

## AFM 探针的微纳米尺度动态润湿特性研究

原子力显微镜 (AFM) 探针的润湿特性对于“蘸水笔”纳米刻蚀术、药剂纳米化传递、微/纳米操纵和纳米摩擦润滑等与探针相关的测量、加工、制造和操纵技术的发展意义重大。在这些应用中,接触面间的弯月面力对粘附力起主导作用。由于针尖的几何结构复杂且尺寸微小,目前还没有直接测量针尖润湿特性的方法。本文提出一种基于“Wilhelmy”平衡法的纳米尺度直接测量 AFM 探针针尖润湿特性的新型方法。利用“Wilhelmy”平衡法,在原子力显微镜探针针尖相对于样品表面纳米气泡做进给和收缩运动时,通过对相互作用毛细力的测量,获取用于衡量探针针尖润湿特性的动态接触角。

为利用“Wilhelmy”平衡法探究 AFM 探针针尖的润湿特性,需要精确测量探针-纳米气泡相互作用过程中的毛细力大小和固液气三相接触线长度。在本方法中,毛细力测量主要通过如图 1 所示的探针-纳米气泡相互作用模型实现。整个相互作用阶段划分为两个作用区域:球形作用区域和“金字塔”形作用区域。探针在与气泡作用过程中所受竖直方向分力为

$$F_{vert} = \sum_{i=1}^4 \gamma_{LV} \tau_i h(z) \cos(\beta_i + \theta) \quad (1)$$

式中 $\gamma_{LV}$ 为液体表面张力, $\theta$ 为接触角, $\tau_i$ 是“金字塔”多面体形探针的第*i*面的比例系数, $h(z)$ 是三相接触线与探针底部之间的竖直距离,即针尖“刺入”纳米气泡的深度, $\tau_i h(z)$ 即为三相接触线在多面体的第*i*面上的投影长度, $\beta_i$ 是第*i*面与竖直方向的夹角。

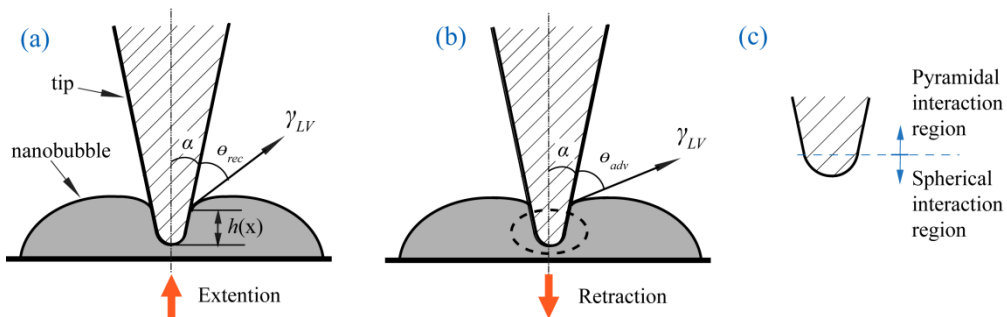


图 1 探针-纳米气泡相互作用模型示意图。(a)和(b)分别表示 AFM 探针的进给和收缩运动;(c)将相互作用区域划分为两段,即球形作用区域(虚线以下)和“金字塔”形作用区域(虚线以上)。

在“金字塔”形作用区域，表面张力大小随针尖“刺入”气泡的深度值呈线性变化趋势，故相关系数 $\tau_i$ 值可以精确计算。由于 $\beta_i$ 和 $\gamma_{LV}$ 对于特定类型探针，在一定液体条件下均是定值，且动态接触角存在滞后性，当探针相对于气泡做进给和收缩运动时，表面张力沿探针针尖竖直轴方向的力分量由动态接触角的不同而不同。公式(1)可以进一步表示为

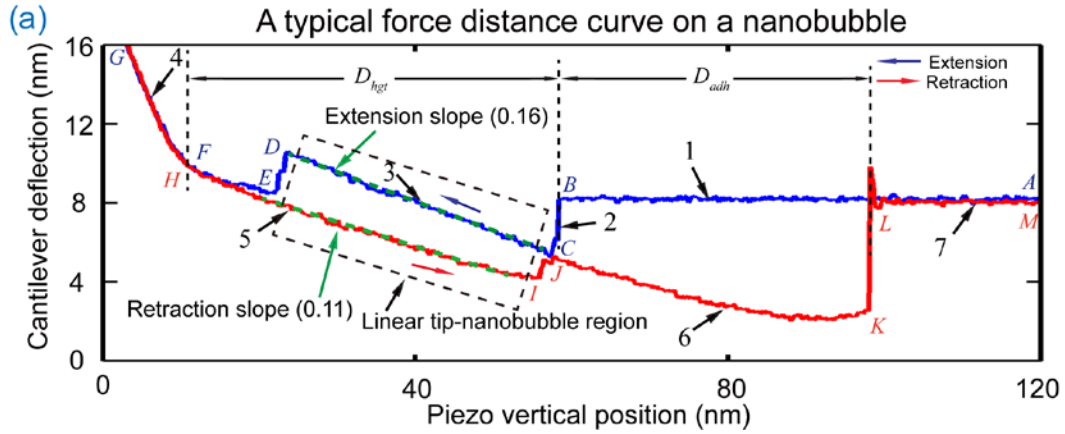
$$\frac{dF_{vert}^{rec}}{dh(z)} = \sum_{i=1}^4 \gamma_{LV} \tau_i \cos(\beta_i + \theta_{rec}) \quad (2)$$

和

$$\frac{dF_{vert}^{adv}}{dh(z)} = \sum_{i=1}^4 \gamma_{LV} \tau_i \cos(\beta_i + \theta_{adv}). \quad (3)$$

式中 $\theta_{rec}$ 和 $\theta_{adv}$ 分别表示进给运动的动态后退接触角和收缩运动中的动态前进接触角。

由公式(2)和(3)可知，无论 AFM 扫描管是做进给运动还是收缩运动，针尖所受竖直方向的毛细力均随竖直距离 $h(z)$ 线性变化。由于前进接触角 $\theta_{adv}$ 大于后退接触角 $\theta_{rec}$ ，相应地，收缩运动的斜率 $dF_{vert}^{adv}/dh(z)$ 应小于进给运动的斜率 $dF_{vert}^{rec}/dh(z)$ 。故可以通过测量探针与纳米气泡作用过程中的力-距离曲线并结合 AFM 探针的形貌，可以进一步确定动态接触角 $\theta_{adv}$ 和 $\theta_{rec}$ 的大小。



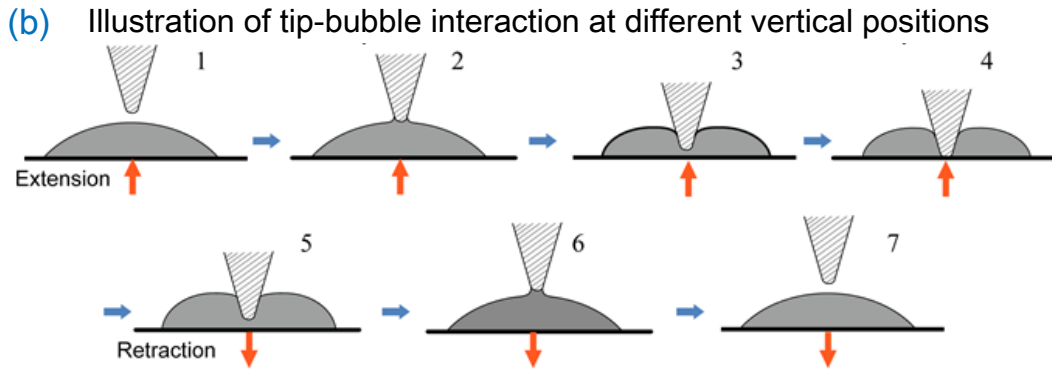


图 2 原子力显微镜探针-纳米气泡相互作用过程。(a)表示 AFM 探针作用于纳米气泡的力-距离曲线，其中虚线框代表“金字塔”形作用区域；整个作用过程划分为 7 个阶段。(b)为 7 个不同作用阶段的示例。

图 2(a)显示了一个典型纳米气泡力-距离曲线中针尖进给和收缩运动的完整作用周期，整个作用过程可以划分为如图 2(b)所示的 7 个阶段。在探针相对气泡做进给运动时，针尖在竖直方向逐渐靠近纳米气泡，在其未接触气泡之前，针尖与气泡无相互作用力 (A→B)；从 B 点开始，探针针尖开始接触纳米气泡，并在二者之间生成半月形桥状结构，与此同时，针尖由于毛细力作用迅速“吸入”气泡 (B→C)，并进入“金字塔”形相互作用区域；在该区域作用力随 AFM 的竖直方向压电陶瓷位移的减小而线性增大 (C→D)；从 D 点开始，针尖在开始阶段受到由于静电力和范德瓦尔斯力引起的来自样品表面的吸引力 (D→E)，但随着距离进一步减小，针尖与固体样品表面硬接触，探针悬臂梁的位移信号（即排斥作用力）急剧上升 (F→G)。

在探针相对气泡做收缩运动时，针尖重新进入“金字塔”形相互作用区域 (H→I)，在此过程中，三相接触线长度和相互作用力相比于同一高度的进给运动时均有减小，且在收缩运动过程中，探针的动态接触角为前进接触角。虚线框 5 对应的力-距离曲线斜率小于虚线框 3 的斜率，这与前面由公式(2)和(3)所得结论吻合。

从 I 点开始，AFM 探针针尖进入球形接触区域 (J→K)，在该阶段，固液气三相接触线从“金字塔”形区域与球形区域的分界线开始逐步衰退，进入球形接触区域，导致半月形桥状结构逐步被破坏，直至悬臂梁位移信号迅速变零 (L→M)。从图 2(a)中还可以提取出两个参数，即扫描管从 B 点到 F 点（或 H 点）对应的竖直距离  $D_{hgt}$  和从 B 点到 L 点对应的竖直距离  $D_{adh}$ 。 $D_{hgt}$  通常用来表征在测量

位置纳米气泡的高度，而  $D_{adh}$  则可以用来衡量探针针尖与纳米气泡之间粘滞力的大小。

在力谱模式下，原子力显微镜探针可以在选定的扫描区域（由扫描点的 X 和 Y 向坐标决定）以一定频率做力-距离曲线，进而获取扫描区域中每一个扫描点对应的  $D_{hgt}$  和  $D_{adh}$ ，测量结果如图 3 所示。 $D_{hgt}$  随气泡高度坐标的上升而增大，较好地刻画出纳米气泡轮廓尺寸，而  $D_{adh}$  的变化趋势则与前者恰好相反。与此同时，利用该模式下获取的力-距离曲线谱，并结合公式(2)和(3)，可以测得 AFM 探针针尖的动态接触角。对于硅探针，其前进和后退接触角分别为  $61.8\pm 1.6^\circ$  和  $44.3\pm 0.7^\circ$ ；对于氮化硅探针，其前进和后退接触角分别为  $46.3\pm 1.1^\circ$  和  $42.0\pm 0.7^\circ$ 。

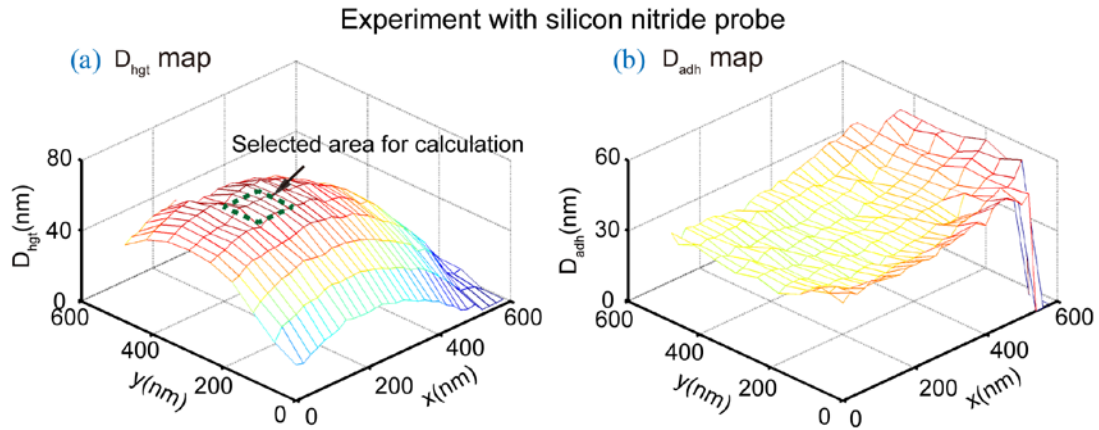


图 3 氮化硅探针的  $D_{hgt}$  (a) 和  $D_{adh}$  (b) 在所选扫描区域的变化趋势。

王玉亮，机械工程及自动化学院，副教授，卓越百人，E-mail: [wangyuliang@buaa.edu.cn](mailto:wangyuliang@buaa.edu.cn)

#### 参考文献

- [1] **Yuliang Wang\***, Huimin Wang, Shusheng Bi, and Bin Guo. Nano-Wilhelmy investigation of dynamic wetting properties of AFM tips through tip-nanobubble interaction. *Scientific Reports*, 2016,6:30021.
- [2] Dayong Li, **Yuliang Wang\***, Yunlu Pan, and Xuezheng Zhao. Measurements of slip length for flows over graphite surface with gas domains, *Applied Physics Letters*, 2016, 109:151602.
- [3] **Yuliang Wang\***, Xiaolai Li, Shusheng Bi, Xiaofeng Zhu, and Jinhua Liu. 3D

micro-particle image modeling and its application in measurement resolution investigation for visual sensing based axial localization in an optical microscope, Measurement Science and Technology, In press.