



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112585479 B

(45) 授权公告日 2022.04.19

(21) 申请号 201980052345.2

(22) 申请日 2019.08.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112585479 A

(43) 申请公布日 2021.03.30

(30) 优先权数据

62/715,166 2018.08.06 US

62/769,905 2018.11.20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.02.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/044952 2019.08.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/033269 EN 2020.02.13

(73) 专利权人 布鲁克纳米公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 谢尔盖·奥斯钦斯基

安东尼奥斯·鲁伊特 B·皮腾杰
赛义德-阿西夫·赛义德-阿玛努拉

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 陆建萍 杨明钊

(54) 发明名称

经由原子力显微镜进行纳米级动态力学分析 (AFM-NDMA)

(57) 摘要

一种基于原子力显微镜的设备和方法包括硬件和软件，其被配置为以动态方式收集并分析表示软材料在纳米级上的力学性质的数据，以绘制软材料样品的粘弹性性质。使用该设备作为现有原子力显微镜装置的补充。

(51) Int.CI.

G01Q 10/06 (2006.01)

G01N 3/08 (2006.01)

G01N 3/32 (2006.01)

G01Q 60/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103069279 A, 2013.04.24

US 8973161 B2, 2015.03.03

US 9417170 B2, 2016.08.16

US 7555940 B2, 2009.07.07

US 9778194 B2, 2017.10.03

US 8156795 B2, 2012.04.17

WO 2017/191015 A1, 2017.11.09

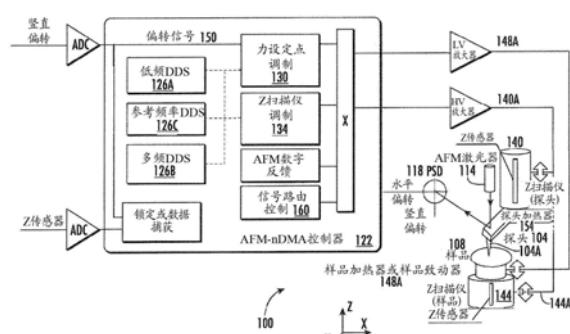
JAN ROTHER ET AL.Cytoskeleton

remodelling of confluent epithelial cells cultured on porous substrates.《Journal of the royal society》.2015, 第12卷(第103期),

SUSANA MORENO-FLORES ET AL.Stress relaxation and creep on living cells with the atomic force microscope:a means to calculate elastic moduli and viscosities of cell components.《NANOTECHNOLOGY》.2010, 第21卷(第44期),

审查员 戴瑞烜

权利要求书3页 说明书21页 附图22页



1. 一种用于利用基于原子力显微镜 (AFM) 的系统确定软粘弹性样品的力学性质的方法, 所述方法包括:

将所述系统的探头朝向所述样品的表面重新定位, 直到所述探头的悬臂相对于所述悬臂的标称取向偏转了预定量为止;

修改所述重新定位以维持以下中的至少一项基本上恒定:

i) 由所述探头生成的平均样品加载力, 以及

ii) 在所述探头的尖端与所述表面之间的接触面积;

在一组预定义频率下测量所述表面的粘弹性参数, 同时补偿所述表面的蠕变和所述系统空间漂移中的至少一者; 以及

根据所述测量的可变条件中的至少一个可变条件, 产生能够被用户感知并表示所述粘弹性参数的输出。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述测量是在所述一组预定义频率中的多个频率下同时进行的。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述修改包括在所述一组预定义频率中的给定激发频率下调制由所述探头施加到所述样品的样品加载力。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述修改包括在调制在所述表面与所述探头的基部之间的间隔的同时, 维持所述平均样品加载力基本上恒定。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述测量所述粘弹性参数包括执行所述系统的操作的双通道解调以执行以下中的至少一项:

同时测量由所述探头施加在所述样品上的激发力和由所述激发力引起的所述表面的变形两者, 以及

避免重复校准所述系统。

6. 根据权利要求1所述的方法, 还包括将所述系统的操作中止一时间段, 所述时间段足以使由所述重新定位引起的所述表面的蠕变松弛。

7. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 所述执行双通道解调包括: 组合在所述测量期间分别从所述系统的电子电路的第一传感器和所述系统的所述电子电路的第二传感器接收的第一数据和第二数据,

其中, 所述第一数据表示所述探头相对于所述表面的位置, 并且所述第二数据表示所述探头的悬臂相对于所述标称取向的偏转度。

8. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 所述执行双通道解调包括对已从所述系统的数据采集电子电路的两个通道中的至少一个通道接收的信号数据中的漂移引起的变化和蠕变引起的变化中的至少一者引入校正。

9. 根据权利要求1所述的方法, 还包括利用所述系统的第一电子电路和第二电子电路中的至少一者连续监测所述系统在参考频率下的操作, 以校正由所述表面的蠕变引起的所述接触面积的变化。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中, 所述连续监测包括仅利用所述第一电子电路和所述第二电子电路中的一者进行连续监测, 并且还包括采集表示从具有硬表面的校准样品获得的来自所述第一电子电路和所述第二电子电路中的另一者的信号的校准数据。

11. 根据权利要求9所述的方法, 还包括补偿由所述表面的蠕变引起的所述接触面积的

变化,其中,所述补偿包括以下中的至少一项:

i) 在利用所述系统的可编程处理器计算所述粘弹性参数时,考虑所述接触面积的变化,所述可编程处理器与所述AFM是可操作地连接的;以及

ii) 重新定位所述探头以补偿所述变化。

12. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述参考频率不被包括在所述一组预定义频率中。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述测量包括:

在第一时间段期间,从所述系统的电子电路的传感器采集在所述一组预定义频率中的一频率下的第一组电信号,以确定所述表面与所述探头的尖端的压痕程度,以及

在第二时间段期间,从所述系统的电子电路的传感器采集在参考频率下的第二组电信号,以补偿由所述表面的蠕变引起的所述接触面积的变化,

其中,所述传感器包括偏转传感器和被配置为测量所述探头相对于所述表面的位置的传感器中的至少一者。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述参考频率不包括在所述一组预定义频率中。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述采集所述第一组电信号和所述采集所述第二组电信号是彼此交替的过程。

16. 根据权利要求13所述的方法,还包括基于确定在所述探头的尖端与所述样品的表面之间的接触的动态刚度的变化来补偿所述接触面积的变化。

17. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述调制所述样品加载力是通过以下方式来执行的:在所述一组预定义频率的每个给定激发频率下将所述样品加载力的每个振荡分量的幅度和相位调整到分别对应的目标值,同时所述调整取决于所述样品的材料对被施加经调制的样品加载力的响应。

18. 一种被配置为利用原子力显微镜(AFM)硬件确定粘弹性样品的表面的力学性质的设备,所述设备包括:

激发电子电路,所述激发电子电路被配置为在至少一个频率下生成第一振荡信号,所述第一振荡信号包括低频信号、多频信号和混合频率信号中的任何一个,

与所述激发电子电路可操作地协作的机电子系统,所述机电子系统被配置为:

将所述样品和所述AFM的悬臂式探头中的一者相对于所述样品和所述探头中的另一者重新定位,直到所述悬臂式探头的悬臂相对于所述悬臂的标称取向偏转了预定量的点为止;

将所述探头相对于所述样品的表面维持在适当位置,其中以下中的至少一项保持基本上恒定:

i) 由所述悬臂式探头生成的平均样品加载力,以及

ii) 在所述悬臂式探头的尖端与所述样品的表面之间的接触面积;以及

通过将所述第一振荡信号输送到所述机电子系统而引起所述样品和所述悬臂式探头中的一者相对于所述样品和所述悬臂式探头的另一者的机械振荡;

位置检测系统,所述位置检测系统被配置为根据表征所述设备的操作的时间因素和空间因素中的至少一个因素来检测所述悬臂的偏转;

可编程处理器，所述可编程处理器与所述机电子系统电连通，并被编程为：
将所述第一振荡信号从所述激发电子电路输送到所述机电子系统，
将所述机电子系统的操作暂停一松弛时间段，所述松弛时间段足以使所述表面的蠕变松弛，其中所述蠕变由所述样品和所述AFM的悬臂式探头中的一者相对于所述样品和所述悬臂式探头中的另一者的重新定位而引起；以及
从所述位置检测系统采集数据，以确定经过所述松弛时间段后所述表面的粘弹性参数。

19. 根据权利要求18所述的设备，还包括：

电子电路，所述电子电路被配置为在一组预定义频率下测量所述表面的所述粘弹性参数，同时补偿所述表面的蠕变；以及

记录装置，所述记录装置与所述处理器是可操作地通信的，并且被配置为根据测量所述粘弹性参数的过程的可变条件中的至少一个可变条件产生能够被用户感知并表示所述粘弹性参数的输出。

20. 根据权利要求18所述的设备，其中，所述激发电子电路被配置为在单个频率下生成所述第一振荡信号。

经由原子力显微镜进行纳米级动态力学分析 (AFM-NDMA)

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本专利申请要求提交于2018年8月6日的第62/715,166号美国临时专利申请和提交于2018年11月20日的第62/769,905号美国临时专利申请的优先权。上述专利申请中的每个的公开内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体涉及确定材料的动态力学性质的方法，并且更具体地，涉及在特定频率范围内——实际上在与软材料的流变学有关的低频范围内使用原子力显微镜执行的材料的纳米级的流变学。

[0004] 背景

[0005] 动态力学分析 (DMA) 是一种测量方法，其被设计成表征不同材料 (诸如金属、复合材料、聚合物、弹性体等) 的粘弹性力学性质。

[0006] 粘弹性被认为是在经历变形时既表现出粘性又表现出弹性的那些材料的性质。应力下的粘性材料通常会抵抗剪切流，并随时间线性应变。弹性材料在拉伸时会应变，并且一旦应力被移除，它们会迅速返回到其初始状态。考虑到粘弹性，固体材料响应于负载力 (应力) 表现出的变形 (应变) 通常是时间相关的：该种变形 (应变) 不仅取决于负载 (应力) 的大小，而且取决于加载的速率 (~加载速率) 和松弛时间。

[0007] 根据宏观 (或整体) DMA 流变学表征过程，通常会向材料样品施加周期性 (谐波) 拉伸、压缩、弯曲或剪切应力，由于该加载而导致对样品的激发。然后，以激发的频率 (激发频率) 分析材料的力学响应 (例如，该响应的幅度和相位)。通常使用锁定放大器来执行该分析。已建立了 DMA 方法来测量材料的储存模量 (E') 和材料损耗模量 (E'')，通常以 MPa 或 GPa 以及这些模量的比率 E''/E' (称为“角正切”，也称为“损耗因子”、“损耗正切或“阻尼”）来表达。这些材料性质表征为频率、温度、时间、应力或加载、环境条件或上述的组合的函数 (可替代术语——动态力学热分析，DMTA——有时用于强调 DMA 测量结果的温度方面或相关性)。

[0008] 在考虑软材料的力学特性时，低频力学特性 (即频率最高几百 Hz，例如最高 300 Hz 下的力学特性) 被认为与生物材料和细胞的典型生理运动最相关。确定生物材料和细胞的低频力学特性的能力将大大扩展对软材料的当前了解。此外，还期望对各种其他材料的低频性能的详细了解——例如，目前众所周知在工业中使用的聚合物和橡胶的储存和损耗模量数据库基本上缺乏微观和纳米级数据。

[0009] 然而，现有的 DMA 技术 (诸如，在相关技术中几乎普遍使用的材料的纳米压痕技术) 被认为在软材料上使用时具有有限的空间分辨率，这限制或甚至阻止了该类技术用于研究基于 AFM 的仪器在长度尺度上的操作的软材料的力学。例如，虽然当前存在的 DMA 技术中的一些——诸如采用按照定义不采用任何类 AFM 仪器并且在相关技术中如此认为的采用纳米压头系统的那些技术 (例如，参见 Pharr, G.M., Oliver, W.C. 和 Brotzen, F.R., Journal of Materials Research 7, 613-617, 1992; S.A. Syed Asif 和 JP Pethica, 505, 103, 1997, 在 Symposium NN-Thins-Stresses&Mechanical Properties VII 中; S.A. Syed Asif 等人，

Journal of Applied Physics, 90, 3, 2001; Herbert, E.G. 等人, Journal of Physics D-Applied Physics 41, 2008) 被可论证地构造成在理论上允许执行该类测量, 但仍有若干因素已经被指出, 实质上排除了现有的DMA纳米压头方法在AFM可以对软材料(诸如生物材料或细胞) 执行测量的长度尺度上进行实际测量。仅举几例, 这些因素中有非线性弹性响应以及通常相当大的粘合力。

[0010] 从根本上限制了当前基于AFM的粘弹性测量技术, 因为这些技术的使用不允许材料蠕变松弛, 蠕变松弛不可避免地影响测量期间探头尖端与样品之间达到的接触质量和/或稳定性, 并因此有害地影响了测量的准确性。因为该类(多个)限制, 例如, US 9,417,170 中描述的系统被配置为在测量期间明确避免(回避并且不允许)等待压头探头与所关注表面的接触松弛, 由此使得所描述的系统和方法对于在流变学相关(低范围)频率下的定量测量和测绘都不实用。

[0011] 技术人员容易意识到, 仍然存在对基于AFM的DMA技术的强烈需求, 该基于AFM的 DMA技术被设计成在低频下以纳米级测量软材料的动态模量。

[0012] 概述

[0013] 本发明的实施例被恰当地配置为使用原子显微镜模态, 在低频(如本文中所定义)下对软材料的力学响应执行基于AFM的纳米级测量(即, 在纳米的几何尺度上的测量), 该原子显微镜模态被恰当地配置为

[0014] - 维持平均样品加载力和在尖端与样品之间的平均接触中的至少一者基本上恒定。在一个非限制性实施例中, 例如, 样品加载力的DC分量维持基本上恒定, 而样品加载力的AC分量优选地维持可变;

[0015] - 执行双通道解调以用于对样品的激发进行最新校准;

[0016] - 与相关技术明显相反, 有目的地考虑和补偿由样品预加载引起的样品的漂移/蠕变, 和/或以实现由样品预加载引起的材料的初始漂移/蠕变的松弛; 以及

[0017] - (例如, 经由在参考频率下的接触刚度) 校正接触半径。

[0018] 本发明的实施例提供了一种基于AFM的系统, 其被配置为确定粘弹性样品表面的力学性质。该系统包括被配置为在至少一个频率下生成第一振荡信号的信号发生器和与该信号发生器可操作地协作的机械子系统。在此, 机械系统被配置为: i) 将样品和系统的AFM的悬臂式探头中的一者相对于另一者重新定位, 直到探头的悬臂相对于悬臂的标称取向偏转了预定量的点为止; ii) 将探头相对于样品表面维持在适当位置, 在该位置以下中的至少一项保持基本上恒定: 1) 由探头生成的平均样品加载力, 以及 2) 在探头的尖端和表面之间的接触面积; iii) 由于将在信号频率下的第一振荡信号输送到机械系统, 引起样品和探头中的一者相对于另一者发生机械振荡。该系统还包括位置检测系统, 位置检测系统被配置为根据表征系统操作的时间因素和空间因素中的至少一个因素来检测悬臂的偏转。

[0019] 该系统另外包括与机械子系统电连通的可编程处理器, 并且该可编程处理器被编程为将第一振荡信号从信号发生器输送到机械子系统, 以在一定时间段内暂停机械子系统的操作, 该时间段足以使表面(由于样品和AFM的悬臂式探头中的一者相对于样品和探头中的另一者重新定位而引起的) 蠕变松弛; 并从位置检测系统采集数据, 以确定经过松弛时间段后表面的粘弹性参数。在此, 该松弛时间段是足以松弛已由将样品和AFM的悬臂式探头中的一个相对于样品和悬臂式探头中的另一个重新定位所引起的(表面的) 蠕变的时间段。在

一个特定的实现方式中,该系统可以另外包括:被配置为在一组预定义频率下测量表面的粘弹性参数同时补偿表面的蠕变的电子电路;和/或记录装置,其与处理器可操作地通信并且被配置为产生用户可感知的输出,并且该输出根据对粘弹性参数的测量过程的可变条件中的至少一个表示粘弹性参数。在任何实现方式中,信号发生器可以被有意配置为在唯一的单个频率下生成第一振荡信号。

[0020] 实施例另外提供了一种用于用基于原子力显微镜(AFM)的系统确定软粘弹性样品的力学性质的方法。该方法包括以下步骤:1)将系统的悬臂式探头朝向样品表面重新定位,直到探头的悬臂相对于悬臂的标称取向偏转了预定量为止;以及2)修改重新定位的过程以维持以下中的至少一项基本上恒定:i)由探头生成的平均样品加载力,以及ii)在探头的尖端与表面之间的接触面积。该方法还包括以下步骤:在一组预定义频率下测量表面的粘弹性参数,同时补偿或校正表面的蠕变和系统的空间漂移中的至少一者;并产生用户可感知并且根据测量过程的可变条件中的至少一个条件表示粘弹性参数的输出。在一个实现方式中,可以在所述一组预定义频率中的多个频率下同时执行测量粘弹性参数的过程。在任何实现方式中,修改重新定位的过程的步骤可以包括:在所述一组预定义频率中的给定激发频率下调制由探头施加到样品的样品加载力。(在后者的特定情况下,可以通过在所述一组预定义频率中的每个给定激发频率下将样品加载力的每个振荡器分量的幅度和相位调整到分别对应的目标值来执行调制样品加载力,同时该调整是根据被施加经调制的样品加载力的样品材料的响应而进行的。)在基本上任何实现方式中,修改重新定位的过程可以包括维持平均样品加载力基本上恒定,同时调制在表面和探头的基部之间的间隔。在基本上任何实施例中,可以通过执行系统操作的双通道解调以实现以下中的至少一项来执行测量粘弹性参数:(a)同时测量由探头施加在样品上的激发力和由激发力引起的表面变形两者,以及(b)避免/防止系统的重复校准。(在特定情况下,该种执行双通道解调可以包括组合在测量步骤期间分别从系统的电子电路的第一传感器和系统的电子电路的第二传感器接收的第一数据和第二数据。在此,第一数据表示探头相对于表面的位置,以及第二数据表示探头的悬臂相对于标称取向的偏转度。)在任何实施例中,该方法可以另外包括在一定时间段内中断或暂停系统操作,该时间段足以使由重新定位过程引起的表面的蠕变松弛。基本上在任何实施例中,执行双通道解调的步骤可以包括对已从第一通道和第二通道中的至少一个通道接收的信号数据中的漂移引起的变化和蠕变引起的变化中的至少一个进行校正。

[0021] 基本上在任何实施例中,该方法还可以包括以下步骤:用系统的第一电子电路和第二电子电路中的至少一者连续监测系统在参考频率下的操作,以补偿/校正由表面的蠕变引起的接触面积的变化。(在后者的特定实现方式中,连续监测可以通过仅使用第一电子电路和第二电子电路中的一者进行连续监测来进行,并且还包括从第一电子电路和第二电子电路中的另一者采集表示信号的校准数据的步骤,该信号从硬校准样品获得。)可替代地或附加地,该方法可以包括以下步骤:补偿由表面的蠕变引起的接触面积的变化,其中该补偿包括以下中的至少一个:i)在用系统的可编程处理器计算粘弹性参数时,考虑接触面积的变化,该可编程处理器与AFM可操作地连接;以及ii)重新定位探头以补偿该变化。在以上情况中的任一个情况中,对参考频率的选择可以包括选择不是该一组预定义频率的部分的参考频率。

[0022] 在该方法的任何实施例中,测量步骤可以被配置为包括:i)(在第一时间段期间)

从系统的电子电路的传感器采集在该一组频率中的频率下的第一组电信号以确定表面与探头的尖端的压痕程度的过程,以及ii) (在第二时间段期间)从系统的电子电路的传感器采集在参考频率下的第二组电信号以补偿由表面的蠕变引起的接触面积的变化的过程。在这种情况下,传感器包括以下中的至少一个:偏转传感器和被配置为测量探头相对于表面的位置的传感器。(在后者的特定实现方式中,可以选择不被包括在该一组频率中的参考频率)。可以组织对第一组电信号的采集过程和对第二组电信号的采集过程,以使该类采集彼此交错。一种方法可以另外包括以下步骤:基于确定在探头和样品之间的接触的动态刚度的变化,来补偿接触面积的变化。

[0023] 附图简述

[0024] 通过参考特定实施例的以下具体描述结合非按比例绘制的附图,将更全面地理解本发明,在附图中:

[0025] 图1提供了本发明的AFM-nDMA系统的实施例的示意图,其操作包括力设定点调制模式的过程和Z扫描仪调制电子电路的操作的协作;

[0026] 图2是图1的实施例的特定版本的示意图,该特定版本被配置为实现力设定点调制模式;

[0027] 图3A、图3B、图3C、图3D、图3E和图3F提供了信号迹线、竖直偏转和Z传感器的示例;

[0028] 图4A和图4B示出了聚二甲基硅氧烷(PDMS)的低频(在固定温度下)的储存模量和损耗模量的相关性。在用本发明的基于AFM-nDMA的实施例执行的测量结果与用传统的整体DMA方法执行的那些测量结果之间提供了比较;

[0029] 图5A、图5B、图5C、图5D、图5E、图5F示出了氟化乙烯丙烯(FEP)材料的储存模量和损耗模量根据温度的测量结果(在以下三个不同的固定低频下:0.1Hz、1.0Hz和5.6Hz)。在用本发明的基于AFM-nDMA的实施例(在1微米和低于1微米的几何尺度上)执行的粘弹性性质的测量结果与用传统的(由相关技术使用的)整体DMA方法(在约1毫米和更大的尺度上)执行的那些粘弹性性质的测量结果之间提供了比较;

[0030] 图6A示出了FEP的储存模量与损耗模量之比关于频率的实验定义相关性。经由时间-温度叠加(TTS)呈现。在用本发明的基于AFM-nDMA的实施例执行的测量结果与用传统的整体DMA方法执行的那些测量结果之间提供了比较;

[0031] 图6B、图6C分别呈现了储存模量和损耗模量关于频率的相关性(对应于图6A的曲线图)。经由时间-温度叠加(TTS)呈现。在用本发明的基于AFM-nDMA的实施例执行的测量结果与用传统的整体DMA方法执行的那些测量结果之间提供了比较;

[0032] 图6D示出了移位因子的时间-温度叠加(TTS)的示例,其包括了使用本发明的实施例执行的测量结果与用传统的整体DMA方法执行的那些测量结果之间的比较。

[0033] 图7A和图7B提供了系统的操作模式的图示,其中用信号驱动探头,该信号的频谱组合了若干个所选择的频率。

[0034] 总体上,可能将附图中的要素的大小和相对尺度设置为与实际的大小和相对尺度不同,以适当地促进附图的简单、清晰和理解。出于相同的原因,存在于一个附图中的所有要素不一定在另一个附图中被示出。

[0035] 详细描述

[0036] 本发明的系统的实施例(包括但不限于硬件、固件和软件)是基于配备有数字控制

器和可编程处理器(计算机系统)的最先进的原子力显微镜(AFM)仪器实现的。样品的纳米级动态力学分析(NDMA)是借助于悬臂式探头来执行的,该悬臂式探头与样品表面相互作用并以受控力使样品表面产生压痕,该力包括准静态(DC)分量和动态(AC)振荡分量两者。

[0037] 力的振荡分量的频率(或多个频率)可以在基本上匹配对软材料和各种聚合物的整体、宏观DMA研究中通常关注的频率范围的范围内,即在几十亚Hz和低Hz频率范围的限制内(例如,如上所述,从0.01Hz至约200-300Hz)。在悬臂式探头和被测样品(SUT)之间施加该受控力的力(其包括准静态和振荡相互作用部分两者)的过程中,检测并测量悬臂式探头的基部的样品表面的法向(简称为竖直)运动,以便确定样品对准静态力分量(至少导致加载和卸载变形)和动态振荡力分量(在振荡加载下导致粘弹性变形)中的两者和每一者的力学响应。

[0038] 在下面的公开内容中,术语“软材料”是指其弹性模量(杨氏模量)不超过10GPa的材料。(相反,硬样品——例如用于校准目的——可以定义为具有100GPa范围内的弹性模量。硬材料中的一些的近似模量值包括:对于蓝宝石——约350GPa;对于硅——约150GPa;对于云母——大于或等于约30GPa;对于铝——大于或等于约70GPa;对于铜——大于或等于110GPa。)可替代地或附加地,给定材料是否柔软可以与测量中使用的AFM探头的材料相比来进行定义:AFM探头通常由硅或氮化硅制成,因此具有小于约10GPa的弹性模量的“软材料”将<尖端材料的弹性模量的10%。在这种情况下,硬校准样品可以定义为具有值基本上等于系统操作期间使用的AFM尖端的材料的弹性模量或优选地比AFM尖端的材料的弹性模量大50%或更大的弹性模量。

[0039] 本发明的系统和方法的实施例——以下通常称为“AFM-nDMA”——利用具有尖端的明确定义的特定几何配置的悬臂式AFM探头,该尖端将动态振荡加载力在对于软材料的流变性具有现实意义的低频范围(根据实现方式,被定义为亚赫兹频率范围,或例如高达低于10Hz的几赫兹的频率范围;或在特定实现方式中,定义为低于300Hz的频率范围;也参见下文)内施加到称为SUT的被测材料样品(即,使这种材料样品暴露于动态应力),以使对SUT的测量定位在纳米级动态响应。换句话说,使用本发明的实施例使得能够测量SUT的纳米级动态复数值变形。为了本公开和主张的目的,术语“纳米级”指代并用于表示亚微米的(多个)探头——样品接触的尺寸。

[0040] 实施例特别使得可以表征尺寸为涂层或复合材料的薄膜的SUT的纳米级动态响应。与相关技术相反,该测量方法被专门设计为考虑了材料蠕变的松弛。

[0041] 如此配置的纳米级动态响应测量的部分结果是,在低频范围内确定了材料SUT的粘弹性储存和损耗模量,该低频范围按以下方式与软材料的流变分析特别相关:允许与使用被配置用于对材料性质的宏观(整体)分析的传统DMA方法测量的材料性质直接比较。所提出的方法通常有助于以若干个频率十进位(以亚赫兹、几赫兹、几十赫兹、约100赫兹、和几百赫兹,诸如高达300赫兹的测量并且对其特别有用。例如,根据实现方式,本发明的实施例为在以下范围内的频率下的测量提供操作优点:从0.001Hz至1000Hz的频率,优选地在0.01Hz至300Hz的范围内,更优选地在0.1Hz至150Hz的范围内,并且最优选地在0.1Hz至100Hz的范围内。

[0042] 本领域技术人员将容易认识到,由于与在较高频率下执行测量的时间相比,测量时间(执行与低亚赫兹频率范围确定相关联的操作所需的时间)相对较长,因此系统的长期

稳定性以及探头样品接触仍然重要。

[0043] 为了满足测量系统的长期稳定性的要求并解决由于使用DMA系统的传统实施例用于在低频下测量软样品的粘弹性而引起的问题,本发明的实施例被恰当地配置为采用原子力显微镜和相关技术(例如,与本领域中已知的类纳米压痕系统不同),并由于以下技术特征的组合而专门地在一组预定义频率(该组被定义为包括至少一个频率并且优选地包括多个频率)下在长测量时间(从秒至若干分钟)内进行AFM-nDMA测量:

[0044] 使用力设定点调制方法,根据该方法,本发明的AFM-nDMA系统被配置为在操作中维持以下中的至少一个:(i)施加到SUT上的指定水平的预加载力,以及(ii)探头样品接触,无论是否存在和尽管存在热漂移和材料蠕变——当在测量期间发生此种漂移和/或蠕变时,探头样品接触保持具有基本上恒定的(多个)尺寸(在一种情况下——尺寸不变)。

[0045] 在一个实现方式中,通过调制由探头(在给定的激发频率下)施加到样品的力来实现这些操作特性,同时维持由力的AC分量引起的探头的振荡以实现动态测量,并同时(经由使用探头的电子电路的反馈)将这种力的DC分量维持在基本上恒定的水平。这是与采用对在AFM的探头与被测样品之间的位移调制的相关的基于AFM的技术截然不同的。

[0046] 使用基于AFM的双通道解调方案,基于AFM的双通道解调方案被配置为测量子系统,以组合从数据采集电子电路的两个测量通道(简称为Z传感器和偏转传感器)采集的数据/信息,以允许对激发力和所产生的SUT变形两者的同时和瞬时测量。这样做与本领域中唯一的单个测量通道的公认利用相反。(如技术人员将容易认识到的,现有技术的单个唯一测量通道被配置为使得系统的继续使用需要对系统进行反复校准)。

[0047] 本发明的实施例的Z通道被配置为测量探头的基部和SUT之间的间隔,以提取关于表示在尖端和SUT之间的相互作用的信号的幅度和相位两者的信息。(探头的基部对应于探头的端部,该端部与带有或包含尖端的端部相对;它是通常附连在AFM探头支架装置中的探头的基部。)因此,使用双通道方案使得实施例在潜在的长测量时间期间不依赖于(并且在操作中免于)保持激发力的幅度和相位的校准为最新。

[0048] 典型的偏转传感器是通过使用激光源来实现的,该激光源被配置为输送光束并将该光束聚焦在探头杆的上表面上,并然后将光束朝向四象限光电检测器反射。探头悬臂的偏转结果的变化转换为反射激光束的角度变化以及反射光束在光电检测器上的位置变化。如本领域中已知的,恰当地定义的是,来自四象限光电检测器电路的差异电子信号被放大,并且被用作表示探头的竖直偏转的信号。通过适当的校准,偏转信号可用于检测纳米级偏转或由探头施加的纳牛顿级的力。

[0049] 因此,本发明的实施例包括一种方法,其中,执行双通道解调包括:在测量期间,组合分别从系统的电子电路的第一传感器和系统的电子电路的第二传感器接收的第一数据和第二数据。在此,第一数据表示探头相对于表面的位置,以及第二数据表示探头的悬臂相对于标称(未偏转、未受影响的)取向的偏转度。(应理解,更通常的是,例如,如果Z传感器通道未被使用或不可用——诸如在样品致动器激发的情况下——可以通过使用以第一通道在硬表面校准样品上的校准来补偿丢失的通道。通过测量蓝宝石样品上的偏转并稍后将结果用作目标样品上的Z幅度和相位(如果Z传感器证明不可用)来提供此种校准。

[0050] 使用“软件锁定”方法来实现解调从双通道测量子系统接收到的信号。在此,信号轨迹(被缓冲或记录,用于在线或离线处理)通过算法进行处理,该算法在单个或多个频率

下以类锁定方式组合对该信号的漂移/蠕变校正和/或减去“类锁定”解调的步骤,以补偿从通道中的至少一个通道接收的信号数据的变化。

[0051] 已知硬件锁定被用于执行直接处理,这是不灵活的。另一方面,根据本发明的思想,通过使用数字化的存储或缓冲的信号,可以运行更复杂的算法:在一个示例中,用移动平均值滤波器估计的漂移趋势线被从存储或缓冲的信号减去,仅留下振荡分量用于锁定解调功能。结果,由漂移/蠕变引入到锁定幅度(和/或尤其是相位)中的误差被大大减小。

[0052] 这种解调与相关技术中使用不允许校正材料的漂移或蠕变(由此导致在确定激发力的幅度和相位值中的每个中不可避免的误差,该误差在基本上等于材料漂移频率的范围的频率标度下尤其明显)的硬件锁定和/或基于傅立叶变换(FFT/DFT)的频谱分析相反地实现。尽管本发明的一个实施例在单个激发频率下操作(根据力设定点调制设置的一个实现方式),但是所提出的算法有助于(实现、允许)——如果需要的话——这种信号在多个激发频率下的同时解调过程,由此提供并行处理优点并减少总体测量时间。例如,根据经验验证,借助于在两个频率(0.1Hz和0.18Hz,20个周期)下同时解调,总的测量时间减少约36%;借助于在五个频率下同时解调——总的测量时间减少约51%。

[0053] 可选地,实施例可以另外采用电子电路,该电子电路被配置为在参考频率下连续监测系统的操作,以校正由于材料蠕变或粘合蠕变而导致的在探头的尖端与样品之间的接触面积的变化。在此,为了实现这种监测,在预先选择的参考频率下的探头激发与在其他测量(激发)频率下的探头激发连续混合或交错或互补,因此在参考频率下探头样品接触的动态刚度可以在此类其他激发频率下执行的其他测量期间并行并且基本上连续地被测量。

[0054] 然后根据(在参考频率下确定的)动态刚度的变化,得出接触面积/大小的相对变化,并然后将对应的校正应用于在其他激发频率下的AFM-nDMA测量(包括在较低频率下的测量,在该较低频率下,材料的漂移/蠕变可能实际上更加明显)。

[0055] 作为可替代的基于AFM的实施例,可以使用“交错”(按时间间隔)参考频率测量,而不是在参考频率下连续监测(也就是说,可以将参考频率段与其他频率测量交错)。如出于本公开和所附权利要求的目的所定义的,当测量的第一过程和第二过程(例如,过程A和B)彼此交错时,这两个过程被安排为以一般而非必要的有规律交替方式执行,以形成其中A和B两者多次出现的基本上任何连续序列,诸如ABABAB...、AABABBBA...、ABABBABABA...等。

[0056] 值得注意的是,结合实现力设定点调制,通常可能不需要(但可选地可以进行)所描述的基于参考频率监测的校正,其中可以经由力反馈使接触面积实际上维持不变(基本上恒定)。在一些特定情况下——例如,当材料的材料蠕变/流动实际上显著时(例如,在测量缺少交联链的聚合物的情况下),除了力设定点调制外,还可以有利地实现所提出的基于参考频率的校正。

[0057] 在本领域中认识到,材料的初始蠕变是在用探头预加载样品之后立即发生——例如,在压痕循环的初始加载阶段期间发生——因为粘弹性材料响应于类阶跃函数加载而表现出松弛。在此,应当注意。本领域技术人员不能仅选择完全避免漂移,而是处在可以选择其上漂移在操作上不大的时间尺度的位置。(并且与AFM相关的技术研究中的一些在这样做时将其技术限制为在较高频率下测量。换句话说,通过在不同的——较高的——频率下执行测量来避免低频漂移。)技术人员将容易认识到,在与其中本发明的思想的实现方式提供操作优点的频率范围对应的时间尺度上,不能避免并且必须解决材料松弛(蠕变)和漂移。

(采用以下讨论的双通道解调方法和/或参考频率技术的实施例成功解决了在低频范围内蠕变与漂移的间隔)。

[0058] 因此,本发明的实施例解决了由初始蠕变的存在导致的问题,并通过明确地包括等待时期或时间段(例如,约10秒的持续时间,或约20秒的持续时间,或约30秒的持续时间,取决于特别实现方式)作为AFM-nDMA系统中的操作步骤,改善了在低频下材料粘弹性性质的整体测量的准确性,该时期或时间段在AFM-nDMA执行激发和测量步骤的动作的步骤之前,以允许材料在所施加的预加载步骤下松弛。本发明的实施例采用灵活的斜坡脚本方法来无缝地分配该初始松弛“等待段”,在实践中,该初始松弛“等待段”随后可以在仅单个频率下或并行地在多个混合频率下进行nDMA测量的步骤。

[0059] 本发明提供了基于AFM的纳米级DMA (AFM-nDMA) 方法,其被配置为将经典的宏观整体DMA方法扩展到远低于1微米的空间尺度。注意,nanoDMATM是在仪器化的纳米压痕仪(不是基于AFM的)平台(Bruker-Hysitron)上的粘弹性特性测量技术的商标。因此,本发明和本公开的总体范围是专门在AFM平台上实现的纳米(级) DMA,将其进一步称为“AFM-nDMA”以避免与上述商标“nanoDMA”技术名称混淆,“nanoDMA”技术专用于与纳米压痕仪仪器一起使用并借助于纳米压痕仪仪器的使用来实现的技术。

[0060] AFM-nDMA硬件和测量方法的示例。

[0061] AFM-nDMA系统的实施例。

[0062] 通常,纳米级动态力学分析需要无谐振的“平面驱动”机械激发,要在频率范围的较高kHz端中实现这一点可能是具有挑战性的。本发明的实施例通过使用具有高自然谐振频率的特别设计的样品致动器来应对该挑战。另外,本发明采用特别的样品安装方案,该方案不会显著影响致动器的谐振性质,并且还允许通过用AFM系统进行原位测量来校准致动器的幅度和相位响应。与利用探头支架致动器的其他设计相反,该样品致动器不会激发或“反向驱动”AFM扫描仪的谐振。与基于电力或磁力或光热驱动的其他设计相反,本发明可以使用传统的AFM探头,并且不需要具有专门的(驱动)杆的AFM探头。

[0063] AFM-nDMA系统的实现方式包括AFM仪器,该AFM仪器经过了恰当的修改/改造/扩充以实现上述目标。

[0064] 通常,AFM-nDMA设备(和相关联的SUT表征方法)基于具有闭环扫描仪的AFM平台。AFM扫描仪(可互换地称为扫描仪头或AFM头)采用基于压电的致动器(具有三个正交的操作轴,x轴、y轴和z轴),该基于压电的致动器被适当编程以用于相对于样品和/或被配置为相对于AFM探头定位和扫描样品的样品扫描仪或致动器来定位和扫描具有探头尖端的AFM探头。可以在样品平面(例如xy平面)中定位或扫描探头,同时用专用电子电路维持在探头与样品之间(沿z轴)的间隔距离。扫描仪被配置为在样品表面(“斜坡和保持”)上或该样品表面处执行具有保持时间段(保持时间)的压痕Z斜坡,其中预定水平的加载力(可互换地称为触发力、预加载力或压痕力)在保持时间段开始时达到。尖端样品相互作用力由AFM探头杆的(竖直)偏转确定,该偏转通过光学装置进行跟踪,并在四象限光电检测器上被感测到。可选地,在操作中记录探头杆的横向(例如,水平)偏转的检测器通道被配置为提供关于探头尖端的滚动或滑动的信息。(这种检测器通道可以被称为“摩擦”通道)。

[0065] 在结构上,AFM探头包括柔性杆构件(或简称杆),其由弹簧常数或刚度k表征(并且例如,以每米牛顿,N/m为单位测量),其具有为纳米级大小的尖端(具有尖端半径,名义上以

[nm]为单位表示尺寸,其形状通常由圆锥和球体组合近似)。杆被附接到基板“芯片”(大小为几毫米),其可以被弹簧夹持或以其他方式附接到本领域中已知的各种类型的探头支架。探头支架的尺寸继而被设计成(例如,经由包括若干个板簧插座和金属销的附件)附接到AFM头的XYZ扫描仪装置。

[0066] 在一个实现方式中,AFM仪器可操作地连接到专门的(可编程)控制器电路,其优选地包含被配置为在仪器的操作期间建立并维持实时控制和数字反馈的数字信号处理器(DSP)和现场可编程门阵列(FPGA);计算机处理器运行应用程序代码并与AFM控制器电路通信。

[0067] 如在图1中示意性地示出的,例如,实施例100包括原子力显微镜(AFM,以简化版本示出,作为探头104和尖端104A的组合,该尖端104A在操作中被设置在SUT 108的表面上方)。柔性探头104的瞬时位置和/或其(由于尖端104A与SUT 108之间的相互作用而产生的)相对于参考位置的偏离:(a)基于光束110相对于(通常被配置为生成可见光的)激光源114在将该光束从探头104的表面反射时的偏离来评估,以及(b)在此反射的光束110已由位置敏感检测器118接收之后被记录。(对探头位置的确定的其他实现方式可以如相关技术中已知的那样被实现)。

[0068] AFM控制器电子电路系统122配备有专门的控制模块,该专门的控制模块允许将(多个)特定类型的激发信号输送到AFM反馈电子电路130(其被配置为在力设定点调制体制中支配系统100的操作)和/或输送到Z扫描仪调制可编程电子电路模块134(其被配置为在系统100的操作期间,沿正交于样品108的表面的方向,借助于Z-重新定位器140来改变和/或调制探头104的位置,和/或借助于Z-重新定位器144来改变和/或调制样品108的位置)。在(多个)特定激发信号中,有至少低频激发信号、多(在一个实施例中——双)频激发信号和混合频率正弦激发信号(它们分别由电子块126A、126B和126C的电子电路产生)。DDS:直接数字合成器(如在相关技术中已知的特定形式的数字实现的波形发生器)。沿正交于样品108的表面(如图所示——z轴)的方向改变样品108或探头104或两者的位置和/或调制样品108或探头104或两者的位置的过程在本文中通常称为“Z-调制”。重定位器的示例包括相关技术中已知的电子控制微步和亚微步定位装备。

[0069] 在此,

[0070] —在由Z扫描仪模块134提供的低频激发的情况下,在系统100的操作期间,探头和/或样品的移动的激发频率是从亚Hz频率到几百Hz(具体地,从0.001Hz至1,000Hz;优选地从0.01Hz至300Hz,并且甚至更优选地从0.1Hz至150Hz)。

[0071] —在双频激发的情况下,由Z扫描仪模块134提供给重定位器140、144中的至少一个的信号包括将低频信号与预定参考频率(其可能高于低频)下的信号组合的混合波信号。

[0072] —在混合频率激发的情况下,模块134被配置为生成驱动信号,该驱动信号将具有相应地对应的不同频率、幅度和(可选地)相对于彼此的相位关系的若干(优选十个或更多个)正弦波组合。混合频率激发的各个正弦波分量的选定多个频率合计可覆盖频率范围中的一个频率甚至几十个频率。表1、表2以及图7A,图7B中总结的信息提供了对本发明实施例的探头的这种混合频率激发的图示。

[0073] 表1:

分量 #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	总和
$\log F$ [logHz]	0	0.30103	0.477121	0.60206	0.69897	0.778151	0.845098	0.90309	0.954243	混合
$\backslash F[Hz]$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	混合
$\backslash MaxVal$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.9
$\backslash MinVal$	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-4.0
\backslash 相 位 [deg]	0.0	-80.0	0.0	80.0	0.0	180.0	0.0	-10.0	0.0	混合
$t[s]$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	总和

[0074] 表2:

分量 #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	总和
$\log F$ [logHz]	0	0.30103	0.477121	0.60206	0.69897	0.778151	0.845098	0.90309	0.954243	混合
$\backslash F[Hz]$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	混合
$\backslash MaxVal$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	6.9
$\backslash MinVal$	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-6.9
$t[s]$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	总和

[0077] 在一个示例中(参见表1和图7A),用电信号驱动探头,该电信号组合了9个频率分量,其中分量#1被认为是基谐波,并且其余分量的频率是分量#1的频率的谐波。频率分量中的每个频率分量的幅度选择为从-1至+1变化。另外,在驱动探头的信号的逐项分量之间以及之中引入(如指定的)相移。图7A——以虚线——示出了表示这些频率分量处的驱动子信号中的每个驱动子信号的九个曲线704,并且以实线(710)——示出了施加到探头以使其位移的所得的聚合激发力(或类似地,所得的聚合位移信号通过整个系统的电子电路被输送到探头)。

[0078] 为了进行比较,表2和图7B示出了当探头由9个信号的混合驱动时的状况,这些信号表示(表2的分量#1的)所选基频的谐波,然而在没有任何预定相移——实际上具有相同的相位的情况下将这些谐波信号同时施加到探头。图7B示出了表示谐波分量的九个曲线714(虚线),而曲线720示出了施加到探头的尖端的所得的激发力。

[0079] 在一个实施例中,专门的电子电路控制模块122通常可以例如借助于使用现场可编程门阵列(FPGA)和数字信号处理器(DSP),基于现有的柔性AFM控制以固件实现。此外,提供给(如线140A、144A所示)探头Z重定位器140和样品Z重定位器144中的至少一者并掌控其操作(优选地在约100Hz至100kHz的范围内的频率下)的激发信号也可由AFM-nDMA控制模块122路由到专门的“高频”样品致动器/样品加热器148,如线148A所示。

[0080] AFM数字反馈电子模块122(在一个实现方式中,用DSP、FPGA或两者的组合实现)可以借助于使用PID(比例积分导数)或PI(比例积分)电子电路控制器进行配置,在操作中,该控制器接收偏转信号(示为150)或来自Z传感器(示为140或144的信号作为输入,并向定位Z扫描仪生成控制输出,目的是最小化输入和设定点之间的差异(误差信号)。(设定点应理解为在反馈回路中控制的信号的期望值)。在偏转信号是输入的情况下,例如,AFM将加载力保持、维持在所选水平;在来自Z传感器的信号是输入的情况下,AFM将保持/维持Z位置。当AC信号混合到设定点(该状况称为设定点调制)时,AFM数字反馈将跟随表示设定点的DC和AC

部分两者的信号——例如在力设定点调制机制下。

[0081] 信号路由控制电子电路系统160包括被配置为掌控输出和信号输入的数字控制的多路复用器,其旨在实现各种AFM控制方案和/或操作模式:例如力设定点调制、z设定点调制和z调制。在系统的操作中,该模块160将输入信号、设定点信号、设定点调制信号连接到AFM数字反馈模块130,并且还路由来自适当的DDS(直接数字合成器——振荡波形的发生器)126A、126B和/或126C的波形和输入信号(150,偏转信号,以及来自Z或高度传感器的信号,图1中未示出)以用于采集和锁定处理。

[0082] 图2是图1的实施例100的特定版本的简化示意图100',其被配置为实现系统操作的力设定点调制模式。在此,偏转设定点表示由AFM反馈回路控制的偏转信号的期望值或目标值。偏转设定点包括调制分量(设定点调制),被表示为152。

[0083] 样品安装。

[0084] 将利用本发明的AFM-nDMA实施例测量的样品(被测样品,SUT,在图1中示出为108)的尺寸可以被设计为材料的薄(厚度约几微米)节段或薄片,或可选地,尺寸可以被设计为具有冷冻切片表面(基本上平坦的块状面表面)的块状件(例如,厚度最大为3mm)。出于实现本发明的思想的目的,术语“基本上平坦的”表示其表面空间轮廓由不超过20nm、更优选地不超过10nm的平均峰谷差表征。

[0085] 例如,此种基本上平坦或基本上平面的表面可用冷冻切片机切片,或用将热固性聚合物浇铸到云母表面上,或通过将溶解的聚合物旋转到样品表面上来制备。将制备好的样品节段安装在所选的基板上(诸如,例如,在一种情况下,直径约10mm至12mm,并且厚度小于1mm的蓝宝石或不锈钢圆盘)以形成样品—基板组件。然后可以借助于使用磁性附件或导热膏将样品—基板组件固定在加热器-冷却器装置中。

[0086] 用于温度相关测量的系统配置的示例。

[0087] 应当理解,在可变温度下对样品的AFM-nDMA测量通常可能需要样品加热器/冷却器装置(示出为148;为简单起见可互换地称为加热器或加热器装置)。可能期望利用专门设计用于仅在样品区域中高度空间局部化/集中抑制热梯度的样品加热器,在这种情况下,仅加热样品,而不是加热整个样品和AFM平台机械结构,以最小化整体热漂移)。

[0088] 根据本发明的思想,这种被恰当地设计的样品加热器/冷却器电路被配置为在横向和竖直空间方向(x、y和z方向,参考图1的局部坐标系)上,在热梯度的平衡状态下实现低水平的热漂移率。(术语“低漂移率”定义并指在测量时间期间观察到的这种漂移,与所测量的纳米级特征的尺寸相比其空间值较小。为确定横向漂移的值,可以将其与接触半径/接触大小进行比较,并且竖直漂移的值可以与压痕深度/样品变形深度进行比较。)这种实际结果继而有利地影响空间分辨AFM-nDMA测量的质量和/或精度,因为其允许在样品上或样品处的特定目标位置处测量样品性质。

[0089] (本领域技术人员将容易认识到,冷却器/加热器中的热漂移表现为探头相对于样品的相对位置的横向(XY)或竖直(Z)漂移。漂移率作为每单位时间的位置变化来进行测量。横向漂移表示探头相对于样品的XY位置变化的速度。竖直漂移或简单地称为Z漂移将指示探头相对于样品的竖直位置变化的速度。)

[0090] 除样品加热器装置外,还利用探头的专用加热器(探头加热器,示出为154)来促进热梯度的局部化(上下加热板,一个在样品下方并且一个在样品上方,从样品两侧开始)并

防止探头杆104积聚冷凝沉积物。因此,在一个实现方式中,探头加热器装置154可以包括与样品的顶表面和底表面协作设置的第一加热器板和第二加热器板。

[0091] 可选地或附加地,样品表面温度的校准(相对于加热器148设定点和由加热器148的加热元件内部的专用传感器测量的温度)可以在实践中借助于小型热电偶实现,该小型热电偶靠近样品载体上样品108的位置附接到样品载体(图1中未示出;在一个示例中,被配置为直径为10mm的蓝宝石圆盘或钢制圆盘)的表面,该样品载体机械地支撑并承载样品。

[0092] 作为非限制性示例:

[0093] 为了测量根据温度的材料粘弹性性质(例如,在从室温RT到该范围的上限——例如250摄氏度的范围内),AFM-nDMA系统的实施例100可以可选地配备有样品加热器支架/样品致动器148,其包含被设计成确保在X、Y和Z方向上支架148的参考表面的低热漂移(大约2nm/分钟或更低)。当使用这种样品加热器支架时,样品108与参考表面协作,并且支架148的加热器的温度用热控制器控制(为简化说明未示出),该加热控制器建立可编程的温度设定点和反馈(例如PID反馈或比例积分微分控制器/反馈)。使用配备有被恰当地设计的电子加热电路的这种样品支架有助于在跨过特定聚合物材料的玻璃化转变的温度范围内的基本上任何预定温度下,测量样品108的粘弹性性质(其中玻璃化转变温度Tg落入加热器的温度空间内,例如,RT至250摄氏度)。例如,对于玻璃化转变温度约为105°C的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料,优选的预定温度将在室温(约25C)至上限约140C至150C的范围内。

[0094] 优选地,系统100还可以配备有顶板加热器或探头加热器154,其被配置为在探头样品的空间中维持低的热梯度。

[0095] 值得注意的是,为了在Tg低于室温的材料上实现AFM-nDMA测量,可能期望通过冷却降低样品的温度。(例如,玻璃化转变温度在-20C至-5C范围内的聚丙烯,玻璃化转变温度在约-20C的聚丁二烯或玻璃化转变温度在约-12C的聚甲基甲苯基硅氧烷。)加热器-冷却器硬件选项(未详细示出)解决了低于RT的温度空间,例如RT至-35摄氏度。

[0096] 为了与上述的加热器或加热器-冷却器硬件一起操作,AFM扫描机构(根据特定的实现方式,是样品的Z扫描仪144和/或AFM探头104的Z扫描仪140)必须与加热/冷却源隔热——否则,扫描仪性能(漂移、校准、动力学特性等)可能会在整个温度空间中受到不同程度的不利影响。在一种情况下,可以借助于由低导热率的材料(例如MACOR,可机加工的陶瓷材料)制成的专门的探头支架来实现所期望的隔热效果。另一方面,AFM尖端104A应该同时优选地维持在接近样品108所保持温度的温度,以便防止由样品局部冷却和热梯度引起的在(多个)杆表面上形成冷凝、杆的热弯曲。(值得注意的是,相关技术的系统无法平衡这两个不同的要求和条件。)借助于使用探头支架中的尖端加热器硬件可以(为加热器)实现将尖端104A保持在与样品108的温度基本上相等的温度,该加热器硬件在所谓的探头套下方(即在其中探头芯片被弹簧夹持或以其他方式附接到探头支架的探头部分下方)构成加热器元件(以及可选的热电偶或其他温度传感器)。

[0097] 在AFM-nDMA系统的实施例中,使用加热器-冷却器选项优选地另外需要环境控制(湿度控制-RH和惰性气氛,例如干燥氮气吹扫),以防止样品表面因水分吸收而氧化和变质。在最简单的情况下,可以借助于使用附接到探头支架的柔性密封套管来实现这种环境控制,该柔性密封套管产生绝缘的局部环境,该绝缘的局部环境可以用低流速的干燥氮气吹扫。可替代地,可以使用专门的密封局部环境单元(LEC,结合了加热器-冷却器)。

[0098] 被配置用于仅在室温下进行测量的样品支架致动器

[0099] 当实现并使用上面讨论的“加热器-冷却器”硬件选项时,系统被配置为将样品保持静止,固定在空间中,同时经由尖端104的空间驱动来输送由AFM-nDMA引起的机械激发。(这借助于使用AFM Z扫描仪140或用另外的探头支架压电致动器实现。)然而,已认识到,当意图仅在室温下进行测量时,可以经由对样品支架的(谐波、小幅度)空间致动来交替地执行在样品108和尖端104之间的相互取向的机械激发或致动。因此,将样品支架致动器148和样品Z扫描仪装置144的组合恰当地设计成通过以下方法进行操作:使样品108的机械移动至少在宽频率范围(例如,约100Hz至约100kHz)内的一个频率下。与AFM Z扫描仪140不同,(样品支架致动器148和/或样品Z扫描仪装置144通常不具有被配置为检测并提供机械振动幅度和机械移动相位的读数的相关联Z传感器。相反,可以通过将AFM探头与硬参考样品接触,并测量探头的偏转(即,该偏转的幅度和/或相位),在单独的附加参考“校准”测量中校准由装置144和/或148根据频率提供的机械移动的幅度和相位。

[0100] AFM-nDMA方法:操作特征

[0101] 本发明的AFM-nDMA系统的实施例被配置为测量样品表面上的(用户)所选点位置处的粘弹性性质。(值得注意的是,与大多数传统AFM模态不同并且与之相反,本发明的AFM-nDMA方法的实施例通常不是表面成像技术,尽管在有限的频率范围内具有粘弹性性质“映射”的成像模式是可能的。实际上,提出的方法的主要目标是点测量/点光谱(多频)应用,但它也可以用于在单个选定频率或有限数量选定频率下的表面成像/映射。)

[0102] “斜坡”(或正向斜坡)操作模式。在被测样品的表面上的每个点位置处,执行AFM纳米压痕测量。在此,Z扫描仪140沿z轴在空间上延伸,以使探头104的尖端104A朝向样品108的表面(倾斜运动),直到如借助于使用PSD 118检测到的,达到探头的悬臂偏转中的指定和/或预定阈值为止。对悬臂偏转的预设对应于由探头尖端104A施加到样品108上的特定的预加载(法向)力(称为触发力),这继而允许系统100确定在对应的加载下所追求的样品变形。

[0103] -“保持”操作模式。在达到预加载力阈值之后,Z斜坡活动结束/停止,并且探头104在指定的持续时间内维持(停留在)“保持”。(在存在AFM-nDMA激发的情况下,该持续时间根据在为测量选择的频率下所需的周期数来指定。作为非限制性示例,探头可以在0.1Hz的频率下“保持”20个周期,或200秒。)这是打开AFM-nDMA调制/激发的操作区段。“保持”模态的若干种变型在本发明的范围内:

[0104] -“保持力”操作模式。在此,AFM反馈电子电路将悬臂偏转(施加到悬臂的力)维持恒定在指定目标值(通常在预加载力值),而Z压电元件的蠕变、热漂移、在加载下的材料蠕变由于并通过用AFM反馈电路调整探头104的Z位置来补偿。

[0105] -“保持Z传感器”操作模式。在这种模式下,AFM反馈电路通过使用与Z扫描仪140相关联的Z传感器,使Z扫描仪140的机械延伸(沿z轴)维持基本上恒定。Z压电蠕变被动态补偿,而Z传感器漂移、热漂移、材料蠕变没有得到补偿。在这种操作模式下,施加到样品的力不一定保持恒定,并因此,在不长的时间段内,使用“保持Z传感器”操作模式是优选的。(值得注意的是,这种操作模式可用于粘合蠕变或粘合力蠕变的情况。在这种情况下,保持位置恒定可能比保持偏转/力恒定更好,其中在后者情况下,粘合力蠕变可能会将探头“吸”入表面,导致深的压痕孔。)

[0106] - “保持Z驱动”操作模式。在此,Z压电高压保持恒定,而AFM反馈电路信号关闭;结果,没有提供补偿,并因此优选地在短时间段期间使用该操作模式以避免压电蠕变。该操作模式旨在在相对较高的频率下进行快速测量(例如,在超过100Hz的频率下,也就是说,在这种机制下,其他基于反馈的操作模式可能无法保持/跟踪调制频率下的性能)。

[0107] “缩回”(或“反向斜坡”)操作模式。在“保持”操作段结束时,探头104从样品108的表面缩回。借助于使用与PSD 118可操作地协作的可编程处理器来记录缩回曲线。对于粘弹性材料,缩回速率是可能影响JKR模型分析的准确性的重要参数(如下所述)。

[0108] 技术人员也将容易地认识到,所提出的AFM-nDMA方法不应也不能与传统AFM系统的“轻敲(tapping)”操作模式相混淆:轻敲模式是不同的间歇接触AFM技术。在本发明的AFM-nDMA模态中,使探头接近样品表面以完全接触表面并实际使表面变形/产生压痕,然后进行调制——力或Z位移的振荡分量。在保持操作时段结束时,探头缩回;然后探头可以横向移动/平移到表面的另一个点,并用于在表面的另一个位置执行另一个点测量。

[0109] “力距曲线”(“FDC”)。在正向斜坡和反向斜坡(探头缩回)期间记录AFM力距曲线(也称为偏转对Z扫描仪延伸)。如技术人员将立即认识到的,力距曲线是当Z扫描仪140将尖端104A移向样品表面时(~延伸曲线)或将尖端104A移离先前与表面的接触(~缩回曲线)时采集的偏转/力信号对Z间隔信号的曲线或轨迹。可以用接触力学模型(诸如由Hertzian, Johnson-Kendall-Roberts (JKR), Der jaguin-Muller-Toporov (DMT) 模型中的任一个表示的模型)分析FDC,以计算样品的弹性性质(诸如折合模量和杨氏模量),并且更重要的是,对于本发明的AFM-nDMA实施例,估计尖端样品接触面积或“接触半径”的大小。(作为参考,读者参考例如:KL Johnson和K.Kendall和AD Roberts, Surface energy and the contact of elastic solids, Proc.R.Soc.Lond.A 324 (1971) 301-313;或Deijaguin,BV和Muller, VM和Toporov, YP, 1975, Effect of contact deformations on the adhesion of particles, Journal of Colloid and Interface Science, 53 (2), 第314-326页。)

[0110] 在样品由具有强粘合力的聚合物材料表示的情况下,JKR模型通常在拟合实验数据中提供最佳结果。(在优选状况下,应该用粘弹性粘合表面的接触力学模型来分析粘弹性材料上的力距曲线。)根据缩回曲线计算出的接触半径仅适用于保持时间段结束时的条件,并且并没有真正提供有关整个保持时间段期间或保持时间段内每个时刻的接触半径的信息,这对于准确定量AFM-nDMA结果可能是必要的。

[0111] 在保持/测量时间期间,因为样品蠕变,(在尖端与样品之间的)接触面积可能会改变。(在预先选择的“参考”频率下测量的在探头与样品之间的接触的)动态刚度与接触半径成比例。如果系统被配置为在整个保持/测量时间监测该动态刚度(连续或以与主要测量形式“交错”),则可以在测量期间进行确定接触半径的相对变化。接触半径是在保持时间段之后或之前根据力距压痕曲线(斜坡)确定的;然后将对接触半径的该校正应用于保持时间段的每个特定时刻。

[0112] “温度步骤”。在达到仪器一样品一加热器系统中的热平衡之后,借助于使用本发明的AFM-nDMA实施例在基本上恒定的温度下进行基于斜坡和保持的测量。另一方面,根据温度的AFM-nDMA测量通过以下方法进行:依次通过温度设定点/步进(根据特定的温度程序)列表,并等待在每个温度点执行AFM-nDMA斜坡和保持点测量之前在该温度设定点达到热平衡。可以通过测量Z方向上的热漂移速率来评估在可以开始进行斜坡和保持测量之前

已达到的热平衡程度,例如,在等待并在峰值力轻敲AFM模式中在表面上执行“零大小”扫描时(以及可选地,通过执行非零大小扫描并跟踪材料性质图中的地形特征或边界特征,如DMT模量或粘合或变形来评估XY漂移),直到达到所期望的(低)漂移率数字。

[0113] 当等待热平衡并停留在表面上的AFM反馈回路中时,由于热漂移和材料热膨胀/收缩/流动,Z扫描仪140可能达到Z压电的延伸或缩回的极限。因此,优选使Z扫描仪通过上下步进移动Z接合马达来连续地重新定心,使得扫描仪的Z位置维持在压电动态范围的中心。

[0114] 图3A、图3B和图3C提供了用于力设定点调制的信号迹线的示例。在此,在力设定点调制操作模式下,AFM反馈电子模块跟踪设定点的静态(“DC”)和动态、振荡(“AC”)分量两者。误差信号迹线(由图1的系统100的AFM反馈控制电子电路130提供)并在图3A中示出,其具有高频噪声和非常小的残余振荡(AC)误差(这些数据示例在5.6Hz的调制频率下采集),并且残留高水平噪声。这些结果说明,AFM反馈电路130正在跟踪振荡设定点分量并且提供对由探头104施加到样品108上的加载力的调制(其构成“力设定点调制”操作模式)。图3B中的实际竖直偏转曲线示出了振荡(AC)分量——即力调制(在此,探头在样品上施加的法向力等于杆的竖直偏转乘以杆的弹簧常数)。Z传感器或“高度”信号迹线在图3C中示出。在此,迹线中的总体向下斜率可归因于系统的热漂移和/或样品材料中的粘弹性蠕变(软件锁定处理方法中描述的漂移校正技术可用于减轻这种斜率/趋势对信号的幅度和相位测量的准确度的有害影响)。

[0115] 图3D、图3E和图3F中呈现的数据类似于图3A、图3B和图3C的那些数据,但表示对应于在不同的较低调制频率——0.32Hz(相对于图3A、图3B、图3C的5.6Hz)下的测量的示例。值得注意的是,与图3A相比,图3D中的误差信号迹线中的残余振荡(AC)分量实际上在噪声中是不可分辨的。该事实是由于AFM反馈控制频率响应(根据PID反馈增益)以及与较高频率相比在较低频率下有效的更好的反馈跟踪。与图3C相比,图3F中的Z传感器“高度”信号迹线示出更明显的向下漂移/蠕变趋势,这是由于在0.32Hz的较低频率下测量时间长得多(大约60秒),相比之下,图3C中5.6Hz下的测量时间更短(大约4.5秒)。这说明在需要大量测量时间的低频下,软件锁定方法中描述的漂移校正处理特别重要。

[0116] 图4A、图4B示出了用本发明的系统的实施例执行的实验AFM-nDMA测量的结果。图4A示出了聚二甲基硅氧烷(PDMS)材料样品的储存(E')模量数据相对于测量频率(在固定的室温下),并且图4B示出了其损耗(E'')模量数据相对于测量频率。AFM-nDMA结果(红色,叉号,410和420)与来自同一材料的样品上的整体DMA测量(绿色,虚线,415、425)的比较示出,在纳米级(AFM-nDMA)和使用整体宏观方法(DMA)测量的储存模量和损耗模量基本一致(后者在相关技术中用作基础事实,是验证其他结果的参考)。

[0117] 图5A、图5B、图5C、图5D、图5E、图5F示出了根据温度的氟化乙烯丙烯(FEP)材料的储存模量和损耗模量的实验AFM-nDMA测量结果(在三个不同的固定低频下:0.1Hz、1.0Hz和5.6Hz)。提供了在用本发明的基于AFM-nDMA的实施例执行的测量结果与用传统的整体DMA方法执行的测量结果之间的比较。图5A、图5B、图5C示出了储存模量与温度的相关性,并且图5D、图5E和图5F示出了FEP材料样品的损耗模量与温度的相关性,这是在三个不同的频率(在0.1Hz至10Hz的范围内)借助于使用根据本发明的纳米级AFM-nDMA方法和整体宏观DMA技术进行测量的。AFM-nDMA(红色,叉号,530、540、550、560、570、580)和整体DMA(绿色,虚线,535、545、555、565、575、585)数据的比较表明两种技术随温度升高而检测到储存模量值

明显下降，并且还随着测量频率增加而检测到损耗模量峰朝向更高温度的偏移——与FEP材料的预期流变行为一致。因此，FEP的玻璃化转变可以并且被用传统整体DMA技术和所提出的AFM-nDMA技术两者检测到。

[0118] 图6A示出了经由时间—温度叠加(TTS)呈现的FEP的损耗角正切(损耗模量与储存模量之比)与频率的实验定义相关性。提供了在用本发明的基于AFM-nDMA的实施例执行的测量结果(610)与用传统的整体DMA方法执行的那些测量结果(615)之间的比较。图6B、图6C分别示出了储存模量和损耗模量与频率的相关性(对应于图6A的曲线图)，其经由时间—温度叠加(TTS)来表示。在此，提供在用本发明的基于AFM-nDMA的实施例执行的测量结果(620、630)与用传统的整体DMA方法执行的那些测量结果(625、635)之间的比较。图6D示出了(本领域技术人员众所周知的)移位因子的时间—温度叠加(TTS)的示例，以及用本发明的实施例执行的测量结果(空心圆；640)与用传统的整体DMA方法执行的那些测量结果(实心圆；645)之间的比较。

[0119] 参考图6A、图6B、图6C和图6D，在从0.1Hz到高于100Hz的频率范围内，以及在从室温到超过120度的温度范围内的温度范围内，使用根据本发明的思想配置的纳米级AFM-nDMA方法和传统宏观整体DMA方法(对于相同的氟化乙烯丙烯FEP材料，与上述图5A至图5F的示例中相同)。关于所有温度和频率的那些数据都经由时间—温度叠加(TTS)(其是通常用于宏观测量的流变数据分析技术)进行叠加并以“TTS移位”频率的尺度进行绘制。图6A示出了损耗角正切(“正切增量”)相对于移位频率的TTS曲线图；图6A和图6B分别示出了储存和损耗模量的TTS曲线图。图6D示出了在TTS处理期间应用于频率的TTS“移位因子”。如图6A至图6D所示，所公开的AFM-nDMA方法提供了新颖且独特的能力(关于低频下的纳米级测量)，其允许与经由传统的整体宏观流变技术和方法(诸如DMA和TTS)获得的结果进行直接比较。就本发明人所知，这些AFM-nDMA结果是经由AFM在纳米级的时间—温度叠加数据的第一示例。

[0120] 附加说明：AFM-nDMA调制/激发。寻址频率空间。

[0121] 频率范围：0.1Hz-10Hz内的操作(力设定点调制)。低频测量与长测量时间相关联(覆盖至少十个激发频率周期)。因此，优选保持力模式，尽管漂移和蠕变，该模式仍可维持加载力条件恒定。另一方面，有效的AFM反馈将抵消Z通道中引入的任何调制，从而有效地消除了机械激发和使测量变得无用。代替Z调制，应在低频下使用力设定点调制(落入有效AFM反馈带宽的范围内)。在力设定点调制中，AFM反馈跟踪DC预加载力设定点和AC周期性调制分量两者，这提供必要的机械激发。力设定点调制方案可通过添加低频直接数字合成(DDS)部件在FPGA固件中实现。力和位移(变形)的幅度和相位可以经由两个通道(偏转和Z传感器)进行测量，经由FPGA中的硬件锁定，或通过捕获/记录信号迹线并用经过漂移和蠕变校正的“软件锁定”方法对其进行解调，该方法在软件中实现(“软件锁定”)。

[0122] 在约10Hz-100 Hz的频率范围内操作(力设定点和/或Z扫描仪调制)。在该频率范围内的保持时间段可能相对较短，并且保持Z驱动模式(或保持Z传感器，其具有在Z传感器通道中跟踪DC位置和AC调制两者的AFM反馈)对于低或中等漂移和蠕变速率可以是可接受的。因此，可以使用Z扫描仪调制(用保持Z传感器或保持Z驱动器)。可选地，可以使用力设定点调制，由于AFM反馈可以具有足够的带宽以跟踪该频率范围内的AC设定点。

[0123] 在约100Hz至约1000Hz的频率范围内操作(Z调制)。AFM反馈可能无法跟踪高于

100Hz的频率下的AC设定点,从而导致激发效率低下(调制幅度中的相当一部分最终出现在残留误差信号中)。Z调制是优选的。

[0124] 参考频率技术,用于校正(在一种情况下,减去其值)接触面积中的蠕变和/或在校正相关联蠕变的过程期间跟踪接触面积,如果是AFM-nDMA,则材料在一个特定频率下的模量在保持段的整个持续时间内与在其他频率下的AFM-nDMA测量并行地被测量(监测),然后可以校正根据在保持结束时缩回曲线的JKR拟合计算出的接触半径(可以考虑在保持期间在接触大小上的蠕变)。这需要同时在至少两个频率下激发。可选地,可以将在参考频率下的测量与在其他频率下的测量交错。

[0125] 多频激发。多频激发可以缩短AFM-nDMA测量时间。当应用叠加原理时,多频激发的结果应等效于顺序测量(在后者中适当考虑了所提供的漂移和蠕变)。在非线性的情况下(其固有存在于尖端样品接触中),在多频激发期间可能会出现频率之间的“串扰”。

[0126] AFM-nDMA模型方程(“谐波激发中的动态刚度”)

[0127] 正如上面已经提到的,AFM-nDMA是对样品的纳米级动态力学分析,其借助于悬臂式探头以受控力使样品表面产生压痕来执行,该受控力包括准静态(DC)分量和动态(AC)振荡分量两者。恰当地选择施加到样品的力的振荡分量的一个或多个频率,以匹配低频范围,该低频范围通常是软材料和各种聚合物的整体宏观DMA所关注的——从亚赫兹到几百赫兹。

[0128] 本发明的AFM-nDMA系统的实施例被配置为以若干种不同的机制操作:

[0129] 1. 力设定点调制的机制或模式:在此,AFM反馈被打开,以监测探头悬臂的偏转并维持DC力(“预加载力”)和AC振荡调制分量两者。该机制对低频AFM-nDMA实验(亚赫兹至几百赫兹)是理想的,因为它使用户即使出现漂移和样品蠕变,也能维持尖端样品接触的稳定条件。振荡位移由AFM高度传感器测量。应注意,对于固定的预定幅度的力调制,Z扫描仪位移的幅度(高度传感器)通常取决于样品的粘弹性性质。

[0130] 2. 位移模式的机制(或“Z”调制):压痕斜坡以预定的触发力(预加载)停止,但AFM反馈未被激活。扫描仪Z位移在固定的预定幅度下被调制;因此,力AC分量(偏转)的幅度取决于样品材料的粘弹性性质。该机制最适合于快速力大小AFM-nDMA实验,其中测量频率可以在约一百到几百赫兹的范围内,并且接触持续时间相对较短。

[0131] 3. 外部致动器模式的机制:在此,样品被附接到高频致动器(HFA)级。AFM探头朝向样品表面倾斜,并保持在其中存在预定预加载力的位置(在高度传感器信号上的闭环反馈中)。致动器被激发并提供相对于AFM探头基部的样品表面的竖直(Z)位移的调制,该AFM探头基部经由通过高度传感器反馈回路保持在静态位置。记录AFM竖直偏转信号,并响应于间隔距离(探头基部和样品表面之间的间隔)的调制提供有关探头—样品接触中力的振荡部分的信息。没有传感器测量致动器振动的幅度和相位,因此必须使用校准。

[0132] 对于所有这些系统配置,本发明的实施例的操作引起基于纳米级动态力学分析的正反问题两者的方程,使用一个共同的理论框架(称为“谐波激发中的动态刚度”)来评估样品材料的粘弹性材料性质。反问题方程允许计算接触的动态刚度,并根据从提供所采集信号的幅度和相位的AFM-nDMA测量结果得出的材料性质(如储存和损耗模量和正切增量(损耗角正切、阻尼系数))来进行计算。通过计算所期望的激发幅度和预加载力,可以将正问题方程用于优化实验。

[0133] 为简单起见,使用一个通用符号集(用于描述AFM-nDMA理论和计算的方程)来描述以上介绍的所有三种机制,其中经由Z扫描仪或样品致动器进行Z调制。假设探头基部的Z位移(相对于样品表面;有时也称为“间隔距离”)由谐波信号(以复数值形式)描述:

[0134] $z(t) = Z_1 e^{i(\omega t + \psi)} + Z_0$ [方程1]

[0135] 其中 Z_1 、 ψ 是在频率 $\omega = 2\pi f$ 下位移振荡分量的幅度和相位。该探头被认为被校准并已知,并且具有探头的弹簧常数 K_c 。进一步假设系统是线性的(因为它对谐波激发产生谐波响应),AFM探头偏转也可以由谐波信号(这是测量值;竖直偏转信号)描述:

[0136] $d(t) = D_1 e^{i(\omega t + \varphi)} + D_0$ [方程 2]

[0137] 在此, D_1 、 φ 分别是在频率 $\omega = 2\pi f$ 下偏转振荡分量的幅度和相位。

[0138] AFM-nDMA计算的通用方程可使用(探头与样品之间的接触的)动态刚度的定义得出,这简单地将刚度的定义扩展到谐波、复数值情况:动态刚度 S^* (以牛顿/米为单位)定义为复数值力对由该力引起的复数值变形之比:

[0139] $S^* = F^*/L^*$ [方程3]

[0140] 然后可以将振荡变形确定为在位移和探头偏转之间的差,或者以复数值形式确定:

[0141] $L^* = Z_1 e^{i(\omega t + \psi)} - D_1 e^{i(\omega t + \varphi)}$ [方程 4]

[0142] 当悬臂弹簧常数(K_c)已知时,从偏转确定振荡力:

[0143] $F^* = K_c D_1 e^{i(\omega t + \varphi)}$ [方程 5]

[0144] 因此,关于动态刚度的方程3可以重写为:

[0145] $S^* = S' + iS'' = K_c D_1 e^{i(\omega t + \varphi)} / [Z_1 e^{i(\omega t + \psi)} - D_1 e^{i(\omega t + \varphi)}]$ [方程 6]

[0146] 将一些代数运算应用于复数值表达式并将实部和虚部分开,方程6得出:

[0147] $S' = \frac{K_c D_1}{Z_1} \frac{\cos(\varphi - \psi) - (D_1/Z_1)}{(D_1/Z_1)^2 - 2(D_1/Z_1)\cos(\varphi - \psi) + 1}$ [方程 7.1, 储存刚度]

[0148] $S'' = \frac{K_c D_1}{Z_1} \frac{\sin(\varphi - \psi)}{(D_1/Z_1)^2 - 2(D_1/Z_1)\cos(\varphi - \psi) + 1}$ [方程 7.2, 损耗刚度]

[0149] $\tan \delta = S''/S' = \frac{\sin(\varphi - \psi)}{\cos(\varphi - \psi) - (D_1/Z_1)}$ [方程 7.3, 损耗角正切, 或正切增量]

[0150] 从(探头一样品接触)的动态刚度数值确定粘弹性材料特性(储存和损耗模量)的实验数据需要了解接触的大小:如果接触(接触面积,接触半径)被表征,则这些参数根据储存和损耗刚度如下被确定:

[0151] $E' = \frac{S'}{2\alpha_c} = \frac{K_c D_1}{2\alpha_c Z_1} \frac{\cos(\varphi - \psi) - (D_1/Z_1)}{(D_1/Z_1)^2 - 2(D_1/Z_1)\cos(\varphi - \psi) + 1}$ [方程 8.1, 储存模量]

[0152] $E'' = \frac{S''}{2\alpha_c} = \frac{K_c D_1}{2\alpha_c Z_1} \frac{\sin(\varphi - \psi)}{(D_1/Z_1)^2 - 2(D_1/Z_1)\cos(\varphi - \psi) + 1}$ [方程 8.2, 损耗模量]

[0153]
$$\tan \delta = E''/E' = S''/S' = \frac{\sin(\varphi-\psi)}{\cos(\varphi-\psi)-(D_1/z_1)}$$
 [方程 8.3, 损耗正切, 或正切增量]

[0154] 其中 a_c 是在探头尖端和样品之间的接触半径。

[0155] 在实践中,纳米级接触的大小不易直接示出或测量,但,例如,通过将Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 接触力学模型应用于力距曲线的缩回部分,可以从压痕力距曲线的分析来确定。

[0156] 因此,本发明的AFM-nDMA方法的实施例利用众所周知的Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 接触力学模型用于结合使用具有明确表征的球形尖端几何形状的探头来计算接触大小。(值得注意的是,虽然JKR模型被广泛用于软材料(诸如聚合物)的力学性质分析并被广为接受,但也众所周知,JKR模型是为线性弹性材料而制定的,并且严格来说,它不适用于粘弹性材料的准确描述。KJ Wahl等人,Journal of colloid and interface science,296 (1),第178-188页,2006,将该分析扩展到用于振荡粘合接触的粘弹性材料。)为减轻JKR模型结果中对粘弹性材料的所怀疑差异(例如,在低频下具有较长的AFM-nDMA测量保持时间段的实验中),本发明的实施例另外提供了验证方法,该验证方法利用具有已知大小的接触面积的专门的“打孔探头”AFM尖端,并且不依赖于任何特定接触力学模型来从动态刚度计算材料性质。这种特征在AFM相关的技术中是未知的或不被使用。)值得注意的是——并且参考方程8.1、8.2和8.3,确定储存和损耗模量需要从压痕接触力学分析来推断接触半径。相比之下,损耗角正切(正切增量)的确定不需要知道接触半径,并且直接从偏转和位移幅度之比以及偏转和位移之间的相位差来计算。

[0157] 参考频率技术—补偿在基于AFM的测量中接触半径的蠕变。

[0158] 如上所述,在完成了所有预定频率下具有AFM-nDMA测量的所有保持段之后——从力距曲线的缩回部分确定——粘弹性储存和损耗模量值的计算所需的一一接触半径。在压痕保持的最后估计的该接触半径值将需要在跨所有频率段的计算中应用,该频率段可在缩回事件之前可能存在长的时间(对于亚赫兹频率可能是若干分钟)。如果在频率测量段之前达到样品蠕变松弛(在预加载力作用下)(换句话说,如果第一松弛等待段足够长),并且如果在保持期间DC力维持足够恒定(如在力设定点调制机制中),并且如果基本上没有粘合力的蠕变,则在AFM-nDMA测量保持的整个持续时间内,接触半径可以保持几乎恒定。

[0159] 然而,在大多数其他情况下,在保持期间接触半径中存在一些蠕变,并且缩回曲线接触半径值的直接调适可能会导致AFM-nDMA计算中的系统误差。相关技术没有解决这些问题。

[0160] 为了补偿在保持期间由于接触面积的可能的蠕变引起的不确定性,本发明的实施例利用下面讨论的特殊参考频率方法。重新改写方程8.1,获得:

[0161] $S' = 2a_c E'$ [方程9]

[0162] 本领域技术人员将容易意识到,在维持的实验条件(诸如温度、湿度等)下,在特定频率 f_0 下的基本稳定性、连续性、材料性质不变性、储存模量 E' 的假设在实践和操作上都是合理的。然后,在预定频率 f_0 下测量的储存刚度 S' 与接触半径 a_c 成比例。如果在压痕保持期间的 $\{t_1, t_2, t_3, \dots\}$ 中的不同时刻 t_i 在预定频率 f_0 (在此称为“参考频率”)下测量储存刚度 $S'(t_i)$,并且在保持的最后,紧接在探头缩回时间 t_r 之前,也将其测量为 $S'(t_r)$,则可以在AFM-nDMA测量的整个时间期间重建(或进一步内插)接触半径值 $a_c(t_i)$

[0163] $S'(t_i)/S'(tr) = a_c(t_i)/a_c(tr)$ [方程10]

[0164] 其中接触半径 $a_c(t_i)$ 值是从缩回曲线确定的。

[0165] 值得注意的是,原则上也可以类似的方式使用损耗刚度 S' (方程7.2) 用于接触半径蠕变补偿;然而,考虑到信噪比,使用储存刚度 S' 更具实际意义。

[0166] 为了实现本发明的实施例的操作,可能需要恰当地使用由存储在有形存储器元件中的专用指令控制的处理器。本领域技术人员应该容易认识到,所需的算法功能、操作和决策可以实现为计算机程序指令、软件、硬件、固件或它们的组合。本领域技术人员还应该容易认识到,可以以许多形式将定义本发明的功能和要素的指令或程序输送给处理器,包括但不限于永久存储在不可写存储介质(例如,计算机内的只读存储器装置(诸如ROM)或计算机I/O附件可读的装置(诸如CD-ROM或DVD盘))上的信息、可更改地存储在可写存储介质(例如软盘、可移除闪存和硬盘驱动器)上的信息,或通过通信介质(包括有线或无线计算机网络)传送到计算机的信息。另外,尽管本发明可以以软件体现,但是实现本发明所必需的功能可以可选地或可替代地使用固件和/或硬件部件(例如组合逻辑、专用集成电路(ASIC)、现场可编程门阵列(FPGA)或其他硬件或硬件、软件和/或固件部件的一些组合)来部分或全部地体现。

[0167] 在整个本说明书中,对“一个实施例”、“实施例”、“相关实施例”或类似语言的引用意味着结合所涉及的“实施例”描述的特别特征、结构或特性包括在本发明的至少一个实施例中。因此,这些短语和术语的出现可以但不一定指同一实现方式。应当理解,本公开内容的任何部分,其自身并可能与附图结合,均不旨在提供对本发明所有特征的完整描述。

[0168] 还应理解,没有单个附图旨在支持本发明所有特征的完整描述。换句话说,给定的附图通常描述本发明的仅一些且通常不是全部的特征。出于简化给定的附图和讨论的目的,并且为了将该讨论引导到该附图中展示的特定要素,给定的附图和包含参考该附图的描述的本公开的相关联部分通常不包含特定视图的所有要素或该视图可以呈现的所有特征。技术人员将认识到,可以在没有特定特征、要素、部件、结构、细节或特性中的一个或多个的情况下,或者借助于使用其他方法、部件、材料等实践本发明。因此,尽管可能不一定在描述本发明的实施例的每个附图中都示出了此实施例的特定细节,但是除非说明书的上下文以其他方式要求,否则可以暗示该细节在附图中的存在。在其他情况下,公知的结构、细节、材料或操作可能在给定的附图中未示出或没有详细描述,以避免使正在讨论的本发明的实施例的各个方面变得模糊。

[0169] 本公开所附的权利要求中所述的本发明旨在根据本公开整体进行评估,包括权利要求中的叙述以及现有技术中公开的特征,并对其进行参考。

[0170] 为了本公开和所附权利要求的目的,参考手头的值、要素、性质或特性的描述符使用术语“基本上”、“大约”、“约”和类似术语旨在强调该值、要素、性质或特性尽管不一定完全如前所述,但出于实际目的仍将被认为如本领域技术人员所陈述。这些术语应用于指定的特性或质量描述符时,表示“大部分”、“主要”、“相当”、“大体上”、“基本上”、“很大或显著程度”、“大部分但不一定全部相同”,以诸如合理地表示近似语言并描述所指定的特性或描述符,以使本领域技术人员将理解其范围。在一种特定情况下,术语“大约”、“基本上”和“约”在参考数值使用时,表示相对于指定值正或负20%,更优选正或负10%,甚至更优选正或负5%,最优选相对于指定值正或负2%的范围。作为非限制性示例,两个值彼此“基本上

相等”意味着两个值之间的差可以在值本身的 $+/-20\%$ 的范围内,优选地在值本身的 $+/-10\%$ 的范围内,更优选地在值本身的 $+/-5\%$ 的范围内,并且甚至更优选地在值本身的 $+/-2\%$ 或更小的范围内。

[0171] 在描述所选特性或概念中使用这些术语不是针对不确定性并且针对向所指定特性或描述符增加数值限制暗示或提供任何依据。如技术人员所理解的,精确值或此值、要素或性质的特性与所陈述内容的实际偏差落在由实验测量误差定义的数值范围内并且可在该范围内变化,该误差是使用本领域中用于此类目的的可接受测量方法时的典型误差。

[0172] 可以对所示出的实施例进行修改和变型而不背离根据本文中公开的发明概念。此外,所公开的方面或这些方面的部分可以以上面未列出的方式进行组合。因此,本发明不应被视为限于(多个)所公开的实施例。另外,本文中使用的术语仅出于描述特定实施例的目的,并且不旨在限制本发明的范围。

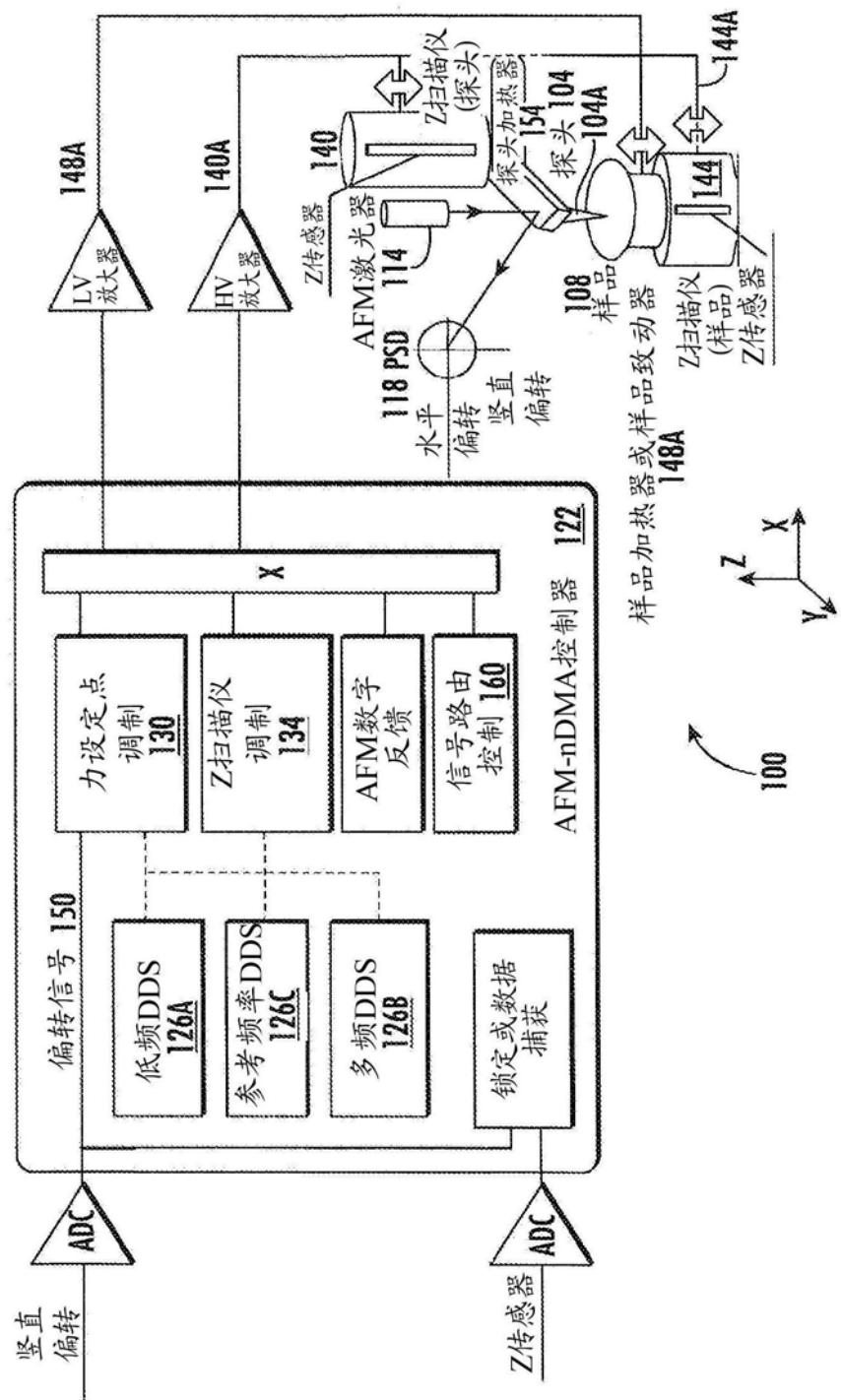


图1

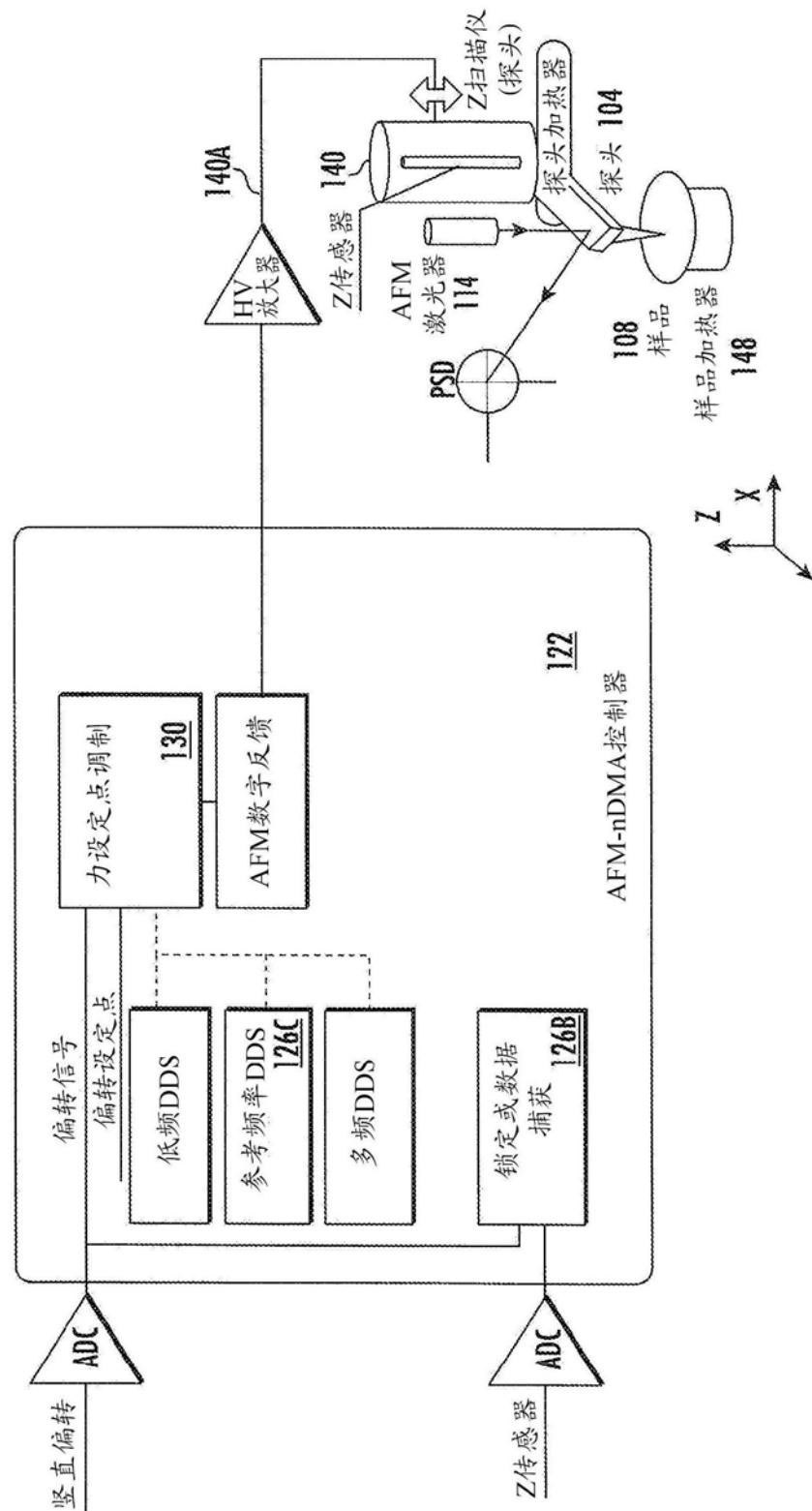


图2

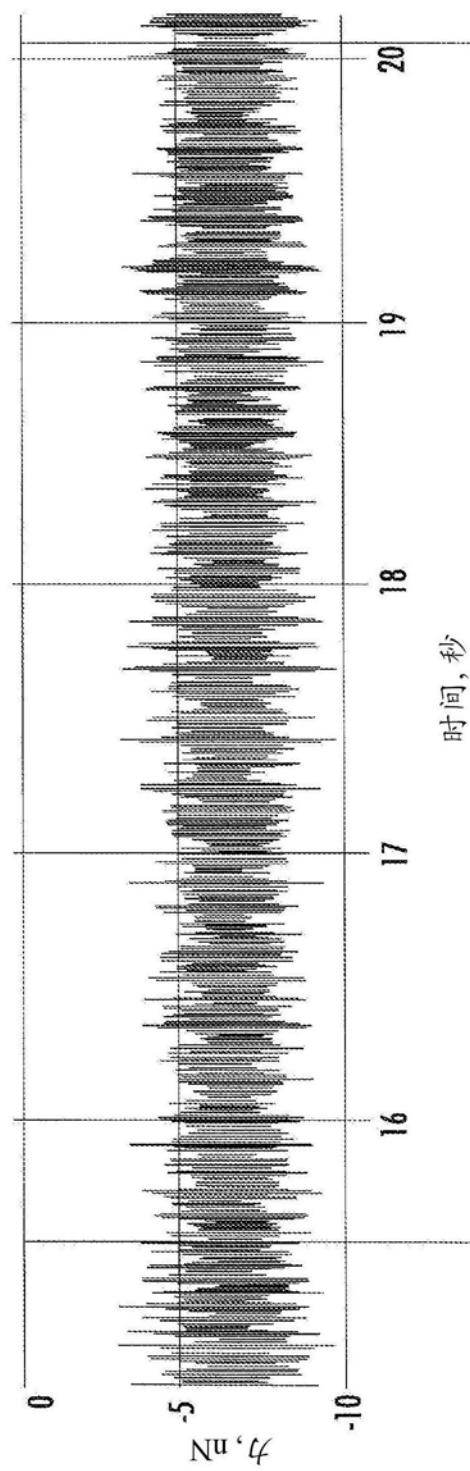


图3A

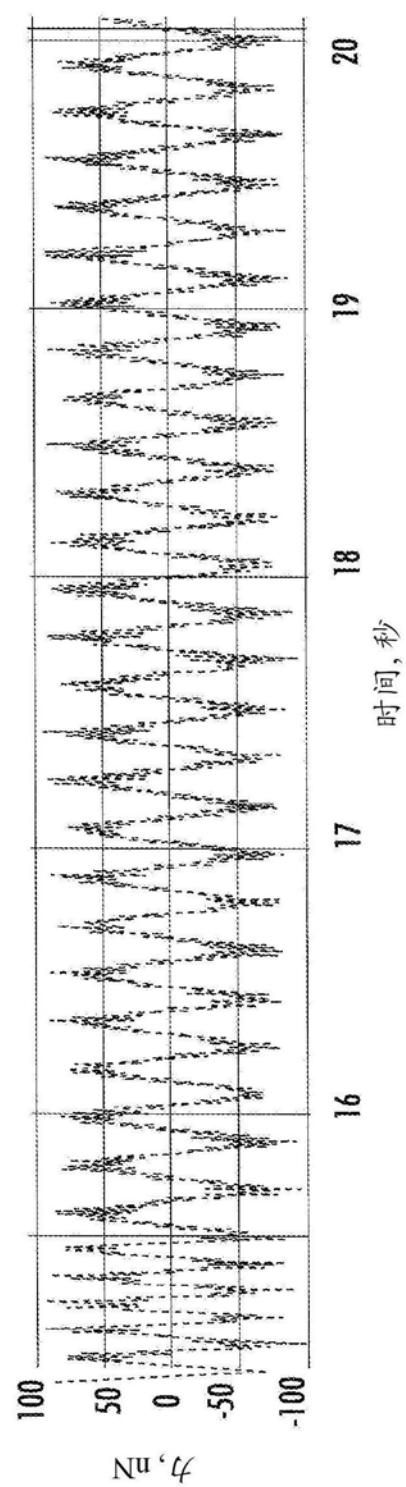


图3B

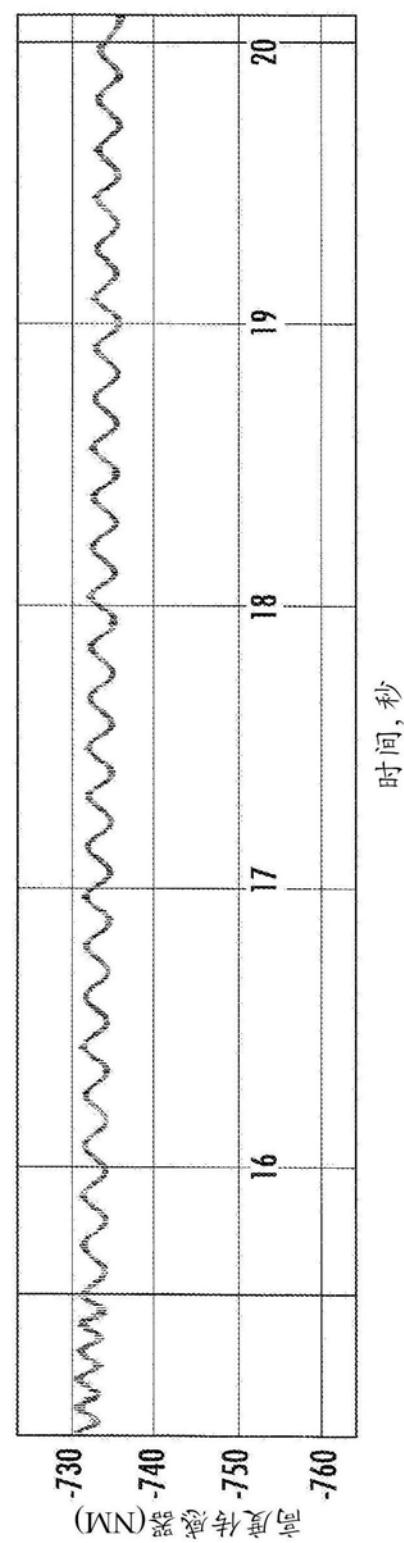


图3C

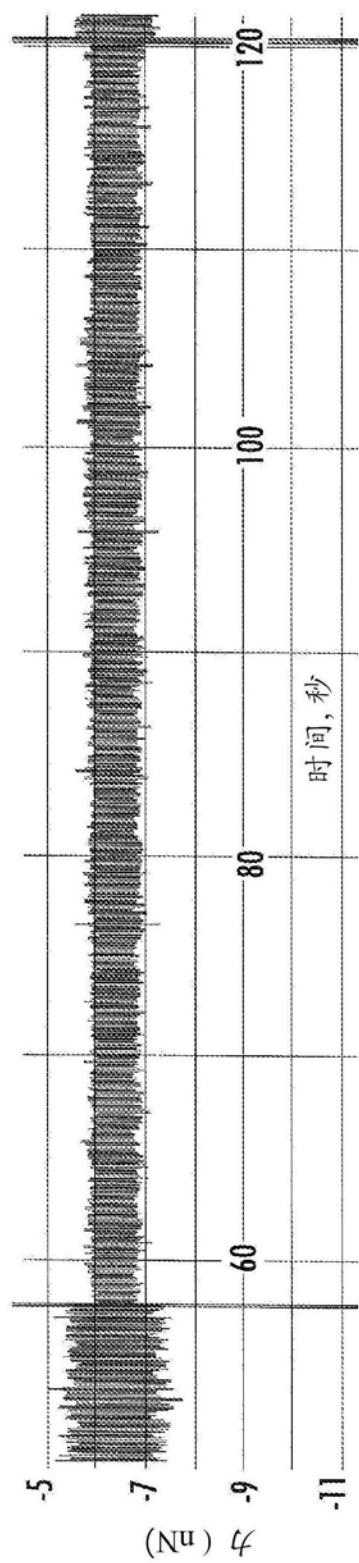


图3D

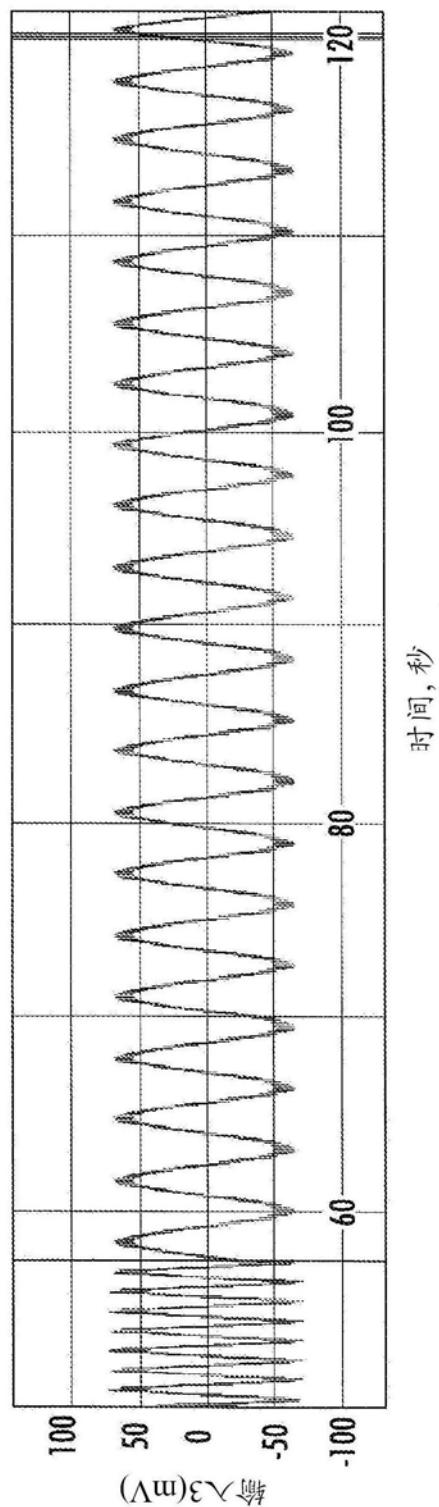


图3E

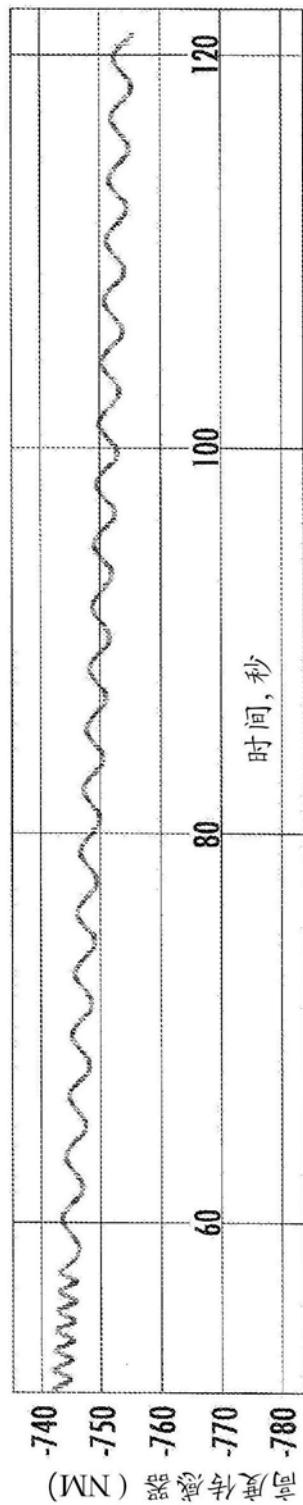


图3F

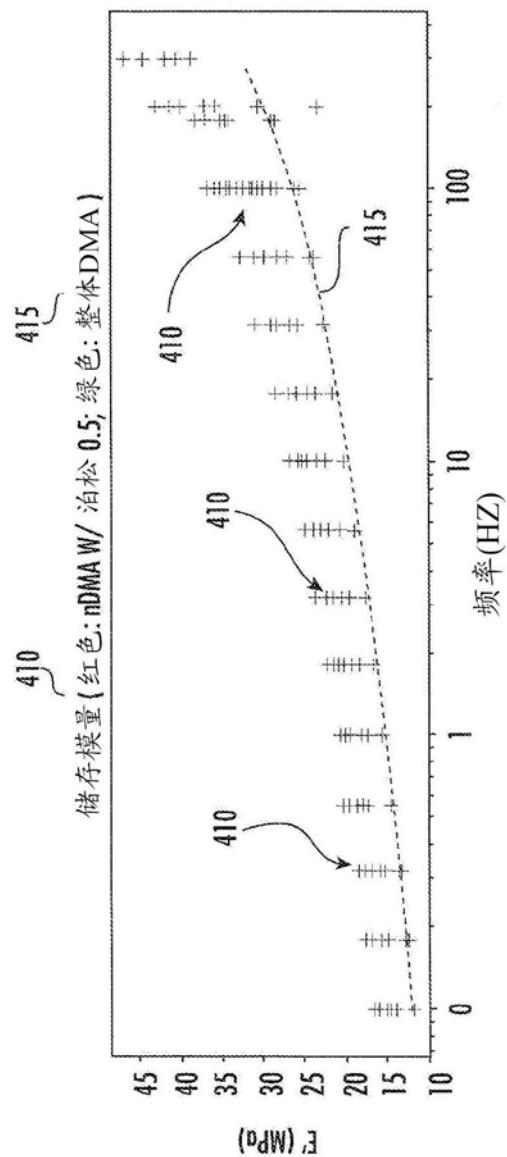


图4A

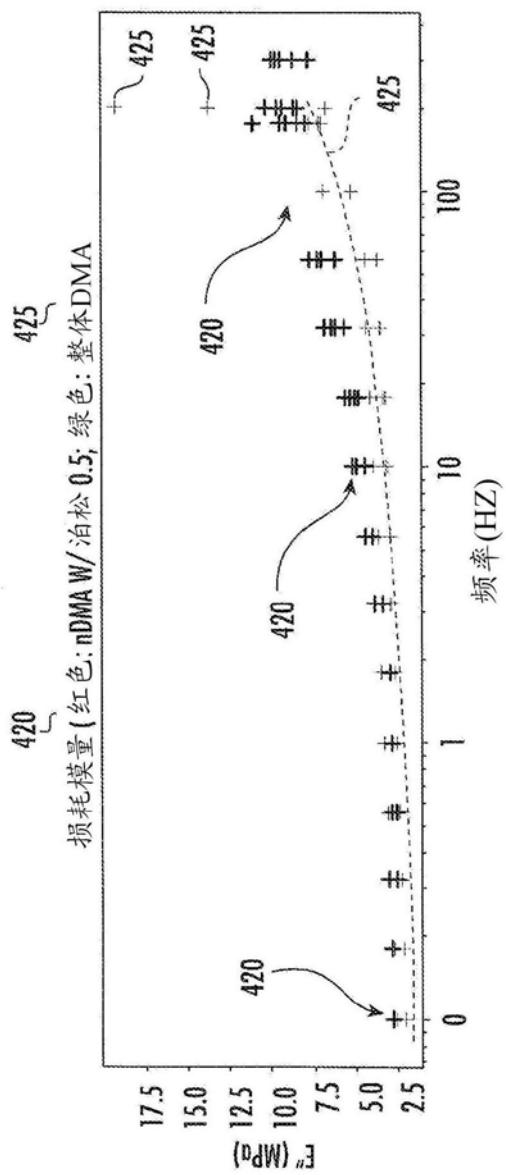


图4B

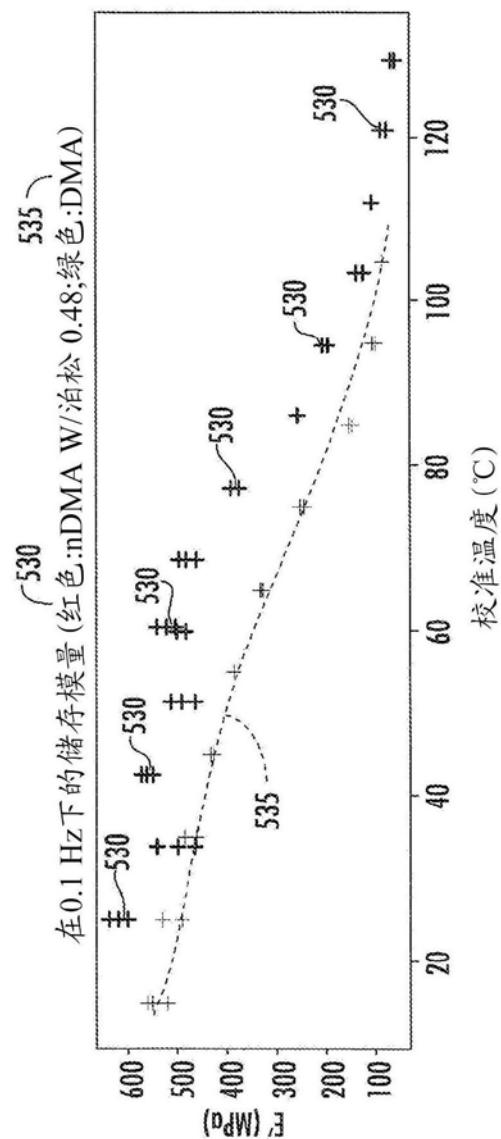


图5A

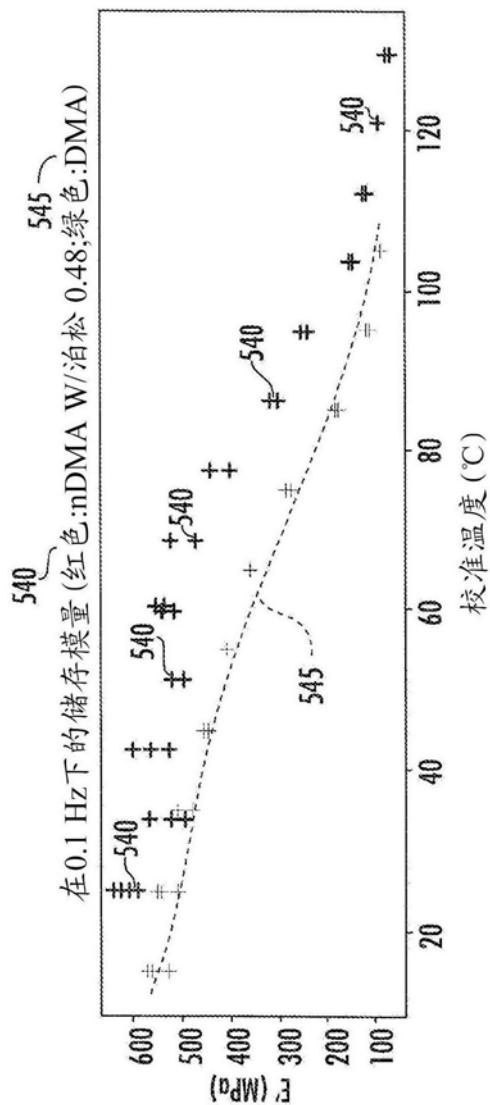


图5B

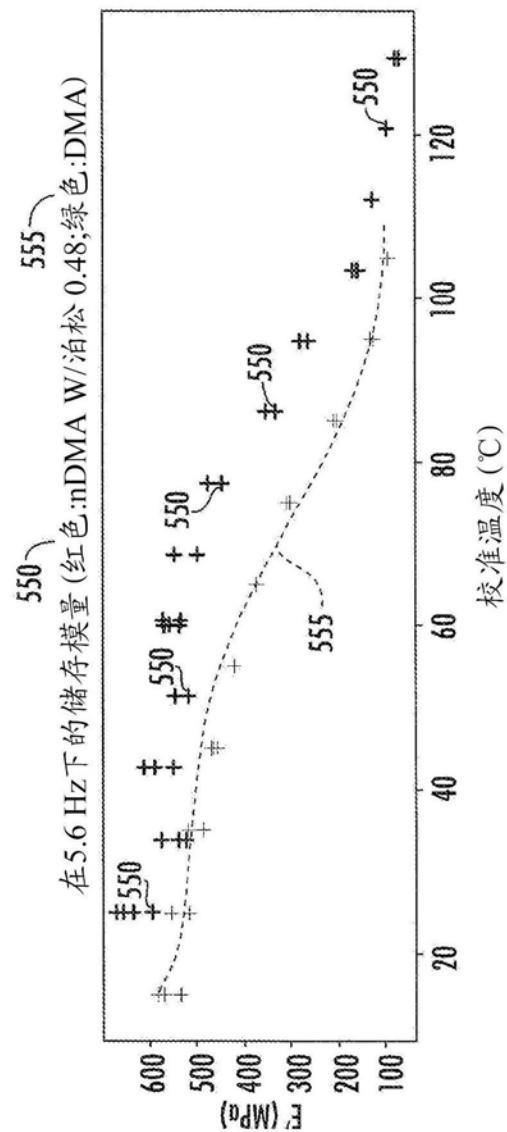


图5C

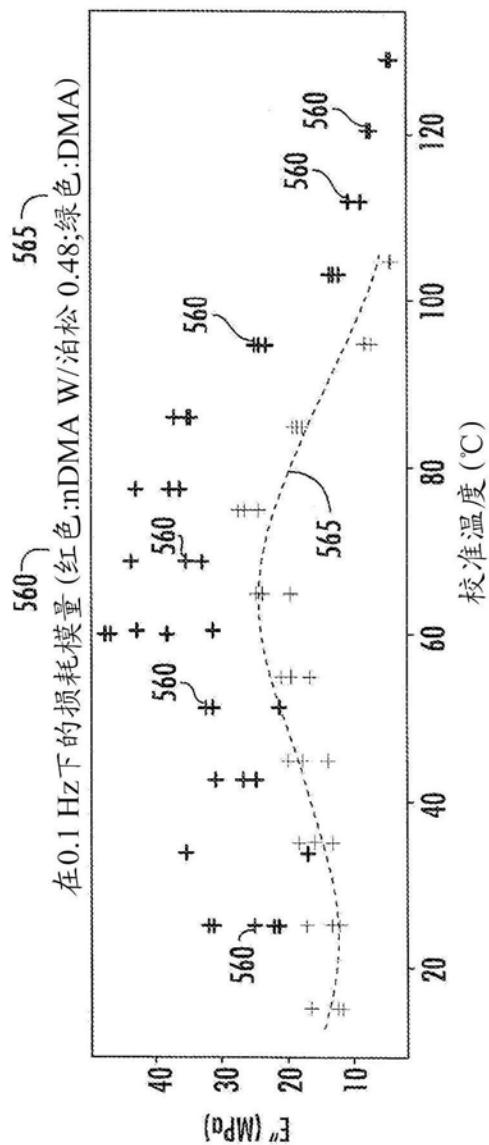


图5D

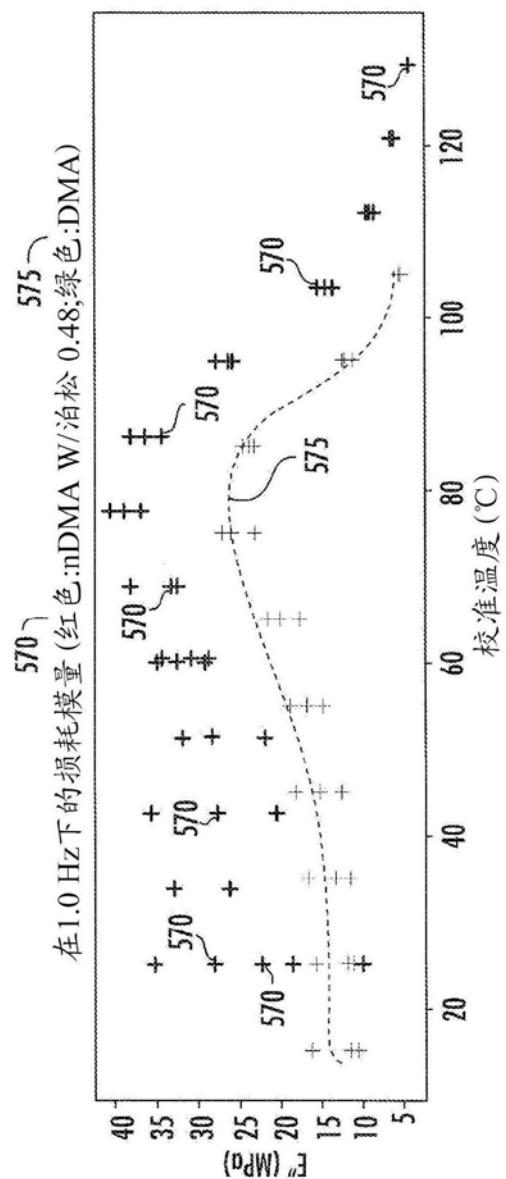


图5E

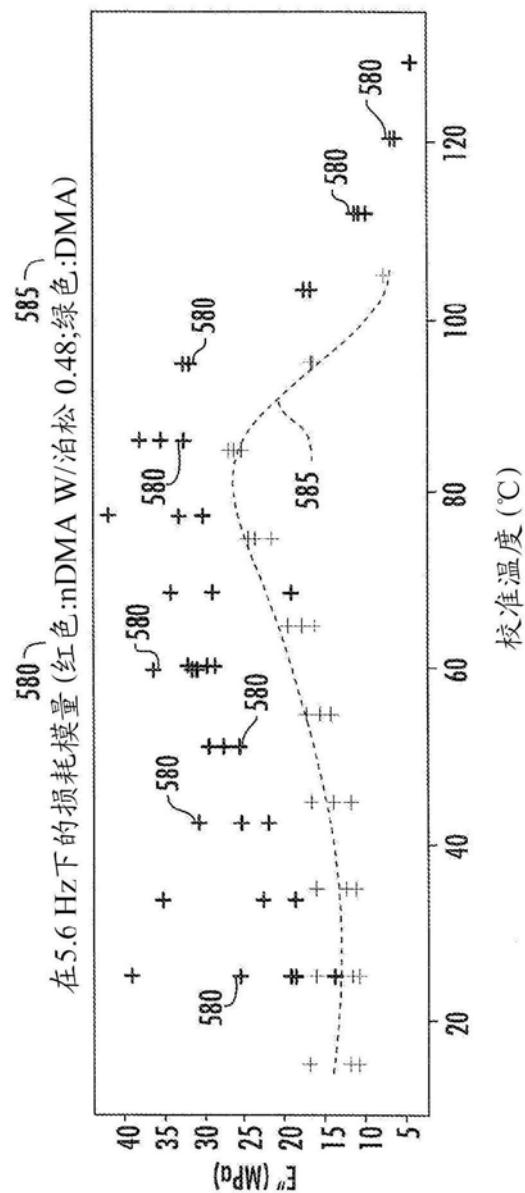


图 5F

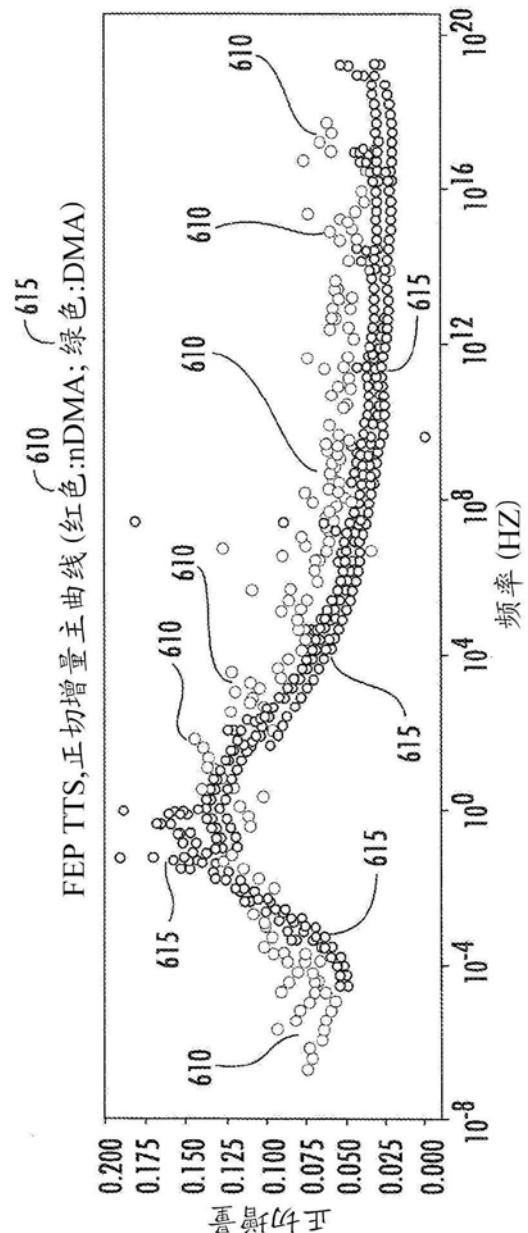


图6A

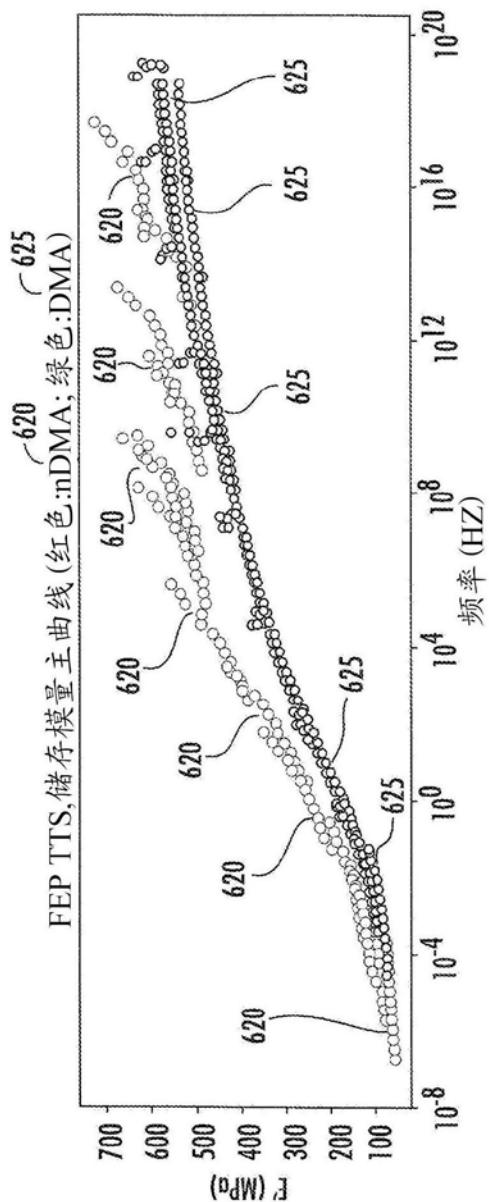


图6B

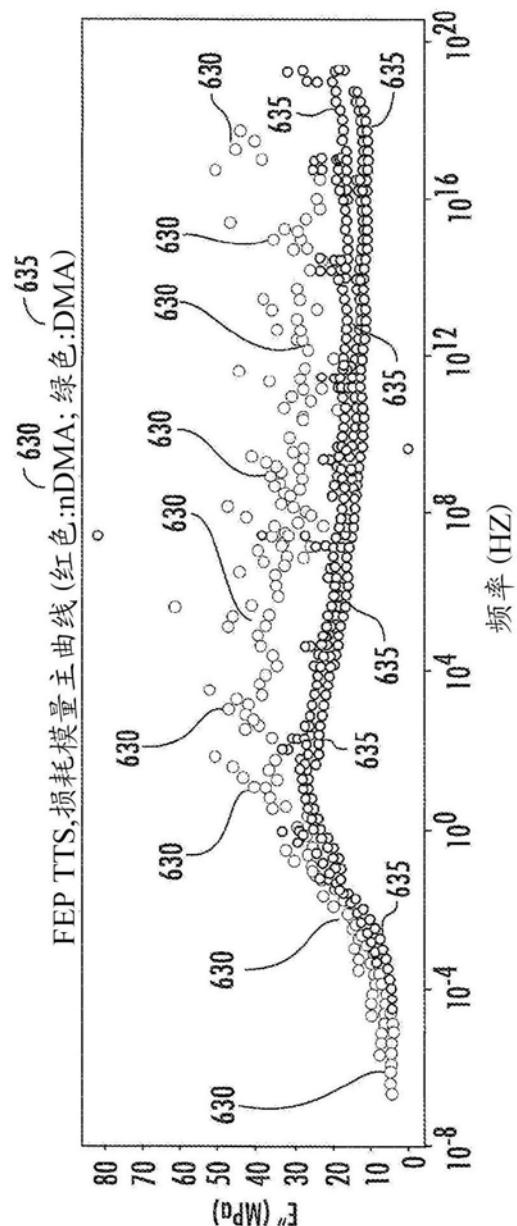


图6C

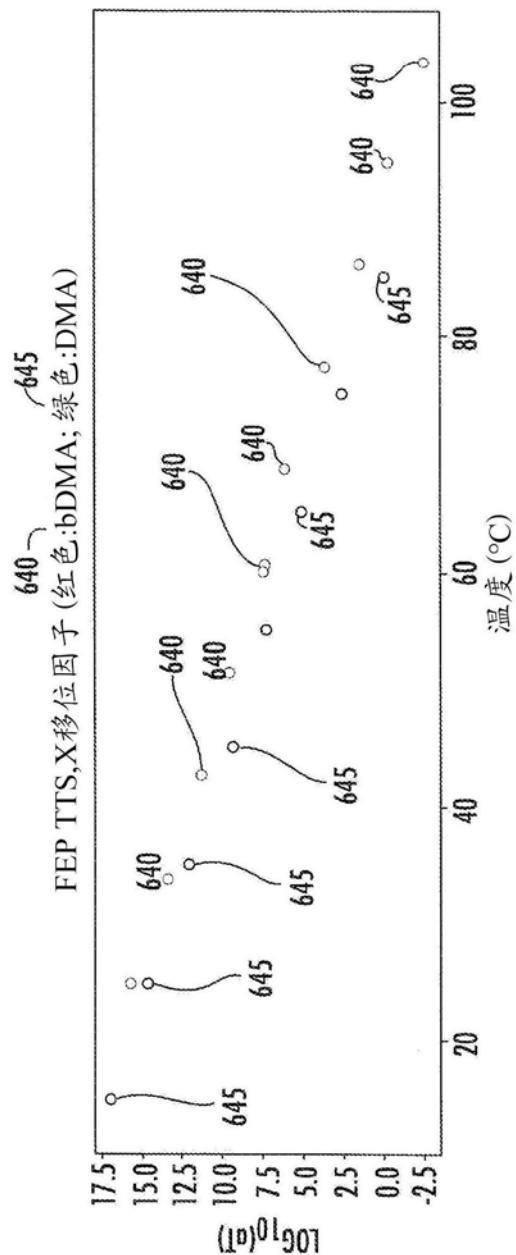


图6D

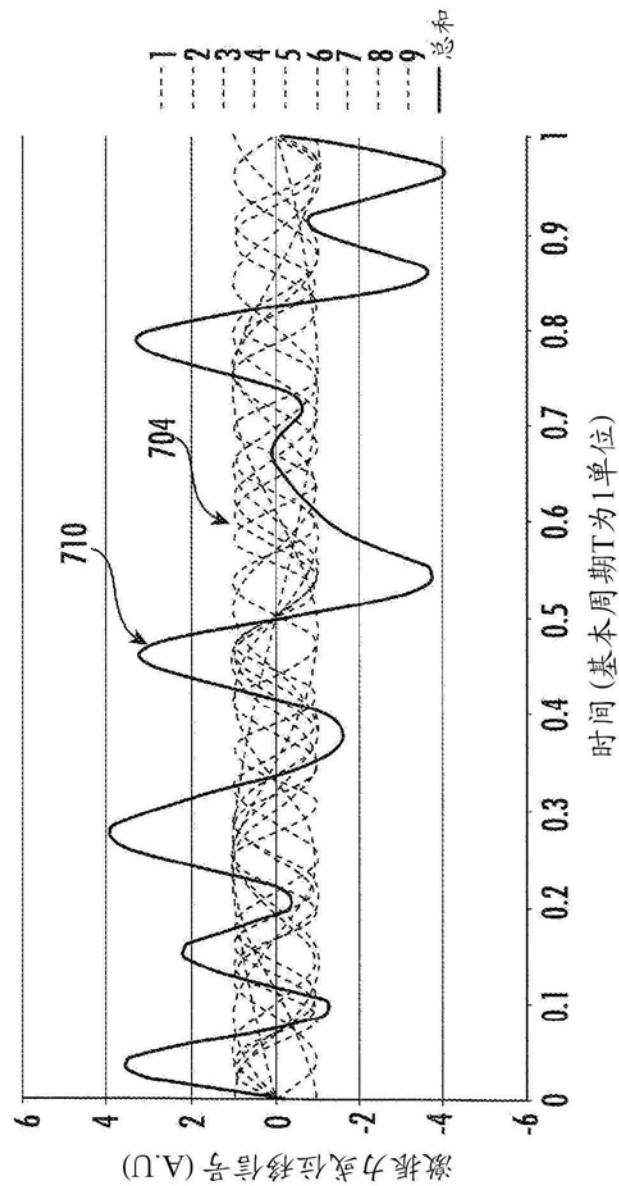


图7A

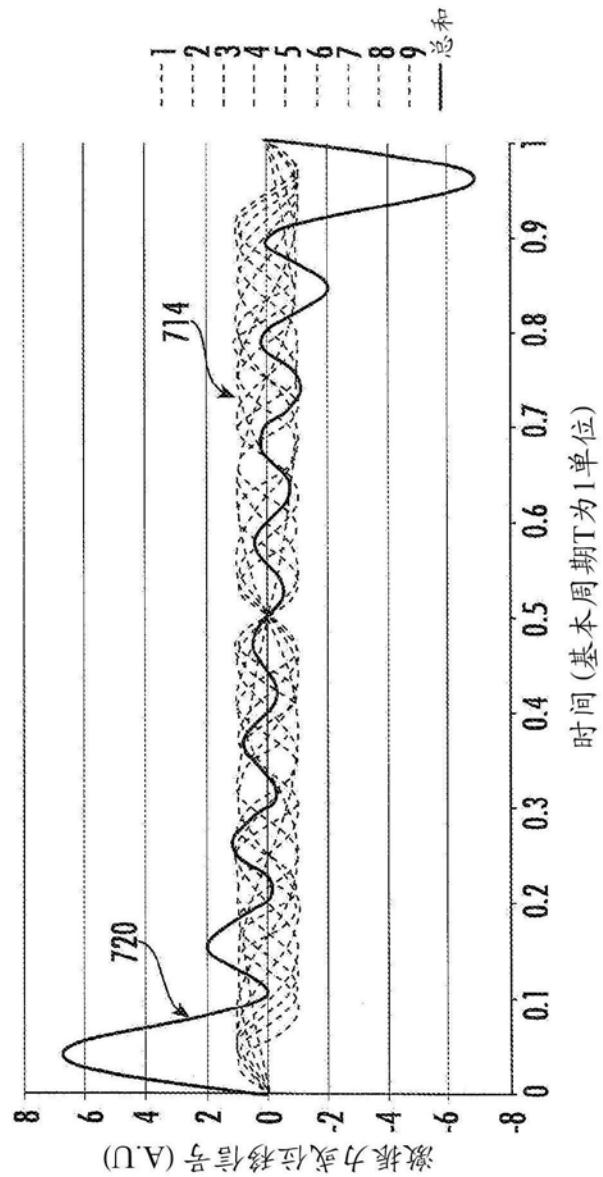


图7B