

力调制显微术在台阶边缘附近的边界效应*

钱秀槟 陈皓明

(清华大学物理系扫描探针显微镜实验室 北京 100084)

摘要 力调制显微术被用于观测铜基碳化硅样品,实验中发现在样品表面台阶边缘处出现一些异常信息.为此,文章作者通过测试一种表面同样有台阶但却是由同一种材料组成的样品来验证这些异常主要是由台阶的边界引起的,并对引起的异常作了半定量的估算.

关键词 扫描力显微术,力调制显微术,弹性,边界

THE BORDER EFFECT NEAR THE BORDER STEP IN FMM

QIAN Xiur Bin CHEN Hao Ming

(Laboratory of SPM, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Force modulation microscopy has been used to investigate a Cu-based SiC sample. A border effect has been found, which has been validated by theoretical and experimental analysis.

Key words scanning force microscopy (SFM), force modulation microscopy (FMM), elasticity, border

1 引言

由 Binnig, Quate 和 Gerber^[1] 等人发明的扫描探针显微术 (scanning force microscopy, SFM) 是一种非常出色的, 可以获取几乎任意固体材料表面形貌图的方法. 但在实际的材料研究中, 仅仅得到样品的表面形貌是不够的, 人们更关心的是材料的各种宏观物性以及这些宏观物性与微观结构、物性等的关系. 一种新的扫描探针显微技术——力调制显微术^[2,3] (force modulation microscopy, FMM) 因此而诞生了. 通过力调制显微术, 我们可以获得样品的纳米量级的力学性质分布. 一般地说, 力调制技术和其他的扫描力显微术, 例如轻敲模式的原子力显微术 (tapping mode AFM), 横向力显微术 (lateral force microscopy, LFM) 联合应用, 由此来研究区分多组分的复合材料的各个组的分布图. 这种技术已经被应用到研究有机单层膜^[4]、聚合物^[5,12]、合金^[13]、半导体材料^[14] 以及其他各种材料^[15,16] 上并取得很好的结果. 这种技术的发展使得人们在研究材料微观结构的力学性质方面有了一个长足的进步.

力调制技术虽然已经被广泛地应用于越来越多

的科研工作中, 也获得了许多很有意义的结果, 但是在解释这个结果时还有许多不明确及不完善之处. 尤其是对于表面具有比较陡的台阶的样品, 此时必须要留意在台阶附近弹性分布图的信息. 在台阶附近的区域会显示出比它本来应该显示的更“软”. 一些其他的作者也在他们的工作中发现了这样的现象, 他们要么把这个现象归咎于杂质的影响^[9], 要么没有留意这个现象^[4,10]. 对于这个现象, 我们认为这是由于台阶的影响导致了这个假象.

在本文中, 我们在用力调制技术研究一种复合材料 (SiC) 时发现了在某些台阶处出现一些反常的信息, 并进而通过实验来证明我们的观点.

2 力调制的基本原理

力调制通过给探针加上一个特别的调制振动, 使得针尖轻轻地压入样品, 并通过测量探针悬臂的振幅变化或相位变化来获得相应样品的力学信息. 对于比较软的样品, 针尖在外力作用下将会更容易

* 国防基金 (批准号: 99JS49. 3. 1. JW0114) 资助项目
2000 - 12 - 25 收到初稿, 2001 - 04 - 04 修回

压入,或者压入得更深,而对于硬的样品则反之.而悬臂会由于针尖压下而发生弯曲,弯曲的程度与针尖往下压的大小成反比例.例如,一个软的样品将使针尖更容易压入,所以只引起很小的悬臂弯曲,而对于一个硬的样品,由于针尖不容易压入,所以悬臂会发生较大的弯曲.样品中各个组分的相对的弹性值就由记录悬臂弯曲的幅度来标定.针尖扫描整个区域,由此获得该区域的弹性分布图.

在实验中,为了减少样品形貌对弹性图的影响,我们使用了一种被称为“negative lift”的模式.这种模式就是先扫形貌线,然后记下这条形貌线上各点的高度值,针尖回到起始点再进行力调制的扫描,在这次扫描中,针尖在沿着原形貌线的基础上再往下压“negative lift”设定的高度.此时在力调制图中就已经在最大程度上扣除了形貌的影响了.并且同时结合形貌图,通过形貌图和弹性图的对比来分析结果.力调制显微术的基本原理要用赫兹模型(Hertz model)来解释,关于赫兹模型的阐述在许多人的文章中都说得比较详细了^[3,8,13,17].

3 实验样品及设备

本实验中观测的样品是铜基碳化硅.样品中的铜和碳化硅的重量百分比分别为 60wt% 和 40wt%. 首先把该样品的两种组分按照这个比例混合、烧结,然后抛光,抛光后样品表面起伏在 $1.2\mu\text{m}$ 以内,表面基本上是碳化硅晶粒镶嵌在铜的基底之上.我们为了验证由铜基碳化硅样品中出现的一些边缘效应,还选择了表面很规则的并且由同一种物质组成样品——表面镀镍的 DVD 盘.该盘表面分布着一些深度约为 50nm 的凹槽.

实验使用的设备是美国 DI 公司的 Nanoscope III, Dimension 3100 型扫描探针显微镜.

在观测铜基碳化硅时,我们使用的是用于轻敲模式的 Si 探针(tapping mode etched silicon probe, TESP),该探针是一个长 $125\mu\text{m}$ 单臂硅探针,弹性系数约为 60N/m ,本征振动频率约为 275kHz.观测 DVD 样品使用的是用于力调制的 Si 探针(force modulation etched silicon probe, FESP),该探针是一个长 $225\mu\text{m}$ 的单臂硅探针,弹性系数约为 3N/m ,本征振动频率约为 70kHz.力调制扫描时针尖样品系统是由双压电晶片驱动的,它的振动频率约为 11kHz.

所有的实验都是在常温下和空气中进行的.

4 结果及讨论

图 1 是一铜基碳化硅样品的形貌(左)和弹性(右)分布图.使用的模式是轻敲模式原子力显微术(形貌)/力调制显微术(弹性).从图中可以很清楚地把碳化硅晶粒从铜基底中区分出来(碳化硅的硬度要比铜大很多).我们还可以从图中看到一些杂质附着在碳化硅晶粒上(右图黑色的碳化硅晶粒上的亮点,白箭头处).

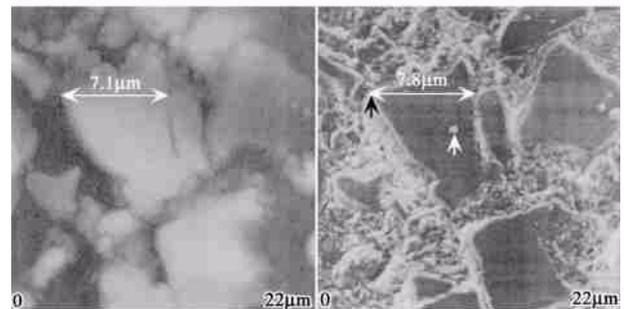


图 1 铜基碳化硅样品形貌(左)与弹性(右)分布图

在形貌图中,形貌高的区域显示为亮色,低的区域显示为暗色.而在力调制图中,硬的区域显示为暗色,软的区域显示为亮色.从图 1 中我们可以确定,碳化硅是以规则的晶粒状态分布于铜的基底中的,由于两种组分具有差别较大的硬度,因此,在抛光过程中,碳化硅凸显出基底的表面.由于样品表面起伏比较大,所以在那些相对起伏剧烈的地方出现较大的噪声,因此,在样品制作中应当尽可能地使样品表面平整,以减少这些因素的影响.

仔细观察,在上面的图中我们不难发现,在某些表面的台阶边缘处形貌图和弹性图的结果重合得不好,而是有一些偏移,如图中黑箭头所示.此时在形貌上已经是碳化硅和铜基底的交界线了,但在弹性分布图中,该位置却不是“软”和“硬”的边界,甚至该处显示出比铜基还稍“软”的现象.别的一些实验结果中也出现过类似的台阶边界处反常的现象^[4,9,10].我们把这种现象称之为力调制显微术在台阶边缘的边界效应.

为了检验我们假设的正确性,我们做了一个标准的由同一种材料组成的样品——表面镀有镍层的 DVD 盘.

对于这样一种由同一种组分组成的样品,在力调制图像中应该显示为同一种颜色,但实际上我们

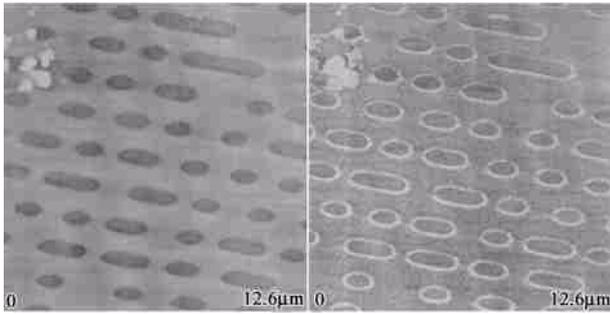


图2 镀镍的 DVD 盘的形貌(左)与弹性分布图(右)

从所获得的结果中可以很明显地看到在凹槽周围出现一圈亮的区域.在适当加大或减小针尖作用于样品之上的作用力以及扫描范围等其他参数时,这些亮纹并无任何消失的迹象.而且显然这些亮纹的产生是与杂质灰尘等无关的.由于这些亮纹是由样品表面的台阶引起的,并出现在台阶边缘,所以可以称之为“力调制在台阶处的边界效应”.下面我们可以对这些亮纹的宽度做一个半定量的估算,以便与实验结果比较.

下面是我们对这种边界效应的解释.

简单地分析一下在边界处的状况.为了简单起见,我们考虑单一组分的样品.假设在一定的外界施加力的条件下,样品表面变形区域为一半径为 R 的圆,圆心就是针尖与样品的接触点.样品表面就是通过这个圆形区域的形变来承受加载力.在相同的外界力作用下,这个形变区域的形变程度的大小,就反映了样品的硬度的相对大小.下面我们来看实验条件.当针尖扫描在距离边界大于 a_H (图 3 左)时,此时样品表面受力并在力作用下形变的程度和无限大平面的受力情况相同,此时的结果显示该样品的真实的软硬程度.但是,如果针尖继续向边界移动,移动到针尖距离边界小于 a_H 时,此时承受外力的面积变小了,为了继续承受这么大的外力,必须提供更大的形变量.也就是说,此时对于相同的加载力样品表面会有比图 3 左的情况产生更大的形变量,反映到样品的软硬程度就是更“软”一些.图 3 显示了当针尖恰好与样品台阶边缘接触的情形.

此处我们直接引用别人的关于针尖样品的模型^[13].假设针尖尖端为半球形,半径为 R ,针尖施加到样品上的平均作用力为 F_0 ,样品为一平面.此时样品由于受外力而产生一个形变,形变区域为一半径为 a_H 的圆,中心区域形变量为 δ .我们可以给出形变区域半径 a_H 、加载力 F_0 、针尖半径、形变量 δ 以及针尖样品系统的衰减弹性模量 K 的公式如下:

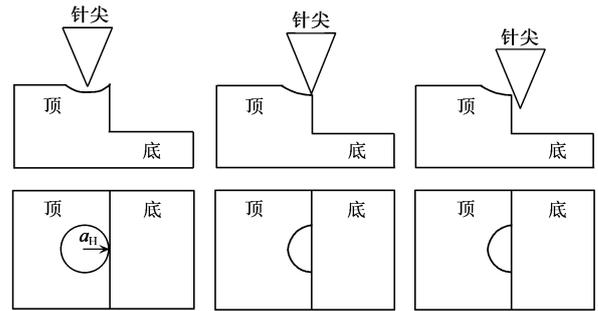


图3 针尖在台阶附近表面扫描及样品表面变形区域程度

$$a_H^3 = \frac{RF_0}{K}, \quad (1)$$

$$F_0 \approx KR^{1/2} \delta^{3/2}, \quad (2)$$

此处的 K 与针尖样品的杨氏模量 (E_t, E_s) 以及泊松比 (ν_t, ν_s) 的具体关系如下:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left| \frac{(1 - \nu_t^2)}{E_t} + \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} \right|.$$

从上面的(1)式和(2)式中,可以得出 a_H, R 和 δ 的关系式:

$$a_H = (R \times \delta)^{1/2}. \quad (3)$$

对于上面的实验,针尖半径(FESP)对于新的针尖约为 30nm,本实验使用的针尖略有磨损,比 30 稍大,但此处取 30nm 做估算.在上面的实验中,根据实验参数估算出 δ 约为 20nm,所以从(3)式中我们得出形变区域的半径约为 25nm.

以上是纯粹的力调制技术所引起的边界效应,这一部分即使对于理想针尖也不可避免.实际上引起力调制除了这部分以外还包括针尖形状的贡献.针尖的整体形状是一个锥形,当针尖最尖端移动到台阶之外,此时针尖锥形的一条棱与台阶边缘接触,此时对于样品来说,相当于针尖尖端恰好与台阶边缘接触,具有基本类似的效果(见图 2 右).

所以说力调制图像的边界条纹假象的宽度由两部分组成:

$$d_{total} = d_{distortion} + d_{tipshape}, \quad (4)$$

第一部分 ($d_{distortion}$) 就是直接由力调制技术本身引起的,它的量值约为测量中相同的加载力所引起的平的样品产生形变区域的半径 (a_H); 另一部分 ($d_{tipshape}$) 则是由于针尖形状引起的,它的大小与针尖倾角、台阶深度等有关(见图 3). 下面来估算针尖形状所引起的那部分的大小 ($d_{tipshape}$). 如图 4 所示,从图中看到这一部分是从针尖恰好接触到台阶边缘开始,到针尖刚好接触到台阶底部为止的这一段.

$d_{\text{tipshape}} = d_1 + d_2$. 由 $R \approx 30\text{nm}$, 台阶深度约为 50nm , 倾角约为 30° , 于是我们得到这一部分的值为

$$d_{\text{tipshape}} \approx 51\text{nm}.$$

所以总的宽度为

$$d_{\text{total}} \approx 25 + 51 = 76\text{nm}.$$

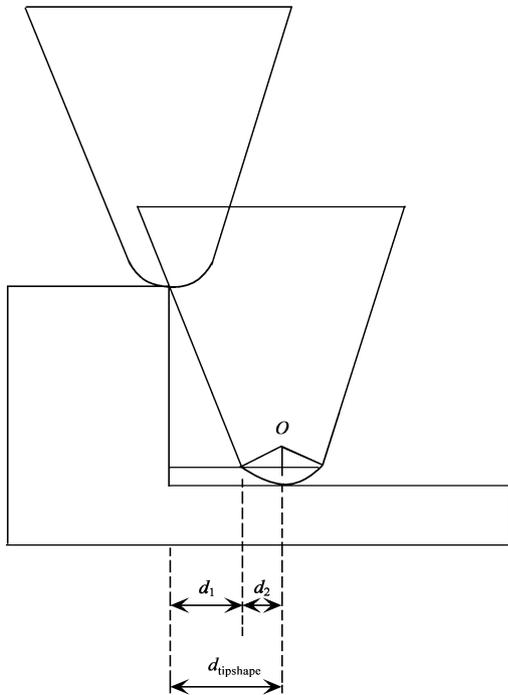


图4 针尖形状的影响

以上估算只是一个下限, 对于一个有较大磨损的针尖, 这个值还会相应变大很多. 从我们对 DVD 的实验结果来看, 条纹宽度在 100nm 附近, 符合得比较好. 所以我们可以认为, 这些条纹就是由此而产生的.

现在我们在回过头来看看铜基碳化硅的实验. 图中带箭头的黑线所指示形貌与力调制相对应的区域, 形貌图中宽度约为 $7.1\mu\text{m}$, 在力调制中的宽度约为 $7.8\mu\text{m}$. 从形貌图中可以获得台阶的高度约为 600nm , TESP 针尖的 FESP 针尖外形相同, 所以各个针尖的参数可以取与计算 DVD 盘时的一样,

$$d_{\text{total}} = d_{\text{distortion}} + d_{\text{tipshape}} = 25 + 389 = 414\text{nm}.$$

从图中的数据得到力调制图中的边缘假象部分宽度约为 700nm , 考虑到台阶有两个边, 所以其中一

个边所贡献的假象宽度约为 350nm , 与计算结果比较符合.

5 结论

从上面的分析中我们知道, 通过使用力调制这种新技术, 我们可以对复合材料进行研究, 可以获得许多用其他技术(如 STM, AFM 等)所不能获得的有价值的信息. 但同时我们必须注意到对于表面起伏比较大, 尤其是在表面具有比较陡的“台阶”时, 我们所得到的力调制图中将会出现一些假象, 这些假象会出现在台阶的边缘附近区域, 在这些区域中, 会显示出比它本身的硬度要“软”, 在图中显示出亮的条纹. 这是在使用这个技术进行研究时所必须要注意的.

参 考 文 献

- [1] Binning G, Quate C F, Gerber Ch. Phys. Rev. Lett., 1986, 56 :930
- [2] Maivald P, Butt H T, Gould S A C *et al.* Nanotechnology, 1991, 2 : 103
- [3] Radmacher M, Tillmann R X, Gaub H E. Biophys. J, 1993, 64 :735
- [4] Kiridena W, Jain V, Kuo P K *et al.* Surface & Interface Analysis, 1997, 25 :383
- [5] Mai K, Mader E, Muhle M. Composites Part A, 1998, 29A:1111
- [6] Galuska A A, Poulter R R, McElrath K O. Surface & Interface Analysis, 1997, 25 :418
- [7] Chen J T, Thomas E L. Journal of Materials Science, 1996, 31 :2531
- [8] Tomasetti E, Legras R, Nysten B. Nanotechnology, 1998, 9 :305
- [9] Resch R, Friedbacher G, Grasserbauer M *et al.* Applied Surface Science, 1997, 120 :51
- [10] Beake B D, Graham J. Surface & Interface Analysis, 1999, 27 :1084
- [11] Munz M, Sturm H, Schulz E *et al.* Composites Part A, 1998, 29A: 1251
- [12] Costa J-J. Journal of Applied Physics, 1995, 78(10) :5953
- [13] Troyon M, Wang Z, Pastre D *et al.* Nanotechnology, 1997, 8 :163
- [14] Schimmel Th, Friemelt K, Lux-Steiner M *et al.* Surface & Interface Analysis, 1995, 23 :399
- [15] Grun M, Funrock F, Schunk P *et al.* Applied Physics Letters, 1998, 73(10) :1343
- [16] Demanet C M. Applied Surface Science, 1998, 135 :53
- [17] Burnham N A, Behrend O P, Oulevey F *et al.* Nanotechnology, 1997, 8 :67