

原子力显微镜针尖同接触面的 纳米压痕粘着力^{*}

田文超 贾建援

(西安电子科技大学机电工程学院, 西安 710071)

摘要: 建立了原子力显微镜(AFM)针尖同接触面的纳米压痕物理模型;根据 Hamaker 三个假设和 Lennard-Jones 势理论,利用连续方法推导出针尖同接触面的纳米压痕粘着力表达式. 针对 Hamaker 常数实验值受环境影响较大,给 Hamaker 常数的具体应用产生困难的问题,从 Lifshitz 理论,得出 Hamaker 常数的近似表达式,并计算了 Au、Cu、Al、Ag、Hg 的 Hamaker 常数. 计算结果同有关文献的实验结果符合,从而为微机械中广泛存在的纳米接触、“微碰”现象研究提供理论基础.

关键词: Hamaker 假设; Lennard-Jones 势函数; 原子力显微镜(AFM); Hamaker 常数; 粘着力

PACC: 3420F; 0779

中图分类号: TN16

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)S0-0070-04

1 引言

1982 年 Binnig 和 Rohrer 在凝聚态国际会议上宣布扫描隧道显微镜 STM (scanning tunneling microscope) 研制成功. STM 技术成为人们揭示原子、分子世界的观察手段,将人们带到微观世界,并成为在纳米尺度上对表面进行改性和排布原子的工具. 鉴于 STM 只能观察导体材料,1985 年 Binnig、Quate 和 Gerber 在 STM 基础上又发明了原子力显微镜 AFM (atomic force microscope). AFM 通过测量探针同接触面的相对位置改变量,实现探针尖端原子与表面原子间作用力的测量,从而得到表面的微观图像. AFM 的横向分辨率为 0.1nm,纵向分辨率为 0.01nm. 白春礼将 AFM 比作为纳米科技的“眼”和“手”,利用 AFM 可以观察原子、移动原子、构造纳米器件. 无论是 AFM, 还是 STM, 探针针尖同表面的粘着力,一直是人们研究的关键.

本文根据 Hamaker 三个假设和 Lennard-Jones 势函数,利用连续方法,推导出针尖同接触面的纳米压痕粘着力表达式;从 Lifshitz 理论,得出 Hamaker

常数的近似表达式,为 AFM 的进一步研究及微机械中广泛存在的纳米接触、“微碰”现象的研究^[1,2],提供理论基础.

2 AFM 及针尖同表面接触的物理模型

图 1 为 AFM 示意图. AFM 由微悬臂梁、探针、压电管、光检系统和控制单元组成. 接触面被固定在压电管上. 由于原子分布使表面呈现凹凸不平,当探针在接触面上移动时,表面原子凹凸造成针尖同接触面间的位移发生变化,进而使作用于针尖的原子力发生变化,最终导致微悬臂梁在垂直方向上产生变化的位移. 由光检系统发出的激光束照在微悬臂梁上面. 微悬臂梁的垂直位移引起激光束的变化,通过测量激光束,从而获得检测接触面的微观结构. 在 AFM 中,针尖同表面的接触是研究 AFM 的关键,也是 AFM 的核心. 图 2 是针尖同接触面的纳米压痕物理模型. 图中小圆圈是原子,细线为原子间力的势力线. 针尖上的每个原子同接触面的表面原子都存在原子间作用力. 由原子物理学可知,原子间力主

^{*} 陕西省自然科学基金(No. 99X05)和西安电子科技大学青年科研工作站(No. 2002001)资助项目

田文超 男,1968 年出生,博士生,从事微纳电子机械的研究.

要集中在相邻原子之间. 正是由于原子间力的共同作用, 构成了针尖同接触面的粘着力.

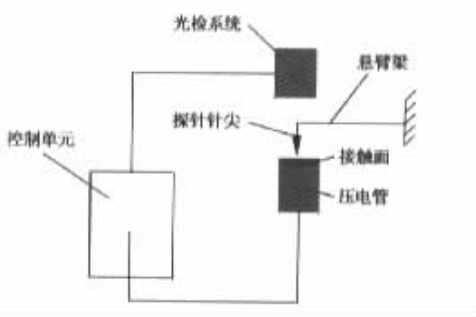


图 1 AFM 示意图

Fig. 1 Sketch map of AFM

的距离, θ 为 OA 同 OB 的夹角. 根据 Hamaker 假设, 由(1)式可得, 点 A 同球 O 的势函数为:

$$\begin{aligned} w_{A-O} &= - \int_v w_{AB}(r, \theta) dv = - \rho_s c \int_0^{2\pi} \int_0^R \int_0^\pi \frac{r^2 \sin\theta}{[\sqrt{(d+R)^2 + r^2 - 2r(d+R)\cos\theta}]^6} d\phi dr d\theta \\ &= - \frac{4}{3} \pi \rho_s c \frac{R^3}{d^3 (d+2R)^3} \end{aligned}$$

由(3)式可得, 当 $R \rightarrow 0$ 时, $w_{AO} = -\frac{C}{d^6}$, 为 A 点到 O 点的势函数; 当 $R \rightarrow \infty$ 时, $w_{AO} = 0$, 为 A 点到无穷远表面的势函数; 其中 $1/\rho_s = \frac{4}{3} \pi r^3$, ρ_s 为质量密度, r 为原子半径.

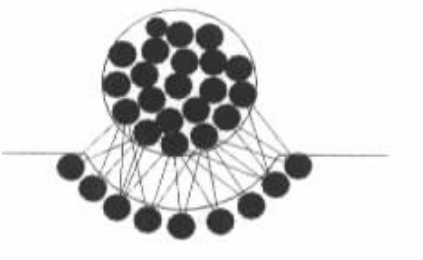


图 2 针尖同接触面的物理模型

Fig. 2 Physical model between the tip and contact surface of sample

对于图 2 所示模型, 可以通过求针尖同接触面中的每一个原子对之间的力, 再计算力的矢量和, 得到针尖同接触面间的粘着力. 然而该方法涉及到海量计算, 而且计算结果无法在具体工程实践中得到应用. 因此, 本文根据 Hamaker 的离散模型可加性、连续介质和均质材料的三个假设^[3], 利用连续方法计算针尖同接触面间的粘着力, 从而指导粘着力在工程实践中的具体应用.

3 粘着力表达式

根据固体物理学原理, 两原子之间的原子间力, 可由 Lennard-Jones 势函数表示为:

$$w_{a-a} = -c/l^6 \quad (1)$$

c 为吸引常数, 也称 London 常数, l 为两原子间的距离. 设探针针尖为半径 R 的球, 如图 3 所示, 球内任意一点 B 到球外任意一点 A 的距离为:

$$l_{AB} = \sqrt{(d+R)^2 + r^2 - 2(d+R)r\cos\theta} \quad (2)$$

$d = OA - R$, r 为球体内任意一点 B 到球心 O

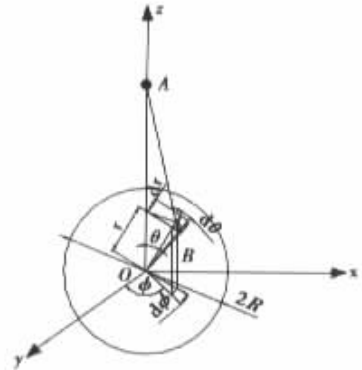


图 3 针尖 O 同 A 点力势图

Fig. 3 Adhesion force between the tip and the point A

AFM 探针同接触面的变形示意图如图 4 所示, d 为探针同表面的距离, δ 为接触面的变形量, a 为压痕投影圆面的半径.

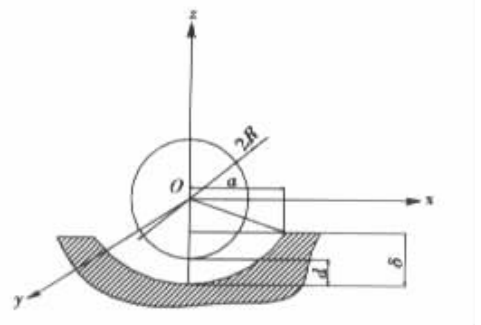


图 4 针尖同接触面示意图

Fig. 4 Scheme between the tip and the surface of sample

$R_c = R + d$ 接触面凹坑表面积为:

$$S = 2\pi \int_0^a \frac{R_c}{\sqrt{R_c^2 - a^2}} ada$$

由于探针针尖在 Z 方向有位移,故凹坑表面积应修正为:

$$S = 2\pi \int_0^a \frac{R_c + z}{\sqrt{(R_c + z)^2 - a^2}} ada \\ = 2\pi(R_c + z)(\delta + z)$$

由(3)式可得,针尖同变形面的势函数表达式为:

$$w_{os} = -\frac{8}{3}\pi^2\rho_s\rho_0cR^2 \int_0^\infty \frac{(R_c + z)(\delta + z)}{(d + z)^3(d + z + 2R)^3} dz \quad (4)$$

$\rho_s\rho_0$ 为变形面和针尖的质量密度. 设 $H_{os} = \pi^2\rho_s\rho_0c$ 为 Hamaker 常数. 由于 $d \ll R$, 故 $R_c \approx R$. 因为粘着力的作用范围很小, Z 值很小, 其相对 R 来说, $Z \ll R, Z + R \approx R$, (4)式简化为:

$$w_{os} = \frac{HR}{3} \int_0^\infty \frac{\delta + Z}{(d + Z)^3} dz = \frac{HR}{6} \left(\frac{\delta}{d^2} + \frac{1}{d} \right) \quad (5)$$

故粘着力表达式为:

$$F_{adh} = \frac{\partial w_{os}}{\partial d} \quad (6)$$

由式(5)可知,粘着力随针尖与接触面距离 d 和接触面变形 δ 共同变化的. 文献[4]的粘着力表达式为:

$$F_{adh} = \frac{HR}{6d}$$

由图 2 针尖同接触面的纳米压痕物理模型可知,当针尖缓慢向下移动时,随着 d 的增加,针尖同接触面的接触面积增大,粘着力增大. 因此,必须考虑接触面变形对粘着力的影响. 只有当接触面变形 $\delta = 0$ 时,由(6)式可推导出文献[4]的粘着力表达式.

4 Hamaker 常数表达式

(6)式中, Hamaker 常数 $H_{os} = \pi^2\rho_s\rho_0c$, London 常数 c 只能由实验测得,因此, Hamaker 常数也只能是实验值. 由于 Hamaker 常数的测量对环

境特别敏感,因此,目前的实验数据,差别比较大,有的差到一个数量级[4]. 本文利用 Lifshitz 理论,推导 Hamaker 常数的近似表达式.

当非极性分子的原子核不断振动及电子不断运动时,会发生瞬时正负电荷重心的相对位移,从而产生瞬时偶极矩,和它相邻的非极性分子也会发生类似的情况,其间产生的吸引力称为色散力. 原子间力的主要部分就是色散力. Lifshitz 认为,物体间相互作用是由涨落电磁场诱发的,并由此确立了以频率相关的介电常数表示的原子间力的一般宏观理论. 电磁场涨落理论认为,电磁场涨落在微观上是由组成物质的带电微粒如电子、离子等的热运动引起的. Matsunaga[5]利用 Lifshitz 原理,推出 A、B 两物质通过 C 物质相结合的 Hamaker 常数表达式:

$$H_{132} = \frac{3h}{4\pi} \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^3} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^n \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right)^n d\xi \quad (7)$$

h 为 planck 常数, ϵ 是介电常数, ξ 是频率, n 为原子的价电子数. 介电常数可通过测量电磁波与该物质的相互作用来确定. 当自由电子频率 $\omega > \omega_p$ 时, ω_p 为等离子频率,等离子体以大于 c 的速度传播电磁波. 等离子体如同介电常数小于 1 的介质.

金属的介电常数可用自由电子的等离子体频率表示.

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (8)$$

$$\omega_p = \left(\frac{4}{m} \pi N_e e^2 \right)^{1/2} \quad (9)$$

N_e 为电子密度, e 为电子电量, m 为电子质量. 将(8)式带入(7)式,设 A、B 为同一物质, C 为真空,并取 $n=1$,得 Hamaker 常数近似表达式:

$$H = \frac{3}{16\sqrt{2}} h \omega_p \quad (10)$$

由(9)可得, Hamaker 常数同金属自由电子密度有关. 表 1 为 Al、Cu、Ag、Au、Hg 按(10)式计算的 Hamaker 常数值和文献[6]的实验值. Ag、Au 的计算值同实验值有一定差距, Cu 的计算值同实验值比较接近.

表 1 Al、Cu、Ag、Au、Hg Hamaker 常数的计算和实验值

金属	Table 10 ⁻¹⁹ Hamaker constant	calculated results	and experimental results	of Al, Cu, Ag, Au, Hg	实验 $H/10^{-19}J$
Al	2.8	18.06	23.9738	3.35	
Cu	2.56	8.45	16.3896	2.29	2.8
Ag	2.89	5.85	13.644	1.91	4.9
Au	2.88	5.9	13.71	1.92	4.5
Hg	3.1	8.14	16.095	2.25	

5 小结

AFM 已成为研究纳米材料的重要工具, 而探针针尖同表面的接触是 AFM 的核心. 本文建立针尖同接触面的物理模型, 根据 Hamaker 三个假设和 Lennard-Jones 势函数, 利用连续方法, 推导出粘着力表达式; 根据 Lifshitz 理论, 得出 Hamaker 常数的近似表达式.

本文虽然研究的是 AFM 纳米压痕粘着现象, 但也适用于微米/纳米机械中普遍存在的“微碰”现象及纳米摩擦现象^[1,2].

参考文献

[1] Liang Chunguang, Xu Yongqing, Yang Yongjun. Fabrication

of MEMS optical switches. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(12): 1551 [梁春广, 徐永青, 杨拥军. MEMS 光开关. 半导体学报, 2001, 22(12): 1551]

[2] Li Lijie, Liang Chunguang. Micromachined convective accelerometer. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(4): 465 [李立杰, 梁春广. 微机械热对流加速度计. 半导体学报, 2001, 22(4): 465]

[3] Argento C, French R H. Parametric tip model and force-distance relation for hamaker contact determination from atomic force microscopy. J Appl Phys, 1996, 80(11): 6081

[4] Dedov G V, Dyshekov M B. Deformation of the contact region and adhesion friction between nanoprobe and surface. Surf Sci, 2000, 463: 125

[5] Matsunaga T, Tamai Y. Dispersion force component of surface energy for metals. Surf Sci, 1976, 57: 431

[6] Krupp H, Schnabel W, Walter G. J Colloid Interface Sci, 1972, 39: 422

Adhesive Force on Nanoindentation Between Tip of Atomic Force Microscopy and Sample Surface*

Tian Wenchao and Jia Jianyuan

(School of Electro-Mechanical Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: The nanoindentation physical model of atomic force microscopy between its tip and sample surface is established. The nanoindentation adhesive force expression is obtained based on Hamaker hypothesizes and Lennard-Jones potential function by the continuous method. The Hamaker constant approximate formula is established based on the principle of Lifshitz, followed by the Hamaker constant of Au, Cu, Al, Ag. The result is in agreement with experiments.

Key words: Hamaker hypothesizes; Lennard-Jones potential function; AFM; Hamaker constant; adhesive force

PACC: 3420F; 0779

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0070-04

* Project supported by Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 99x05) and the Youth Science Work Station of Xidian University (2002001)

Tian Wenchao male, was born in 1968, PhD candidate. He is engaged in research on micro/nano electro-mechine.

Received 16 September 2002, revised manuscript received 9 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics