

原子力声显微镜的原理及应用

陈旂旒, 白文坤, 胡 兵

(上海交通大学附属第六人民医院超声医学科, 上海超声医学研究所, 上海 200233)

摘要: 原子力声显微镜结合了超声检测技术的三维成像能力与原子力显微镜的纳米尺度成像的近场显微技术。它在商用的原子力显微镜设备的基础上加以压电超声传感器产生声激励, 并使用锁相放大器对数据进行收集分析, 既可得到三维的纳米级的清晰形貌图, 又能通过建模分析样品表面的接触刚度及样品的弹性模量。目前, 原子力显微镜被广泛应用于材料领域, 用于检测样品的机械性能, 比如样品的接触刚度、薄膜高分子材料的弹性模量, 同时还运用于医学生物领域, 用于观察细胞的超微结构及其表面和亚表面的弹性模量等。

关键词: 原子力声显微镜; 纳米图像; 弹性模量; 接触刚度

中图分类号: TB556

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2014)-06-0508-04

DOI 编码: 10.3969/j.issn1000-3630.2014.06.006

Application and principle of the atomic force acoustic microscopy

CHEN Yi-ni, BAI Wen-kun, HU Bing

(Department of Ultrasound in Medicine, The 6th People's Hospital Affiliated to Shanghai Jiaotong University, Shanghai Institute of Ultrasound in Medicine, Shanghai 200223, China)

Abstract: Atomic force acoustic microscopy is a near-field technique which combines the ability of ultrasonics to image elastic properties with the high lateral resolution of scanning probe microscopes. The ultrasonic signals are excited by a ultrasonic piezoelectric generator which is added to a commercial AFM. 3-D and the high resolution images in nano scale are achieved by the analysis of the lock-in amplifier and the computer. Atomic force acoustic microscopy has been presented to measure the mechanical characterization of the sample, such as contact stiffness, the elastic modulus of the films and also the submicrometre structures of the cell.

Key words: Atomic force acoustic microscopy; nanoimage; elastic modulus; contact stiffness

0 引言

随着科学技术领域研究不断深化至微观领域, 用于了解物质特性的纳米级超高分辨率的非侵入式空间成像检测技术在生物材料等领域发挥着至关重要的作用。基于光波、声波原理的传统三维成像技术由于受衍射分辨极限的限制, 分辨率通常较低, 无法在纳米尺度上对样品性质的精细观察分析, 直到上世纪 80 年代, 扫描探针显微镜 (Scanning Probe Microscope, SPM) 的发明使得人们对物质世界的认识与改造深入到了原子和分子水平。扫描探针显微镜 (SPM) 是采用尖锐的探针在样品表面扫描, 利用探针与样品间的各种相互作用, 探测样品表面物理或化学性质的一种显微镜, 如应

用最广泛的原子力显微镜; 但传统的 SPM 无法探测样品表面以下的内部结构信息和弹性特性, 而扫描声学显微镜 (Scanning Acoustic Microscope, SAM) 却弥补了这一缺点。扫描声学显微镜具有的高频超声扫描成像技术, 利用声透镜使超声波在样品表面及内部聚焦, 并利用测量点的散射回波进行成像, 因而能观察光学不透明材料的浅层组织, 扫描声学显微镜所产生的图像反映了样品的材料力学参量, 如刚度、粘度、韧度、密度、形貌等; 在超声测量中, 扫描声学显微镜对绝大多数样品属无损检测, 甚至对活细胞也能进行无明显损害检验。但是扫描声学显微镜在检测时需要将被检测对象浸在耦合液 (水) 中, 并且由于其频率的限制, 轴向分辨率只能达到几十微米, 侧向分辨率甚至只有上百微米, 因此同样不适于埋入或嵌入式纳米结构的无损检测。基于上述两种显微镜的优缺点, 不断有科学家尝试将此两种技术结合^[1], 最终发明了原子力声显微镜 (Atomic Force Acoustic Microscopy, AFAM)。

原子力声显微镜 (AFAM) 结合超声检测技术中

收稿日期: 2013-10-15; 修回日期: 2013-12-11

作者简介: 陈旂旒 (1989-), 女, 福建建瓯人, 硕士研究生, 研究方向为原子力声显微镜的应用。

通讯作者: 胡兵, E-mail: binghuzz@263.net

的三维成像能力和原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)的纳米尺度成像技术, 激励原子力显微镜的悬臂梁或被测样品做超声振动, 并精确测量扫描过程中悬臂梁振动幅值或谐振频率的偏移, 即可反映样品亚表面缺陷以及表面局域机械特性, 如接触刚度、弹性模量等^[2]。

1 工作原理

原子力显微镜(AFM)利用了原子间的范德华力与原子间的距离有一个确定的函数关系这个特性, 去探测样品的原子结构和表面情况。针尖与样品表面之间距离的变化, 导致针尖和样品表面之间的原子力变化。这就引起悬臂梁在垂直方向上发生振动。原子力显微镜在悬臂梁上装有微反射镜。因此, 利用激光束的偏转可检测出针尖与样品表面之间变化的原子力。将激光束的偏转信号输入计算机专用软件中进行分析处理, 即可得到样品表面的形态结构信息。原子力声显微镜(AFAM)是建立在原子力显微镜的平台上。除基于上述原理之外, 同时运用超声波穿透样品, 由于内部嵌入其它材料的信息而使声波振幅和相位发生变化。再利用光电检测系统检测其变化, 通过计算机分析得出样品的信息, 结构原理图如图1所示。

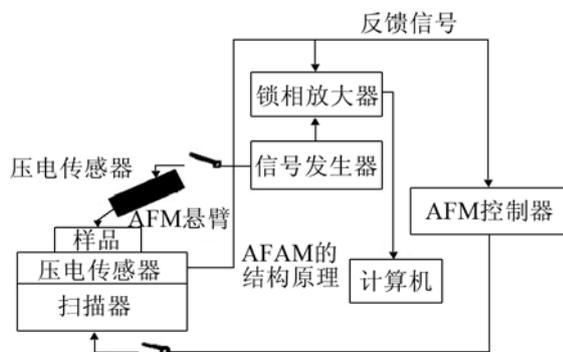


图1 原子力声显微镜结构原理图

Fig.1 Schematic diagram of a atomic force acoustic microscopy(AFAM)

1.1 原子力声显微镜分类

根据激励的方式可以分为针尖激励原子力声显微镜(T-AFAM)、样品激励原子力声显微镜(S-AFAM)和扫描近场超声全息术(Mold-Synthesizing Atomic Force Microscopy, MSAFM)。

1.1.1 针尖激励原子力声显微镜

T-AFAM 是将激励信号输入到粘贴在悬臂上的压电传感器, 使微悬臂及其尾端的探针振动。当针尖接触样品表面时, 针尖下方的样品表面产生形

变而激发声波, 由粘附在样品背面的压电传感器将声波信号转化为电信号, 输入到以激励信号为参考信号的锁相放大器, 获得形貌图和相位图。

1.1.2 样品激励原子力声显微镜

S-AFAM 的工作方式是指 AFM 工作在接触模式, 样品背面用耦合剂粘接压电传感器, 放置在原子力显微镜支架上, 将激励源接入压电传感器^[3]。信号发生器驱动压电传感器产生一个连续的振动信号, 信号穿过样品达到表面后携带有包含其内部结构的信息, 如力学特性、尺寸等, 再通过与样品接触的悬臂梁探针传递到悬臂梁上, 由原子力显微镜的光电检测系统探测并分析从而得到内部结构引起的信号振幅相位变化, 而变量就表征着样品的结构与力学性能^[4]。

1.1.3 扫描近场超声全息术原子力声显微镜

MSAFM 的工作方式是在 AFM 的基础上, 在样品下与悬臂梁同时激励两路超声波信号, 激励频率均远大于悬臂梁的谐振频率, 调节两者的差值使其与悬臂梁的谐振频率相同, 样品下的超声振动信号通过样品与悬臂梁的超声振动信号在样品表面产生驻波, 且其驻波频率与悬臂梁谐振频率相等。当悬臂梁在样品表面扫描时, 就可检测到表面驻波引起的悬臂梁振幅相位变化, 而通过记录这种变量可获得样本内部信息。

1.2 低频激励模式

在超声激励模式下, 使探针针尖周期性地与样品接触, 而获得样品弹性特性及材料结构特征等^[5]。如果样品可以在以超声频率垂直振动的同时, 使样品在低于共振频率下作水平振动, 还可获得表面的摩擦力和表面内部的剪切硬度信息。与超声激励模式相同, 在低频激励模式下也能获得样品的弹性特性、粘滞特性以及摩擦力和剪切硬度。但由于低频激励的频率要比超声激励的模式低 2~3 个数量级, 其图像中的亮度与硬度对应关系的表现不同。

S-AFAM 采用宽带换能器, 因此比较容易产生高强度信号, 对样品和针尖的损伤较小, 能观察生物等柔软样品, 而 T-AFAM 在测量过程中产生摩擦程度较大, 一般用来观察表面硬度较高的样品。

考虑到样品的损坏及设备的制备难易度, 样品激励原子力声显微镜的研究最为广泛。

2 应用

原子力显微镜由于其分辨率高、工作范围宽

泛、样品制备简单等因素,广泛应用于测量样品在纳米数量级下的理化性质。而由于原子力显微镜是在原子力显微镜基础上与超声技术的结合,既能利用声学显微镜的三维成像能力,又可以实现原子力显微镜的纳米分辨能力(如图2所示^[6]),同时还能获得样品的弹性特性,摩擦力等,以及对样品的接触硬度的定量测量,此外还可对活体细胞等微生物进行成像,被誉为探针下的实验室^[7]。

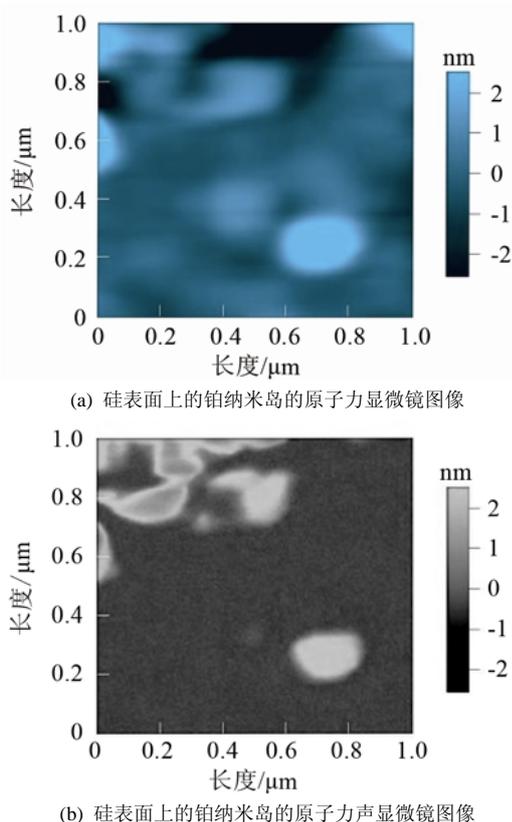


图2 硅表面上的铂纳米岛的原子力显微镜图像和硅表面上的铂纳米岛的原子力声显微镜图像

Fig.2 AFM and AFAM images of Au nanoislands on the surface of Si

U. Rabe 的课题组^[8]在 1997 年提出将原子力声显微镜悬臂梁接触样品简化为线性的弹性梁。他们建立了悬臂梁与样品表面接触或在样品表面附近时的模型,可以计算带传感器针尖的悬臂梁振动行为,以及从悬臂梁的振动信号中提取出表面弹性特征信息。通过测得的悬臂梁各阶谐振频率与波数,由特征方程求得其接触刚度,再由赫兹接触模型就可以分析出样品的弹性模量。在 2000 年, Kester 等^[9]运用原子力声显微镜方法对纳米铁电体晶体薄膜的弹性模量进行研究,这个弹性模量是氧化温度的函数,研究给出了随着氧化温度的升高,弹性模量的变化趋势,显示在其有一个最大弹性模量对应的温度。2002 年, U. Rabe 等^[10]运用单晶硅检测 AFAM 对材料局部机械性质测量的敏感性,也首次

测得构成 PIC-151 陶瓷的单晶硅的弹性数据。U. Rabe 等认为可以将此技术运用于其他的多相物质。他们还运用 AFAM 显示了锆钛酸铅陶瓷的铁电体结构图像,以及对样品局部弹性常数的定量测量。但是由于悬臂的水平位置也许会有所偏移,且探针也不一定位于悬臂的正中央,探针的磨损等因素的干扰,其数据的准确性还需进一步提高。在此之后,不断有研究人员用该技术对许多纳米复合材料的弹性模量进行测定^[11-14]。

在 2008 年, Parlak, Zehra 等^[15]建立了针尖与嵌入内部结构的基底接触的三维有限元分析模型,能够对原子力声显微镜针尖扫描样品表面的接触刚度进行模拟,并在原子力声显微镜实验上对其结果进行了验证。此模型还可以用于对原子力声显微镜亚表面缺陷的成像参数进行分析。张改梅^[16]等运用原子力声显微镜对试样次表面缺陷进行分析,超声幅值成像能反映试样的弹性性能,如果存在此表面缺陷,此处的弹性模量就会大大降低,从而此处探针-试样的接触刚度也会降低,接触谐振频率也会有所不同。随着研究的不断深入,影响弹性模量定量测量结果的因素也受到了不少研究者的关注。F. Marinello^[17]等在其文章中就此问题进行了讨论分析,这些影响因素包括了探针的特性(如悬臂梁的几何特性、力的持续性、实质的共振频率)以及扫描的设置等。结果显示影响弹性模量定量测量的因素主要为探针及其与样品表面的相互作用。对于给定的探针,其几何及机械特性相对稳定,只是由于其与样品表面接触,不断有磨损而影响探针的半径和高度从而对结果产生影响,这就需要及时观察或对探针运用耐磨材料包被以减少误差。使用不同探针时,其结果的变异性相对较大,即使用同一批探针,其几何及机械特性也相差较大,因此试验时最好使用同一探针,以保障试验的可靠性。

A. Caro^[18]等还运用原子力声显微镜研究镍纳米晶体的局部内部摩擦力和可塑性,通过使用原子力声显微镜观察镍纳米晶体的接触谐振,他们发现在多种静载荷下接触阻尼 Q-1 都发生增加。他们认为这种影响是由不均匀的位错成核造成的,且这些变化在卸载时是可逆的,这是基于这样的事实:代表成核的应力场的尺寸变得太窄,以至于成核的位错环不能达到它的临界半径。在他们看来,有以下几个因素影响接触阻尼:(1) 由于探针内谐振弹性场的滞弹性位错运动产生的内部摩擦力,类似于振动弦模型;(2) 在产生位错环时的能量损失。接触阻尼的背景损失可能是由探针变形处的应力场与

费米面的电子分布间相互影响造成的。

由于原子力声显微镜的使用不受样品导电性的影响,也不需要固定和脱水,能在液体状态下对样品成像,所以一直受到生物学家和生物物理学家的关注。它不仅能像原子力显微镜一样用于对细胞膜表面结构、细胞形态、细胞骨架及细胞间相互作用力的研究,如研究细胞的群集运动,染色体、染色质及DNA的研究等,还可以对细胞的弹性状况进行研究。张波^[19]等运用AFAM对平滑肌细胞进行了检测,得出了形貌像及AFAM像,形貌像中,明亮度高低反映了细胞表面高度的不同,AFAM的声激励图中的明亮度反映了细胞表面及亚表面的弹性度。文章中认为细胞骨架并非惰性结构,而是一种高度动态的组织,细胞在生理病理变化过程中,可能伴随细胞骨架重排等变化发生粘弹性变化。这表明可以通过原子力声显微镜观察细胞在不同状态下,或经过不同处理后其形貌及内部弹性模量的改变,并可了解这些改变对细胞的增殖分化的影响。

3 总结和展望

如今,原子力声显微镜已被广泛用于材料学,用于分析聚合物、陶瓷、金属、半导体等的弹性模量及摩擦力等的定量测量,同时在生物医学领域也颇受重视。但由于试验中悬臂梁的形状、材料以及探针的特性和磨损等因素影响,测量结果的精度还有待提高。且由于数据量大,分析时间长,未能实时成像,但随着研究的不断深入,相信下一代的原子力声显微镜定能为我们提供实时高速高分辨率成像,为材料及生物医学领域作出巨大贡献。

参 考 文 献

- [1] Rabe U, Arnold W. Acoustic microscopy by atomic force microscopy[J]. Applied Physics Letters, 1994, **64**(12): 1493-1495.
- [2] Rabe U, Janser K, Arnold W, et al. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: theory and experiment[J]. Review of Scientific Instruments, 1996, **67**(9): 3281-3293.
- [3] YU H F, ZENG H R, ZHANG L N, et al. In situ characterization of domain structure and local elasticity in Nb-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics by scanning probe microscopy[J]. Materials Letters, 2005, **59**(12): 1538-1541.
- [4] Hurley D C, Shen K, Jennett N M, et al. Atomic force acoustic microscopy methods to determine thin-film elastic properties[J]. Journal of Applied Physics, 2003, **94**(4): 2347-2354.
- [5] Yamanaka K, Ogiso H, Oleg K, et al. Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging[J]. Appl Phys Lett, 1994, **64**(2): 178-180.
- [6] Bryan d Huey. AFM and acoustic: fast, quantitative nanomechanical mapping[J]. Annual Review of Materials Research, 2007, **37**: 351-385.
- [7] Dorobantu, Loredana S, Goss, Greg G, et al. Atomic force microscopy: A nanoscopic view of microbial cell surfaces[J]. Micron, 2012, **43**(12): 1312-1322.
- [8] Rabe U, Scherer V, Hirsekorn S, et al. Nanomechanical surface characterization by atomic force acoustic microscopy[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1997, **15**(4): 1506-1511.
- [9] Kester E, Rabe U, Presmanes L, et al. Measurement of Young's modulus of nanocrystalline ferrites with spinel structures by atomic force acoustic microscopy[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, **61**(8): 1275-1284.
- [10] Rabe U, Amelio S, Kopycinska M, et al. Imaging and measurement of local mechanical material properties by atomic force acoustic microscopy[J]. Surface and Interface Analysis, 2002, **33**(2): 65-70.
- [11] Hurley D C, Kopycinska-Muller M, Kos A B, et al. Nanoscale elastic-property measurements and mapping using atomic force acoustic microscopy methods[J]. Measurement Science & Technology, 2005, **16**(11): 2167-2172.
- [12] Kim, Jae Hong; Balogun, Oluwaseyi; Shah, Surendra P. Atomic Force Acoustic Microscopy to Measure Nanoscale Mechanical Properties of Cement Pastes[J]. Transportation Research Record, 2010, **2141**: 102-108.
- [13] Arnold W. Quantitative evaluation of elastic properties of nano-crystalline nickel using atomic force acoustic microscopy[J]. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-international Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physic, 2012, **226**(1): 89-90.
- [14] Kopycinska-Muller M, Yeap K-B, Mahajan S. Mechanical characterization of nanoporous materials by use of atomic force acoustic microscopy methods[J]. Nanotechnology, 2013, **24**(35): 355703.
- [15] Parlak Zehra, Degertekin, F Levent. Contact stiffness of finite size subsurface defects for atomic force microscopy: Three-dimensional finite element modeling and experimental verification[J]. Journal of Applied Physics, 2008, **103**(11): 114910.
- [16] 张改梅, 陈强, 何存福, 等. 基于超声原子力显微镜的检查技术及应用研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2012, **3**(4): 34-40. ZHANG Gaimei, CHEN Qiang, HE Cunfu, et al. Detecting technology based on ultrasonic atomic force microscopy and its application[J]. China Printing and Packaging Study, 2012, **3**(4): 34-40.
- [17] Marinello F, Schiavuta P, Vezzu S. Atomic force acoustic microscopy for quantitative nanomechanical characterization[J]. WEAR, 2011, **271**(3-4): 534-538.
- [18] Caron A, Arnold W. Observation of local internal friction and plasticity onset in nanocrystalline nickel by atomic force acoustic microscopy[J]. Acta Materialia, 2009, **57**(15): 4353-4363.
- [19] 张波, 程茜, 赵亚军, 等. 原子力声显微镜研究大鼠主动脉平滑肌细胞的声学像特点[J]. 中国超声医学杂志, 2010, **26**(7): 585-588. ZHANG Bo, CHENG Qian, ZHAO Yajun, et al. Imaging and analyzing the elasticity of vascular smooth muscle by atomic force acoustic microscope[J]. Ultrasound in Medicine and Biology, 2010, **26**(7): 585-588.