

原子力显微镜探针与样品的微观接触及黏滑数*

张向军 孟永钢 温诗铸

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要 原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)的扫描探针、针尖以及样品组成了一个微观接触、弹性变形、相对运动和摩擦的系统. 采用微尺度黏着接触理论的 M-D 模型, 研究了微探针针尖和样品表面的弹性接触和相对运动, 探究了扫描过程中能量的转换和耗散过程. 推导出了无量纲的黏滑数 $\eta = \sqrt{8U_1 h^2 / (k_s R_s^2)}$, 模拟出了不同黏滑数下的 AFM 侧向力信号: $\eta < 1$ 时, AFM 侧向力信号十分微弱, 没有剧烈突变; $\eta = 1$ 时, 出现针尖跳跃现象(对应微观黏滑现象), 但没有能量损耗; $\eta > 1$ 时, 针尖跳跃滞后加强, 黏滑现象明显, 并且伴随能量耗散. 该无量纲参数揭示了微观黏滑现象产生的机理, 统一地表示了探针刚度、结构参数、黏着接触表面、载荷、样品形貌以及扫描参数的综合作用和影响, 并与现有的 AFM 测试结果吻合良好. 最后, 提出了从 AFM 侧向力信号中定量提取摩擦力信号的分析方法.

关键词 原子力显微镜 微观摩擦 接触力学 黏滑数 摩擦力

原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)已经成为研究微观形貌、微观摩擦的主要手段. 接触模式下, 探针扫描过样品表面, 不仅受到法向的吸引力或斥力, 同时也受到针尖-样品之间的侧向摩擦力. Mate 等人^[1]首次用 AFM 来研究微观摩擦力, 并检测到探针针尖滑过石墨和云母表面的黏滑(stick-slip)现象. 随后, 大量的研究表明^[2~15]微观摩擦表现出与宏观摩擦不同的特点. 微尺度下, 传统宏观摩擦机理中的犁沟效应不明显^[2~4], 微观摩擦主要源自表面的黏着接触, 而且摩擦的能量耗散并不像宏观摩擦那样源自黏着接触点的塑形剪切, AFM 的扫描过程显示, 探针针尖-样品基本上是弹性接触变形^[2,4,5], 针尖和样品表面磨损极少. 这种无磨损的能量损耗机理和规律成为微观摩擦研究的焦点.

已有研究建立了很多关于 AFM 扫描探针针尖和样品表面相互接触、作用的理论模型, 以分析实验现象, 揭示微观摩擦机理, 探讨微观摩擦特点. Bhushan^[6,7]采用刚体相对滑动的棘轮模型(ratchet model)较好地揭示了 AFM 侧向力信号与表面形貌斜率的对应关系. Tomanek 等人^[8]根据 Tomlinson^[9]提出的独立振子模型(independent oscillator model)计算 AFM 探针在原子级光滑石墨表面上的摩擦力, 并认为无磨损的微观摩擦源自针尖与样品表面相互作用势能的周期变化导致的扫描过程中针尖的不稳定运动引起的能量耗散. Sasaki 等人^[10]采用同样的模型详细研究了不同探针刚度、不同扫描方向对应的微观黏滑现象. 类似的研究途径还有分子动力学模拟等方法^[11], 可以模拟载荷、扫描速度等对微观黏滑的影响. 但这些原子级摩擦模型将针尖模拟为单个原子和几个原子, 目前还只能定性揭示部分微观摩擦规律.

所以, Carpick^[5]在微观摩擦研究的综述文章中提出几个急待探究的问题: 为什么微观摩擦的黏滑有时出现有时消失? 其出现的条件是什么? 是否无论黏滑出现与否摩擦力都随载荷变化? 许多研究显示, 一个表面单元(晶格或原子)有可能出现一个或多个黏滑周期. 是什么决定了黏滑的周期? ——这些问题需要更多的理论分析和实验研究来解释. 同时, 这些问题也影响到对原子力显微镜摩擦力测试信号的解释和信息提取. 例如, 如何解释 AFM 信号的摩擦黏滑现象, 如何分析 AFM 的测向力信号, 如何定量提取摩擦力信号等等.

我们认为, 解决这些问题的焦点是研究针尖-样品的接触问题和相对运动问题, 而且, 原子力显微镜的扫描探针、针尖及样品组成了一个微观接触、弹性变形、相对运动和微观摩擦的系统. 研究表明^[14,16,17], 原子力显微镜针尖-样品的接触问题仍可采用黏着接触模型(如 JKR 模型、DMT 模型、M-D 模型等)来分析. 但目前基于这些接触模型的摩擦机理研究均采用 Bowden 和 Tabor 的黏着摩擦理论^[18], 认为摩擦力等于真实接触面积与接触点剪切屈服强度的乘积. 这显然和原子力显微镜的实际接触情况存在差距, 所以也难以揭示微观摩擦实验中的黏滑现象以及能量耗散机理.

文中采用微尺度黏着接触理论的 M-D 模型, 分析了 AFM 微探针针尖和样品表面的弹性接触和相对运动, 结合微探针的扭转变形能、针尖-样品的弹性接触变形能等考察扫描过程中能量的转换和耗散过程. 推导出了无量纲的黏滑数, 统一了目前关于微观黏滑现象研究中的各种不同解释, 模拟出不同黏滑数下的 AFM 侧向力信号, 进而探讨微观摩擦产生的机理和影响因素, 并提出从 AFM 侧向力信号中定量提取摩擦力信号的分析方法.

1 AFM 扫描中针尖-样品的微观接触与黏滑数

本文研究在 AFM 恒力模式下, 探针侧向扫描样品表面过程中探针-针尖-样品系统能量的转换和耗散. 这种模式下, AFM 的反馈电路保持微悬臂的弯曲变形量为恒定, 同时针尖所受的侧向力使微悬臂发生扭转变形, 变形角度的信号经过光路放大, 检测后转变成代表侧向力大小的电信号.

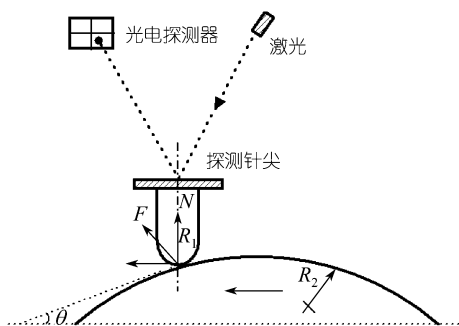


图 1 AFM 侧向扫描针尖-样品接触图

扫描过程中, 针尖和样品的接触如图 1 所示. 由于 AFM 的反馈机制, 理论上认为法向力 N 总是保持恒定的. 由于微观形貌的影响, 针尖和样品微粗糙峰的接触载荷为

$$F = N / \cos \theta, \quad (1)$$

θ 为微粗糙峰局部斜率角. 大量研究表明^[16,19], 原子力显微镜在接触模式工作时针尖与样品间的接触一般都在 M-D 模型适用的区域中.

将针尖和表面微粗糙峰考虑为两个弹性固体球面之间的接触, 设两球半径分别为 R_1 和 R_2 , 杨氏弹性模量分别为 E_1 和 E_2 , Poisson 比为 ν_1 和 ν_2 . 采用 Maugis 定义的无量纲数^[19]:

$$\lambda = \frac{2.06}{Z_0} \sqrt[3]{RW^2 / \pi K^2}, \quad \bar{A} = \frac{a}{\sqrt[3]{\pi WR^2 / K}}, \quad \bar{F} = \frac{F}{\pi WR}, \quad \bar{\delta} = \frac{\delta}{\sqrt[3]{\pi^2 W^2 R / K^2}}. \quad (2)$$

其中, Z_0 为原子平衡间隙, 一般为 $0.5\text{\AA}$. W 为样品单位面积的表面能, a 为 Hertz 接触的半径, δ

为接触点的法向变形位移, R 为等效半径, K 为等效刚度,

$$R = R_1 R_2 / (R_1 + R_2), \quad (3)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right). \quad (4)$$

引入参数 $m = c/a$, 其中, c 为接触时黏着力作用的半径, 则参数之间存在^[16,19]:

$$\bar{\delta} = \bar{A} - \frac{3}{4} \bar{A} \lambda \sqrt{m^2 - 1}, \quad (5)$$

$$\bar{F} = \bar{A}^3 - \lambda \bar{A}^2 \left(\sqrt{m^2 - 1} + m^2 \arccos \frac{1}{m} \right), \quad (6)$$

$$\frac{\lambda \bar{A}^2}{2} \left[\sqrt{m^2 - 1} + (m^2 - 2) \arccos \frac{1}{m} \right] + \frac{4 \lambda^2 \bar{A}}{3} \left[1 - m + \sqrt{m^2 - 1} \arccos \frac{1}{m} \right] = 1. \quad (7)$$

联立公式(5)~(7), 并结合定义的无量纲数, 可以求出每一个接触点的弹性变形量 δ , 接触半径 a 和 c . 其中, R_1 取 AFM 探针针尖的曲率半径, 接触模式的 AFM 中 R_1 大约为 20 ~ 60 nm; R_2 取为样品表面粗糙峰的曲率半径 R_s .

可以认为, 恒力扫描过程中存储在针尖-样品之间的黏着接触变形能量由两部分组成, 即弹性变形能和表面能. 前者为接触载荷引起接触变形时做的功, 后者为黏着面积和单位表面能的乘积. 即

$$U_1 = \frac{1}{2} F \delta^2 + \pi c^2 W. \quad (8)$$

由于接触载荷随表面形貌变化, 黏着接触能 U_1 也随形貌而变化, 并且在斜率最大的接触点出现极值点. 以理想单峰形貌为例, 如图 2(a), 横坐标是一个单峰形貌的波长, 黏着接触能 U_1 在一个粗糙峰的左右两边有两个极值点, 即黏着点 x_1 和 x_2 点.

当探针扫过样品表面, 黏着接触会使针尖受到阻滞, 使得探针端部位移 x_p 与针尖位移 x_t 之差 $\Delta x = x_p - x_t$ 增加, 形成的侧向力引起 AFM 微悬臂探针扭转变形, 并存储扭转变形能. 同时, 探针系统(等效质量 m^*)以一定扫描速度 V 运动, 还存储有一定的动能, 所以探针的总能量为

$$U_2 = \frac{k_\theta}{2h^2} (x_p - x_t)^2 + \frac{1}{2} m^* V^2, \quad (9)$$

k_θ 为探针的扭转弹性常数(又称侧向刚度), h 为探针针尖长度. 通常认为, 探针系统的等效质量 m^* 以及扫描速度 V 非常小, 扫描过程为准静态过程, 所以 U_2 中的第 2 项可以忽略. 可见, 微探针针尖脱离表面黏着接触点 $x_t = x_1$ 向前运动的条件是

$$U_2 = \frac{k_\theta}{2h^2} (x_p - x_1)^2 = \frac{k_\theta}{2h^2} \Delta x^2 \geq U_1. \quad (10)$$

当针尖脱离黏着接触点 x_1 向前运动时, 从几何意义上讲, 针尖能否从脱离的黏着点有足够的能量跨越表面粗糙峰峰顶成为其能否跳跃到 x_2 点的关键. 从能量的角度讲, 针尖的新位置取决于脱离瞬间探针变形能与针尖黏着接触能之差 $\Delta U = U_2 - U_1$ 的极值点, 而 ΔU 的分布与探针-针尖位移之差 Δx 以及微观形貌有关.

由(10)式可知, 如果探针的弹性常数 k_θ 很大, 则针尖脱开时 Δx 可能小于微粗糙峰曲率半径的一半 $R_s/2$, 瞬时 ΔU 的分布如图 2(b), 则针尖离开黏着点 x_1 后难以突破势垒跳跃到新的黏

着点 x_2 , 所以针尖的运动轨迹是沿着表面形貌的起伏向前滑动. 如果有恰当的弹性常数 k_θ , 使得 Δx 等于微粗糙峰曲率半径的一半 $R_s/2$, 则瞬时能量差出现左右对等的两极值点, 如图 2(c). 这时针尖发生跳跃, 但跳跃前后能量对等, 所以没有能量损耗. 只有当探针的弹性常数 k_θ 很小时, 针尖迟滞相对较大, 则针尖脱开黏着点时 Δx 已经超过微凸体曲率半径的一半 $R_s/2$, 瞬时 ΔU 的分布如图 2(d)所示, 探针针尖会迅速跳跃到新的极值点 x_2 , 同时伴随能量的耗散, 其跳跃示意图见图 3.

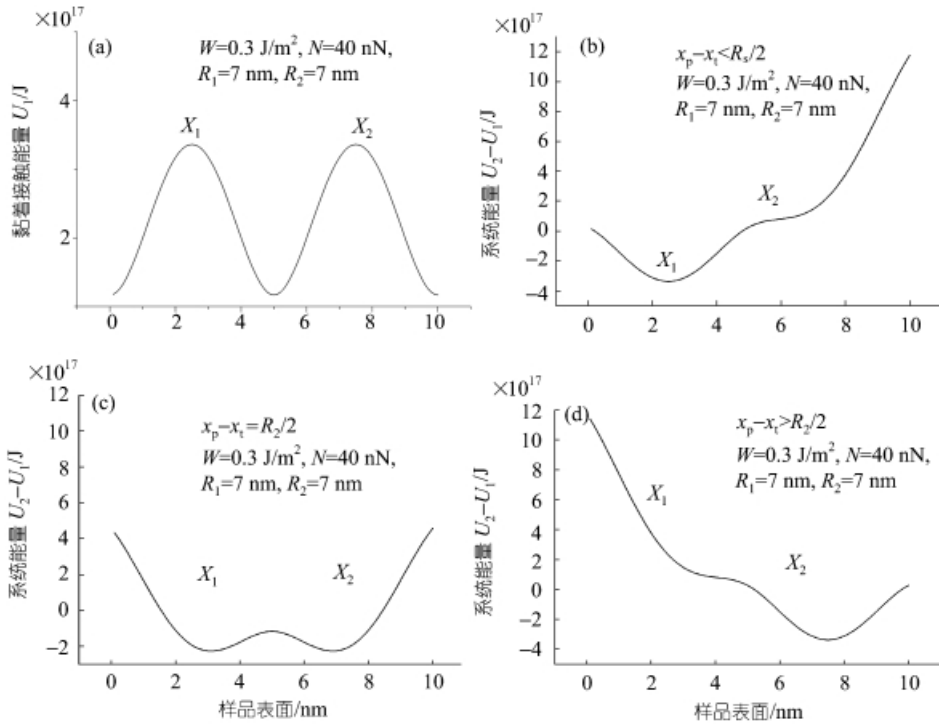


图 2 探针变形能与针尖黏着接触能之差 ΔU 的分布图

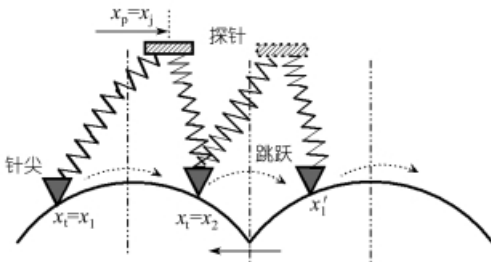


图 3 AFM 针尖跳跃示意图

可见, 对理想对称的粗糙峰形貌, AFM 探针在 $x_p = x_j$ 处时针尖发生跳跃, 则存在

$$\Delta x = x_j - x_i \geq R_s / 2. \quad (11)$$

联立(10)和(11)式, 可得针尖跳跃发生的条件:

$$\frac{x_j - x_i}{R_s / 2} = \sqrt{\frac{2U_1 h^2}{k_\theta}} \left/ \left(\frac{R_s}{2} \right) \right. = \sqrt{\frac{8U_1 h^2}{k_\theta R_s^2}} \geq 1. \quad (12)$$

所以, 定义无量纲数 η 来表征针尖跳跃发生的条件:

$$\eta = \sqrt{\frac{8U_1 h^2}{k_\theta R_s^2}}. \quad (13)$$

因为针尖跳跃过程对应 AFM 侧向力信号的黏滑现象, 所以称之为黏滑数. 根据上述分析可知,

η 可以作为 AFM 微观摩擦中黏滑发生与否的判据: $\eta < 1$ 时, 针尖不发生跳跃, 没有黏滑现象. $\eta = 1$, 出现针尖跳跃, 有黏滑现象发生, 但跳跃前后没有能量损失. 只有当 $\eta > 1$ 时, 黏滑现象发生, 同时伴随能量耗散.

2 原子力显微镜的侧向力信号

进一步, AFM 扫描过程中探针受的侧向力为

$$F_l = \frac{\partial(U_2 - U_1)}{\partial x_p} = \frac{\partial U_2}{\partial x_p} = \frac{k_\theta}{h^2}(x_p - x_t). \quad (14)$$

同一微观形貌不同黏滑数的侧向力模拟信号如图 4 所示, 横坐标为 2 倍的微粗糙峰波长. 分析上图可见, 针对相同的微观形貌 4(a), $\eta < 1$ 时, AFM 侧向力信号十分微弱, 没有剧烈突变, 如图 4(b). $\eta = 1$ 时, 如图 4(c), 出现黏滑现象, 但扫描过程中侧向力的总功为 0, 即能量损耗为 0. $\eta > 1$ 时, 黏滑现象加强, 针尖突跳点相对滞后, 正负功之和不为零, 出现能量损耗, 如图 4(d).

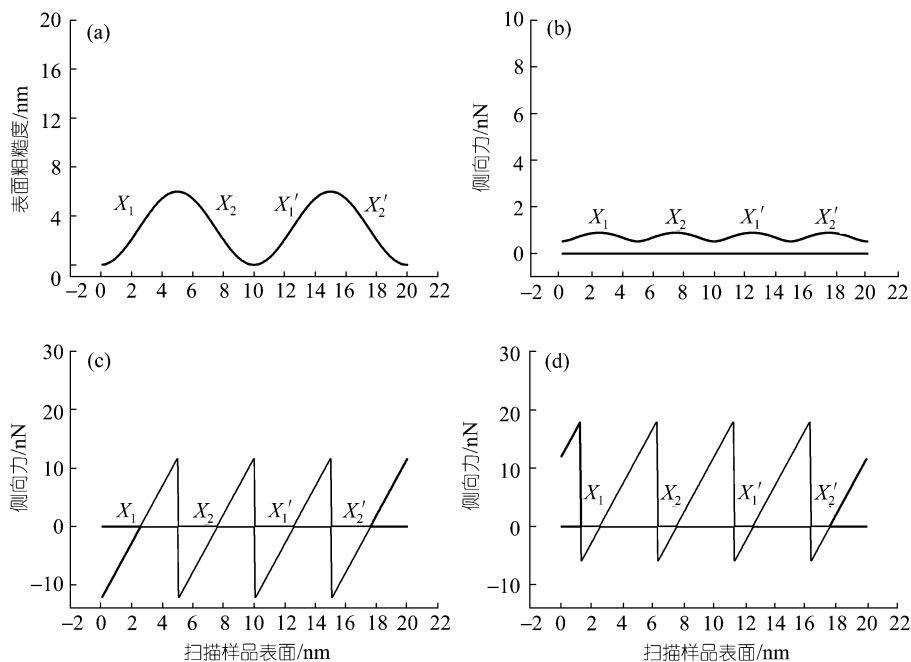


图 4 不同黏滑数下的 AFM 侧向力模拟信号

(a) 粗糙峰高 6 nm, 波动波长 10 nm; (b) 黏滑数 $\eta < 1$; (c) 黏滑数 $\eta = 1$; (d) 黏滑数 $\eta > 1$

目前微观摩擦研究的材料一般为石墨、硅材料和云母, 而微探针的材料一般为氮化硅. 以微机电系统中常用的硅材料为例, 初步的计算表明, 取扫描载荷为 100 nN, h 为 20 μm , 常规的 Si(100)形貌波长为 80 nm, 波峰高度为 20 nm, 表面能为 0.3 J/m², 探针的扭转弹性常数为 0.24 N·m/rad, 则其 AFM 扫描的微观黏滑数为 1.015 左右. 所以, 对于给定的系统而言, 是否出现黏滑微观曲线对样品的表面能非常敏感. 这种黏滑曲线特征在我们随后的微观试验中得到证

实¹⁾.

另外,无量纲的黏滑数也表明,AFM 侧向力信号中是否出现黏滑现象是探针刚度、结构参数(针尖曲率、针尖长度等)、黏着接触表面能、样品形貌,以及 AFM 扫描参数综合作用的结果. Sasaki^[10]用独立振子模型也对原子级摩擦模拟出黏滑曲线的不对称现象,并指出,随着探针刚度的降低,探针的跳跃迟滞增加,黏滑发生. Yamada 和 Israelachvili^[13]的 AFM 测试也证实了扫描速度与黏滑发生的规律. Makoto^[20]等人还研究了黏滑信号特征与载荷的关系. 本文提出的无量纲黏滑数,可以统一地表征和区分各种 AFM 侧向力信号,并解释各种试验规律.

3 能量耗散与微观摩擦力

AFM 的侧向力信号是否就是微观摩擦力? 这个问题一直也是争论的焦点. 这涉及到摩擦力的本质定义问题. 目前较为普遍接受的一种观点是,在微尺度下,所谓的摩擦力成为平均统计量,即物体相对运动单位距离上耗散的能量. 当然,摩擦现象中涉及的能量耗散方式十分复杂,声、热、光等形式的能量可能是并存的,也可能在某种情况下其中一种比较突出.

值得一提的是, $\eta = 1$ 的侧向力曲线虽然理论上无能量消耗,但其出现在十分理想的形貌和扫描参数下,实际工况中很难存在. $\eta < 1$ 的侧向力信号虽然很微弱,但也对应能量的耗散,因为针尖-样品之间的原子作用势不断地破坏和建立,必然有能量以热、声、振动、电磁等形式耗散,其中的机理需要更深层的研究. $\eta > 1$ 时,伴随针尖的跳跃,探针的机械能与针尖-样品黏着接触能在转换和变化过程中,部分地以振动或热的形式耗散,从而引起摩擦力.

结合本文的分析,当黏滑数 $\eta > 1$ 时,系统出现明显的能量耗散,即表现出摩擦. 那么,紧接着的问题就是,如何从 AFM 的侧向力中获取这部分摩擦力信号.

Bhushan^[15]根据棘轮模型提出其侧向力信号的处理方式是,同时获得正向扫描和反向扫描信号,两个信号相加并除以 2,就是摩擦力信号. 在其随后的研究中,他也指出^[3],这样的处理消除了侧向力信号中黏着作用的分量,只留下来形貌波动引起的分量. 这样的信号近似于图 4(b)的侧向力信号,因为 $\eta < 1$ 的侧向力曲线中黏着作用很小. 所以,它获得的摩擦力信号非常微弱,从而得出石墨的摩擦系数低达 0.006.

采用其他的材料、表面和扫描参数的大量微观摩擦研究已经表明^[11~14],表面力作用、表面黏着能是摩擦的主要来源. 针对这种情况,AFM 侧向力信号的处理中不能忽略表面黏着作用. 图 4(d)的侧向力信号也表明,表面黏着引起的针尖迟滞是黏滑的主要原因,所以其信号处理方法有别于上述的处理方法.

本文从能量的角度研究 AFM 侧向力信号的处理方法. 对理想微粗糙峰形貌而言,由图 4(d)可知,每个形貌周期内侧向力的正功面积与负功面积之差,再除以周期形貌的长度,即为该周期内的摩擦力大小.

但实际的 AFM 测试中,由于环境干扰、热波动、系统噪声等因素的影响,我们无法精确地判定 AFM 扫描信号的 0 信号线,所以无法区分正功和负功. 于是需要同时获取反向扫描的侧向力信号. 图 5 是正反扫描方向侧向力的模拟信号,在许多的 AFM 测试信号中出现. 可以将测试信号的正负极值相加后平均以获得侧向力信号的 0 线,然后根据每个周期中的正负能

1) Zhang X J, Meng Y G, Wen S Z. Nano/microtribology stick-slip number under atomic force microscope and its characteristics. Tribology Letter, 2003

量之差来计算单位位移上的能量耗散, 即摩擦力。

4 讨论与结论

本文采用黏着弹性接触模型, 结合探针-针尖-样品系统研究了扫描过程中黏着弹性接触变形能、微悬臂梁的扭转弹性变形能的能量转换过程和耗散机理, 推导出了 AFM 下微观摩擦的无量纲黏滑数。研究表明:

(i) 提出的无量纲黏滑数可以表征不同的侧向力信号特征, 并揭示微观摩擦黏滑发生的机理: 黏滑数 $\eta < 1$, 侧向力信号不出现黏滑现象。黏滑数 $\eta = 1$, 出现针尖跳跃, 对应侧向力信号的黏滑现象, 但没有能量的损耗。只有当黏滑数 $\eta > 1$ 时, 黏滑发生并伴随能量损耗。该无量纲数还表示, 黏滑现象是探针刚度、表面能与黏着接触(与载荷、材料等有关)以及样品形貌的综合作用, 从而统一了各种关于黏滑现象的解释。

(ii) 从能量耗散角度定义摩擦力, 那么黏滑数 $\eta > 1$ 时系统出现明显的能量耗散, 即出现摩擦力。文中针对这种情况提出了 AFM 侧向力信号提取摩擦力信号的分析处理方法。

(iii) 侧向力的计算公式表明, AFM 的侧向力测试信号是针尖-样品表面作用(如表面能)、探针力学性能(如刚度)、结构参数(如针尖长度)以及样品形貌(如曲率半径)的综合反映。所以, 不同测试条件下的微观摩擦信号呈现出不同的特征, 目前缺乏可比性, 本文提出的黏滑数可以作为一种比较的综合参数。

微观摩擦的机理、微观摩擦的黏滑现象是微纳米摩擦学以及微纳米技术中广泛关注的问题。我们的后续工作将结合无量纲黏滑数, 采用实验和理论分析的方法, 进一步全面探究接触面积、针尖参数(材料、曲率与长度)、探针特性(弹性常数、结构参数)、表面特征(微观形貌、表面膜、吸附层)、扫描参数(扫描方向、速度、载荷)等对微观摩擦的影响和作用。

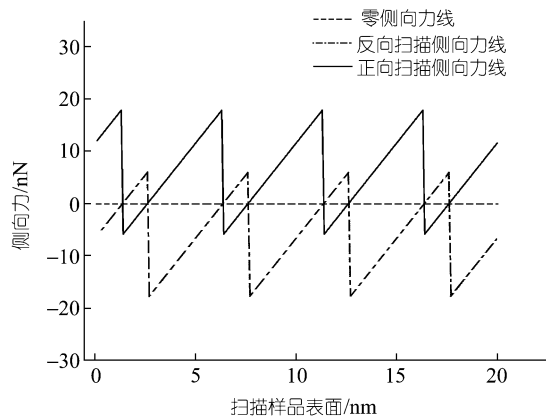


图 5 正反扫描方向侧向力的模拟信号

参 考 文 献

- 1 Mate C M, McClelland G M, Erlandsson R. Atomic scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys Rev Lett*, 1987, 59(17): 1942~1945
- 2 Michael R F, Richard S. Mechanics and friction at the nanometer scale. *Nanoparticle Res*, 2000, 2: 237~248
- 3 温诗铸. 纳米摩擦学. 北京: 清华大学出版社, 1998. 124~140
- 4 Polaczyk C, Schneider T, Schofer J, et al. Microtribological behavior of Au(001) studied by AFM/FFM. *Surface Science*, 1998, 402-404: 454~458
- 5 Carpick R W. Scratching the surface: fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy. *Chem Rev*, 1997, 97: 1163~1194
- 6 Bhushan B. Principles and Application of Tribology. New York: John Wiley & Sons Inc, 2001
- 7 Ruan J A, Bhushan B. Friction behavior of highly oriented pyrolytic graphite. *J Appl Phys*, 1994, 76(12): 8117~8120
- 8 Tomanek D, Zhong W, Thomas H. Calculation of an atomically modulated friction force in atomic-force microscopy.

Europhys Lett, 1991, 15(8): 887~892

- 9 张 涛, 王 慧, 胡元中. 无磨损摩擦的原子理论. 摩擦学学报, 2001, 21(5): 396~400
- 10 Sasaki N, Kobayashi K, Tsukada M. Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy. Physical Review B, 1996, 54(3): 2138~2149
- 11 Harrison J A, White C T, Colton R J, et al. Investigation of the atomic-scale friction and energy dissipation on diamond using molecular dynamics. Thin Solid Films, 1995, 260: 205~211
- 12 Yasuhisa A, Jiro I. Friction and pull-off force on submicron-size asperities. Wear, 1998, 216: 115~122
- 13 Yamada S, Israelachvili J. Friction and adhesion hysteresis of fluorocarbon surfactant monolayer-coated surfaces. J Phys Chem B, 1998, 102(1): 234~244
- 14 Johnson K L. The contribution of micro/nano-tribology to the interpretation of dry friction. Proc Instn Mech Engrs, Part C, 2000, 214: 11~22
- 15 Ruan J A, Bhushan B. Atomic-scale friction measurements using friction force microscopy: part I—general principles and new measurement techniques. Journal of Tribology, 1994, 166: 378~388
- 16 赵亚溥, 王立森, 孙克豪. Tabor 数、黏着数与微尺度黏着弹性接触理论. 力学进展, 2000, 30(4): 529~537
- 17 Johnson K L. Mechanics of adhesion. Tribology International, 1998, 31(8): 413~418
- 18 Bowden F P, Tabor D. Friction and Lubrication of Solids. Oxford: Clarendon Press, 1950
- 19 Cappella B, Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy. Surface Science Reports, 1999, 34: 1~104
- 20 Ishikawa M, Okita S, Minami N, et al. Load dependence of lateral force and energy dissipation at NaF(001) surface. Surface Science, 2000, 445: 488~494