

力学性能对于原子力显微镜接近曲线的影响

薄惠丰, 胡鸿奎, 王凤鸣, 王汝政, 赵宏微, 魏 环, 常锦才, 张占新

(河北联合大学 理学院, 河北 唐山 063009)

摘 要:该文基于 Derjaguin-Muller-Toporov 接触模型,研究了振幅调制原子力显微镜(AM-AFM)成像中,3种典型针尖悬臂系统与四类具有不同力学性能的材料样品在针尖样品接近过程中互作用的响应情况。研究表明相位响应与针尖样品相互作用力作用形式密切相关。通过针尖的振幅曲线可确定针尖与样品间的相互作用力的性质是吸引还是排斥,本研究结果有助于在 AM-AFM 成像实验中优化基准值设置,以避免对样品的损害。

关键词:原子力显微镜;振幅;弹性模量;位相;范德华力;赫兹力

中图分类号:O469

文献标识码:A

Effect of Mechanical Properties of Cantilever and Sample on Amplitude Modulated Approaching Curves in Atomic Force Microscopy

BO Huifeng, HU Hongkui, WANG Fengming, WANG Ruzheng, ZHAO Hongwei, WEI Huan,

CHANG Jincai, ZHANG Zhanxin

(School of Science, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract:Based on the derjaguin-muller-toporov(DMT) contact model, the interaction response of three typical tip cantilever and four materials samples with different mechanical properties during the tip sample approaching were studied in the amplitude modulated atomic force microscopy(AM-AFM). It has been shown that the tip-sample interaction force is strongly related to the phase of the first harmonic. Furthermore, we can easily determine the distance in which the tip will affect the sample with attractive and repulsive interaction forces from the amplitude modulated approach curves, which is helpful for optimizing the setpoint in the scanning process of the amplitude-modulation atomic force microscopy(AM-AFM) imaging and avoiding the damage of the sample.

Key words:atomic force microscope;amplitude;elastic modulus;phase;Van der Waals forces;Hertz force

0 引言

原子力显微镜(AFM)被广泛用于各种样品的微米乃至亚纳米级尺度的工程应用研究及基础研究领域^[1]。振幅调制原子力显微镜(AM-AFM)也被称为“轻敲模式”原子力显微镜,作为经常被应用的一种模式,通过在针尖悬臂末端的压电陶瓷模块上施加固定驱动频率交变驱动电压,通过逆压电效应激励针尖在样品表面附近振动,针尖的振动通过光杠杆原理放大后,由光电接收器转换为电信号,经由锁相放大器解调得到振幅信息,以此作为反馈信号来表征样品与针尖间的距离变化^[2]。轻敲模式原子力显微镜被广泛用于各类材料的形貌研究和异构样品基于相位信号的成分分辨,如聚合物、生物材料和

半导体材料,其相对于接触模式 AFM 可有效地减少对样品的破坏。

AM-AFM 通过监测接近样品过程中悬臂的振荡特性,可揭示样品及针尖样品相互作用力的力学性能有关的信息。此外,扫描过程中所必需的适当的基准(setpoint)值也可通过监测接近样品过程中悬臂的振荡特性来确定^[3]。虽然 AM-AFM 因其对于样品材料的低破坏性,具有良好的材料兼容性而被广泛使用,但在成像过程中由于非线性针尖样品相互作用力^[4-5]的存在而产生成像的不稳定性^[6-7]。以往通过接近与缩回曲线的研究表明,调幅下振动悬臂振幅曲线的迟滞与针尖样品相互作用力密切相关^[8]。然而,针尖与样品间的相互作用力(吸引和排

收稿日期:2013-09-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61170317),河北省自然科学基金资助项目(A2013209185, A2014209048),唐山市科技发展计划基金资助项目(131302062)

作者简介:薄惠丰(1983-),男,河北唐山人,讲师,博士,主要从事压电材料的扫描探针显微镜研究。

斥)对于接近过程中的振幅和相位上的影响尚未被系统讨论。

1 方法与参数

为了研究针尖悬臂组成的复杂系统,Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) 接触模型下的虚拟动态 AFM 环境(VEDA)被用来计算在共振频率下激励的针尖悬臂,再通过不断施加电压使压电陶瓷伸展以便使针尖逐渐接近样品过程中的响应^[3]。

3 种不同规格的针尖悬臂(PNP, FM, NCH)及 4 种不同力学性能的样品(橡胶、胶木、玻璃和钢)被用于研究针尖样品的接近过程。在模拟中使用的悬臂和样品的参数如表 1、2 所示。在模拟中所有针尖的自由振幅初始值均设为 10 nm, 范德华粘附力设定为 1.4167 nN , Hamaker 常数设为 $3.4 \times 10^{-20} \text{ J}$, 驱动频率设置为每个悬臂的固有频率。在针尖悬臂接近样品的过程中,针尖样品距离开始于 20 nm 到接近 0 结束。

表 1 3 种针尖悬臂的参数

针尖型号	PNP	FM	NCH
劲度系数/(N/m)	0.32	2.80	42.00
品质因子	35	180	300
共振频率/kHz	67	75	320
针尖半径/nm	15	8	8
弹性模量/GPa	130	130	130
泊松比	0.3	0.3	0.3

表 2 4 种样品的力学参数

样品	橡胶	胶木	玻璃	钢
弹性模量/GPa	0.10	2.94	55.00	206.00
泊松比	0.47	0.38	0.25	0.30

2 结果与讨论

图 1(a)、(b)为针尖悬臂 PNP 和 FM 在接近样品表面过程中,由于针尖样品相互作用,针尖悬臂振幅逐渐减小。当悬臂 NCH 接近图 1(c)中的橡胶样品(点划线),由于吸引的范德华力对于工作在固定激励频率下的探针针尖悬臂的非线性谐振频率的失谐作用,振幅会首先衰减。这也会导致一次谐振下的相位信号增加至超过 90° (见图 2(c)中的点划线)所示。此外,振幅上的跃变和相应的相位跳转到小于 90° 的值表示斥力在此过程中起主导作用。因此,我们可推断在针尖接近样品过程中,存在着吸引力到排斥力的转变,这将在样品接近过程中平均作用力的变化中更清晰的显示^[3]。随着针尖接近样

品,我们可发现对于具有更高劲度系数 42 N/m 的针尖 NCH 及具有更小弹性模量的橡胶(0.1 GPa)和胶木(2.94 GPa)样品来说,即使针尖样品距离接近 0,针尖振幅仍不为 0,这是由于具有更高劲度系数的 NCH 针尖,接近更小弹性模量的样品,从而针尖压入样品所致。

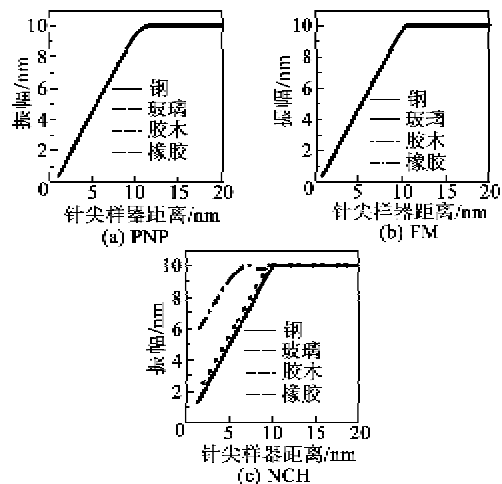


图 1 不同针尖悬臂与样品接近过程中振幅的变化

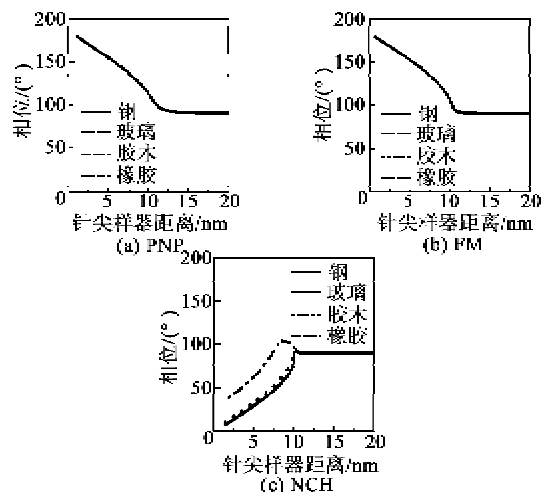


图 2 不同针尖悬臂与样品接近过程中相位的变化

图 2(a)、(b)为针尖 PNP 和 FM 在接近样品过程中,相位随着针尖样品距离减小而增加。而当针尖 NCH 接近样品(橡胶除外)时,相位随着针尖样品距离减小而减小,如图 2(c)所示。由图 1 可知,3 种针尖对不同样品显示了相同的振幅变化趋势,而在图 2 中的相位对于 PNP、FM 针尖与 NCH 针尖却显示了不同的相位变化规律。这表明 PNP、FM 和 NCH 针尖悬臂中针尖和样品间的相互作用力机制不同。对比振幅与相位的结果可认为相位可提供更多有关样品与针尖间相互作用的信息。

图 3 为针尖样品接触时间随着针尖样品距离变

化的关系。针尖样品接触时间是针尖悬臂每个振动周期中针尖与样品接触的时间。对于针尖 PNP 和 FM, 其接触时间始终可忽略不计。然而, 对于针尖 NCH, 接触时间在针尖样品距离达到 10 nm 时开始增加。这是因为针尖 NCH 具有较大的劲度系数, 这易使针尖压入样品中, 使相互作用时间延长, 而对于针尖 PNP 和 FM 则不会。

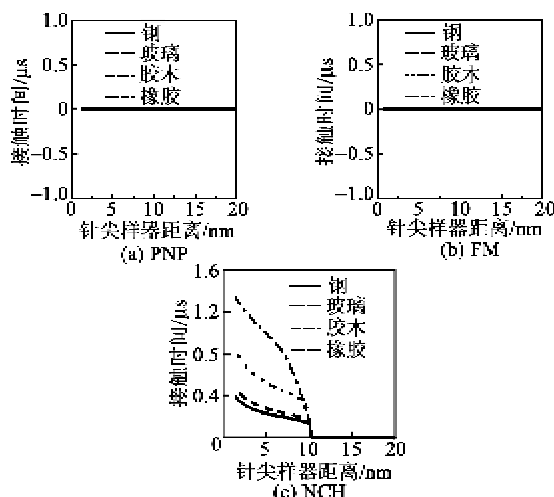


图3 不同针尖悬臂与样品接近过程中接触时间的变化

针尖压入样品深度和针尖样品距离间的关系如图4所示, 这进一步证实了上述观点。由图4可知, 对于针尖 NCH 因具有更高的劲度系数, 易使在较大的针尖样品距离下形成较大的压入深度。且在相同的针尖样品距离下, 样品劲度系数越低, 即样品越柔软, 压入深度越大。

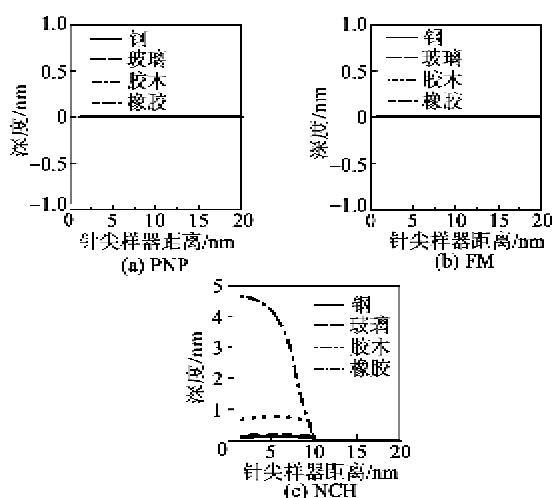


图4 不同针尖悬臂与样品接近过程中压入深度的变化

图5为峰值吸引力随着针尖样品距离变化的关系。结果表明, 在针尖接近样品的过程中, 峰值吸引力在针尖接近样品表面几纳米时开始发生作用, 直

到针尖样品距离接近 0, 也不会消失。此外, 对于针尖 PNP、FM, 峰值引力先增大后减小。而对于针尖 NCH, 峰值吸引力保持不变为 1.416 7 N。

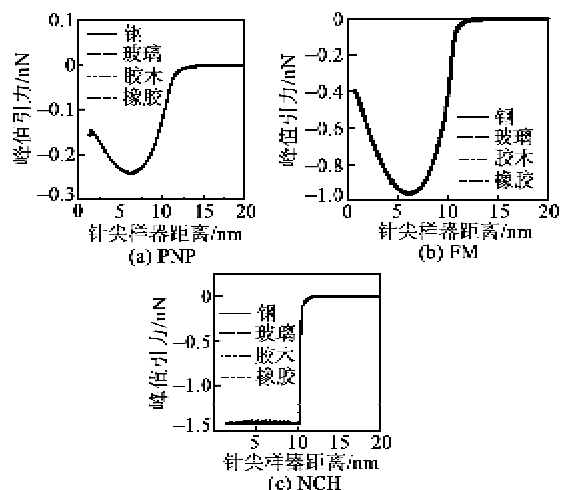


图5 不同针尖悬臂与样品接近过程中峰值引力的变化

图6为峰值排斥力随着针尖样品距离变化的关系。因排斥力是短程力, 对于针尖 PNP 和 FM 来说, 在针尖接近样品时峰值排斥力保持为 0, 直到针尖样品距离接近 0 时, 排斥力才出现。而对于针尖 NCH 来说, 峰值排斥力在针尖接触样品时开始出现, 先增加后减小。通过比较压入深度和针尖样品距离间的关系可推断, 针尖 PNP、FM 与 NCH 间峰值排斥力的差异是由于针尖悬臂劲度系数不同导致的。对于针尖 NCH, 针尖悬臂劲度系数较大, 它易压入样品内, 这将导致在较大的针尖样品距离下有更高的排斥力。我们还可发现, 对于针尖 NCH, 样品的弹性模量越大, 排斥力越强。

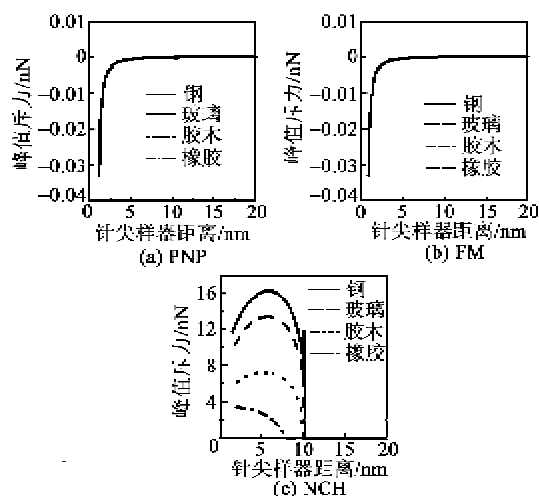


图6 不同针尖悬臂与样品接近过程中峰值斥力的变化

综合图5、6的结果, 平均相互作用力随着针尖

样品距离变化的关系如图 7 所示。由图 5~7 可发现对于针尖 PNP、FM 吸引力起着主要作用,而对于针尖 NCH 来说,排斥力起主要作用。此结果进一步对图 2 中针尖 PNP、FM 和 NCH 的相位随着针尖样品距离变化显示不同趋势的原因进行了解释。即对于针尖 PNP、FM 吸引力发挥着主要作用,从而相位随着针尖样品距离减小而增加;而对于针尖 NCH,排斥力起主要作用,相位随着针尖样品距离 z 减小而减小。因此,相位图像有助于揭示相互作用力是如何作用于针尖样品系统的。

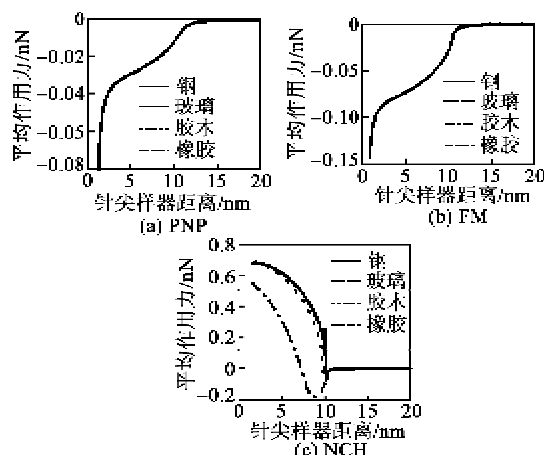


图 7 不同针尖悬臂与样品接近过程中平均作用力的变化

另外,我们的计算是在考虑 DMT 接触模型的情况下进行的,此模型中考虑了非接触的范德华力吸引力与接触的赫兹力,且两者仅与针尖样品距离 z 有关,且针尖样品距离 z 是一个重要的参数,其是在 $z=a_0$ (a_0 为分子间距离)的情况下,考虑范德华力计算得到的。DMT 的模型可写成:

$$F(z) = \begin{cases} -\frac{HR}{6z^2} & (z > a_0) \\ -\frac{HR}{6a_0^2} + \frac{4}{3}E^*\sqrt{R}(a_0 - z)^{3/2} & (z \leq a_0) \end{cases} \quad (1)$$

式中: H 为 Hamaker 常数; R 为针尖半径; E^* 为针尖样品有效弹性模量。对于 $z > a_0$, 针尖受到范德华力作用; 对于 $z \leq a_0$ 时, 范德华力达到饱和, 赫兹力起作用^[3,9]。

因此,图 5~7 所示的结果可理解为吸引的范德华力和排斥的赫兹接触力之间竞争的结果。对于长程范德华吸引力(见图 5), 针尖 PNP、FM 在较大的针尖样品距离下, 因较低的劲度系数不能满足的条件, 吸引力很难达到饱和值; 而针尖 NCH 具有较高

的劲度系数, 从而可实现接触到样品表面约为 10 nm 时, 就使吸引力达到饱和值 1.416 7 nN。对于图 6 中所示的短程斥力赫兹接触力, 它仅在 $z \leq a_0$ 时发生作用。因此, 针尖 PNP、FM 因较低的劲度系数只有当针尖样品距离几乎为 0 时才能满足条件, 而针尖 NCH 具有较高的劲度系数, 能在针尖样品距离为 10 nm 的情况下满足条件。最后, 图 7 显示了平均相互作用力的结果, 对于针尖 PNP、FM, 范德华力起主要作用因其具有较低的劲度系数, 与此相反, 具有较高的劲度系数针尖 NCH, 排斥的赫兹接触力起主要作用。作用力对于成像中相位的影响结果与图 2 中所示相互印证。

3 结束语

针对振幅调制原子力显微镜, 我们计算了 3 种典型的针尖悬臂接近 4 类不同力学性质的材料样品过程中的响应情况。研究表明, 相位图可用于有效区分样品和针尖之间作用力是吸引还是排斥。通过振幅距离曲线易确定针尖与样品发生吸引和排斥相互作用的距离, 这有利于在 AM-AFM 成像过程中定量优化实验参数。在成像中应选择较低的劲度系数的针尖悬臂 PNP 或 FM, 以避免对样品的损伤, setpoint 值选择约为 0.9, 即可保持与样品的轻微接触, 以实现高质量成像。

参考文献:

- [1] GARCIA R, PEREZ R. Dynamic atomic force microscopy methods[J]. J Surface Science Reports, 2002, 47 (6/8): 197-301.
- [2] EBELING D, HOLSCHER H. Analysis of the constant-excitation mode in frequency-modulation atomic force microscopy with active Q-control applied in ambient conditions and liquids[J]. J Appl Phys, 2007, 102 (11): 114310.
- [3] BOLDYREVA K, PINTILIE L, LOTNYK A, et al. Thickness-driven antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition of thin PbZrO_3 layers in epitaxial $\text{PbZrO}_3/\text{PbZr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ multilayers[J]. J Appl Phys Lett, 2007, 91 (12): 122915.
- [4] NONY L, BOISGARD R, AIME J P. Stability criterions of an oscillating tip-cantilever system in dynamic force microscopy[J]. J Eur Phys J B, 2001, 24 (2): 221-229.
- [5] LEE S I, HOWELL S W, RAMAN A, et al. Nonlinear dynamics of microcantilevers in tapping mode atomic force microscopy: A comparison between theory and experiment[J]. Phys Rev B, 2002, 66 (11): 115409.

(下转第 642 页)