

原子力显微镜纳米力学表征中的影响因素^[1]

单齐冀¹, 韩瑶¹, 张莹¹, 李慧琴²

(1.上海交通大学分析测试中心, 上海 200240; 2.布鲁克(北京)科技有限公司, 北京 100192)

摘要: 原子力显微镜是表征材料微观力学性质的重要手段, 基于原子力显微镜的纳米力学测试技术凭借其无损、快速、高分辨的面扫信息得到广泛的关注和应用。该案例以原子力显微镜纳米力学表征中的主要方法: 压痕法和双模纳米力学法为基础, 探究薄膜/基底材料与多层二维材料杨氏模量测定过程中的影响因素, 分析了基底硬度、二维材料厚度以及环境湿度对两种纳米力学表征结果的影响, 为研究适用于纳米材料微观力学的测定提供参考。该案例已发表在电子显微学报^[1]。

关键词: 原子力显微镜; 压痕模式; 双模纳米力学模式; 基底; 厚度; 湿度

Influence Factors in Nanomechanical Characterization of Atomic Force Microscope

Shan Qiji¹, Han Yao¹, Zhang Ying¹, Li Huiqin²

(1. Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China ;2. Bruker (Beijing)

Scientific Technology Co., Ltd, Beijing 100192, China)

Abstract: Atomic force microscope is an important means to characterize the micromechanical properties of materials. Nanomechanical testing technology based on atomic force microscopy has received widespread attention and application due to its non-destructive, fast, and high-resolution surface scanning information. Based on the indentation method of the atomic force microscope and the bimodal nanomechanical method, this research explored the influencing factors in the determination of the modulus of film/substrate materials and multilayer two-dimensional materials. In this paper, we studied the influence of substrate hardness, two-dimensional material thickness and environmental humidity when characterizing nanomechanics. And the results provided a reference for the nanomechanical test of composite materials.

Keywords: atomic force microscope; indentation mode; bimodal nanomechanical mode; substrate; thickness; humidity

原子力显微镜是表征材料微观尺度下弹性模量和粘附力等力学性质的重要手段, 纳米力学性质的测定对于了解材料的变形机制和应用前景至关重要^[2]。基于原子力显微镜的纳米力学测试技术凭借其无损、快速、高分辨的面扫信息得到广泛的关注和应用。目前, 基于原子力显微镜的纳米力学表征方法主要包括压痕法和双模纳米力学法。PeakForce QNM 是布鲁克原子力显微镜具备的一种定量纳米力学性能测试模式, 是一种基于压痕模式的纳米力学测试方法, 能够以相同的空间分辨率同时表征样品的形貌和机械性质^[3-4], 得到样品表面的弹性模量、粘附力、能量耗散以及压痕的分布图。调幅-调频原子力显微镜 (AM-FM AFM) 是一种牛津原子力显微镜商业化的双模纳米力学表征手段, 能够同时表征材料的形貌和纳米力学特性。调幅 (AM) 是指探针在较低频率下工作, 用于轻敲模式成像; 调频 (FM) 是指探针在二阶共振频率下工作, 利用悬臂梁的频率和相位测量针尖与样品的相互作用力, 通过数学模型拟合, 得到样品的力学机械性质^[5-7]。

Smolyakov 等研究了 PeakForce QNM 模式下机械模量值测定的影响因素, 发现模量的测试结果与压痕载荷和形变量有关^[3]。对于二维材料, 由于其结构与厚度的特殊性, 原子力纳米压痕法的测试结果会随针尖压入深度而发生改变, 受到基底与材料本身的形貌特征影响^[8]。研究人员对双模力学模式下探针的动力学行为进行分析, 发现测试过程中探针在引力区或斥力区这两种不同的状态下, 样品的力学性能测试结果存在差异^[9], 斥力区成像较引力区而言更为稳定, 但施加的力较大, 样品容易受到损伤^[10]。

因而, 两种测试方法在表征纳米杨氏模量时, 结果都会受到多种测试条件的影响, 两者具有不同的适用范围。为了在表征时得到更准确的结果, 本案例对于同一种材料两种测试方法进行了比较, 以更好的理解它们的适用条件。

本案例基于原子力显微镜的压痕模式与双模纳米力学模式两种纳米力学表征方法, 探究基底、厚度以及环境湿度对模量测试结果的影响, 为薄膜/基底材料、多层二维材料等复合材料的力学性能表征方法的选择提供参考。

1 实验方法

1.1 样品制备

将一定浓度的含蒽聚合物 P(An-BA) 作为表层旋涂在 PDMS 柔性基底表面和硅片上, 利用 365 nm 波段的紫外光来调控蒽的光二聚动态反应, 通过控制光的照射时间, 得到不同交联程度的薄膜^[11-12]。三角晶体结构在硅片上自组装, 形成不同厚度的六角形晶体样品^[13]。

1.2 实验方法

采用两种不同的力学表征模式测量交联薄膜样品和六角形晶体样品的弹性模量。测试选择了布鲁克公司原子力显微镜 (Dimension Icon) 的 PeakForce QNM 模式, 以及牛津公司原子力显微镜 (MFP-3D) 的双模纳米力学模式 (AM-FM)。选用共振频率为 150 kHz、弹性系数为 9 N/m 的硅探针, 型号为 Olympus-AC200TS-R3。数据处理使用仪器自带软件 NanoScope Analysis 1.8 和 AR 16.25.226, 利用 DMT 模型计算杨氏模量。

2 结果与讨论

2.1 不同力学模式下基底对模量表征的影响

在薄膜/基底结构的压痕力学测试中, 弹性场是一个会延伸到基底中的长程场, 不仅限于薄膜本身^[14], 因此, 基底的机械力学特性也会影响薄膜的模量测试结果。Assimina 等发现, 在相同的压痕深度下, 基底的杨氏模量大于薄膜时, 薄膜模量的测试结果偏大, 基底的杨氏模量小于薄膜时, 测试结果则偏小^[15]。因此, 本文选择了 PDMS 和硅片这两种硬度有较大差异的基底, 探究其模量测试结果。

两种不同的力学表征模式下, 基底对样品模量的影响不同。含蒽聚合物在 365 nm 的紫外光照射下发生二聚交联, 随着光照时间增加, 形成模量递增的刚性薄膜, 测量得到薄膜厚度为 200 nm。压痕模式 (PeakForce QNM) 下, 控制压痕深度为 5 nm, 如图 1 所示, 不同交联程度的薄膜力学测试结果在 PDMS 和 Si 基底上存在较大差异, PDMS 基底上不同交联程度的薄膜模量测试结果差异不大, 数值介于 300~500 MPa 之间, 而 Si 基底上模量值则呈现明显上升趋势, 且数值与 PDMS 基底上的测试结果相比, 表现出 2~4 倍左右的差距, 具体数值见表 1。这说明, 在压痕模式下, 基底对薄膜弹性模量测试的影响较为明显。Jennifer 与 Bryan 研究了基底对薄膜模量测试结果的影响, 发现基底对模量的影响取决于探针的相对压入深度^[16], 因此作者在测试的过程中, 保持了相同的压入深度, 排除其对模量测试可能产生的影响。Ranjana 等研究人员总结, 压痕深度在薄膜厚度的 10% 以内时, 模量仅与薄膜本身特性相关, 不受基底影响^[17]。但本案例发现, 压痕深度未超过薄膜厚度的 10% 时, 模量的测试结果仍然受到了基底的影响。PDMS 基底相对于薄膜而言非常软, 模量仅为 4~8 MPa 左右, Bischel 等的研究也曾指出, 软基底会和薄膜产生协同变形, 使得压痕深度及探针与样品的接触面积被放大, 造成模量测试的不准确^[18]。由于 Si 基底硬度高达百 GPa, 相对于薄膜而言非常坚硬, 因此在相同的压痕深度下, 硬基底不会发生明显形变, 因此硬基底对模量测试的结果几乎不产生影响。

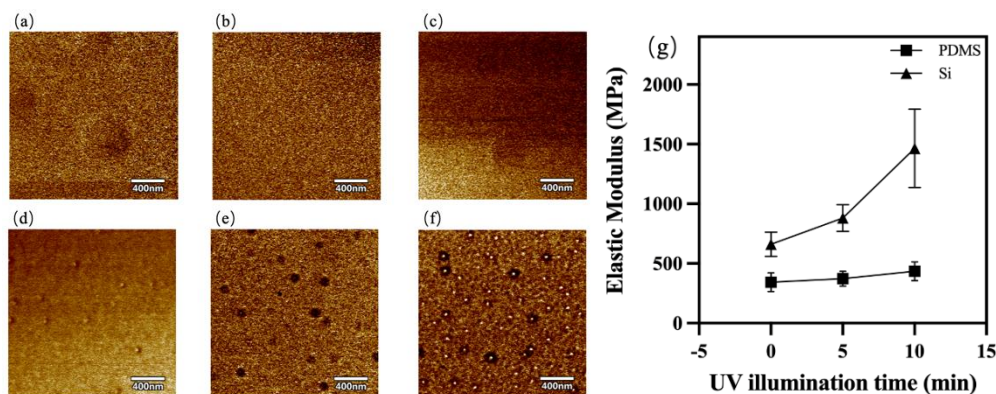


图1 PeakForce QNM 法测试薄膜在 PDMS 基底和 Si 片基底上的模量图和测量值折线图。Bar=400 nm

a-c. PDMS 基底；d-f. Si 基底；g. 模量测量值折线图。

Fig.1 AFM modulus diagram and line chart of the films on PDMS and Si substrates tested by PF QNM.

a-c. PDMS Substrate；d-f. Si Substrate；g. Line chart of modulus value.

与此同时可发现，双模力学模式（AM-FM）下，软硬度不同的基底上薄膜模量测试结果的差异最大为 28.75%，远远小于压痕模式，如图 2 所示。双模力学模式基于轻敲模式，利用二阶模态的高频小振幅检测样品力学性质^[19]，压痕深度为 pm 尺度，因此相较于压痕模式，利用双模力学模式测试得到的交联薄膜模量受基底硬度差异的影响更小。

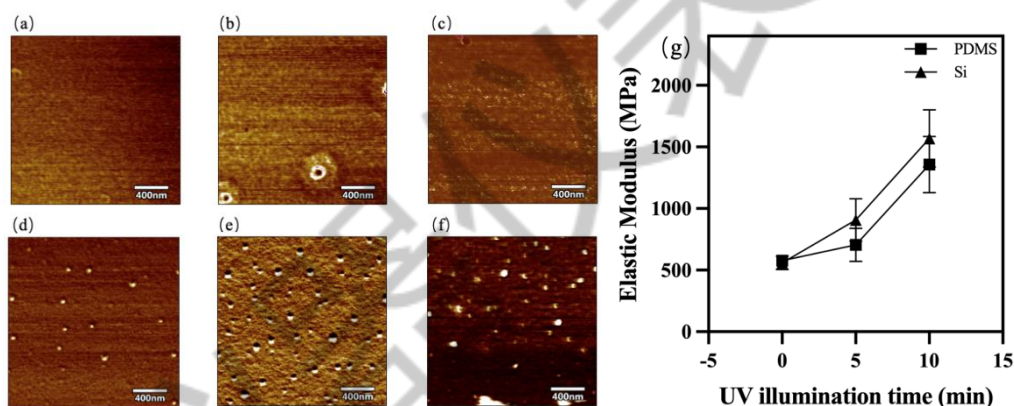


图2 AM-FM 法测试薄膜在 PDMS 基底和 Si 片基底上的模量图和测量值折线图。Bar=400 nm

a-c. PDMS 基底；d-f. Si 基底；g. 模量测量值折线图。

Fig.2 AFM modulus diagram and line chart of the film on PDMS and Si substrates tested by AM-FM.

a-c. PDMS Substrate；d-f. Si Substrate；g. Line chart of modulus value.

表 1 不同力学表征模式下薄膜的模量统计

Table 1 Modulus statistics of the film in different mechanical characterization modes

UV illumination time	Modulus tested by PeakForce QNM (MPa)	Modulus tested by AM-FM (MPa)
----------------------	---------------------------------------	-------------------------------

	PDMS substrates	Si substrates	PDMS substrates	Si substrates
0 min	342.42±78.00 ^a	660.63±101.6 ^a	576.70±41.75 ^a	559.65±55.50 ^a
5 min	373.66±61.70 ^a	881.38±112.3 ^b	704.86±134.5 ^a	907.54±172.0 ^b
10 min	435.36±79.28 ^a	1463.33±328.4 ^c	1357.82±229.7 ^b	1568.77±232.5 ^c

为了进一步探究双模力学模式（AM-FM）下，软硬度不同的基底对模量测试的影响程度，以紫外光照射 10min 为条件重新制备厚度为 200 μm 和 200 nm-Si 基底、200 nm-PDMS 基底交联薄膜，进行模量测试。选取厚度 200 μm 的交联薄膜作为参照，此时薄膜厚度远大于 μm 尺度的压痕深度，模量测量的结果不受基底软硬程度的影响。同时测试了同批制备的 PDMS 基底和 Si 基底上厚度 200 nm 交联薄膜的模量数据，结果如图 3 所示，对比发现，Si 基底上 200 nm 薄膜测得的模量数值与厚度 200 μm 薄膜的模量测量值更接近，差异仅为 4.4%，而 PDMS 基底上的 200 nm 薄膜的模量测量相较于 Si 基底而言，与 200 μm 厚薄膜的模量差异略有增大，具体数值见表 2，说明双模力学模式（AM-FM）下，软基底也会一定程度的弱化薄膜的模量，而硬基底几乎不对薄膜模量的测定产生影响，更为准确。

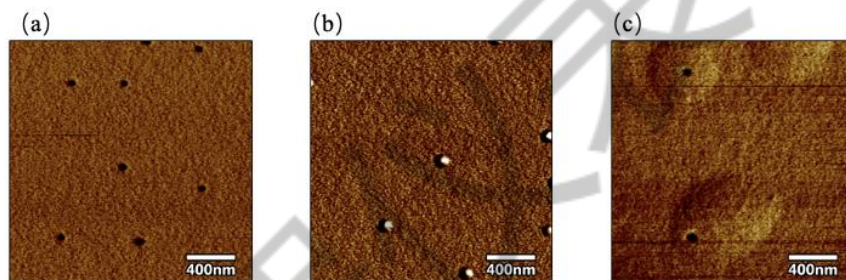


图 3 AM-FM 法测试不同厚度交联薄膜的模量图。Bar=400 nm

a.厚度 200 μm ; b.厚度 200 nm, Si 基底; c.厚度 200 nm, PDMS 基底。

Fig.3 AFM modulus diagram of different thickness films tested by AM-FM.

a. 200 μm -thick film; b. 200 nm-thick film on Si substrate; c. 200 nm-thick film on PDMS Substrate.

表 2 AM-FM 模式下不同厚度交联薄膜的模量统计

Table 2 Modulus statistics of different thickness films in AM-FM modes

Thickness	Substrate	Elastic modulus
200 μm	Si	1659.51±54.75 ^b MPa
200 nm	Si	1586.27±50.13 ^b MPa
200 nm	PDMS	1241.45±28.78 ^a MPa

2.2 不同力学表征模式下厚度对模量的影响

纳米材料的力学性质是固体力学研究的热点问题，其中低维纳米材料力学性能表征技术是重要的研究热点^[20]。本实验使用的单晶为二维六边形片状结构，每个片晶上都呈现多层结构，选取不同厚度的薄片进行测试。

首先对六角形片晶的厚度进行评估，见图 4，扫描 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 范围，得到的图像左侧亮色区域为样品，右侧暗色区域为硅片基底。图 4 a 片晶的厚度小于图 4 b，厚度差值 928 nm。

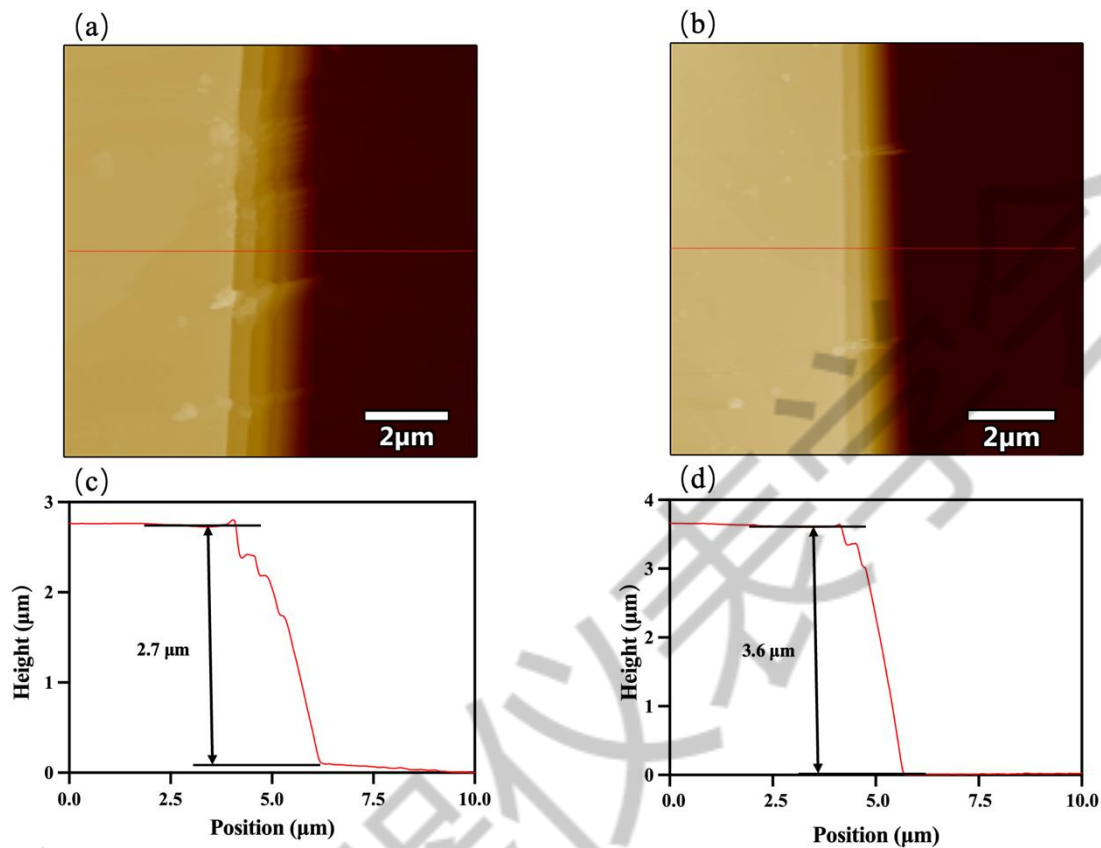


图 4 a, b. 片晶与硅片基底的形貌图，Bar=2 μm ；c, d. 形貌图红线处高度的剖面图。

Fig.4 a, b. Topography of the platelets and the Si substrate; c, d. A profile of the height at the red line of the topography.

进一步对两种不同厚度的片晶进行力学测试，如图 5 所示，图 5 (a, b)为 AM-FM 模式测试得到的薄、厚片晶的模量图及直方图，图 5 (c, d)为 PeakForce QNM 模式得到的薄、厚片晶的模量测试结果，发现即使使用同样探针测试同样的样品，不同原理测试得到的模量结果也存在一定的差异，见表 3。AM-FM 模式测得的不同厚度片晶模量基本一致，为 2.9GPa 左右，PeakForce QNM 模式下厚样品的模量略高于薄样品。Sokolov 等曾报道压痕深度在样品厚度的 10%~20%时，弹性模量与样品厚度无关^[21]。本案例中针尖的压入深度为 5~10 nm，与样品厚度的 10%，即 270/360 nm 还有较大差距，但模量测试结果仍然呈现一定的厚度依赖性。考虑到样品呈现一种多层的二维片状结构，作者认为模量的差异来源于不同厚度的二

维片晶层间的相互影响。Poot 等也报道过类似的结论，原子力纳米压痕法测试多层二维石墨烯材料的力学特性，测试结果表明二维材料的厚度增加，其弯曲刚度和张应力随之增加，呈现依赖关系，这种依赖关系可能与片内结构差异有关^[22]。

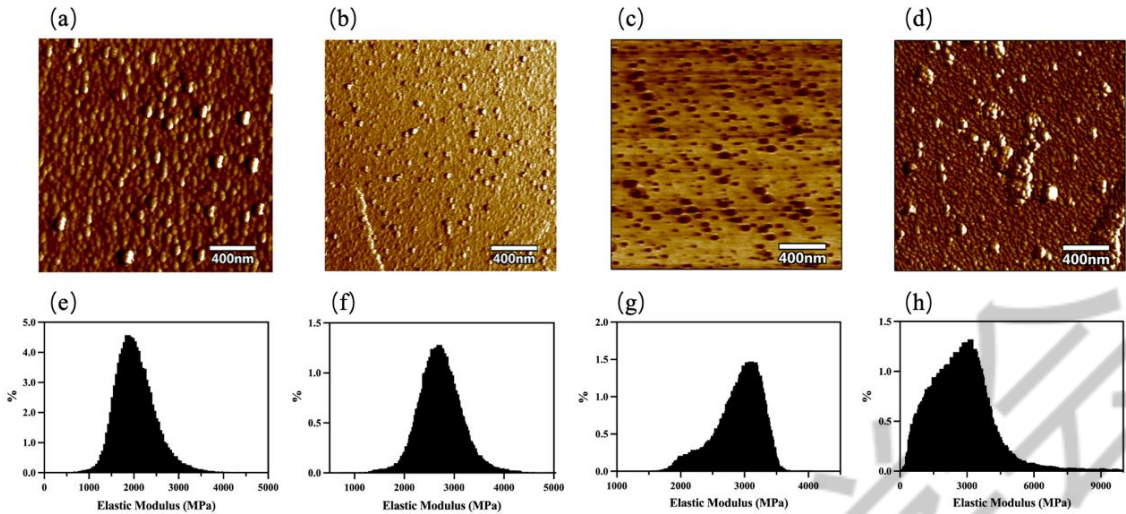


图 5 六角形片晶的模量图和相应的直方图分布。a, c. PF QNM 和 AM-FM 测试 2.7 μm 片晶的模量图及其直方图分布(e, g)；b,d. PF QNM 和 AM-FM 测试 3.6 μm 片晶的模量图及其直方图分布(f, h)。

Bar=400 nm

Fig.5 AFM modulus diagram and histogram of the hexagonal platelets. a, c. AFM modulus diagram and histogram of the hexagonal platelets tested by PeakForce QNM(e, g)；b, d. AFM modulus diagram and histogram of the hexagonal platelets tested by PeakForce QNM (f, h) .

表 3 不同力学表征模式下六角形片晶的模量统计

Table 3 Modulus statistics of the hexagonal platelets in different mechanical characterization modes		
Thickness	Modulus tested by PeakForce QNM (MPa)	Modulus tested by AM-FM (MPa)
2.6943 μm	2025.39 $\pm$ 209.8 ^a	2970.62 $\pm$ 106.9 ^a
3.6330 μm	2662.38 $\pm$ 293.4 ^b	2962.43 $\pm$ 315.0 ^a

2.3 不同力学表征模式下湿度对模量的影响

基于原子力显微镜的纳米力学表征过程中，会受到微观毛细力作用的影响^[23]。在潮湿的环境中，探针针尖上的冷凝作用会导致悬臂梁上产生向下的毛细作用力^[24-25]。对于 AM-FM 模式来说，扫描的过程中针尖间歇式地接触样品，需要对针尖-样品间的作用力进行准确控制，而毛细力在此过程中的影响程度最大^[26]。因此，由于环境湿度不同造成的毛细力的差异，会对 AM-FM 模式的测试过程产生影响。

如图 6 所示，在不同的环境湿度下，AM-FM 模式的模量测试结果随着湿度的升高呈微弱上升趋势，70%湿度下的模量相较于 30%时上升了 13%，见表 4，而 PeakForce QNM 模式下模量结果基本趋平。此类现象在 Claesson 等的研究中也发现，表面纳米力学与湿度大小有关^[27]。由于环境湿度不同时，样品与探针之间的毛细作用力会发生变化，Zitzler 等的研究表明，环境湿度的增加会阻碍轻敲过程中，探针从引力区向斥力区的转变^[28]，而引力区测试结果相对斥力区较不稳定，因此出现模量数值上的波动。PeakForce QNM 模式基于压痕原理，探针容易进入斥力区，因此受到毛细力的影响较小，测试结果不随环境湿度的变化而波动。

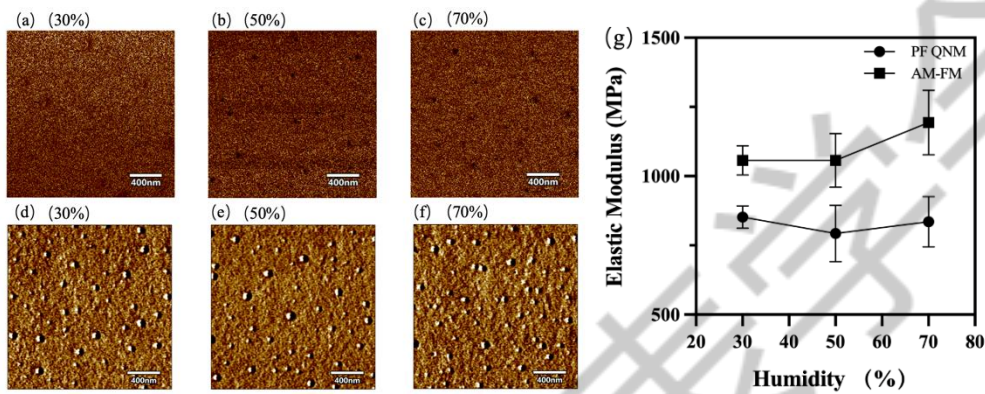


图 6 a-c. PeakForce QNM 法测试薄膜在不同湿度下的模量图；d-f. AM-FM 法测试薄膜在不同湿度下的模量图；g. 两种方法模量测试值的折线图。Bar=400 nm

Fig.6 a-c. AFM modulus diagram of the film at different humidity tested by PF QNM; d-f. AFM modulus diagram of the film at different humidity tested by AM-FM; g. Line chart of modulus value tested by PF QNM and AM-FM.

表 4 不同力学表征模式下湿度对薄膜模量的影响

Table 4 Effect of humidity on modulus of the film in different mechanical characterization modes

Humidity (%)	Modulus tested by PeakForce QNM (MPa)	Modulus tested by AM-FM (MPa)
30	852.33±40.12 ^a	1056.77±52.84 ^a
50	792.71±101.8 ^a	1065.98±96.98 ^a
70	835.76±91.55 ^a	1193.98±117.1 ^a

3 结论

本案例研究了基于原子力显微镜的两种纳米力学表征方法——压痕法和双模纳米力学

法，在薄膜材料与二维材料力学表征中的影响因素。实验结果表明，在薄膜/基底结构的材料和多层二维材料的力学测试过程中，压痕法的模量测试结果受到基底硬度和样品内部结构的影响较大，软基底会弱化薄膜的模量，复杂的层间结构会影响二维材料表面的力学响应；另一方面，双模纳米力学法基于轻敲模式，压痕深度较小，但受到样品表面毛细力的作用较为显著，在引力区向斥力区之间的转换受到抑制，影响模量测试的稳定性。通过对比两种纳米力学表征方法的影响因素，发现在湿度控制的条件下，双模纳米力学法更适用于薄膜/基底材料和多层二维材料的模量测量，且采用 Si 等硬基底得到的测量结果更为准确，为复合材料的表面力学性能表征提供新的参考。

参考文献:

- [1]单齐冀, 韩瑶, 张莹, 等. 基于原子力显微镜的压痕模式和双模纳米力学模式在模量表征中的影响因素[J].电子显微学报, 2022, 41(02): 154—160.
- [2]ZHU Y, CHANG T H. A review of microelectromechanical systems for nanoscale mechanical characterization[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2015, 25(9): 093001.
- [3] SMOLYAKOV G, PRUVOST S, CARDOSOB L, et al. AFM PeakForce QNM mode: Evidencing nanometre-scale mechanical properties of chitin-silica hybrid nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 373—380.
- [4]黄云博, 张海涛, 陈立航, 等. 双功能化原子力显微镜技术及其在能源材料领域的应用[J]. 电子显微学报, 2020, 39(4): 434—450.
- [5]ZAHRA N M, MEHDI T. Viscoelastic mapping of spruce-polyurethane bond line area using AM-FM atomic force microscopy[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 27: 59—66.
- [6]SIMONE B, VICTOR G G, ALMA P P, et al. Fast and high-resolution mapping of elastic properties of biomolecules and polymers with bimodal AFM[J]. Nature Protocols, 2018, 13: 2890—2907.
- [7]毕篆芳, 商广义. 双模原子力显微术的纳米力学测量原理及其应用[J]. 电子显微学报, 2019, 38(6): 689 — 696.
- [8]韩同伟, 贺鹏飞, 洛英, 等. 石墨烯力学性能研究进展[J]. 力学进展, 2011, 41(3): 279—293.
- [9]MEHRNOOSH D, AMIR F P, RICARDO G. Optimization of phase contrast in bimodal

- amplitude modulation AFM[J]. *Journal of Nanotechnology*, 2015, 6: 1072—1081.
- [10]周锡龙, 李法新. 双模态振幅调制原子力显微术相互作用区转变研究[J]. *力学学报*, 2018, 50(5): 1104—1114.
- [11]HOU H H, LI F D, SU Z L, et al. Light-reversible hierarchical patterns by dynamic photo-dimerization induced wrinkles[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5: 8765—8773.
- [12]ZHOU L W, MA T J, LI T T, et al. Dynamic interpenetrating polymer network (IPN) strategy for multiresponsive hierarchical pattern of reversible wrinkle[J]. *Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(17): 15977—15985.
- [13]LIU X N, SHI Z, XIE M C, et al. Single-handed double helix and spiral platelet formed by acemate of dissymmetric cages[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(27): 15207—15213.
- [14]ZHANG Y, GAO F F, ZHENG Z Y, et al. An inverse problem in film/substrate indentation: extracting both the Young's modulus and thickness of films[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2018, 34(6): 1061—1071.
- [15]ASSIMINA A P, HUANG X Q. Nanoindentation on soft film/hard substrate and hard film/soft substrate material systems with finite element analysis[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 147—155.
- [16]JENNIFER H, BRYAN C. Measuring substrate-independent modulus of thin films[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 26(6): 727—738.
- [17]RANJANA S, WILLIAM D N. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 23—38.
- [18]BISCHEL M S, VANLANDINGHAM M R, EDULJEE R F, et al. On the use of nanoscale indentation with the AFM in the identification of phases in blends of linear low density polyethylene and high density polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 221—228.
- [19]AN F, ZHONG G K, ZHU Q F, et al. Synthesis and mechanical properties characterization of multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ composite nanofibers[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 11617—11621.
- [20]高扬. 原子力显微镜在二维材料力学性能测试中的应用综述[J]. *力学学报*, 2021, 53(4): 929—943.

- [21]SOKOLOV I, DOKUKIN M E, GUZ N V. Method for quantitative measurements of the elastic modulus of biological cells in AFM indentation experiments[J]. *Methods*, 2013, 60 (2): 202–213.
- [22]POOT M, van der ZANT H S J. Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 063111.
- [23]JUSTIN D G, JONATHAN T P. Capillary-driven indentation of a microparticle into a soft, oil-coated substrate[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(25): 5812–5818.
- [24]JONES R, POLLOCK H M, CLEAVER J, et al. Adhesion forces between glass and silicon surfaces in air studied by AFM: effects of relative humidity, particle size, roughness, and surface treatment[J]. *Langmuir*, 2002, 18: 8045–8055.
- [25]LEE M, KIM B, KIM J, et al. Probing nonlinear rheology layer-by-layer in interfacial hydration water[J]. *Nature Communications*, 2015, 112(51): 15619–15623.
- [26]魏征, 陈少勇, 赵爽, 等. 原子力显微镜中等容液桥的毛细力分析[J]. *应用数学和力学*, 2014, 35(4): 364–376.
- [27]CLAESSON P M, DOBRYDEN I, HE Y J, et al. Surface nanomechanics of coatings and hydrogels[J]. *International Conference Baltic Polymer Symposium*, 2019, 500(11): 012025.
- [28]ZITZLER L, HERMINGHAUS S, MUGELE F. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(15): 155436–155444.