容法, 分别计算了多组分聚合物材料上的微纳米区域介电特性. Lewis<sup>[22,23]</sup> 认为, 界面的电场、力场、化学势场和熵梯度的耦合, 会使得纳米电介质产生一系列奇异的性能, 并且不同界面对外加电场反应方式不同. Tanaka 等<sup>[24]</sup> 提出了纳米电介质多核模型用来解释界面区的结构及其电荷行为. 在国内, 中国科学院的韩立课题组<sup>[25]</sup> 做了一些探索性的工作, 他们建立了基于 EFM 的绝缘材料表面电荷微纳尺度测量系统, 可以模拟室外紫外线照射情况、以及各种非腐蚀性气体环境; 国家纳米科学中心

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB724505)、国家自然科学基金 (批准号: 5097702)、黑龙江省电介质工程国家重点实验室培育基地前沿项目预研基金 (批准号: DE2012B07) 和哈尔滨理工大学青年科学研究基金 (批准号: 2011YF013) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: sunzhimems@163.com

Qi等<sup>[26-28]</sup>利用 EFM, 标定了导电探针的特征电容, 并根据与已知电荷密度的球状样品的对比方法, 测量了试样表面的电荷密度. 以上的研究选用多是聚合物本体单一材料组分, 而对于日益发展起来的纳米复合电介质的研究还有不足.

本文利用 EFM 相位检测模式研究了高定向石墨/聚乙烯、云母/聚乙烯等二相层叠状复合材料在导电探针影响下不同区域表现出来的介电特性的差异, 尤其关注了材料界面处表面电势、相位滞后角的变化. 结果显示二相材料由于各相介电特性的不同, 界面处的性质存在明显的过渡变化、引起不同材料的相位滞后角正切  $\tan(\Delta\theta)$  与针尖电压  $V_{\text{EFM}}$  曲线随介电性能的变化而改变, 这种改变对应着材料介电常数的变化. 分析了导电探针与材料之间电容相互作用. 旨在利用 EFM 的高分辨率特性, 在微纳米尺度内研究纳米电介质材料不同微区及界面区的介电特性.

## 2 实验

### 2.1 实验材料及其制备

云母 (Mica): Electron Microscopy Sciences 公司生产, MUSCOVITE MICA V-1 QUALITY; 高定向热解石墨 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG): NT-MTD 公司生产, ZYB 级; 聚乙烯 (polyethylene, PE): Arya Sasol Polymer 公司生产. Mica 和 HOPG 均具有容易解理的层状结构, PE 为最常用的电介质材料, PE 与前二种材料之间两组相互挤压后再剥离, 易形成二相材料覆盖层叠的结构 (HOPG/PE, Mica/PE). 压片采用天津市科器高新技术公司生产的 769YP-15A 压片机, 工作压力大小约为 5 Mp, 压制 5 min. 样品在 EFM 测试前均需做表面放电处理, 尽量减少表面残余电荷对实验的影响.

### 2.2 仪器设备与实验方法

实验采用了 Veeco 公司生产的 MultiMode-Nanoscope IIIA 型多功能扫描探针显微镜. 使用 AppNano 公司生产的 ANSCM-Pt 型导电探针,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材质, 外表面镀 Pt 导电涂层.

EFM 采用导电探针对样品表面扫描检测时, 对样品表面的每一行都进行两次扫描: 第一次扫描采用轻敲模式 (tapping mode), 得到样品在这一行的高低起伏并记录下来; 然后采用抬起模式 (ILift mode),

让探针抬起一定的高度 (通常为 10—200 nm), 并按样品表面起伏轨迹进行第二次扫描, 由于探针被抬起且按样品表面起伏轨迹扫描, 故第二次扫描过程中探针不接触样品表面, 克服针尖与样品间原子的短程斥力, 尽量消除样品表面形貌的影响, 探针受到的力梯度主要由长程静电力引起. 探针因受到的长程静电力的作用而引起的振幅和相位变化. 因此, 将第二次扫描中探针的振幅和相位变化记录下来, 就能反映出样品表面电场、电荷分布状况, 从而得到样品的部分电学性能. 一般而言, 相对于探针的振幅, 其振动相位对样品表面电场变化更敏感, 因此相移成像技术是静电力显微镜的重要方法, 其结果的分辨率更高、细节也更丰富.

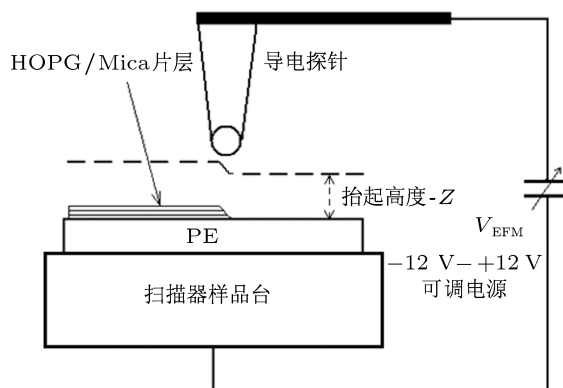


图1 EFM 工作示意图

探针相位变化被定义为探针实际振动相位与自由振动相位的差值, 在静电力模式情况下探针振动的相位差与力梯度的关系可以表示为<sup>[26]</sup>

$$\tan(\Delta\theta) \propto -\frac{Q}{k_c} F', \quad (1)$$

$k$  为探针弹性系数,  $Q$  为探针质量因子,  $F$  为所有作用于探针的力梯度.

作用于探针的长程力主要是针-样之间的电容, 可表示为

$$F = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} \cdot (V_{\text{EFM}} - V_S)^2, \quad (2)$$

其力梯度

$$F' = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \cdot (V_{\text{EFM}} - V_S)^2, \quad (3)$$

$V_S$  为样品表面势,  $V_{\text{EFM}} - V_S$  为针-样之间的电势差,  $Z$  为针-样之间的距离抬起高度,  $C$  为针-样组成的系统电容.

除了电压因素外,力梯度  $F'$  主要由针样电容结构、样品介电常数决定. 在 EFM 模式下探针振动的相位差与电压之间的关系可以表示为

$$\tan(\Delta\theta) \propto a \cdot (V_{\text{EFM}} - V_s)^2, \quad (4)$$

式中  $a$  为系统因数(抛物线系数),  $a$  与探针形状、实验环境等不确定条件以及材料介电常数  $\epsilon$  等有关. 而根据多种针-样电容模型<sup>[20,21,26-31]</sup>的结果可知,系统因数  $a$  与样品介电常数  $\epsilon$  存在增函数关系:  $\frac{\partial a}{\partial \epsilon} > 0$ . 因此在其余参数基本固定的情况下,通过改变施加到探针的直流偏压  $V_{\text{EFM}}$ , EFM 扫描得到探针振动相位差的正切值  $\tan(\Delta\theta)$  与探针偏压  $V_{\text{EFM}}$  之间呈现抛物线关系. 由抛物线系数可以判断样品不同组成相之间介电常数及介电性能的变化. 该方法可以部分消除探针形状、实验环境等不确定条

件带来的影响. 因此可以在 EFM 的基础上利用其较高的空间分辨,进而区分不同微区、界面的介电性能差异.

### 3 测量结果与讨论

#### 3.1 HOPG-PE 界面

图 2 是 HOPG-PE 界面的扫描图. 图 2(a) 为界面形貌图,可以看到 PE 表面覆盖有 HOPG 片层(左侧 HOPG、右侧 PE),由于 HOPG 解理的不完整性,图 2(a) 左半侧可以发现几个石墨台阶;而右半侧为 PE 表面,较为平坦. 图 2(a) 中下部的突起部分,从形貌上不容易判别其归属于哪一部分. 但在图 2(b), (c) 中的信号里,其与左侧 HOPG 部分几乎融为一体,由此可以判断其为 HOPG 片层的突起.

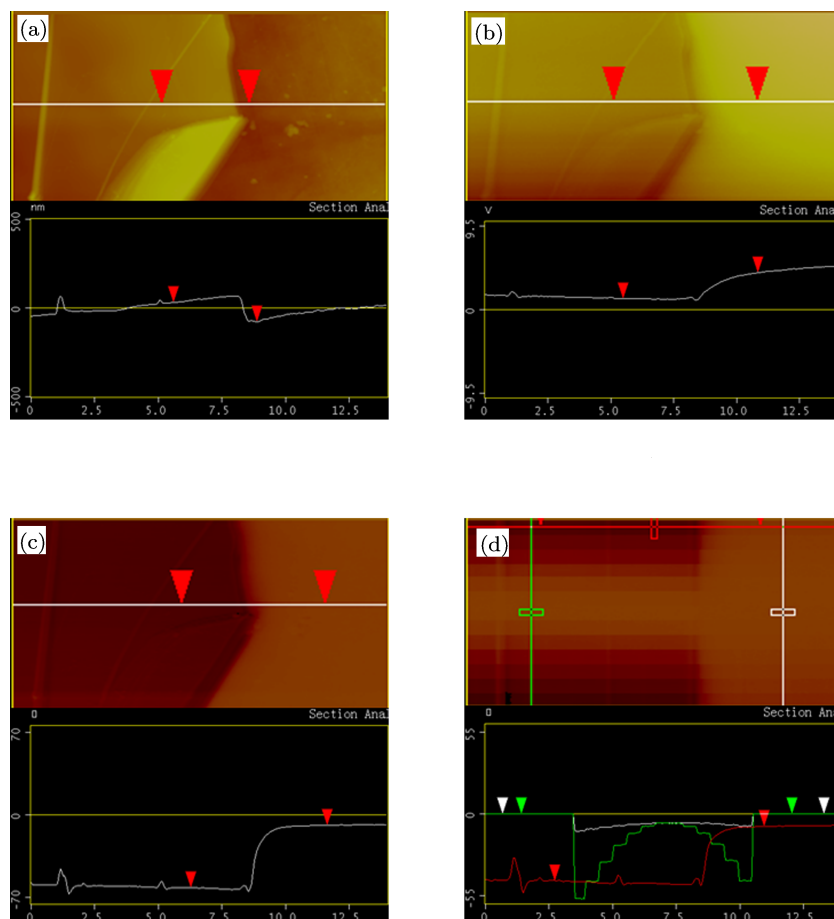


图 2 HOPG-PE 界面 ( $14 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ ) (a) 形貌图 (Z 轴: nm); (b) 表面电势图 (Z 轴: V); (c) 静电力相位图 (Z 轴:  $^\circ$ ),  $V_{\text{EFM}} = 12 \text{ V}$ ; (d) 单线扫描相位图 (Z 轴:  $^\circ$ )

图 2(b) 为界面处的表面电势图像, 从中可以看到样品左侧 PE 区域表面势较高, 并且在图像中部存在一个明显的变化过程. 图 2(b) 中表面势的差异主要是由于二种材料的功函数不同和残余表面电荷引起.

图 2(c) 为表面的 EFM 相位图, 抬起高度 50 nm, 此时针尖所施加电压  $V_{\text{EFM}} = +12 \text{ V}$ , 右侧 PE 区域的相位滞后角与左侧 HOPG 区域差别明显, HOPG 区部分显示突起信号, 但是对比形貌图的起伏, 作者认为引起这些相位突变主要是受到形貌的起伏变化引起的.

图 2(d) 为图 2(c) 中剖面线位置的 EFM 单线扫描图 (slow scan axis disable), 二维图从上至下变换针尖所施加电压  $V_{\text{EFM}}$  从  $+12 \text{ V}$  至  $-12 \text{ V}$  (步长为  $-2 \text{ V}$ ),  $V_{\text{EFM}}$  的变化引起相位滞后角的变化. 剖面图中, 红色剖面线为  $V_{\text{EFM}} = 12 \text{ V}$  时该扫描线上的相位变化情况, 与图 2(c) 中剖面线类似; 绿色剖面

线为 HOPG 区一单点位置的相位随针尖所施加电压  $V_{\text{EFM}}$  变化情况, 白色剖面线为 PE 区情况, 二条相角变化的剖面线形状接近于抛物线, 但不完全对称, 这可能是由于样品表面的功函数和残余电荷影响, 是由于表面电势的绝对值不为零引起的. 在同样  $V_{\text{EFM}}$  电压条件下, HOPG 区相位滞后角更大, 体现出探针在二种材料表面静电力梯度的不同, 这种差异与材料的介电常数相关.

### 3.2 Mica-PE 界面

图 3 是 Mica-PE 界面的扫描图, 左侧为 Mica, 右侧为 PE. 图 3(a) 为界面表面处形貌图, 两侧材料过渡区域是一条约  $1 \mu\text{m}$  宽的过渡带, 在表面电势和电场力显微镜的图像中, 也可以发现两侧的显著不同. Mica 区的相位滞后角更深. 图 3(d) 单线扫描相位图中 Mica 区与 PE 区的相位滞后角剖面线差异较明显.

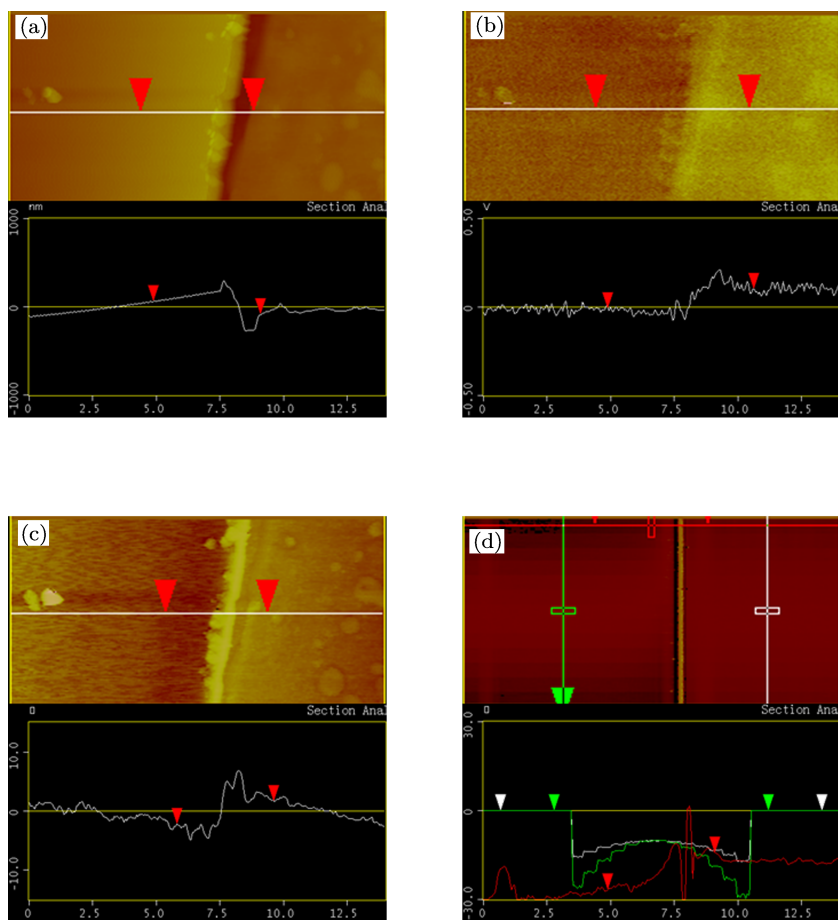


图 3 Mica-PE 界面 ( $14 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ ) (a) 形貌图 (Z 轴: nm); (b) 表面电势图 (Z 轴: V); (c) 静电力相位图 (Z 轴:  $^\circ$ );  $V_{\text{EFM}} = 12 \text{ V}$ ; (d) 单线扫描相位图 (Z 轴:  $^\circ$ )

### 3.3 特征曲线

将图 2(d), 图 3(d) 的各个样品区域的相位滞后角取出, 并绘制针尖滞后角正切  $\tan(\Delta\theta)$  与针尖偏压  $V_{\text{EFM}}$  曲线, 如图 4. 四条曲线分别代表 HOPG, Mica 以及二组样品上的聚乙烯材料 H-PE, M-PE, 通过 Origin 拟合, 发现  $\tan(\Delta\theta)-V_{\text{EFM}}$  曲线与抛物线拟合得很好, 与 (4) 式相符合, 抛物线二次项系数  $a_{\text{HOPG}} > a_{\text{Mica}} > a_{\text{PE}}$ , 而  $\epsilon_{\text{HOPG}} > \epsilon_{\text{Mica}} > \epsilon_{\text{PE}}$ , 详见表 1. 二条 PE 的曲线形状比较接近. 由表 1 可知, 抛物线系数  $a$  与材料介电常数存在对应的增函数关系, 同一实验条件下, 可以通过对比抛物线系数  $a$  来判断微纳米尺度下不同组分微区的介电常数

大小.

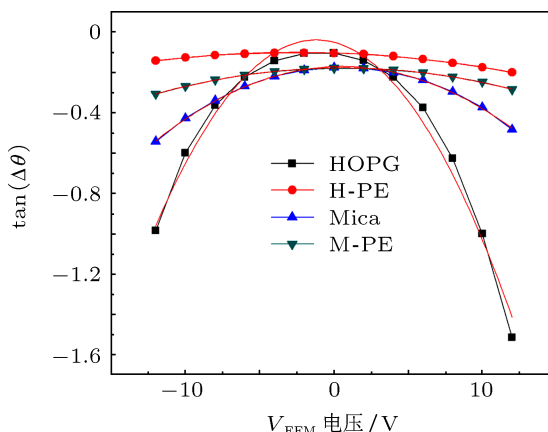


图 4 针尖滞后角正切与针尖偏压曲线及拟合

表 1  $\tan(\Delta\theta)-V_{\text{EFM}}$  抛物线系数及材料介电常数

	HOPG	H-PE	Mica	M-PE
拟合二次项系数 $a$	$7.89 \times 10^{-3}$	$4.61 \times 10^{-4}$	$2.33 \times 10^{-3}$	$6.11E \times 10^{-4}$
介电常数 $\epsilon$	$\epsilon_{\text{导体}} \rightarrow \infty$	$\approx 2.2$	$\approx 7.0-9.0$	$\approx 2.2$

## 4 结论

在本文中, 利用 EFM 稳定表征了二相材料之间的过渡界面区, 观测到过渡区电容及其梯度的变化给探针振动相位带来的影响. 通过对 HOPG/PE, Mica/PE 等二相层叠状复合材料样品表面的 EFM 相位检测模式扫描图对比分析, 发现界面区二侧不同材料的表面势、相位滞后角  $\Delta\theta$  均存

在明显差异.  $\tan(\Delta\theta)$  与探针电压  $V_{\text{EFM}}$  存在二次函数关系, 且函数二次项系数  $a$  与样品的介电常数存在增函数关系, 进而可区分不同微区域内材料的介电常数差异. 如何利用 EFM 精确地测量介电常数还有待进一步研究. 这些研究旨在利用 EFM 的高分辨率特性, 在微纳米尺度内研究纳米电介质材料不同微区及界面区的介电特性.

[1] Kao K C, Hwang W 1981 *Electrical Transport in Solid* (Oxford: Pergamon Press) p168

[2] Zhang P H, Fan Y, Wang F C, Xie H, Li G, Lei Q Q 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1253

[3] Li S T, Cheng P F, Zhao L, Li J Y 2012 *Acta. Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [李盛涛, 成鹏飞, 赵雷, 李建英 2009 物理学报 **58** 523]

[4] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 187302 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2012 物理学报 **61** 187302]

[5] Holger S, Julius G V 2010 *Scanning Force Microscopy of Polymers* (Deutschland: Springer Press) p10

[6] Lei Q Q, Fan Y, Wang X 2006 *Trans China Electrotechnical Soc* **21** 1 (in Chinese) [雷清泉, 范勇, 王暄 2006 电工技术学报 **21** 1]

[7] Belaidi S, Girard P, Leveque G 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1023

[8] Yves M, David W A, Kumar H W 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 1103

[9] Paula M V, Yossi R, Angus K 2005 *Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication, and Device Application of Functional Materials* (Netherlands: Kluwer Academic Publishers) p289

[10] Jones J T, Bridger P M, Marsh O J, McGill T C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1326

[11] Marchi F, Dianoux R, Smilde H J H, Mur P, Comin F, Chevrier J 2008 *J. Electrostat.* **66** 538

[12] Zhu Y F, Xu C H, Wang B, Woo C H 2005 *Comp. Mater. Sci.* **33** 53

[13] Jeandupeux O, Marsico V, Acovic A, Fazan P, Brune H 2002 *Microelectron Reliab.* **42** 225

[14] Okur S, Yakuphanoglu F 2009 *Sensor Actuat A Phys.* **149** 241

[15] Benstetter G, Biberger R, Liu D P 2009 *Thin Solid Films* **517** 5100

[16] Doukkali A, Ledain S, Guasch C, Bonnet J 2004 *Appl. Sur. Sci.* **235** 507

[17] Albrecht V, Janke A, Drechsler, Schubert G, Németh E, Simon F 2006 *Progr Colloid Polym. Sci.* **132** 48

[18] Riedel C, Arinero R, Tordjeman P 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 024315

[19] Riedel C, Schwartz G A, Arinero R 2010 *Ultramicroscopy* **110** 634

- [20] Krayev A V, Talroze R V 2004 *Polymer* **45** 8195
- [21] Krayev A V, Shandryuk G A, Grigorov L N, Talroze R V 2006 *Macromol. Chem. Phys.* **207** 966
- [22] Lewis T J 1994 *IEEE Tran. Dielect. El. In.* **1** 812
- [23] Lewis T J. 2004 *IEEE Tran. Dielect. El. In.* **11** 739
- [24] Tanaka T, Kozako M, Fuse M, Ohki Y 2004 *IEEE Tran. Dielect. El. In.* **12** 669
- [25] Zhao H B, Han L 2008 *Nanotechnology & Precision Engineering* **6** 89 (in Chinese) [赵慧斌, 韩立 2008 纳米技术与精密工程 **6** 89]
- [26] Qi G C, Yang Y L, Yan H, Guan L, Li Y B, Qiu X H, Wang C 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 204
- [27] Qi G C, Yan H, Guan L, Yang Y L, Qiu X H, Wang C, Li Y B, Jiang Y P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 114311
- [28] Zhang D D, Wang R, Jiang Y P, Qi G C, Wang C, Qiu X H 2011 *Physics* **40** 573 (in Chinese) [张冬冬, 王锐, 蒋焯平, 戚桂村, 王琛, 裘晓辉 2011 物理 **40** 573]
- [29] Piarristeguy A A, Ramonda M, Pradel A 2010 *J. Non-Cryst. Solids.* **356** 2402
- [30] Mesa G, Dobado Fuentes E, Sáenz J J 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 39
- [31] Kazuya G, Kazuhiro H 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4043

# Dielectric property of binary phase composite and its interface investigated by electric force microscope\*

Sun Zhi<sup>†</sup> Wang Xuan Han Bai Song Wei Zhang Dong  
Guo Xiang-Yu Lei Qing-Quan

(College of Electrical and Electronic Engineer, Harbin University of Science and Technology, State Key Laboratory Breeding Base of Dielectrics Engineering, Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin 150080, China)

(Received 28 August 2012; revised manuscript received 13 September 2012)

## Abstract

Dielectric property of two-phase stack-up sample is studied by electric force microscopy (EFM). Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)/polyethylene(PE) and mica/PE are fabricated. The phenomenon that phase shift ( $\Delta\theta$ ) of conducting probe varies with dielectric constant of material is discovered near the interface between the two materials by using phase detection EFM. The characteristic curves of  $\tan(\Delta\theta)$  versus tip voltage  $V_{\text{EFM}}$  are of parabolic type. Quadratic coefficient increases with dielectric constant  $\epsilon$  increasing. An approach to the qualitative analysis of the dielectric property near the interface between different material at the micro/nanometer scale, is provided in this paper.

**Keywords:** electric force microscope, interface, dielectric constant

**PACS:** 07.79.-v, 77.22.-d, 68.47.Mn

**DOI:** 10.7498/aps.62.030703

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB724505), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 5097702), State Key Laboratory Breeding Base of Dielectrics Engineering, China (Grant No. DE2012B07) and Harbin University of Science and Technology Science Foundation for Youths, China (Grant No. 2011YF013).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: sunzhimems@163.com