



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111693737 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 202010558297.9

(22) 申请日 2020.06.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111693737 A

(43) 申请公布日 2020.09.22

(73) 专利权人 中国科学院力学研究所
地址 100190 北京市海淀区北四环西路15号

(72) 发明人 袁泉子 杨锦鸿 赵亚溥 黄先富

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11390
代理人 胡剑辉

(51) Int.Cl.
G01Q 60/40 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 110658360 A, 2020.01.07

WO 2018003991 X, 2019.06.13

CN 109765407 A, 2019.05.17

CN 106501551 A, 2017.03.15

Jie Tang et al.《Assembly of 1D Nanostructures into Sub-micrometer Diameter Fibrils with Controlled and Variable Length by Dielectrophoresis》.《Advanced Materials》.2003,第15卷(第15期),

审查员 戴瑞炬

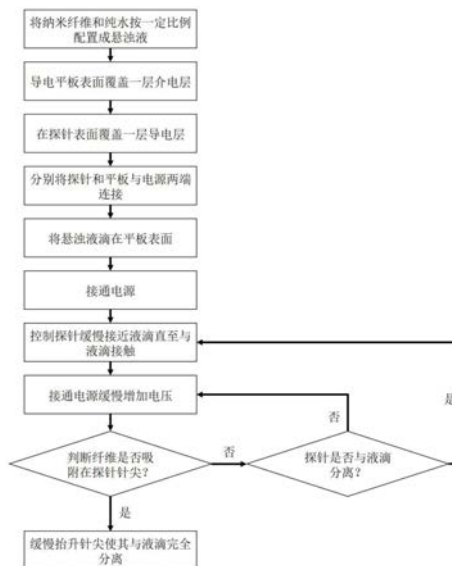
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备纳米纤维探针针尖的方法,具体步骤包括:制备基底:导电平板表面覆盖一层介电层;探针表面处理:在探针表面覆盖一层导电层;配置溶液:将纳米纤维和蒸馏水按照一定的比例配置成悬浊液;粘接纤维:控制探针慢慢接近液滴直至与液滴接触。利用电场调节液体的表面张力,控制探针和基底间液桥的形状和高度,从而实现纤维在探针表面的吸附。制备得到的纳米纤维探针针尖可以提高原子力显微镜对材料表面形貌特征的灵敏度以及力学性能测量精度,该方法同时具备控制纤维朝向的能力,因此由所述方法制备的纳米纤维可以被应用于特殊的试验和测试,该制备方法操作简单,成本较低,鲁棒性强。



1. 一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 制备基底:选择一个导电平板,在表面覆盖不导电的材料作为介电层,将导电平板与电源电极连接;

(2) 配置溶液:将直径为纳米级别的长纤维加入蒸馏水中制成悬浊液;

(3) 粘接纤维:将悬浊液滴在基底表面形成液滴,将探针缓慢靠近液滴直至接触形成液桥,接通电源电极,逐步加大电压控制液桥发生颈缩滑落,确认纤维已经吸附在探针上之后,缓慢抬升探针,直至纤维不与液滴接触;

所述纳米纤维探针针尖制作方法采用用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作装置,具体包括:探针、探针夹持机构、基底支撑机构、电源,

所述探针包括针体以及导电层,所述导电层涂覆于所述针体的表面;

所述探针夹持机构包括探针夹持端及安装于其端部的探针悬臂梁,所述探针垂直悬设安装在探针悬臂梁;

所述基底支撑机构包括导电平板和介电层,所述介电层涂覆于所述导电平板的表面;

分别将探针和导电平板与电源两端连接;

将悬浊液滴在基底支撑机构的表面上形成液滴,接通电源,通过探针夹持机构控制探针慢慢接近液滴直至与液滴接触,进行粘接纤维。

2. 根据权利要求1所述用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征在于,所述探针选择具有针尖的原子力探针,探针本身导电,则不需要对探针进行表面处理;探针本身不导电,需要对探针进行表面处理。

3. 根据权利要求2所述用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征在于,所述探针表面处理:在探针表面覆盖一层导电层,将覆盖有导电层的探针与电源电极连接。

4. 根据权利要求3所述用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征在于,所述导电层选用金、银、铜、铂导电率高的金属材料中的任意一种;所述导电层的厚度为1~100纳米,覆盖工艺选择蒸镀、电解、氧化还原反应物理或者电化学的方法中的任意一种。

5. 根据权利要求1所述用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征在于,所述步骤(1)中的介电层选择介电常数较高的介电材料,更为具体的是,聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚苯乙烯或聚酰亚胺(PI)高分子材料中的任意一种。

6. 根据权利要求1所述用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征在于,所述步骤(1)中的介电层厚度由材料的介电常数确定,一般为100~60000纳米,覆盖介电层的工艺选择:悬涂、黏附、电镀、化学沉积物理或化学方法中的任意一种。

7. 根据权利要求1所述用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征在于,所述步骤(2)中的长纤维的直径在纳米量级,选用DNA长链、蛋白质、高分子聚合物、碳纤维或其他材质的纳米丝中的任意一种;所述长纤维的长度范围为10~5000纳米。

8. 根据权利要求1所述用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征在于,当需要实现纤维定向粘接的功能时,所述步骤(2)中选用带有电荷的纤维。

9. 根据权利要求1所述用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,其特征

在于,所述悬浊液的摩尔浓度范围为1~50%;施加的电压不超过550V,悬浊液形成的液滴的体积范围为1~10微升。

一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法

技术领域

[0001] 本发明属于微纳测量、纳米材料、表面形貌测量和力学性能测试技术领域,具体涉及一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法。

背景技术

[0002] 1986年G.Binnig在扫描隧道显微镜的基础上发明了原子力显微镜(AFM),由此实现了对非导电样品原子级别的观测(LiJ,XieJ,XueW等,Microsystemtechnologies(2013)19:285-290)。原子力显微镜的性能与其所使用的探针密切相关,由于探针制备工艺的限制,目前市面的探针尖端的最小尺寸为10纳米左右,难以满足纳米结构扫描对精度的苛刻要求,目前通用的做法是将纳米结构(比如:碳纳米管)粘接在探针的针尖(中国专利申请号:CN107436366A)。目前,主流的制备方法有三种,第一种方法是通过对普通探针针尖进行修饰,粘接催化剂,之后放入纳米管反应其中,令碳纳米管在针尖处生长(CN1232813C),该方法过程繁琐,对仪器的要求高,且只适用于在针尖处粘接碳纳米管;第二种方法是将被所要吸附的纳米结构悬浮于液体表面,之后令针尖碰触水面,使得悬浮于水面的纳米结构吸附在针尖处(LeeJH,KangWS,ChoiBS等,Ultramicroscopy,(2008)108:1163-1167.),该方法对液体的密度,以及水面纳米结构的密度有严格要求,因此在制备过程中材料的消耗较大,利用率低,且无法控制纳米结构的粘接部位以及方向;第三种方法利用纤维存在极性,通过探针的尖端电场将探针吸附到针尖处(TangJ,YangG,ZhangQ等,Nanoletters(2005)5:11-14;StevensRM,Materialstoday,(2009)12:42-45),但是该方法只对存在极性的材料适用,比如碳纳米管,因此适用范围有限。因此,针对上述技术问题,如何研发一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,具有重要的现实意义。

发明内容

[0003] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,该方法通过控制电场改变针尖液桥形状、高度以及纤维朝向,最后使得纤维吸附在探针上,所述纳米纤维探针针尖用于提高原子力显微镜对材料表面形貌特征的灵敏度以及力学性能测量精度,该制备方法操作简单,成本较低,鲁棒性强。

[0004] 本发明采取的技术方案为:

[0005] 一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 制备基底:选择一个导电平板,在表面覆盖不导电的材料作为介电层,将导电平板与电源电极连接;

[0007] (2) 配置溶液:将直径为纳米级别的长纤维加入蒸馏水中制成悬浊液;

[0008] (3) 粘接纤维:将悬浊液滴在基底表面形成液滴,将探针缓慢靠近液滴直至接触形成液桥,接通电源电极,逐步加大电压控制液桥发生颈缩滑落,确认纤维已经吸附在探针上之后,缓慢抬升探针,直至纤维不与液滴接触。

[0009] 进一步的,所述探针选择具有针尖的原子力探针,探针本身导电,则不需要对探针

进行表面处理;探针本身不导电,需要对探针进行表面处理。

[0010] 更进一步的,所述探针表面处理:在探针表面覆盖一层导电层,将覆盖有导电层的探针与电源电极连接,该处理可以使得探针具有导电性。

[0011] 更进一步的,所述导电层选用金、银、铜、铂等导电率高的金属材料中的任意一种;所述导电层的厚度为1~100纳米,覆盖工艺选择蒸镀、电解、氧化还原反应物理或者电化学的方法中的任意一种。

[0012] 进一步的,所述步骤(1)中的介电层选择介电常数较高的介电材料,更为具体的是,聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚苯乙烯或聚酰亚胺(PI)高分子材料中的任意一种,所述介电层可以令探针和导电平板之间形成电容,从而通过改变电压操纵液滴形貌成为可能。

[0013] 进一步的,所述步骤(1)中的介电层厚度由材料的介电常数确定,一般为100~60000纳米,覆盖介电层的工艺选择:悬涂、黏附、电镀、化学沉积物理或化学方法中的任意一种。

[0014] 进一步的,所述步骤(2)中的长纤维的直径在纳米量级,选用DNA长链、蛋白质、高分子聚合物、碳纤维或其他材质的纳米丝中的任意一种;所述长纤维的长度范围为10~5000纳米;所述纤维吸附在探针尖端后可以代替原有的探针针尖用于扫描样品表面形貌,由于纤维直径小于原有针尖,所以扫面精度更高。

[0015] 进一步的,当需要实现纤维定向排列的功能时,所述步骤(2)中的长纤维选用带有电荷或极性的纤维。该功能实现只需要更换带有电荷或极性的纤维即可。

[0016] 进一步的,所述悬浊液的摩尔浓度范围为1~50%;施加的电压不超过550V,悬浊液形成的液滴的体积范围为1~10微升。

[0017] 用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作装置,具体包括:探针、探针夹持机构、基底支撑机构、电源,

[0018] 所述探针包括针体以及导电层,所述导电层涂覆于所述针体的表面;

[0019] 所述探针夹持机构包括探针夹持端及安装于其端部的探针悬臂梁,所述探针垂直悬设安装在探针悬臂梁;

[0020] 所述基底支撑机构包括导电平板和介电层,所述介电层涂覆于所述导电平板的表面;

[0021] 分别将探针和导电平板与电源两端连接;

[0022] 将悬浊液滴在基底支撑机构的表面上形成液滴,接通电源,通过探针夹持机构控制探针慢慢接近液滴直至与液滴接触,进行粘接纤维;

[0023] 粘接过程中液体最小半径r满足关系式

$$[0024] \quad r = \frac{4(\gamma_2 - \gamma_1)}{\cos \theta \epsilon_0 E^2}$$

[0025] 其中 γ_2 是导电涂层的表面张力, γ_1 是固液界面的表面张力, ϵ_0 是真空介电常数, E 是电场强度, θ 是接触角,接触角与电压间存在对应的关系曲线。

[0026] 逐步加大电压使得当液体最小半径减小,当最小半径减小到纤维的半径时,长纤维会吸附在探针,从而实现粘接;

[0027] 这一过程中吸附力由大变小,当吸附力直至不变时,则可以认为纤维已经吸附在

探针上之后,此时缓慢抬升探针,使纤维不与液体接触。

[0028] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0029] 本发明是利用电场调节液体的表面张力,控制探针和基底间液桥的形状和高度,从而实现纤维在探针表面的吸附,所述纳米纤维探针针尖可以提高原子力显微镜对材料表面形貌特征的灵敏度以及力学性能测量精度。

[0030] 首先,该方法可选用的纤维类型广泛,因此通过选取不同类型的纤维从而实现针尖功能的多样化,另外该方法可以调节电场,从而具备控制带电纤维朝向的能力,可以控制纤维粘接的方向性,因此使用该方法所制备的针尖可用于一些特殊的实验测试;

[0031] 其次,在所述制备方法中,当纤维的长度大于液滴初始的最小半径,便可以保证纤维在探针表面粘接的成功率,因此悬浊液的利用率高,且对悬浊液的浓度没有严格要求,鲁棒性强;

[0032] 再次,该制备方法相对简单,只需要使用原子力显微镜的加电模块就可实现,便于在普通实验室中开展,制备成本相对较低。

附图说明

[0033] 图1为本发明中的用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖装置的结构示意图。

[0034] 其中,1、探针夹持端;2、探针悬臂梁;3、探针;4、悬浊液滴;5、介电层;6、导电平板;7、电源。

[0035] 图2为本发明中纳米纤维探针针尖结构示意图。

[0036] 其中,21、普通原子力探针;22、导电层;23、长纤维。

[0037] 图3为本发明中探针制备的原理图。

[0038] 其中,31、导电层;32、介电层;33、长纤维。

[0039] 图4为本发明中的于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作流程图。

具体实施方式

[0040] 现结合附图对本发明的具体实施方式作进一步说明。

[0041] 实施例1

[0042] 如图1所示,一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作设备,具体包括:探针、探针夹持机构、基底支撑机构、电源,

[0043] 所述探针包括针体以及导电层,所述导电层涂覆于所述针体的表面;

[0044] 所述探针夹持机构包括探针夹持端及安装于其端部的探针悬臂梁,所述探针垂直悬设安装在探针悬臂梁;

[0045] 所述基底支撑机构包括导电平板和介电层,所述介电层涂覆于所述导电平板的表面;

[0046] 分别将探针和导电平板与电源两端连接;

[0047] 将悬浊液滴在基底支撑机构的表面上形成液滴,接通电源,通过探针夹持机构控制探针慢慢接近液滴直至与液滴接触,进行粘接纤维。

[0048] 上述设备采用的仪器选择原子力显微镜。

[0049] 如图3所示,导电层31、介电层32、长纤维32的粘接示意图。

[0050] 粘接过程中液体最小半径 r 满足关系式

$$[0051] \quad r = \frac{4(\gamma_2 - \gamma_1)}{\cos \theta \varepsilon_0 E^2}$$

[0052] 其中 γ_2 是导电涂层的表面张力, γ_1 是固液界面的表面张力, ε_0 是真空介电常数, E 是电场强度, θ 是接触角,接触角与电压间存在对应的关系曲线。

[0053] 逐步加大电压使得当液体最小半径减小,当最小半径减小到纤维的半径时,长纤维会吸附在探针,从而实现粘接;

[0054] 这一过程中吸附力由大变小,当吸附力直至不变时,则可以认为纤维已经吸附在探针上之后,此时缓慢抬升探针,使纤维不与液体接触。

[0055] 实施例2

[0056] 如图4所示,一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,该方法包括如下步骤:

[0057] 1) 制备基底:准备一个能导电的平板,该导电平板的粗糙度 R_a 应小于0.1微米,所述导电平板的材质可以是任意导电固体,平板的尺寸无严格要求,鉴于该制备过程多在原子力显微镜下进行,因此推荐的尺寸为 $10 \times 10 \times 0.5$ 毫米,在平板表面覆盖不导电的材料作为介电层,介电层的厚度以及覆盖方式与其所选用的材质有关,通常厚度范围为100~60000纳米,推荐使用悬涂的方法将聚二甲基硅氧烷PDMS (PDMS和交联剂的质量比例为10:1)附着于导电平板表面,悬涂厚度为50微米,将导电平板与电源电极连接;

[0058] 2) 探针表面处理:在探针表面覆盖一层导电材料,所述导电层的厚度为1~100纳米,所述导电材料采用银导电率高的金属,覆盖工艺选择电解的方法,将覆盖有导电层的探针与所述电源电极连接,该电极未与基底连接,该处理可以使得探针具有导电性;

[0059] 3) 配置溶液:将直径为纳米级别的长纤维,所述纤维的长度范围为10~5000纳米,纤维的材质无严格要求,推荐使用蛋白质纳米丝,加入液体中制成悬浊液,悬浊液的摩尔浓度范围为1~50%,所述液体通常使用蒸馏水;

[0060] 4) 粘接纤维:将所述悬浊液滴在基底表面液滴的体积为大于1微升,推荐使用原子力显微镜将探针缓慢靠近液滴直至接触形成液桥,然后通电,随后逐步加大电压,当吸附力由大变小直至不变,则可以认为纤维已经吸附在探针上之后,此时缓慢抬升探针,使纤维不与液体接触。

[0061] 如图3所示,粘接过程中液体最小半径 r 满足关系式

$$[0062] \quad r = \frac{4(\gamma_2 - \gamma_1)}{\cos \theta \varepsilon_0 E^2}$$

[0063] 其中 γ_2 是导电涂层的表面张力, γ_1 是固液界面的表面张力, ε_0 是真空介电常数, E 是电场强度, θ 是接触角,接触角与电压间存在对应的关系曲线。

[0064] 不考虑液滴的底面面积变化对电容大小的影响,PDMS的介电常数为为25.14pF/m,液滴同PDMS表面所组成的电容大小近似为10pF。则当接触角从 108.7° 变为 86.1° 时,液滴中的残余电荷量约为1.8nC。当接触角从 86.1° 变为 79.0° 时,液滴中的残余电荷量增加了

0.5nC,变为2.3nC。

[0065] 如图2所示,上述方法制备得到的纳米纤维探针针尖结构,其中,21、普通原子力探针21的端部粘接导电层22,导电层22的下端粘接长纤维23,该纳米纤维探针针尖可以提高原子力显微镜对材料表面形貌特征的灵敏度以及力学性能测量精度。

[0066] 实施例3

[0067] 如图4所示,一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,该方法包括如下步骤:

[0068] 1) 制备基底:准备一个能导电的平板,该导电平板的粗糙度Ra应小于0.1微米,所述导电平板的材质可以是任意导电固体,平板的尺寸无严格要求,鉴于该制备过程多在原子力显微镜下进行,因此推荐的尺寸为10*10*0.5毫米,在平板表面覆盖不导电的材料作为介电层,介电层的厚度以及覆盖方式与其所选用的材质有关,通常厚度范围为100~60000纳米,推荐使用悬涂的方法将聚苯乙烯(聚苯乙烯和交联剂的质量比例为10:1)附着于导电平板表面,黏附厚度为50微米,将导电平板与电源电极连接;

[0069] 2) 探针表面处理:在探针表面覆盖一层导电材料,所述导电层的厚度为1~100纳米,所述导电材料采用导电玻璃,覆盖工艺选择蒸镀的方法,将覆盖有导电层的探针与所述电源电极连接,该电极未与基底连接;

[0070] 3) 配置溶液:将直径为纳米级别的长纤维,所述纤维的长度范围为10~5000纳米,纤维的材质无严格要求,推荐使用碳纤维纳米丝,加入液体中制成悬浊液,悬浊液的摩尔浓度范围为1~50%,所述液体通常使用蒸馏水;

[0071] 4) 粘接纤维:将所述悬浊液滴在基底表面液滴的体积为大于1微升,推荐使用原子力显微镜将探针缓慢靠近液滴直至接触形成液桥,然后通电,随后逐步加大电压,当吸附力由大变小直至不变,则可以认为纤维已经吸附在探针上之后,此时缓慢抬升探针,使纤维不与液体接触。

[0072] 如图2所示,上述方法制备得到的纳米纤维探针针尖结构,其中,21、普通原子力探针21的端部粘接导电层22,导电层22的下端粘接长纤维23,该纳米纤维探针针尖可以提高原子力显微镜对材料表面形貌特征的灵敏度以及力学性能测量精度。

[0073] 实施例4

[0074] 如图4所示,一种用于样品表面形貌测量的纳米纤维探针针尖制作方法,该方法包括如下步骤:

[0075] 1) 制备基底:准备一个能导电的平板,该导电平板的粗糙度Ra应小于0.1微米,所述导电平板的材质可以是任意导电固体,平板的尺寸无严格要求,鉴于该制备过程多在原子力显微镜下进行,因此推荐的尺寸为10*10*0.5毫米,在平板表面覆盖不导电的材料作为介电层,介电层的厚度以及覆盖方式与其所选用的材质有关,通常厚度范围为100~60000纳米,推荐使用悬涂的方法将聚酰亚胺(PI)(PI和交联剂的质量比例为10:1)附着于导电平板表面,电镀厚度为50微米,将导电平板与电源电极连接;

[0076] 2) 探针表面处理:在探针表面覆盖一层导电材料,所述导电层的厚度为1~100纳米,所述导电材料采用铜导电率高的金属,覆盖工艺选择氧化还原反应的方法,将覆盖有导电层的探针与所述电源电极连接,该电极未与基底连接;

[0077] 3) 配置溶液:将直径为纳米级别的长纤维,所述纤维的长度范围为10~5000纳米,

纤维的材质无严格要求,推荐使用高分子聚合物纳米线,加入液体中制成悬浊液,悬浊液的摩尔浓度范围为1~50%,所述液体通常使用蒸馏水;

[0078] 4) 粘接纤维:将所述悬浊液滴在基底表面液滴的体积为大于1微升,推荐使用原子力显微镜将探针缓慢靠近液滴直至接触形成液桥,然后通电,随后逐步加大电压,当吸附力由大变小直至不变,则可以认为纤维已经吸附在探针上之后,此时缓慢抬升探针,使纤维不与液体接触。

[0079] 如图2所示,上述方法制备得到的纳米纤维探针针尖结构,其中,21、普通原子力探针21的端部粘接导电层22,导电层22的下端粘接长纤维23,该纳米纤维探针针尖可以提高原子力显微镜对材料表面形貌特征的灵敏度以及力学性能测量精度。

[0080] 上述实施例2-4所对应的方法制备的探针在性能上接近,优点在于便于实验室操作。

[0081] 以上所述并非是对本发明的限制,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明实质范围的前提下,还可以做出若干变化、改型、添加或替换,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

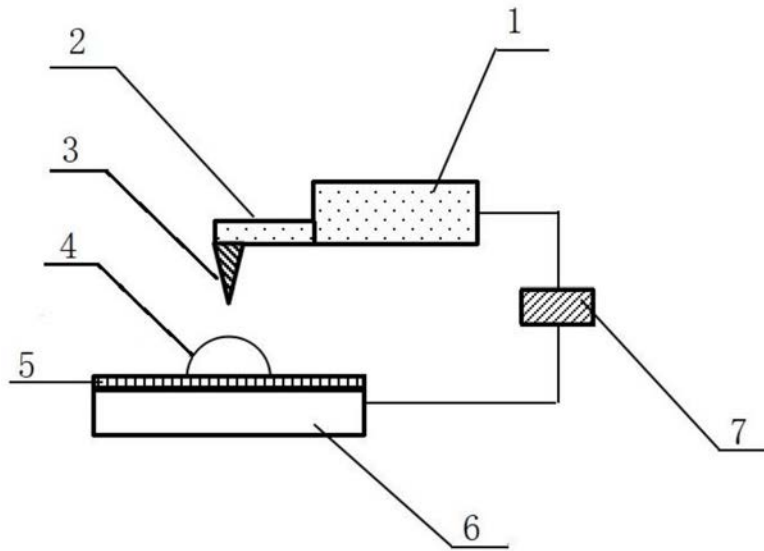


图1

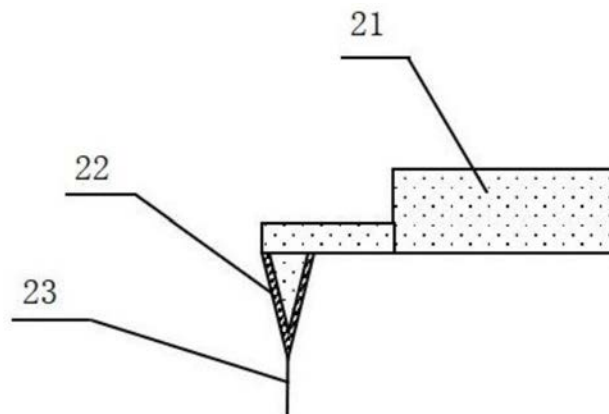


图2

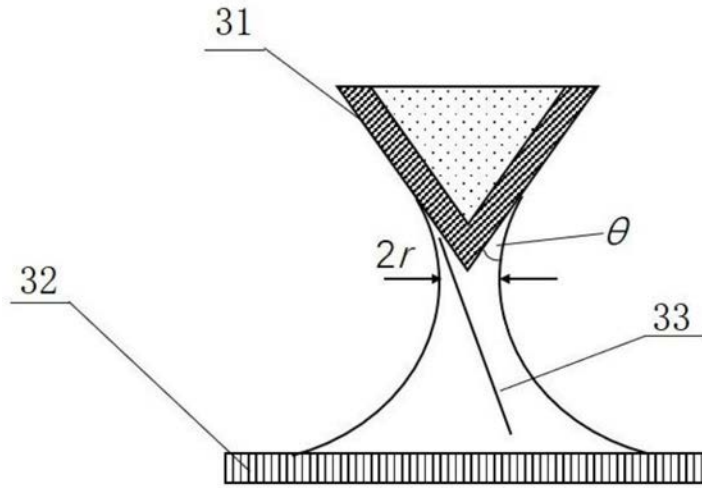


图3

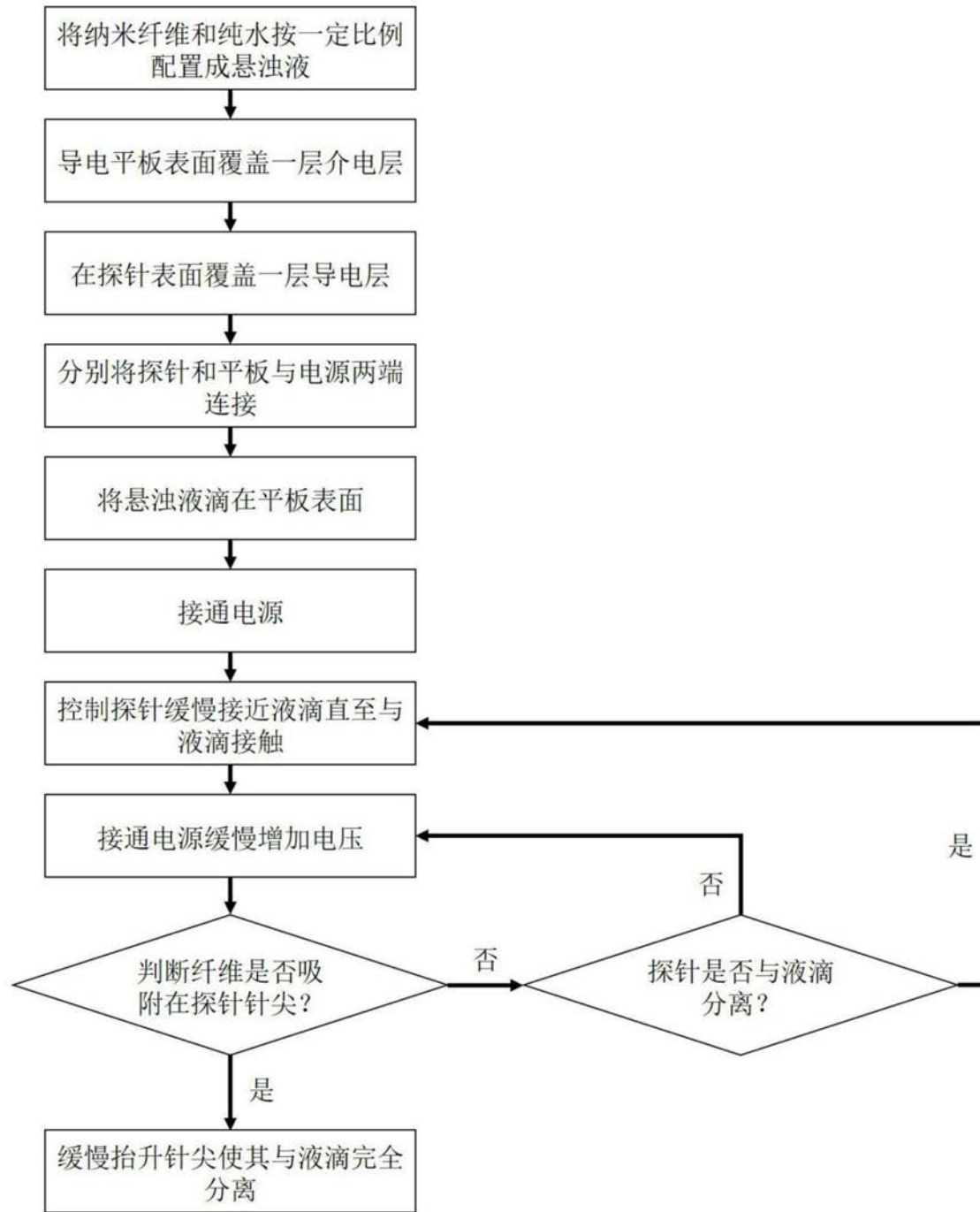


图4