

原子力显微镜中液桥生成机理探讨*

魏 征, 赵 爽, 陈少勇, 丁文璇

(北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029)

(本刊编委赵亚溥推荐)

摘要: 液桥是引起大气环境下原子力显微镜(AFM)图像失真的重要原因,同时也是大气环境下黏着力的主要成分.研究液桥对于成像机理和样品特性的理解有重要意义.提出了AFM液桥生成的物理机理,由3种不同的物理过程组成,即:挤出过程、毛细凝聚和液膜流动.这3种过程的特征平衡时间对认识液桥生成的动力学过程非常重要,挤出过程的平衡时间与接触方式有关,毛细凝聚的平衡时间在微量量级,而液膜流动的平衡时间随液膜黏度不同变化较大.在此基础上分析了这3种形成机理在AFM不同的操作模式下对液桥体积、毛细力和耗散能的贡献.

关键词: 原子力显微镜; 液桥; 挤出过程; 毛细凝聚; 液膜流动

中图分类号: O647.6; O363.2 **文献标志码:** A

doi: 10.3879/j.issn.1000-0887.2015.01.008

引 言

由于其操作方便,样品制备简单,原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)已经在实验室和工业部门中大量使用,而且其中的大部分都是在实验室大气环境下运行^[1].AFM不仅能提供样品的图像信息,还可以通过力曲线提供样品分子与探针的相互作用.

在AFM的测量中,若要解释其成像机理,理解针尖和样品之间的黏附力是必不可少的.不得不强调的是,作为一种探针技术,对针尖、样品间作用力的准确控制是获得高分辨率形貌最为重要的因素^[2].不同的样品表面和探针间距会引起不同的作用力,但针尖与样品之间的黏附力在本质上都是电磁作用.针尖与样品之间的黏附力主要由毛细力、静电力、短程斥力、Van der Waals(范德华)力等构成^[3].毛细力会掩盖其它作用力^[4-6],在有毛细力存在的情况下, Van der Waals力会降1~2个量级^[7].毛细力由液桥形成,由于Laplace压力差和表面张力,针样间的液桥使得两个接触物体产生引力^[8].当AFM针尖趋近样品表面时,一般认为当针样间距小于某一临界值(在Kelvin半径的尺度)时,针样间就会形成液桥^[3].

生物、有机材料或无机材料,由于其亲疏水特性的不同,在不同湿度下,往往会带来扫描图像中高度、相位的差别^[9-10].这些差别都是由于在扫描过程中液桥产生的毛细力而非Van der Waals力的作用.所以,在大气环境中,湿度影响液桥的生成、破碎,进而影响毛细力.研究湿度对AFM形貌测量的影响,从而合理地控制毛细力,是避免赝像获得高分辨率图像的关键所在.

* 收稿日期: 2014-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(11072024);国家留学基金(201208110350)

作者简介: 魏征(1970—),男,安徽萧县人,副教授,博士(通讯作者. E-mail: weizheng@mail.buct.edu.cn).

力曲线测量在表面科学、材料和生物科学中均具有很重要的地位^[8],力曲线提供了非常有价值的样品特性,如弹性、硬度、Hamaker 常数、黏附性等,大气环境下力曲线反映的主要是毛细力。

AFM 在不同的操作模式下,探针与样品的接触时间是不同的,其中接触模式(contact mode) AFM 其探针在扫描过程中一直与样品接触;而轻敲模式(tapping mode) AFM 的接触时间与 AFM 的微悬臂的刚度有关,较大刚度的微悬臂梁其第一阶自振频率可达 10^5 Hz,因而在一个周期内,探针只有极小一部分时间与样品接触,这样的接触时间为 $1 \mu\text{s}$ 或更小,力曲线测量不属于上述两种工作模式,其接触时间主要由操作者设定,但要比动态 AFM 的接触时间大得多。液桥生成机理的研究对于不同 AFM 操作模式下实验结果的分析、理解有重要意义。

液桥的动力学研究即液桥的生成和断裂是液桥研究的一个重要方面。其中液桥的生成一般在实验观察的基础上提出生成机理^[5,11-14],实验仪器主要是表面力仪(SFA)和 AFM。一般认为液桥生成主要经过两个阶段:毛细凝聚和液膜流动^[5-6]。另外,由于 AFM 针尖和样品表面存在吸附水膜,当针尖与样品相互接触时,接触区的水膜必然会被挤出,此部分挤出液体必然会对液桥的生成有贡献^[15]。笔者以前的液桥生成模型中没有考虑上述情况的水膜挤出和水膜实际结构^[5-6,16],另外在不同的操作模式下,液桥生成方式也是不同的。因此,在考虑上述因素后,液桥的生成机理更加复杂,这就是本文的研究内容。

1 液桥生成模型

吸附在样品和探针表面的水分子结构形式随相对湿度不同而呈现不同的形式,有液态水、固态冰,分布形式有团簇状、岛式和水膜^[17-18]。因此在探针与样品接触后,不同形式的水分子对液桥生成的贡献是不同的,这方面在以前的研究中没有涉及。另外,作者以前提出液桥的生成主要是毛细凝聚和液膜流动^[5-6],但在这种快速变化的过程中,它们对液桥的贡献需要重新认识。笔者认为:在轻敲模式 AFM 下,其接触时间为微秒量级,由探针样品相互挤压而排出的这部分液体应该对液桥有重要贡献。因此,本文拟就在 AFM 的不同工作模式下,对 3 种生成机理:挤出、毛细凝聚和液膜流动对液桥的贡献进行分析,完善先前的理论模型。

1.1 水膜挤出模型

我们知道,对于亲水表面来说,在相对湿度较高的环境下,表面会形成一层或数层水膜。在 AFM 针尖趋近样品并和样品接触后,原来 AFM 针尖和样品上的部分水膜会被从接触区域挤出,这一部分挤出的水在接触狭缝区由于要保持最小表面能而形成液桥。这个过程的完成时间就是探针样品的接触时间。在轻敲模式下,这个时间较短,大概在微秒量级,在力曲线测量中这个时间由探针速度决定,一般时间较长。

假设 AFM 针尖和样品表面都有厚度为 h 的水膜,针尖与样品当作刚体考虑,即没有接触变形。当针尖压到样品上后,其挤出水的体积是图 1 所示水膜重叠区,由于探针、样品表面吸附有水膜,厚度均为 h ,当 AFM 探针接触样品时,会将部分吸附水膜挤出形成液桥,挤出液体体积为重叠区域体积。挤出的体积为

$$V_{\text{sq}} = \frac{4\pi}{3} h^2 (3R + h) \approx 4\pi R h^2, \quad (1)$$

其中,假设针尖半径 $R = 50 \text{ nm}$ (以下计算中探针半径皆取此值),在相对湿度 65% 的条件下液膜厚度 $h = 0.2 \text{ nm}$ ^[17],那么挤出的液桥体积约为 25 nm^3 。

1.2 毛细凝聚模型

探针与样品接触后形成的狭缝区有较强的吸附能力,假设狭缝区周围的水分子碰撞到液

桥面后不会从液面脱离,由于大气中水分子的热振动非常快,因此上述凝聚过程非常短暂.由于毛细凝聚很快耗尽了液桥面附近的水分子,但大气中离液桥面稍远的水分子要通过狭窄的通道才能到达液桥面.运用分子运动理论^[19],水分子的平均自由程约为 100 nm,针尖与样品接触孔隙区域的尺寸小于这个长度.这种情况下,扩散阻力主要来自水分子与针尖和样品的碰撞.由于毛细凝聚效应消耗了大量靠近液桥液面的水分子而使得近液面的水气分子密度变低,这样外围的水分子要通过探针样品接触狭缝区扩散到近液面,由于狭缝区尺寸远小于水分子的平均自由程,因此,此扩散为扩散阻力较大的 Knudsen 扩散,图 2 为扩散凝聚示意图, d 为扩散通道半径.

上述模型扩散方程可写为

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = \tilde{D}(r) \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) n, \\ n|_{r=r_a} = n_1, \\ n|_{r=0} = n_\infty, \end{cases} \quad (2)$$

这里, n 是环境中水分子密度, $\tilde{D}(r)$ 是 Knudsen 扩散系数, n_∞ 是距离液桥较远处水分子的密度, n_1 是靠近液桥表面的水分子密度,这里的水分子密度由环境和液桥表面曲率控制.

由气体分子动理论^[19],空气中水分子密度为

$$n_\infty = \frac{p}{k_B T}, \quad (3)$$

这里, k_B 是 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, p 是蒸汽压.

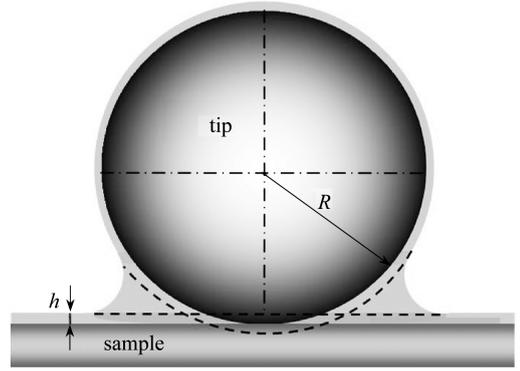


图 1 挤出模型

Fig. 1 The squeeze model

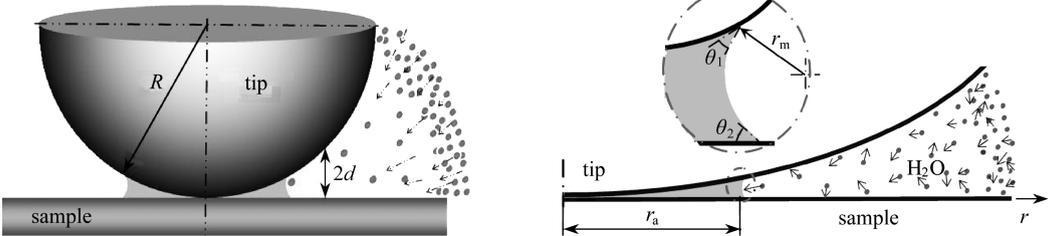


图 2 毛细凝聚、扩散模型示意图

Fig. 2 Schematic of the water vapor condensation and diffusion model

弯曲表面平衡蒸汽压方程即 Kelvin 方程^[20]为

$$\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_m} \right)^{-1} = r_K = \frac{\gamma v_m}{k_B T \ln(p/p_s)}, \quad (4)$$

其中, γ 是水的表面张力, v_m 是水的分子体积, p_s 是水的饱和蒸汽压, r_K 是界面处 Kelvin 半径, r_a 和 r_m 是液桥的主曲率半径.注意上式中 p 是液桥液气界面处的水分子蒸汽分压,随着液桥的生长, p 逐渐增大到实验室环境下的水分子分压值.

由式(3)和(4)得液桥界面处的水分子密度为

$$n_1 = \frac{p_s}{k_B T} \exp\left(\frac{\gamma v_m}{k_B T r_K}\right), \quad (5)$$

即液桥表面的水分子浓度 n_1 与液桥半径 r_K 有关.

根据经典的 Knudsen 理论^[21],扩散系数 $\tilde{D} = (2/3)d\sqrt{2k_B T/(\pi m)}$,其中 d 是扩散通道半

径, m 是水的分子质量. 为简单起见, 此处定义扩散通道直径为探针表面点到样品的垂直距离, 建立坐标系如图 2 所示. 由几何关系 $d = (R - \sqrt{R^2 - r^2})/2$, 则在接触狭缝区从里到外, 通道半径变化很大. 为计算准确, 本文不将扩散系数作常量处理.

初始时刻, 液桥表面的水蒸汽浓度 n_1 小于距液桥较远处水蒸汽的浓度 n_∞ , 即 $n_1 < n_\infty$. 在浓度差的作用下, 水分子从狭缝区外围扩散到液桥表面并凝结, 液桥体积逐渐增大, 针-样接触区域被逐渐填充, 液桥表面的水蒸汽浓度 n_1 逐渐增大直到 $n_1 = n_\infty$ 时, 水蒸气凝结达到平衡.

因此, 方程(2)所描述的问题可归结为活动边界、变扩散系数的扩散问题. 这类定解问题很难求得解析解, 这里用差分法进行数值求解. 相关的液桥体积等几何尺寸表达计算可参照笔者以前的工作^[5, 22-23].

依据 Fick 第一定律, 液桥对水分子的吸附率为

$$Q = DA_b \left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=r_a}, \quad (6)$$

其中, A_b 为液桥的表面积. 假定扩散到液桥界面处的所有水分子都进入液桥, 则液桥体积变化为

$$dV_{co} = \frac{Qm}{\rho} dt, \quad (7)$$

这里 ρ 为水的密度.

方程(2)的计算条件如下, 相对湿度即 $p/p_s = 65\%$, 温度 $T = 293$ K, 此时水的饱和蒸汽压 $p_s = 2\,336.6$ Pa, 水的表面张力系数 $\gamma = 7.3 \times 10^{-2}$ N/m, 接触角 $\theta_1 = 45^\circ$, $\theta_2 = 30^\circ$. 计算初始时刻考虑了挤出效应, 即已经有挤出的液体形成的小液桥存在. 通过公式(2)、(7)就可以得到毛细凝聚所引起的液桥体积变化.

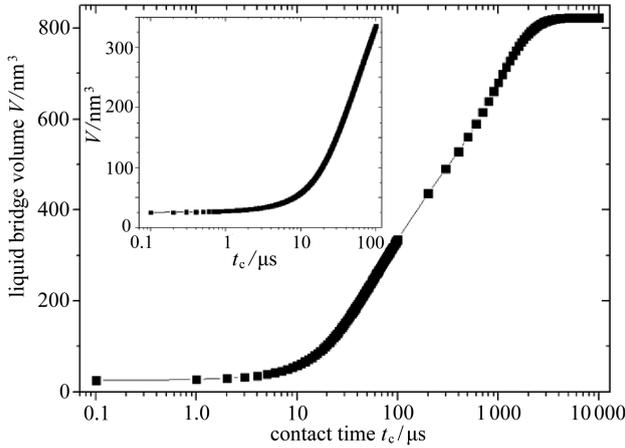


图 3 毛细凝聚所引起的液桥体积的变化曲线

Fig. 3 The relationship between the liquid bridge volume and the contact time

差分计算结果如图 3 所示, 平衡时间大约为 5 ms, 平衡时液桥体积远大于接触时的挤出体积. 从图 3 可以看出, 毛细凝聚的平衡时间在毫秒量级, 在刚接触的 $10^2 \mu\text{s}$ 时间内, 液桥体积急剧增加, 但从图 3 的大样图可以看出, 即便增加如此迅速, 在微秒的接触时间内, 挤出效应的液桥体积还是远大于毛细凝聚的体积.

1.3 第 3 阶段: 液膜流动

我们知道, 对于亲水物体而言, 大气环境下, 表面都会吸附水分子形成一层或数层水膜. 如果只考虑水分子与吸附表面物质分子的 Van der Waals 力, 则水膜中的分离压力^[5-6, 24]为

$$\Pi = \frac{A}{6\pi h^3}, \quad (8)$$

其中 A 为 Hamaker 常数, 以下计算取 $A = -8.7 \times 10^{-21} \text{ J}^{[20]}$, h 为水膜厚度。

初始形成的液桥具有弯月型液面, 由 Young-Laplace 方程, 液桥里的负压为

$$p_c = \frac{\gamma}{r_1}, \quad (9)$$

其中 r_1 为液桥的平均曲率半径, 与上面 r_K 的区别是此曲率的液桥不是由毛细凝聚形成的, 不能由 Kelvin 方程得到, 见图 4。

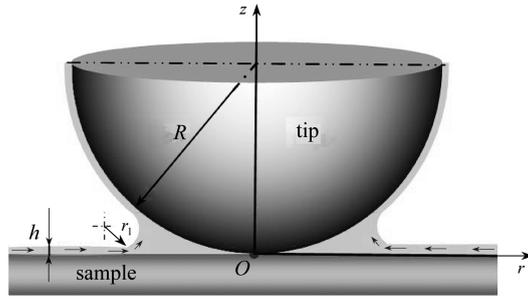


图 4 由于水膜的存在, 在液桥的 Laplace 负压和水膜内分离压力的作用下, 产生从水膜向液桥内部的流动过程

Fig. 4 The motion of liquid film due to the actions of meniscus pressure and disjoining pressure

初时液桥比较小, 液桥中的负压比较大, 使得水膜向液桥方向流动, 直到液桥里的 Laplace 压力与水膜中的分离压力相等. 建立坐标如图 4, 根据流体力学, 其液膜中的流动方程为

$$-\eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = \frac{\partial \Pi}{\partial r}, \quad (10)$$

这里 v_r 为液膜水平方向的流速, η 为水膜黏度系数. 由于水膜较薄, 属于受限液体^[24], 受限液体有分层现象, 其物理特性不同于体相水, 因此流动边界条件、黏度系数和宏观流动不同. 依据实验, 在相对湿度较低的情况下, 亲水物质表面吸附的水分子大部分以类冰的形态存在, 在相对湿度提高以后, 水膜厚度增加, 亲水物质表面的类冰继续增厚, 同时在类冰层上面, 有液态的水存在^[17, 25-26]. 类冰层不产生流动. 在相对湿度为 65% 时, 液膜总厚度为 1.2 nm, 其中液态水膜厚度 0.2 nm, 其余部分为固态冰. 因此, 在模型计算中, 厚度参数在相对湿度为 65% 时取 $h = 0.2 \text{ nm}$.

不考虑类冰的影响, 边界条件取固液界面无滑移和液气界面无剪力, 则

$$\begin{cases} v_r = 0, & z = 0, \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} = 0, & z = h. \end{cases} \quad (11)$$

初始条件为接触完成时挤出液体形成液桥后, 靠近液桥的水膜由于受液桥负压作用急剧变薄, 变薄后的水膜其分离压力等于液桥负压, 这样就会在整个水膜内产生压力梯度。

黏度对液膜流动特征时间起显著作用, 因此研究微纳米量级厚度的液膜黏度变得非常重要. 样品表面很薄液膜的黏度问题的争论可以追溯到 20 世纪初, 并至今没有形成一致的结论^[27-31]. 测量很薄液膜的黏度特性是一项非常有难度的工作^[29]. 现有的研究指出, 很薄水膜的粘性系数比体相水粘性系数大很多^[32], 不同文献给出的结果差别较大, 很薄水膜的黏度比体相水的黏度大 10 倍到 10⁸ 倍不等^[13, 33-35]. Raviv 等^[36] 认为水膜厚度 $h = 0.4 \sim 3.5 \text{ nm}$ 时, 水膜黏度与体相水黏度相近, 同时, Lee 等^[37] 指出, 很薄水膜黏度是体相水黏度的 10 倍. 通过分子模

拟的方法,可得厚度 $h = 2.44 \text{ nm}$ 的水膜黏度和体相水黏度相当,但是厚度 $h = 0.92 \text{ nm}$ 的水膜黏度要比体相水黏度大 10^2 倍^[38-40].水膜厚度 $h = 0.3 \text{ nm}$ 时其黏度为 $35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ^[13](常温下体相水黏度约为 $0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$),这比体相水黏度大 10^4 倍.Li 等^[41]在研究厚度小于 2 nm 水膜黏度时发现,其黏度是体相水黏度的 10^4 倍.相对湿度为 45% 时水膜黏度为 $1.6 \text{ kPa}\cdot\text{s}$,相当于体相水黏度的 100 万倍^[27-30,34].当液膜厚度小于 1 nm 时,水膜黏度比体相水黏度大 10^7 倍^[42],厚度 $h = 2 \text{ nm}$ 时水膜黏度 $\eta = 59 \text{ kPa}\cdot\text{s}$,比体相水黏度大 $10^7 \sim 10^8$ 倍^[35].据上面的论述,本文取液膜黏度 η 为 $0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}, 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}, 35 \text{ Pa}\cdot\text{s}, 1\ 600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,4 组进行数值计算和分析.

在初始条件和边界条件(11)下,数值计算流动方程(10),得到速度解,然后得到流量^[5]:

$$q = \int_0^h v_r dz, \quad (12)$$

则由于水膜流动引起的液桥体积变化为

$$dV_{\text{li}} = 2\pi r_0 q dt. \quad (13)$$

在挤出水膜形成液桥后,后续液桥发展由大气中水分子凝聚和液膜流动共同完成,为讨论两者对液桥的贡献,给出了由于毛细凝聚和不同黏度下液膜流动引起液桥体积的增长曲线.图 5 中 t_0 为毛细凝聚平衡时间.为分析简单,假设液桥增长过程中毛细凝聚和液膜流动互不影响.由图 5 可以看到,液膜流动平衡时间与液体黏度有关,黏度越大,流动平衡时间越长,黏度越小,流动平衡时间越短.黏度为 $0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时,液膜流动相对于毛细凝聚很快就为液桥提供了大量的水,因此液膜流动占主导;黏度为 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时,液膜流动平衡时间与水蒸气凝结平衡时间相当,因此它们对液桥的贡献地位平等;黏度为 $35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 或者 $1\ 600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时,液膜流动平衡时间远大于水蒸气凝结平衡时间,液膜来不及流动凝结作用已达到平衡,此时,水蒸气凝结占主导地位.

2 液桥生成模型讨论

2.1 AFM 不同工作模式下液桥的生成方式

AFM 的基本功能是扫描成像,依据成像控制方式,主要分为接触模式(contact mode)和轻敲模式(tapping mode).另外,分子间相互作用力测量用力曲线功能.下面讨论这 3 种功能下液桥的生成特点.

2.1.1 接触模式

接触模式下探针一直与样品接触,可以认为接触时间要比毛细凝聚和液膜流动的平衡时间长得多,因此这种模式下,液桥有足够的时间达到平衡状态.

2.1.2 轻敲模式

此模式下,原子力显微镜针尖在样品上快速敲击从而获得样品形貌信息,一般微悬臂的振动频率为 10^5 Hz ,接触时间要远小于振动周期,取轻敲模式的接触时间比周期低 1 个量级,为 $1 \mu\text{s}$.本文中,在相对湿度 65% 时液膜厚度为 0.2 nm ,针尖与样品接触的一瞬间,会因挤出生成液桥,液桥体积为 25 nm^3 .从图 3 大样图和图 5 可以看出,此时凝结效应来不及作用,即 $1 \mu\text{s}$ 内通过水蒸气凝结生成的液桥体积很小可忽略.关于液膜流动对液桥的贡献,从图 5 可以看出,如黏度较大(如 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}, 35 \text{ Pa}\cdot\text{s}, 1\ 600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$),则液膜流动特征时间远大于 1 ms ,在此黏度条件下,液膜流动效应亦可以忽略,此时液桥主要是由第 1 个阶段挤出而成(第 2、第 3 阶段忽略).在黏度很小时,如 $0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,液膜流动在凝结最初阶段已快速达到平衡,在前 $1 \mu\text{s}$ 内因液膜流动而使液桥体积从挤出阶段的 25 nm^3 增加到 143 nm^3 ,此时液桥生成的主要因素是第 3 阶段液膜流动,次要因素是第 1 阶段挤出,而第 2 阶段凝结可完全忽略.概括来说,轻敲模式

下针尖和基底接触之间液桥生成的机理主要是,当液体黏度较低时,液膜流动起主导作用;当液体黏度较高时,挤出起主导作用.但无论黏度高低,此模式下液桥生成都与凝结无关.

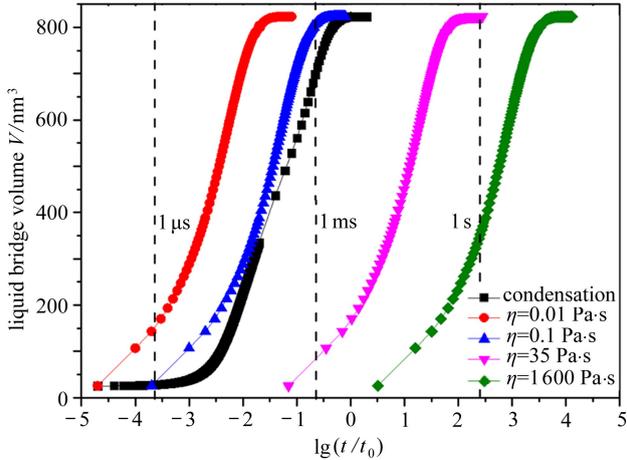


图5 毛细凝聚和不同黏度系数下液膜流动的体积发展曲线
(黏度系数由低到高,平衡时间跨度很大,由微秒到毫秒再到秒)

Fig. 5 The volume gaining curves as a function of the contact time in the cases of condensation and motion of water film with different viscosities (the developing time changes within a long range as the viscosity coefficient is grows from 0.01 Pa·s to 1 600 Pa·s)

2.1.3 力曲线测量

AFM 测量力曲线时,测量频率在十到数十赫兹,探针进针和抬针速度大概在 $\mu\text{m/s}$ 量级,考虑液膜厚度、压入深度在纳米量级,因此,此模式下,针尖与样品接触的特征时间为 $1 \mu\text{s}$ 。首先,在针尖和样品之间同样会因挤出作用生成液桥,且液桥体积为 25 nm^3 。从图 3 大样图看到,与水蒸气凝结平衡时间 5 ms 相近,不考虑液膜流动时,凝结效应相当明显,在前 1 ms 内凝结生成液桥体积达到 680 nm^3 。从图 5 可知,在黏度为 $0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时,液膜流动要先于凝结达到平衡,液桥体积为 823 nm^3 ,液膜流动在液桥生成机理中占主导地位;在黏度为 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时,液膜流动和水蒸气凝结特征时间相当且与针样接触时间相近,此时液膜流动和水蒸气凝结同时作用生成液桥;在黏度为 $35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (或 $1600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) 时,液膜流动特征时间为 1.4 s (或 64 s),比针样接触特征时间和凝结特征时间均大 3 (或 4) 个量级,因此,在液膜流动开始前,液桥生成早已达到平衡,凝结效应起主导作用。

综上所述,力曲线测量模式下液桥生成的机理如下:当液体黏度很小时,液膜流动起主导作用,凝结次之,挤出最后;当液体黏度为 $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时,液膜流动和凝结共同占主导地位,挤出次之;当液体黏度为 $35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (或 $1600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) 时,凝结起主导作用,挤出次之,液膜流动可忽略。

2.2 相对湿度对毛细力的影响

AFM 的操作中,相对湿度对黏附力的影响很大.这里,假设在每一种湿度下液桥已经达到热力学平衡,此时液桥的半径由 Kelvin 方程控制,液桥内的 Laplace 压力等于样品水膜中的分离压力.由上面讨论可知,液桥的 3 种生成模式其特征时间是不同的,挤出和接触同步,而毛细凝聚和水膜流动需要一定时间,这里把液桥的生成简单分成两个过程,瞬时过程(挤出过程)和发展过程(毛细凝聚、水膜流动),讨论这两种过程对液桥体积、毛细力以及耗散能的贡献。

吸附水膜在热力学平衡时,其分离压力为^[24]

$$\Pi = \frac{k_B T}{v_m} \ln\left(\frac{p}{p_s}\right), \quad (14)$$

联立式(8)和(14),可计算出不同相对湿度下液膜厚度,进而得出相应的挤出体积。

2.2.1 液桥体积

挤出体积与液桥平衡时的体积之比见图 6。AFM 针尖和样品间,如果有足够的时间生成液桥,则挤出生成液桥的体积和凝结以及流动相比,所占比重很小。在大部分实验室环境下,挤出体积在 10% 以下。当然,由于不同模式下接触的特征时间不同,相对湿度对液桥生成体积的影响是不同的,这可以由图 6(b) 看出。

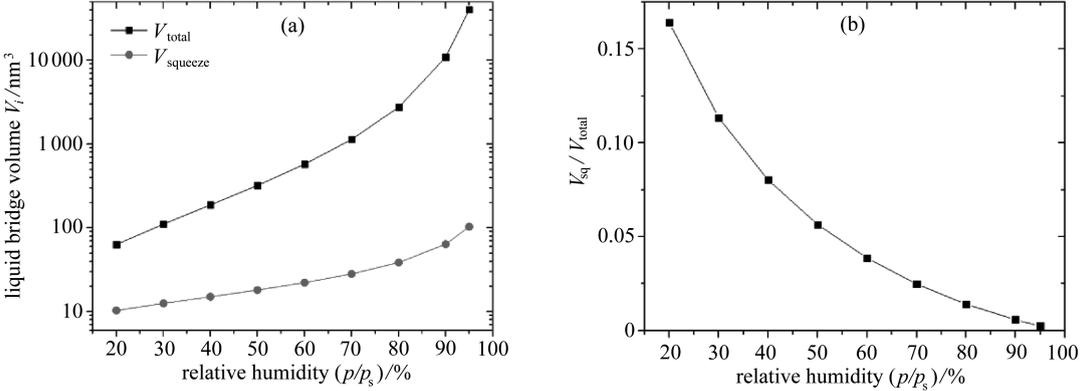


图 6 液桥体积和湿度关系 ($V_{\text{sq}}/V_{\text{total}}$ 代表液桥平衡时挤出体积与液桥总体积之比)

Fig. 6 The relationship between liquid bridge volume and relative humidity ($V_{\text{sq}}/V_{\text{total}}$ denotes the ratio of squeezed volume to total volume of liquid bridge in equilibrium)

2.2.2 毛细力

毛细力与液桥体积有直接关系,下面给出一定体积下毛细力的计算。模型如图 7 所示,图中液桥平均曲率 $1/r_1 = 1/r_a + 1/r_m$, r_a, r_m 为液桥液气界面的两个主曲率半径, θ_1, θ_2 为水在探针和样品上的接触角, β 为液桥填充角, D 为探针样品间距离。

如图 7 选取颈部横截面作为分析对象,此时毛细力由 Young-Laplace 压差引起的吸引力和界面周长上液体张力两部分组成,故毛细力

$$F = \pi r_a^2 \cdot \gamma \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_m} \right) + 2\pi r_a \gamma, \quad (15)$$

具体计算见文献[22-23]。

由式(15)可得不同湿度下毛细力如图 8 所示。

从图 8(a) 可以看到,毛细力是随着湿度的增加先增加再减少,这与大部分的实验结果是一致的。另外,从图 8(b) 还可以看到,挤出部分对毛细力的贡献是很大的,这也说明,对于轻敲模式,虽然接触时间较短,但液桥所形成的毛细力仍然是探针样品间作用力的主导成分。

2.2.3 能量耗散

能量耗散是指探针与样品分离过程中的能量损失。轻敲模式中,相位成像主要反映的是探针与样品间的能量耗散,这种能量耗散与样品特性有直接关系,但是不同湿度也会造成不同的能量耗散。这是因为不同湿度下液桥的形态是不同的,需要不同的功才能拉断它。关于液桥耗散能的详尽计算见参考文献[22-23]。这里主要讨论上述两种不同过程在不同湿度下对耗散能

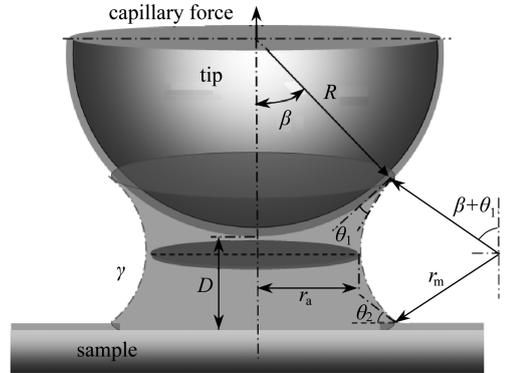


图 7 一定体积下液桥的毛细力模型

Fig. 7 The model of capillary force in the liquid bridge with a certain volume

的贡献.拉断液桥所需要的功

$$\Delta E = \int_0^{D_p} F dD, \quad (16)$$

总的能量耗散曲线和挤出液体形成液桥的能量耗散见图 9.由图 9 可以看出,总的能量随着湿度增加而提高,这与毛细力与湿度的关系是不同的.另外就是虽然挤出液体形成液桥的毛细力在整个毛细力中不能忽略,但其能量耗散在整个能量中是很小的.

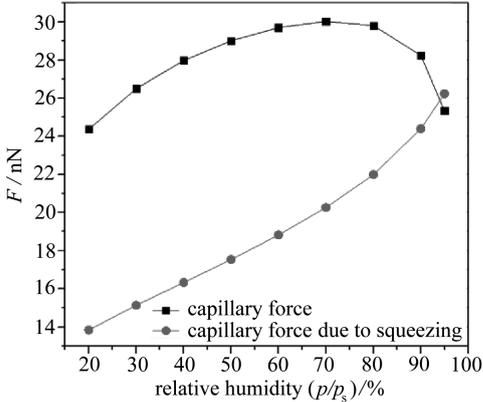


图 8(a) 瞬时过程和发展过程中毛细力与相对湿度的关系

Fig. 8(a) The relationship between capillary force and relative humidity in the instantaneous and developing processes

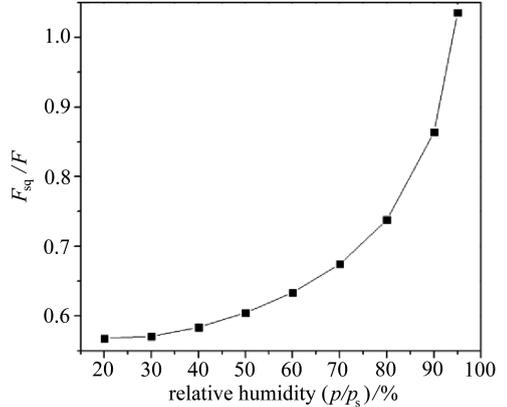


图 8(b) 不同湿度下瞬时过程毛细力占总毛细力的比重

Fig. 8(b) The ratio of capillary force in the instantaneous process to the total capillary force

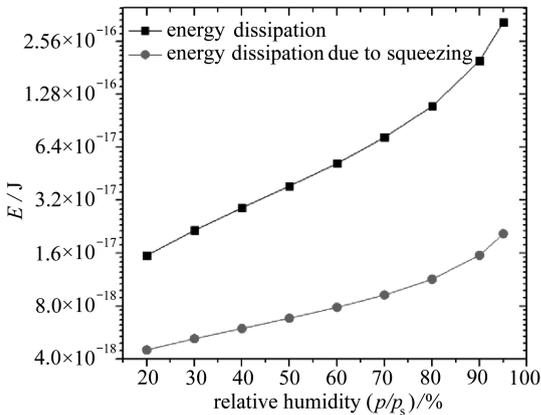


图 9(a) 瞬时过程和发展过程中能量耗散与相对湿度的关系

Fig. 9(a) The relationship between energy dissipation and relative humidity in the instantaneous and developing processes

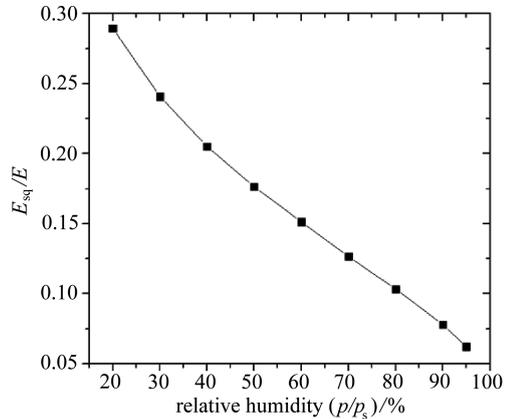


图 9(b) 不同湿度下瞬时过程能量耗散占总能量耗散的比重

Fig. 9(b) The ratio of energy dissipation in the instantaneous process to the total energy dissipation

3 结 论

AFM 中毛细力是黏附力的主要成分,分析探针与样品间液桥的动力学生成对理解黏附力至关重要.液桥主要由液膜挤出、毛细凝聚和液膜流动 3 个独立的动态过程形成.3 个过程的特征时间是不同的,因此就决定了 AFM 不同的操作方式下,3 种液桥形成机理对黏附力、能量耗

散的贡献是不同的。

从对液桥的体积贡献看,接触模式下,毛细凝聚或液膜流动(与水的黏度系数有关)占主导;轻敲模式下,液膜流动或挤出占主导,毛细凝聚效应完全可以忽略;力曲线测量中,如果黏性系数小,则液膜流动占主导,反之毛细凝聚占主导,挤出效应可以忽略。从对毛细力的贡献看,无论哪种模式,挤出效应都非常显著,后续的接触时间只会使毛细力缓慢增长。从对能量耗散的贡献看,相对于毛细力,挤出效应的作用非常有限,特别是对于湿度较高的情况。

参考文献(References):

- [1] Giessibl F J. Advances in atomic force microscopy[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2003, **75**(3): 949-983.
- [2] Gan Y. Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy[J]. *Surface Science Reports*, 2009, **64**(3): 99-121.
- [3] García R, Pérez R. Dynamic atomic force microscopy methods[J]. *Surface Science Reports*, 2002, **47**(6/8): 197-301.
- [4] Cappella B, Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy[J]. *Surface Science Reports*, 1999, **34**(1/3): 1-3, 5-105.
- [5] Wei Z, Zhao Y P. Growth of liquid bridge in AFM[J]. *Applied Physics*, 2007, **40**(14): 4368-4375.
- [6] 赵亚溥. 纳米与介观力学[M]. 北京: 科学出版社, 2014.(ZHAO Ya-pu. *Nano and Mesoscopic Mechanics*[M]. Beijing: Science Press, 2014.(in Chinese))
- [7] Weisenhorn A L, Hansma P K, Albrecht T R, Quate C F. Forces in atomic force microscopy in air and water[J]. *Applied Physics Letters*, 1989, **54**(26): 2651-2653.
- [8] Butt H J, Cappella B, Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications[J]. *Surface Science Reports*, 2005, **59**(1/6): 1-152.
- [9] Neves B R A, Leonard D N, Salmon M E, Russell P E, Troughton Jr E B. Observation of topography inversion in atomic force microscopy of self-assembled monolayers[J]. *Nanotechnology*, 1999, **10**(4): 399-404.
- [10] Palacios-Lidón E, Munuera C, Ocal C, Colchero J. Contrast inversion in non-contact dynamic scanning force microscopy: what is high and what is low? [J]. *Ultramicroscopy*, 2010, **110**(7): 789-800.
- [11] Kohonen M M, Maeda N, Christenson H K. Kinetics of capillary condensation in a nanoscale pore[J]. *Physical Review Letters*, 1999, **82**(23): 4667-4670.
- [12] Wei Z, Zhao Y P. Experimental investigation of the velocity effect on adhesion forces with an atomic force microscope[J]. *Chinese Physics Letters*, 2004, **21**(4): 616-619.
- [13] Sirghi L. Transport mechanisms in capillary condensation of water at a single-asperity nanoscopic contact[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(5): 2558-2566.
- [14] Rabinovich Y I, Singh A, Hahn M, Brown S, Moudgil B. Kinetics of liquid annulus formation and capillary forces[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(22): 13514-13523.
- [15] Zitzler L, Herminghaus S, Mugele F. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy[J]. *Physical Review B*, 2002, **66**(15): 155436.
- [16] WEI Zheng, ZHAO Ya-pu. Adhesion elastic contact and hysteresis effect[J]. *Chinese Physics*, 2004, **13**(8): 1320-1325.
- [17] Asay D B, Kim S H. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(35): 16760-16763.
- [18] Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, Salmeron M. The structure of molecularly thin films of water

- on mica in humid environments[J]. *Surface Science*, 1995, **344**(3): 221-236.
- [19] de Boer J H. *Dynamical Character of Adsorption*[M]. Oxford: Clarendon, 1953.
- [20] Israelachvili J N. *Intermolecular and Surface Forces*[M]. 2nd ed. San Diego, CA: Academic, 1992.
- [21] Dushman S. *Scientific Foundations of Vacuum Technique*[M]. New York: Wiley, 1949.
- [22] WEI Zheng, HE Meng-fu, ZHAO Wen-bin, LI Yang. Thermodynamic analysis of liquid bridge for fixed volume in atomic force microscope[J]. *Science China: Physics Mechanics & Astronomy*, 2013, **56**(10): 1962-1969.
- [23] 魏征, 陈少勇, 赵爽, 孙岩. 原子力显微镜中等容液桥的毛细力分析[J]. 应用数学和力学, 2014, **35**(4): 364-376. (WEI Zheng, CHEN Shao-yong, ZHAO Shuang, SUN Yan. Capillary force analysis of constant-volume liquid bridges in atomic force microscopes[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2014, **35**(4): 364-376. (in Chinese))
- [24] 赵亚溥. 表面与界面物理力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012. (ZHAO Ya-pu. *Surface and Interface Physics Mechanics*[M]. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese))
- [25] Asay D B, Kim S H. Effects of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, **124**(17): 4712-4715.
- [26] Verdager A, Weis C, Oncins G, Ketteler G, Bluhm H, Salmeron M. Growth and structure of water on SiO₂ films on Si investigated by Kelvin probe microscopy and in situ x-ray spectroscopies[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(19): 9699-9703.
- [27] Bhushan B, Israelachvili J N, Landman U. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale[J]. *Nature*, 1995, **374**(6523): 607-616.
- [28] Persson B N J. *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*[M]. 2nd ed. New York: Springer, 2000.
- [29] Brovchenko I, Oleinikova A. *Interfacial and Confined Water*[M]. Amsterdam, Oxford: Elsevier Science, 2008.
- [30] Tichy J A, Meyer D M. Review of solid mechanics in tribology[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, **37**(1/2): 391-400.
- [31] Peschel G, Adlfinger K H. Viscosity anomalies in liquid surface zones—IV: the apparent viscosity of water in thin layers adjacent to hydroxylated fused silica surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1970, **34**(4): 505-510.
- [32] Goertz M P, Moore N W. Mechanics of soft interfaces studied with displacement-controlled scanning force microscopy[J]. *Progress in Surface Science*, 2010, **85**(9/12): 347-397.
- [33] Chen X, Cao G X, Han A J, Punyamurtula V K, Liu L, Culligan P J, Kim T, Qiao Y. Nanoscale fluid transport: size and rate effects[J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(9): 2988-2992.
- [34] Goertz M P, Houston J E, Zhu X Y. Hydrophilicity and the viscosity of interfacial water[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(10): 5491-5497.
- [35] Feibelman P J. Effect of high-viscosity interphases on drainage between hydrophilic surfaces [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(4): 1239-1244.
- [36] Raviv U, Laurat P, Klein J. Fluidity of water confined to subnanometre films[J]. *Nature*, 2001, **413**(6851): 51-54.
- [37] Lee M, Sung B, Hashemi N, Jhe W. Study of a nanoscale water cluster by atomic force microscopy[J]. *Faraday Discussions*, 2008, **141**: 415-421.
- [38] Leng Y, Cummings P T. Fluidity of hydration layers nanoconfined between mica surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2005, **94**(2): 026101.

- [39] Lane J M D, Chandross M, Stevens M J, Grest G S. Water in nanoconfinement between hydrophilic self-assembled monolayers[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(10): 5209-5212.
- [40] Lorenz C D, Lane J M D, Chandross M, Stevens M J, Grest G S. Molecular dynamics simulations of water confined between matched pairs of hydrophobic and hydrophilic self-assembled monolayers[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(8): 4535-4542.
- [41] LI Tai-de, GAO Jian-ping, Szoszkiewicz R, Landman U, Riedo E. Structured and viscous water in subnanometer gaps[J]. *Physical Review B*, 2007, **75**(11): 115415.
- [42] Major R C, Houston J E, McGrath M J, Siepmann J I, Zhu X Y. Viscous water meniscus under nanoconfinement[J]. *Physical Review Letters*, 2006, **96**(17): 177803.

Study of Growth Mechanisms for the Liquid Bridge in Atomic Force Microscopes

WEI Zheng, ZHAO Shuang, CHEN Shao-yong, DING Wen-xuan

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P.R.China)

(Recommended by ZHAO Ya-pu, M. AMM Editorial Board)

Abstract: The liquid bridge is the main reason for image distortion of an atomic force microscope (AFM) in the atmospheric ambience, meanwhile the capillary force resulting from the liquid bridge dominates the adhesion force in this condition. Investigation of the liquid bridge is of great importance to understand the imaging mechanisms and the sample properties. Herein, 3 different growth processes were presented and analyzed for the growth mechanisms of the liquid bridge in AFMs, including the squeezing process, the capillary condensation and the motion of thin liquid film. The characteristic equilibrium times of the 3 processes are of great importance to the understanding of the liquid bridge's growth dynamics. The equilibrium time of the squeezing process depends on the contact mode, that of the capillary condensation is at the μs order of magnitude and that of the liquid film motion varies drastically with different viscosities of the liquid film. The contribution of the corresponding 3 growth mechanisms to liquid bridge volume, capillary force and energy dissipation was comparatively studied in different AFM operation modes.

Key words: atomic force microscope; liquid bridge; squeezing process; capillary condensation; motion of liquid film

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China(11072024)