

原子力显微镜高次谐波幅度对样品 弹性性质表征的研究*

张维然 李英姿 王曦 王伟 钱建强[†]

(北京航空航天大学应用物理系, 微纳测控与低维物理教育部重点实验室, 北京 100191)

(2013年1月22日收到; 2013年3月27日收到修改稿)

轻敲模式下原子力显微镜微悬臂探针在接近其基态共振频率的外加驱动下振荡, 其末端针尖周期性靠近、远离样品, 产生于针尖与样品非线性相互作用过程中的高次谐波信号包含更多的待测样品表面纳米力学特性等方面的信息. 通过理论分析、计算, 系统地研究了针尖与样品接触时间受样品弹性模量的影响, 以及高次谐波幅度与接触时间的关系, 获得了通过高次谐波幅度区分待测样品表面弹性性质差异的规律. 并在自制的高次谐波成像实验装置上, 得到了与理论预期一致的实验结果.

关键词: 轻敲模式原子力显微镜, 接触时间, 高次谐波幅度, 弹性模量

PACS: 07.79.Lh, 68.37.Ps

DOI: 10.7498/aps.62.140704

1 引言

原子力显微镜 (AFM)^[1] 自发明以来由于其具有很高的分辨率已在样品的表面形貌检测中得到了广泛应用. 为了使 AFM 能在材料科学和生物学中得到进一步的应用, 其区分待测样品表面不同区域力学性质的能力备受关注. 研究样品表面力学性质有助于提高描绘样品化学成分变化、研究样品纳米结构的能力, 为此产生了一些利用 AFM 检测样品表面力学性质的测试方法^[2-6], 如纳米刻痕^[2]、力调制^[3]等, 但是这些方法基于 AFM 的接触模式, 易损伤样品表面形貌, 影响对样品表面的成像.

轻敲模式是目前应用最广泛的 AFM 成像方式, 对样品表面的损伤很小, 或基本可以忽略. Stark 和 Heckel^[7] 给出了探针在受到周期性外力作用下运动形式的解析解, 表明针尖样品间的相互作用会激励探针, 使探针检测信号中出现各种倍频分量, 即高次谐波分量, 它们包含很多待测样品表面精细

结构、纳米力学特性等方面的特征^[7-9]. 在此基础上, 很多关于轻敲模式 AFM 高次谐波的研究工作开展起来^[10-17].

Tamayo 和 Garcia^[11], Sahin 等^[12] 分别在针尖与样品接触时间理论、高次谐波幅度与接触时间关系等方面进行过研究, 但是, Tamayo 并没有给出接触时间与样品弹性模量的具体关系, 所以不能在这些工作的基础上直接得到高次谐波幅度与样品弹性模量的关系. 本文通过计算探针与弹性模量不同的样品作用产生的动量与受力的变化得到了针尖与样品的接触时间, 并从中获得了接触时间随样品弹性模量变化的关系曲线; 由接触时间计算针尖与样品作用力的傅里叶级数得到高次谐波幅度, 进而得到高次谐波幅度与样品弹性模量的关系, 并给出了实验结果.

2 AFM 探针力学模型

AFM 探针有一系列共振模态, 探针的运动可以看作各个共振模态的叠加, 每一个共振模态都可

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074019) 和北京市自然科学基金 (批准号: 4132038) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: qianjq@buaa.edu.cn

以等效成弹簧振子模型, 其运动方程为^[11]

$$m^* \frac{d^2 z_j}{dt^2} + m^* \frac{w_j}{Q_j} \frac{dz_j}{dt} + m^* w_j^2 z_j = F_d e^{i w_d t}. \quad (1)$$

设探针的响应为 $z_j = A_j e^{i w_d t}$, 得到:

$$A_j = \frac{F_d e^{-i \delta_j}}{m^* \sqrt{(w_j^2 - w_d^2)^2 + \frac{w_j^2 w_d^2}{Q_j^2}}}, \quad (2)$$

$$\tan \delta_j = \frac{w_j w_d}{Q_j (w_j^2 - w_d^2)}, \quad (3)$$

$$z_j = \frac{F_d e^{i(-\delta_j + w_d t)}}{m^* \sqrt{(w_j^2 - w_d^2)^2 + \frac{w_j^2 w_d^2}{Q_j^2}}}, \quad (4)$$

其中 m^* 是探针等效成弹簧振子模型的等效质量, w_j 是探针第 j 次共振频率 (这里 w_j 为角频率, 单位 rad/s), w_d 是外力的驱动频率, F_d 是驱动力幅度, Q_j 是第 j 次共振模态的品质因数.

轻敲模式 AFM 的工作频率一般为其探针的第一共振频率, 即 $w_d = w_1$, 此时探针的第一共振模态被激发, $\delta_1 = \pi/2$, 驱动力

$$F_d e^{i w_1 t} = \frac{m^* w_1^2 A_1}{Q_1} e^{i(w_1 t + \pi/2)},$$

振子运动的阻尼力为

$$\begin{aligned} F_f &= -\frac{m^* w_1}{Q_1} \frac{dz_1}{dt} = -\frac{i m^* w_1^2 A_1}{Q_1} e^{i w_1 t} \\ &= -\frac{m^* w_1^2 A_1}{Q_1} e^{i(w_1 t + \pi/2)}, \end{aligned}$$

可以看出 $F_d e^{i w_1 t}$ 和 F_f 大小相等方向相反, 此时 (1) 式变为

$$m^* \frac{d^2 z_1}{dt^2} + m^* w_1^2 z_1 = 0, \quad z_1 = \frac{F Q_1}{m^* w_1^2} e^{i(w_1 t - \pi/2)}.$$

图 1 为探针敲击样品示意图及其等效振子模型. 针尖样品相互作用力采用 DMT 模型^[18], 该模型适用于小半径探针与较硬、低黏滞性样品作用:

$$F_{ts} = \begin{cases} -\frac{HR}{6(z+z_s)^2} & z+z_s \geq a_0 \\ -\frac{HR}{6a_0^2} + \frac{4E_{ts}\sqrt{R}}{3}(a_0-z-z_s)^{3/2} & \\ z+z_s < a_0 \end{cases}, \quad (5)$$

其中 H 是 Hamaker 常量, R 是针尖半径, a_0 是引力最小距离, z 是针尖偏离平衡位置的位移, z_s 是针尖处于平衡位置时与样品的距离,

$$E_{ts} = \frac{1}{\frac{1-\nu_t^2}{E_t} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s}},$$

其中 E_t 和 E_s 分别是针尖和样品的弹性模量, ν_t 和 ν_s 分别是针尖和样品的泊松系数.

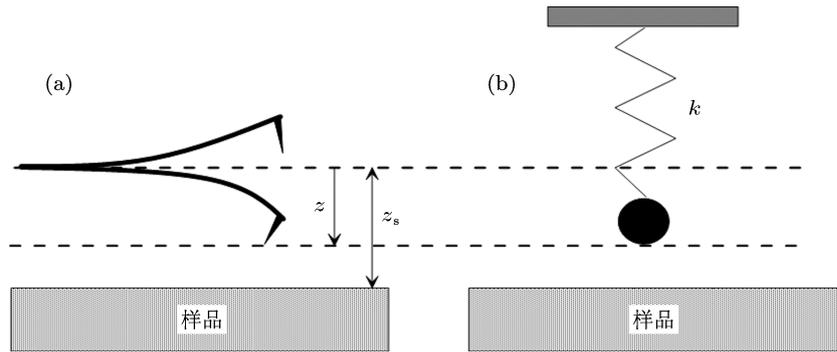


图 1 (a) AFM 探针敲击样品示意图; (b) 探针运动的等效振子模型 k 为等效弹簧振子模型得弹性系数, $k = m^* w_1^2$, z_s 是针尖平衡位置时与样品距离, z 是针尖偏离平衡位置的位移, 针尖在平衡位置以下 z 为负

3 探针与样品接触时间

忽略针尖样品未接触时其相互作用, 探针等效振子模型的振动方程为

$$m^* \frac{d^2 z}{dt^2} + m^* w_1^2 z$$

$$= F_{ts} = \begin{cases} 0 & z+z_s \geq a_0 \\ -\frac{HR}{6a_0^2} + \frac{4E_{ts}\sqrt{R}}{3}(a_0-z-z_s)^{3/2} & \\ z+z_s < a_0 \end{cases}. \quad (6)$$

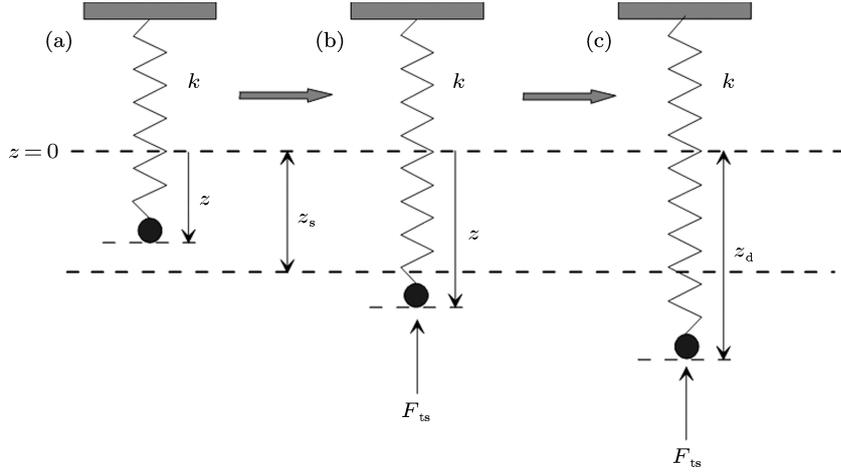


图2 探针等效振子模型运动示意图, $z=0$ 处虚线表示振子的平衡位置, z_s 是样品所在位置 (a) 中振子未与样品接触; (b) 中振子与样品接触, 振子受到样品对其的排斥力; (c) 中振子停止运动, 此时 $z=z_d$

图2表示的是弹簧振子由平衡位置向下运动直到速度降为0的过程, 图中 $z=0$ 处虚线代表振子的平衡位置. 图2(a)中 $z+z_s > a_0$, 此时忽略样品对振子的吸引力, 当针尖样品间距 $z+z_s$ 等于 a_0 时, 振子的速率 v_0 , 当振子的自由幅度 A 和其平衡位置与样品间距 z_s 确定时, v_0 确定; 图2(b)中 $z+z_s < a_0$, 此时振子受到了力 F_{ts} 的作用; 图2(c)中振子速度降为0, 此时弹簧振子达到最大幅度 z_d .

$$v_0 = \sqrt{\frac{(kA^2 - k(a_0 - z_s)^2)}{m^*}}. \quad (7)$$

针尖与样品作用力为斥力的时间就是接触时间^[12], 设为 t_c . 在针尖的速度由 $-v_0$ 变为0的过程中, 设针尖受力为 F_c , 由此得到:

$$\int_{-v_0}^0 dv = \int_{T/2-t_c/2}^{T/2} \frac{F_c}{m^*} dt, \quad (8)$$

其中 $t_c/2$ 为针尖的速度由 $-v_0$ 变为0的过程所用时间, T 为针尖振荡的周期. 求解(8)式可得到 t_c .

从(8)式中可以看出, 针尖受力 F_c 决定了接触时间 t_c 的大小. 探针与样品接触后 F_c 近乎等于 F_{ts} :

$$F_c = F_{ts} = -\frac{HR}{6a_0^2} + \frac{4E_{ts}\sqrt{R}}{3}(a_0 - z - z_s)^{3/2} \quad (9)$$

$$z + z_s < a_0.$$

从(9)式中可以看出, 样品的 Hamaker 常量、探针的弹性系数、样品的弹性系数对 F_c 都是有影响的, 从(8)式可知这也将影响针尖与样品的接触时间.

4 高次谐波幅度对样品弹性模量的表征

在 AFM 扫图过程中针尖做的是非线性周期运动, 其高次谐波信息主要来源于探针样品间周期性的非线性相互作用, 这些高次谐波信息反映着样品表面的弹性模量等力学性质.

针尖样品作用力 F_{ts} 可以被傅里叶级数展开:

$$\begin{aligned} F_{ts} &= \frac{F(0)}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) \sin(nw_d t + \psi(n)) \\ &= \frac{F(0)}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} F_a(n) \cos(nw_d t) \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} F_b(n) \sin(nw_d t), \end{aligned} \quad (10)$$

$$F(0) = \frac{2}{T} \int_0^T F_{ts} dt,$$

$$F(n) = \sqrt{f_a(n)^2 + f_b(n)^2},$$

$$\psi(n) = \arctan \frac{F_a(n)}{F_b(n)},$$

$$F_a(n) = \frac{2}{T} \int_0^T F_{ts} \cos(nw_d t) dt,$$

$$F_b(n) = \frac{2}{T} \int_0^T F_{ts} \sin(nw_d t) dt, \quad (11)$$

其中 w_d 是驱动频率, $F(n)$ 是第 n 次谐波的幅度. 经计算针尖样品未接触时其相互作用力对高次谐波频谱影响很小, 在实验上可用标样定标等方式消除, 可忽略, 则

$$F_a(n) = \frac{2}{T} \int_{T/2-t_c}^{T/2+t_c} F_{ts} \cos(nw_d t) dt,$$

$$F_b(n) = \frac{2}{T} \int_{T/2-t_c}^{T/2+t_c} F_{ts} \sin(nw_d t) dt. \quad (12)$$

由于 F_{ts} 作用于探针, 所以当驱动频率 $w_d = w_1$ 时, 第 n 次谐波作为激励以 nw_1 的频率激励探针, 由 (2) 式得到第 n 次谐波作为激励的响应幅度:

$$A(n) = \frac{F(n)}{m^* \sqrt{(w_j^2 - (nw_1)^2)^2 + \frac{w_j^2 (nw_1)^2}{Q_j^2}}}. \quad (13)$$

Sahin 等^[12] 的研究表明, 次数不同的高次谐波其幅度随 t_c 的变化不同, 由于他们没有给出 t_c 的具体计算方法, 所以没有得到高次谐波幅度与样品表面弹性性质之间的关系. 由 (8), (9) 式可知 t_c 受样品弹性模量 E_s 的影响, 因而对于次数不同的高次谐波, 其幅度随样品弹性模量的变化曲线也会有差异. 首先对样品弹性模量与针尖样品接触时间的关系进行研究. 这里探针采用如下参数: 探针共振频率 $f_1 = 50$ kHz ($w_1 = 2\pi f_1$), 探针弹性系数 $k = 20$ N/m, 探针弹性模量 $E_t = 1.5 \times 10^{11}$ Pa, 品质因数 $Q = 100$, 针尖半径 $R = 20$ nm, 探针的自由幅度为 100 nm, 探针泊松系数 $\nu_t = 0.3$. Hamaker 常量 $H = 10^{-19}$ J, 分子最小间距 $a_0 = 0.25$ nm, 样品泊松比 $\nu_s = 0.3$, 平衡时针尖与样品间距为 $z_s = 80$ nm. 这些参数可以基本反映一般的实验环境. 对于样品弹性模量 E_s 分别取 10^{10} Pa, 2×10^{10} Pa, \dots , 10×10^{10} Pa, 这些 E_s 基本涵盖了常见样品的弹性模量范围, 得到如图 3 所示结果.

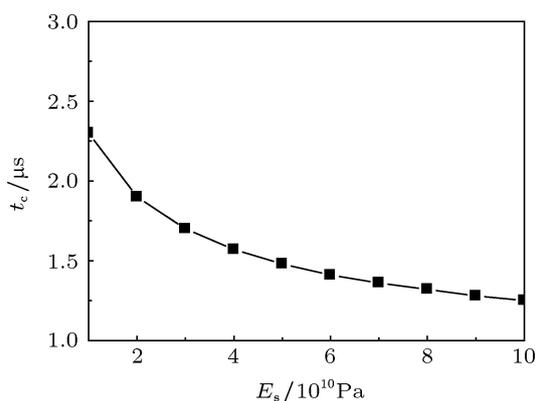


图 3 接触时间 t_c 随 E_s 变化曲线

从图 3 中可以看出随着样品弹性模量的增加, 探针与样品的接触时间减小. 当 E_s 较小时, t_c 的变化较大; E_s 较大时, t_c 的变化变缓. 但总体趋势是 t_c 随着 E_s 的增大而减小.

得到了 t_c 随 E_s 变化的曲线便可以研究高次谐

波幅度与样品弹性模量之间的关系. 图 4 为三种 E_s 下探针 - 样品相互作用力 F_{ts} 的前 20 次谐波幅度仿真图. 仿真中, AFM 的驱动频率 $w_d = w_1 = 50$ kHz, 探针弹性系数 $k = 20$ N/m, 自由幅度 $A = 100$ nm, $z_s = 80$ nm, $Q = 100$, 样品弹性模量 E_s 分别为 10^{10} Pa, 3×10^{10} Pa, 10×10^{10} Pa, 三种 E_s 下针尖样品接触时间分别为一个周期的 11.5%, 8.5% 和 6.2%. 为了方便对比, 图 4 中纵坐标选取的是 $F(n)$ 与第 0 次谐波分量 $F(0)$ 的比值. 可以看出弹性模量不同的样品, 其 $F(n)$ 有明显区别. $n = 5$ 到 $n = 10$ 这 6 个谐波分量幅度在不同的 E_s 下差异较大, 而 $n = 1$ 的基频谐波幅度在不同的弹性模量下几乎是相同的, 所以用基频成像很难区分样品的弹性性质.

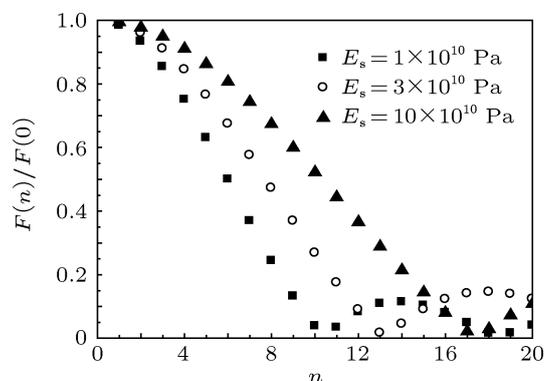


图 4 探针与样品作用力各谐波分量

因为 F_{ts} 的第 5 次到第 10 次这六个谐波分量对样品弹性模量变化更为敏感, 应对其进行深入研究. 图 5 是这 6 个谐波的幅度 $F(n)$ 随 E_s 变化的曲线. 从仿真结果看, 当样品弹性模量较小, n 在 5 到 10 之间时: 幅值上 $F(n)$ 的大小随 E_s 增大而增大; 相对变化率上 n 越大, E_s 越小, $F(n)$ 对样品弹性模量变化越敏感.

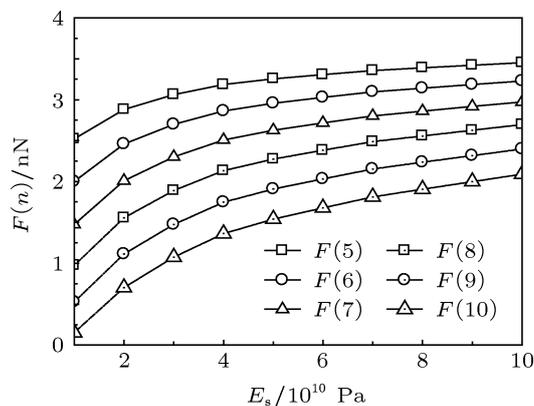


图 5 $F(5)$ 到 $F(10)$ 随 E_s 变化曲线

在 AFM 幅度调制模式下, 反馈和成像都是以检测探针响应幅度 $A(n)$ 为基础的, 要在实验上表征样品的弹性模量应综合考虑 $A(n)$ 对 E_s 的幅值及其相对变化率. 由 (13) 式可知: 当 nw_1 接近 w_j 时会激发探针的第 j 次共振模态, 从而获得较大的幅度 $A(n)$, 便于检测; 当 n 相同时, $A(n)$ 与 $F(n)$ 对 E_s 的相对变化率是相同的, 当样品弹性模量较小, n 在 5 到 10 之间时, n 越大 $A(n)$ 对样品弹性模量变化越敏感.

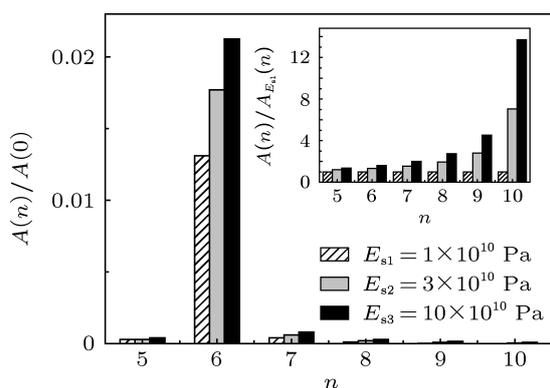


图 6 不同弹性模量下 $n = 5$ 到 $n = 10$ 处探针高次谐波响应幅度 $A(n)$

图 6 研究的是三种 E_s 条件下普通矩形探针第 5 次到第 10 次谐波的响应幅度 $A(n)$ 与 $A(0)$ 的幅值比及其对 $E_{s1} = 10 \text{ GPa}$ 样品的相对幅值 $A(n)/A_{E_{s1}}(n)$. 从图 6 可以看出, 探针第 6 次谐波信号的幅度 $A(6)$ 远大于其他谐波, 这是由于矩形探针的第二共振频率为其第一共振频率的 6.26 倍, 即 $w_2 = 6.26w_1$ [19], 因此当矩形探针工作频率为 w_1 时探针与样品相互作用力的第 6 次谐波频率接近 w_2 , 可以激发矩形探针的第二共振模态, 使针尖样品作用力的第 6 次谐波响应得到增强, 有利于该次谐波响应的提取. 从图 6 的相对幅度图上看, $A(6)$ 对 E_s 的变化比较敏感, 它在 100 GPa 上的幅值是 10 GPa 的 1.61 倍, 可在实验上区分样品弹性性质. 第 10 次谐波信号幅度对样品弹性模量变化更为敏感, 但普通矩形探针对其响应幅度太小, 不到基频幅度的百分之一, 在我们研制的高次谐波成像系统 [20] 上常淹没于噪声信号, 难以检测, 不适宜实验成像. 由于第 6 次谐波信号对样品弹性性质同时具有较高的信号强度和较好的相对变化率, 因而实验上选择第 6 次谐波进行表征.

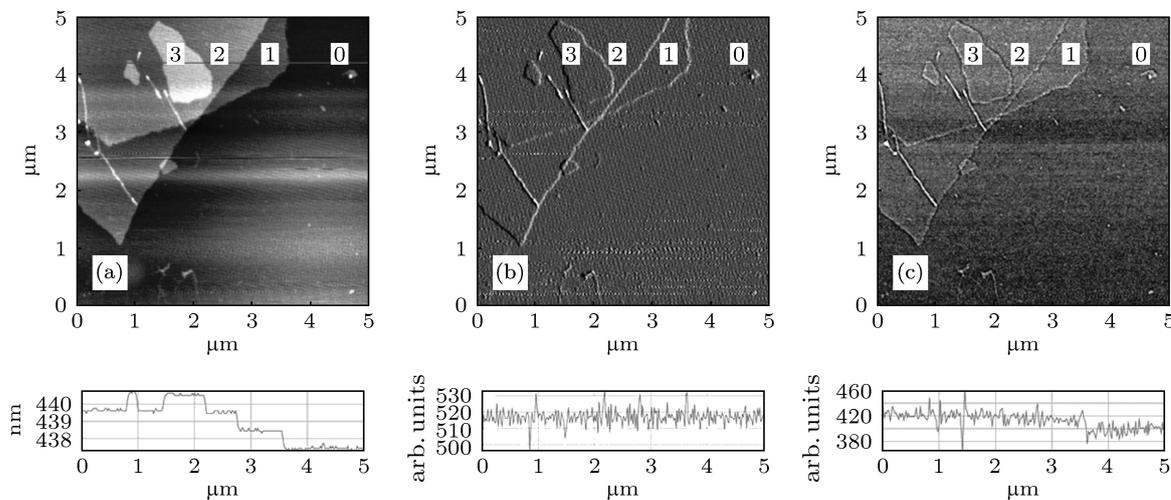


图 7 石墨烯样品多频激励谐波成像图 (a) 基频形貌像; (b) 基频幅度像; (c) 第 6 次谐波幅度像

图 7 是利用我们研制的高次谐波成像系统 [20] 扫描以云母为衬底的石墨烯样品获得的图像, 该系统可同时得到样品基频形貌像、基频幅度像、第 6 次谐波幅度像. 图中的“0”区域为云母衬底, “1”, “2”, “3”区域分别为第一、第二、第三层石墨烯, 图 7(a) 是样品形貌像, 它通过记录探针与参考面的相对位置表征样品表面形貌, 其数值变化表明“0”“1”“2”“3”这四个区域的高度不同; 图 7(b), (c) 都是幅

度像, 图 7(b) 是基频幅度像, 图 7(c) 是第 6 次谐波幅度像. 与形貌像不同, 幅度像记录的是探针振动的响应幅度, 根据本文理论, 它与探针的工作距离 z_s 及样品表面的弹性性质有关. 当系统稳定时, 探针在四个区域上有相同的工作距离 (与其表面高度无关), 其幅度主要由样品的弹性性质决定, “1”“2”“3”这三个石墨烯区域具有相同的弹性性质, 系统稳定时探针在这三个区域的幅度相同; 石墨烯和云

母的弹性性质不同,系统稳定时探针在这两种材料上的幅度会有差异.从实验图像上看,在稳定区(非轮廓),图 7(b), (c) 中石墨烯区域的灰度相同;第 6 次谐波幅度对样品弹性性质较敏感,在图 7(c) 上能明显地看出石墨烯区域与云母区域的灰度不同;基频幅度不敏感,在图 7(b) 上两种材料的灰度几乎相同无法区分.图 7(b), (c) 中 4 个区域之间有明显的轮廓,这是样品表面高度突变造成的.由于系统反馈需要时间,在高度突变处探针工作距离会暂时偏离设定值,继而影响探针幅度,所以样品的弹性性质应该用幅度像稳定区的灰度来表征.图 7 的实验结果与本文理论相符,所以可用系统稳定时的第 6 次谐波幅度像表征样品的弹性性质.

5 结论

轻敲模式下 AFM 针尖周期性作用于样品,针尖与样品间的非线性相互作用会产生一系列高次谐波分量并激励探针振动,使探针检测信号中出现高次谐波分量.样品表面弹性模量越大,针尖与样品的接触时间越短,探针的高次谐波幅度就越大.借助探针高次谐波幅度信息可以了解样品表面的弹性性质.通过理论仿真和实验验证,矩形 AFM 探针对第 6 次谐波比较敏感,有较大的响应幅度,且第 6 次谐波较好地反映了样品表面的弹性模量,可用第 6 次谐波幅度像表征样品表面的弹性性质.

- [1] Binnig G, Quate C F, Gerber C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 930
- [2] Stephen A J, Houston J E 1990 *Rev. SciInstrum.* **62** 710
- [3] Maivald P, Butt H J, Gould S A C, Prater C B, Drake B, Gurley J A, Elings V B, Hansma P K 1991 *Nanotechnology* **2** 103
- [4] Heuberger M, Dietler G, Schlapbach L 1994 *Nanotechnology* **5** 12
- [5] Yamanaka K, Ogiso H, Kosolov O 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 178
- [6] Yamanaka K, Nakano S. 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 3787
- [7] Stark R, Heckl W 2000 *Surf. Sci.* **457** 219
- [8] Hillenbrand R, Stark M, Guckenberger R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3478
- [9] Stark M, Stark R W, Heckl W M, Guckenberger R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3293
- [10] Sahin O, Atalar A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4455
- [11] Tamayo J, Garcia R 1996 *Langmuir* **12** 4430
- [12] Sahin O, Yaralioglu G, Grow R, Zappe S F, Atalar A, Quate C, Solgaard O 2004 *Sens. Actuators. A* **114** 183
- [13] Sahin O, Quate C F, Solgaard O 2004 *Phys. Rev. B* **69** 165416
- [14] Jonathan R F, William P K 2009 *J. Micromech. Microeng.* **19** 115008
- [15] Maali A, Cohen-Bouhacina T, Jai C, Hurth C, Boisgard R, Aimé J, Mariolle D, Bertin F 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 024908
- [16] Li H L, Chen Y, Dai L H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 151903
- [17] Fernando S, Austin M, Chaffey J 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 7652
- [18] Derjaguin B V, Muller V M, Toporov Y P 1975 *J. Colloid. Interface. Sci.* **53** 314
- [19] Li Y, Qian J Q, Li Y Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 050701
- [20] Qian J Q, Wang X, Li Y Z, Wang W, Chen Z L, Yang R 2011 ZL201110358206.8 (in Chinese) [钱建强, 王曦, 李英姿, 王伟, 陈注里, 阳睿 2011 中国发明专利 ZL201110358206.8]

Characterization of elastic properties of a sample by atomic force microscope higher harmonic amplitude*

Zhang Wei-Ran Li Ying-Zi Wang Xi Wang Wei Qian Jian-Qiang[†]

(Key Laboratory of Micro-nano Measurement-Manipulation and Physics (Ministry of Education), Department of Applied Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 22 January 2013; revised manuscript received 27 March 2013)

Abstract

When the atomic force microscope cantilever in tapping-mode is vibrated at a frequency close to its fundamental resonance frequency, the tip on its free end will be close to and away from the sample periodically. The higher harmonic signals produced by non-linear interactions between the tip and sample surface contain more nanomechanical information. We study the influence on the contact time by different elastic modulus and the relationship between higher harmonic amplitude and contact time. By theoretical analysis and calculation, we obtain the law of characterizing the sample surface elastic difference with the higher harmonic amplitude. Moreover, we obtain the experimental result consistent with the theory, on our homemade higher harmonic system.

Keywords: tapping-mode atomic force microscope, contact time, higher harmonic amplitude, elastic modulus

PACS: 07.79.Lh, 68.37.Ps

DOI: 10.7498/aps.62.140704

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074019) and the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 4132038).

[†] Corresponding author. E-mail: qianjq@buaa.edu.cn