

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 2 月 4 日 (04.02.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/017331 A1

(51) 国际专利分类号:
G01Q 60/24 (2010.01) *G01Q 60/38* (2010.01)
G01Q 60/26 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/120657

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 25 日 (25.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910688409.X 2019 年 7 月 29 日 (29.07.2019) CN

(71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园,
Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 刘大猛(LIU, Dameng); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 庞华(PANG, Hua); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 沙田东(SHA, Tiandong); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 房亮(FANG, Liang); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 李津津(LI, Jinjin); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。 雒建斌(LUO, Jianbin); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR ACHIEVING ULTRA-LUBRICITY BETWEEN AFM PROBE HAVING CONICAL TIP AND GRAPHITE SURFACE

(54) 发明名称: 一种实现锥形针尖的AFM探针与石墨表面之间超滑的方法

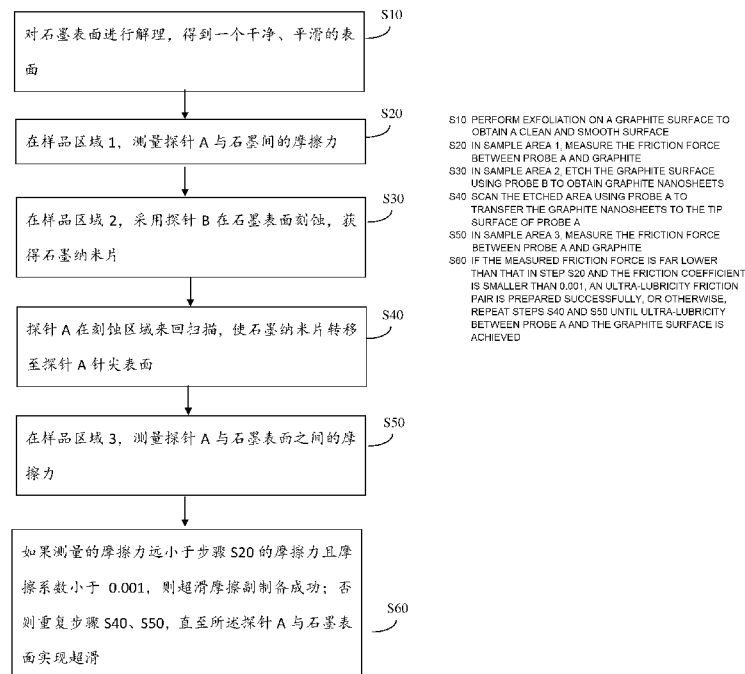


图 1

(57) Abstract: A method for achieving ultra-lubricity between an AFM probe having a conical tip and a graphite surface. Nano-etching is performed on a graphite surface by means of a probe having a relatively high elasticity coefficient to obtain delaminated graphite nanosheets; and then, the graphite nanosheets attaches to the probe tip surface by means of friction transfer in the etched area by using a probe having a relatively low elasticity coefficient. A preparation method for an ultra-lubricity friction pair provided is not only suitable for graphite, but also suitable for materials such as molybdenum disulfide and boron nitride. A homogeneous friction pair or

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

a heterogeneous friction pair prepared by means of the present method is capable of entering an ultra-lubricity state quickly and has good stability.

(57) 摘要: 一种实现锥形针尖的AFM探针与石墨表面之间超滑的方法, 通过弹性系数较高的探针在石墨表面进行纳米刻蚀从而剥离出石墨纳米片, 再采用弹性系数较低的探针在刻痕区域通过摩擦转移使石墨纳米片包裹于探针针尖表面, 提供的超滑摩擦副的制备方法不仅适用于石墨, 还适用于二硫化钼、氮化硼等材料, 通过该方法制备的同质摩擦副或异质摩擦副具有进入超滑状态快、稳定性好等特点。

一种实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法

技术领域

本发明涉及纳米摩擦学领域，具体而言，涉及一种实现锥形针尖的原子力显微镜探针（AFM）针与石墨表面之间超滑的方法。

5 背景技术

石墨是一种层状材料，每一层均由 sp^2 杂化类型的碳原子构成，强度高、稳定性好；层间靠范德华力连接，层间剪切力很小，因此石墨层间滑动的阻力很小。目前已有学者使用球形针尖的原子力显微镜探针测量石墨表面的摩擦力，摩擦系数在 0.0003~0.003 范围内，说明原子力显微镜探针针尖与石墨表面之间处于“超滑”状态。实现球形针尖的原子力显微镜探针与石墨表面之间超滑的方法有两种：一是通过化学气相沉积法(CVD)在球形针尖表面沉积石墨烯，避免了在摩擦力测试过程中探针针尖与石墨表面的直接接触，降低了摩擦力；二是将球形探针在石墨表面反复摩擦，一段时间后石墨表面破损产生的石墨烯碎屑粘附在球形探针表面，摩擦过程变成了石墨烯碎屑与石墨表面的摩擦（即石墨的层间滑动摩擦），因此摩擦力很小。但这两种方法都存在一定的局限性。第一种方法使用 CVD 沉积石墨烯的成本太高，而且得到的石墨烯通常含有较多缺陷；第二种方法因为探针的球形针尖与石墨表面的真实接触面积非常大导致接触压强很低，所以很难使石墨的表面发生磨损。如果石墨表面没有磨损，就不会产生石墨烯纳米片，更不会有石墨烯纳米片转移到球形针尖的表面。为了使石墨表面发生磨损并且使石墨烯纳米片转移到球形针尖表面，球形针尖需要进行多次且长时间的摩擦测量才能使石墨表面破损，造成实验效率低下。

无论是表征材料的形貌还是测量材料的摩擦力，原子力显微镜最常用的探针针尖为锥形，尖端的曲率半径不超过 10 纳米。和球形针尖的探针相比，锥形针尖的探针在相同的法向载荷下具有更高的接触压强，更容易使材料表面产生褶皱和磨损，并从材料表面剥离出纳米片。而且锥形针尖的探针在原子力显微镜实验中通用性高、测量灵敏度高、容易进行侧向力标定，所以具有锥形针尖的探针是研究石墨等材料超滑的理想工具。

目前已有人实现了锥形针尖的探针与石墨表面之间的超滑，方法是使探针在石墨表面进行长时间的摩擦，缺点是石墨烯碎屑转移至锥形针尖表面是小概率事件，该方法耗时较长。

发明内容

本申请提供一种实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，包括如下步骤：

S10.对石墨表面进行解理；

5 S20.在解理后的所述石墨表面选择一块没有褶皱且没有杂质的第一样品区域，将第一探针安装到原子力显微镜上，选择所述第一样品区域作为摩擦力测试区域，调整原子力显微镜的工作模式为侧向力模式，在所述第一样品区域获取正向侧向力信号和反向侧向力信号，通过所述正向侧向力信号和反向侧向力信号获得所述第一探针的针尖与石墨表面之间的第一摩擦力和第一摩擦系数；

10 S30. 将第二探针安装到原子力显微镜上，选择一个表面没有褶皱及杂质的第二样品区域，在原子力显微镜的工作模式为轻敲模式下测量所述第二样品区域的表面形貌；将原子力显微镜的工作模式切换至接触模式，控制所述第二探针在所述第二样品区域表面进行刻蚀，获得纳米片；刻蚀过程中可切换至轻敲模式，再次测量所述第二样品区域的表面形貌，在所述第二样品区域的表面形貌显示出刻痕后停止刻蚀；

15 S40.将原子力显微镜的所述第二探针更换为所述第一探针，变更原子力显微镜的工作模式为接触模式，所述第一探针在刻痕区域来回扫描；

S50.在样品表面选择一个没有刻痕及碎屑的第三样品区域，在侧向力模式下，获得所述第一探针的针尖与石墨表面之间的第二摩擦力和第二摩擦系数；

20 S60.判断是否所述第二摩擦力远小于所述第一摩擦力且所述第二摩擦系数小于预设阈值；如果否，重复 S40 及 S50，直至所述第一探针的针尖与石墨表面实现超滑；

其中，所述第一探针的弹性系数小于所述第二探针的弹性系数。

一实施例中，所述第一探针的弹性系数为 3.5 N/m，所述第二探针的弹性系数为 34N/m。

25 一实施例中，在 S30 中，所述第二探针的扫描范围在 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 以上，从所述扫描范围中选取一个边长为 $20\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的正方形区域作为后续的刻蚀区域。

一实施例中，在 S30 中，在所述刻蚀的过程中，所述第二探针的针尖在所述石墨表面运动的轨迹与通过原子力显微镜画出的路径一致。

一实施例中，在 S30 中，刻蚀路径形成的形状是任意的。

30 一实施例中，刻蚀路径形成的形状为两个直径不同的同心圆，两个同心圆的直径范围为 $27\sim 28\mu\text{m}$ 。

一实施例中，在 S30 中，对所述第二探针的针尖施加的法向载荷能够满足使所述石墨表面破损。

一实施例中，在步骤 S30 中，原子力显微镜中的电流设定值为 8~10nA，对应的所述第二探针的针尖的法向载荷为 4000~7000nN。

5 一实施例中，所述第一探针和所述第二探针均为硅探针。

一实施例中，在 S20 中，在原子力显微镜中更改电流设定值从而改变所述第一探针的法向载荷，在侧向力模式下，测量所述第一样品区域在不同法向载荷下的侧向力信号，从而获得不同载荷下的所述第一摩擦力，所述第一摩擦系数为所述第一摩擦力随法向载荷变化的曲线的斜率。

10 一实施例中，在 S20 中，选择所述第一样品区域中尺寸为 600nm×600nm 的一表面作为摩擦力测试的扫描区域。

一实施例中，所述预设阈值为 0.001。

与现有技术相比较，本发明具有如下技术效果：

15 1、采用不同弹性系数的探针 B 和 A，分别进行刻蚀和摩擦转移，且通过透射电子显微镜来观测原子力显微镜探针 A、B 针尖的表面形貌，在石墨表面进行纳米刻蚀的探针 B 的针尖上没有任何转移层，证明了纳米刻蚀并不会使石墨纳米片转移到探针针尖上；而在石墨表面刻痕区域进行反复多次摩擦的探针 A 的针尖可以看到清晰的层状结构，本发明发现只有摩擦过程才会诱发石墨纳米片的转移。

20 2、刻蚀路径形状为两个直径不同的同心圆，使得纳米片不仅沿着刻痕的轨迹分布，而且在圆形刻痕的内部和外部也存在较多的纳米片，极大地提高了石墨碎屑转移到硅探针针尖上的概率，且耗时短。

3、通过拉曼光谱检测，纳米刻蚀过程中锐利的探针针尖将石墨表面划破并剥离了大量的石墨纳米片，这些石墨纳米片没有发生其他的物理变化或化学反应，具有较高的纯净度，为向探针针尖的摩擦转移提供了良好的条件。

25 4、针尖在石墨表面扫描距离超过 1 万微米后依然保持着超低摩擦力，这表明用本发明方法制备的针尖-石墨超滑摩擦副具有很好的稳定性。

5、采用本发明制备方法制得的摩擦副能够大大减小摩擦力和摩擦系数（即是摩擦力随法向载荷变化关系的拟合直线斜率），探针 A 在摩擦刻痕之前的摩擦系数为 0.00213，而摩擦刻痕之后的摩擦系数低至 0.0007，达到了超滑状态，对纳米摩擦学的研究具有重要意义。

30

6、本发明所提供的超滑摩擦副的制备方法不仅适用于石墨，还适用于二硫化钼、氮化硼等材料。本发明方法制备的同质摩擦副或异质摩擦副具有进入超滑状态快、稳定性好等特点。

本申请的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得
5 明显，或通过本申请的实践了解到。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本申请的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以
10 根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 为本发明制备方法的流程图。

图 2 为本发明石墨表面刻痕的 200 倍光学显微镜图像，1#~5#为检测点。

图 3 为本发明图 2 中 5 个点的拉曼光谱图。

图 4 为本发明硅探针在石墨表面刻痕摩擦之前和摩擦之后的摩擦力随法向载荷的变
15 化关系图。

图 5 为本发明硅探针在石墨表面刻痕摩擦之前和摩擦之后的摩擦力随针尖扫描距离的变化关系图（法向载荷始终是 422.6nN）。

图 6 为使用锥形针尖的硅探针在二维材料表面实现超滑的方法图解。

具体实施方式

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。通常在此处附图中描述和示出的本申请实施例的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。

因此，以下对在附图中提供的本申请的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本申请的范围，而是仅仅表示本申请的选定实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

应注意到：相似的标号和字母在下面的附图中表示类似项，因此，一旦某一项在一个附图中被定义，则在随后的附图中不需要对其进行进一步定义和解释。

根据本申请一种实现锥形针尖的原子力显微镜探针与石墨表面之间超滑的方法，如图 1 所示，包括如下步骤：

S10. 对石墨表面进行解理。

一实施例中，可以使用 3M Scotch™ 透明胶带对 ZYA 级石墨表面进行解理，得到一个干净、平滑的石墨表面。

S20. 在解理后的所述石墨表面选择一块没有褶皱且没有杂质的第一样品区域，将第一探针安装到原子力显微镜上，选择所述第一样品区域作为摩擦力测试区域，调整原子力显微镜的工作模式为侧向力模式，在所述第一样品区域获取正向侧向力信号和反向侧向力信号，通过所述正向侧向力信号和反向侧向力信号获得所述第一探针的针尖与石墨表面之间的第一摩擦力和第一摩擦系数；

通过原子力显微镜的光学显微成像系统在所述石墨表面选择一块光滑、没有褶皱且没有杂质的第一样品区域（样品区域 1），将第一探针（探针 A）安装到原子力显微镜上，然后将探针 A 移动到样品区域 1。

在选定的样品区域 1，使原子力显微镜工作在接触模式下测量表面形貌，探针 A 扫描范围要尽可能大，最好在 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 以上。获得的表面形貌图中可能会包含多个原子台阶，选择其中的一块没有原子台阶的区域作为摩擦力的测试区域。优选的，样品区域 1 中作为摩擦力测试的扫描区域尺寸为 $600\ \text{nm} \times 600\ \text{nm}$ 。

调整原子力显微镜工作模式为侧向力测量模式，在刚刚选定的扫描区域获取探针 A 正向和反向两个方向的侧向力信号，从而获得探针 A 针尖与样品表面间的摩擦力。之后在原子力显微镜的控制软件中更改电流设定数值从而改变探针的法向载荷，在不同法向载荷下测量选定的样品区域 1 的摩擦力，摩擦力随载荷变化曲线的斜率即为摩擦系数。

一实施例中，探针 A 的弹性系数为 $3.5\ \text{N/m}$ 。

S30. 将第二探针安装到原子力显微镜上，选择一个表面没有褶皱及杂质的第二样品区域，在原子力显微镜的工作模式为轻敲模式下测量所述第二样品区域的表面形貌；将原子力显微镜的工作模式切换至接触模式，控制所述第二探针在所述第二样品区域表面进行刻蚀，获得纳米片；刻蚀过程中可切换至轻敲模式，再次测量所述第二样品区域的表面形貌，在所述第二样品区域的表面形貌显示出刻痕后停止刻蚀；

一实施例中，第二探针（探针 B）的弹性系数为 $34\ \text{N/m}$ 。

具体实施时，将弹性系数为 $34\ \text{N/m}$ 的探针 B 安装到原子力显微镜的探针座上，以原子力显微镜的光学显微成像为参照，更改探针微悬臂梁末端相对于石墨表面的位置，

再次选择一个表面平滑、没有褶皱且没有杂质的样品区域（第二样品区域）2。在选定的样品区域 2 使用轻敲模式测量表面形貌，探针扫描范围在 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 以上。从获得的表面形貌中选取一个边长为 $20\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的正方形区域，要求尽可能平坦但不一定整个区域都在一个原子台阶面上。

5 将原子力显微镜的工作模式切换至接触模式，探针 B 在第二次测得的表面形貌的区域上画出刻蚀路径，本实施例的刻蚀路径形状为圆形，纳米刻蚀的过程中，探针 B 针尖在石墨表面运动的轨迹与用户在原子力显微镜的控制软件上画出的路径一致，为了使石墨表面破损，原子力显微镜对探针 B 针尖施加的法向载荷应该尽可能大（几千纳牛）。具体的，本实施例中，原子力显微镜的探针针尖法向载荷约为 $4000\sim 7000\text{ nN}$ ，由于探
10 针 B 针尖非常尖锐，所以探针留下的刻痕宽度是纳米尺度的，原子力显微镜的光学显微成像系统观察不到刻痕的存在，只有再次在轻敲模式下扫描样品表面的形貌才能获得刻痕的形貌图，通过石墨表面刻痕区域的表面形貌可以看到刻痕周围存在许多碎屑，是在纳米刻蚀过程中被针尖从石墨表面剥离下来的。

S40. 将原子力显微镜的所述第二探针更换为所述第一探针，变更原子力显微镜的工作模式为接触模式，所述第一探针在刻痕区域来回扫描；
15

具体地，再次将原子力显微镜的探针更换为之前使用过的弹性系数为 3.5 N/m 的探针 A，变更原子力显微镜的工作模式为接触模式，测量刻痕的形貌，本实施例在石墨表面留下的刻痕为直径 $27\mu\text{m}$ 左右的圆形。接下来以圆周的一小段为中心扫描 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 范围内的形貌或摩擦力，只要是接触模式下针尖在刻痕处反复地扫描即可，测量信号可
20 以随意。该步骤的目的是使探针针尖与纳米刻蚀产生的石墨碎屑充分接触，提高石墨碎屑转移到探针针尖上的概率。

S50. 在样品表面选择一个没有刻痕及碎屑的第三样品区域，在侧向力模式下，获得所述第一探针的针尖与石墨表面之间的第二摩擦力和第二摩擦系数；

具体地，在样品表面选择一个没有刻痕、没有碎屑并且表面平滑的样品区域 3（第三样品区域），尺寸最好在 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 以上。探针 A 在接触模式下获取表面形貌后，选取一个原子台阶面测量多个法向载荷下的第二摩擦力，第二摩擦力随载荷变化曲线的斜率即为第二摩擦系数。
25

S60. 判断是否所述第二摩擦力远小于所述第一摩擦力且所述第二摩擦系数小于预设阈值；如果否，重复 S40 及 S50，直至所述第一探针的针尖与石墨表面实现超滑；

30 一实施例中，预设阈值为 0.001。第二摩擦力小于所述第一摩擦力且第二摩擦系数小

于预设阈值，那么超滑摩擦副制备成功；否则重复步骤 S40、S50，直至所述探针 A 的针尖与石墨表面实现超滑。

在纳米刻蚀之后，石墨表面刻痕区域的形貌由原子力显微镜测得，探针在石墨表面刻蚀之后留下了明显的圆形刻痕，破坏了石墨原来的表面；同时，刻痕周围存在许多碎屑，根据标尺可以判断出这些碎屑的尺寸在十几纳米到几百纳米的范围内，因此这些碎屑被称为“纳米片”。

在完成步骤 S10-S60 后，使用扫描电子显微镜获取了石墨表面刻痕区域的形貌图，可以观察到，碎屑不仅沿着刻痕的轨迹分布，而且在圆形刻痕的内部和外部也存在较多的碎屑。这是因为探针针尖在刻痕区域反复摩擦的过程中，针尖划破了刻痕的边缘，加剧了刻痕周围的破损，产生了更多的碎屑，并将部分碎屑“推”到了离刻痕轨迹较远的区域。石墨表面有如此多可观测的碎屑，也极大地提高了石墨碎屑转移到硅探针针尖上的概率。

通过拉曼光谱检测，如图 2 所示，在石墨表面刻痕区域选择了 5 个检测点，如图 3 所示，根据 G 峰和 2D 峰的波数和形状可以判断这 5 条谱线都是石墨的谱线，而且没有其他材料的特征峰，所以 1#~4#位置的碎屑都是石墨碎屑。另外，石墨碎屑位置（1#~4#）的拉曼谱线都出现了 D 峰（1350 cm^{-1} ）而无碎屑区域（5#）的谱线没有。D 峰的出现通常是因为石墨表面的缺陷使石墨露出了边界，破坏了原有晶格的对称性。而纳米刻蚀留下的刻痕使石墨表面出现了边界，刻蚀产生的石墨纳米片也存在边界，因此 1#~4#的拉曼谱线出现了 D 峰。根据拉曼光谱检测的结果可知，即纳米刻蚀过程中锐利的探针针尖将石墨表面划破并剥离了大量的石墨纳米片，没有发生其他的物理变化或化学反应。这说明石墨表面的这些石墨纳米片具有较高的纯净度，这也为向探针针尖的摩擦转移提供了良好的条件。

步骤 S20 和 S50 测量的摩擦力和摩擦系数对比如图 4 所示。通过更改原子力显微镜控制软件中的设定值来控制探针 A 针尖施加在石墨表面的法向载荷，根据探针标定的结果可以换算出实验中法向载荷的变化范围在 0~1370 nN 之间。从图 4 可以看出，探针 A 摩擦过刻痕后的摩擦力较之前有所减小，当法向载荷越大时摩擦力减小的幅度越大。摩擦系数为摩擦力随法向载荷变化关系的拟合直线斜率，探针 A 在摩擦刻痕之前的摩擦系数为 0.00213，而摩擦刻痕之后的摩擦系数低至 0.0007，达到了超滑状态。

由此可知，石墨纳米片使针尖-石墨摩擦副实现超滑的机理主要有两点：一是石墨纳米片防止了探针针尖的粗糙峰与石墨表面的直接接触；二是针尖上粘附的石墨纳米片与

石墨表面处于非公度接触状态，这也被证明是实现超滑的必要条件之一。

透射电子显微镜可以看到纳米级细微结构，本发明通过透射电子显微镜来观测原子力显微镜探针 A、B 针尖的表面形貌。在石墨表面进行纳米刻蚀的探针 B 的针尖上没有任何转移层，证明了纳米刻蚀并不会使石墨纳米片转移到探针针尖上；而在石墨表面刻痕进行反复多次摩擦的探针 A 的针尖可以看到清晰的层状结构，转移层有 10 层以上，因此只有摩擦过程才会诱发石墨纳米片的转移。

本发明为了检测上述方法制备的针尖-石墨超滑摩擦副的稳定性，还测量了探针针尖与石墨表面之间摩擦力随探针在石墨表面扫描距离的变化关系，摩擦力仍然是在无刻痕的原子台阶面上进行测量，在恒定的法向载荷 422.6 nN 下，分别测量了针尖摩擦刻痕之前和之后的摩擦力随扫描距离的变化关系，如图 5 所示。在 422.6 nN 的法向载荷下，硅探针针尖摩擦过刻痕之后的摩擦力比之前小了一个数量级，并且针尖在石墨表面扫描距离超过 1 万微米后依然保持着超低摩擦力，这表明用本发明方法制备的针尖-石墨超滑摩擦副具有很好的稳定性。此外，未在刻痕区域反复扫描的硅探针针尖即使在石墨表面摩擦了 1 万微米，仍未进入超滑状态，这表明本发明方法具有使硅针尖-石墨快速进入稳定的超滑状态的特点。

图 6 为使用锥形针尖的硅探针在二维材料表面实现超滑的方法图解。图 6 中，(a)使用弹性系数较低的硅探针（图中探针 A）测量二维材料样品表面与探针 A 的针尖之间的摩擦力和摩擦系数。(b)使用弹性系数较高的硅探针（图中探针 B 在二维材料样品表面进行纳米刻蚀，形成一个圆形刻痕。(c)用探针 A 在样品表面的刻痕区域多次、往复地摩擦。(d)在样品表面选取一个没有刻痕的原子台阶面用探针 A 测量其摩擦力和摩擦系数。

本发明所提供的超滑摩擦副的制备方法不仅适用于石墨，还适用于二硫化钼、氮化硼等材料。本发明方法制备的同质摩擦副或异质摩擦副具有进入超滑状态快、稳定性好等特点。

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例中的特征可以相互结合。

以上所述仅为本申请的优选实施例而已，并不用于限制本申请，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

1.一种实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，包括如下步骤：

S10.对石墨表面进行解理；

5 S20.在解理后的所述石墨表面选择一块没有褶皱且没有杂质的第一样品区域，将第一探针安装到原子力显微镜上，选择所述第一样品区域作为摩擦力测试区域，调整原子力显微镜的工作模式为侧向力模式，在所述第一样品区域获取正向侧向力信号和反向侧向力信号，通过所述正向侧向力信号和反向侧向力信号获得所述第一探针的针尖与石墨表面之间的第一摩擦力和第一摩擦系数；

10 S30.将第二探针安装到原子力显微镜上，选择一个表面没有褶皱及杂质的第二样品区域，在原子力显微镜的工作模式为轻敲模式下测量所述第二样品区域的表面形貌；将原子力显微镜的工作模式切换至接触模式，控制所述第二探针在所述第二样品区域表面进行刻蚀，获得纳米片；刻蚀过程中可切换至轻敲模式，再次测量所述第二样品区域的表面形貌，在所述第二样品区域的表面形貌显示出刻痕后停止刻蚀；

15 S40.将原子力显微镜的所述第二探针更换为所述第一探针，变更原子力显微镜的工作模式为接触模式，所述第一探针在刻痕区域来回扫描；

S50.在样品表面选择一个没有刻痕及碎屑的第三样品区域，在侧向力模式下，获得所述第一探针的针尖与石墨表面之间的第二摩擦力和第二摩擦系数；

20 S60.判断是否所述第二摩擦力远小于所述第一摩擦力且所述第二摩擦系数小于预设阈值；如果否，重复 S40 及 S50，直至所述第一探针的针尖与石墨表面实现超滑；

其中，所述第一探针的弹性系数小于所述第二探针的弹性系数。

2.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，所述第一探针的弹性系数为 3.5 N/m，所述第二探针的弹性系数为 34N/m。

25 3.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，在 S30 中，所述第二探针的扫描范围在 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 以上，从所述扫描范围中选取一个边长为 $20\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 的正方形区域作为后续的刻蚀区域。

4.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，在 S30 中，在所述刻蚀的过程中，所述第二探针的针尖在所述石墨表面运
30 动的轨迹与通过原子力显微镜画出的路径一致。

5.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，在 S30 中，刻蚀路径形成的形状是任意的。

6.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，刻蚀路径形成的形状为两个直径不同的同心圆，两个同心圆的直径范围为
5 27~28 μm 。

7.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，在 S30 中，对所述第二探针的针尖施加的法向载荷能够满足使所述石墨表面破损。

8.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，
10 其特征在于，在步骤 S30 中，原子力显微镜中的电流设定值为 8~10nA，对应的所述第二探针的针尖的法向载荷为 4000~7000nN。

9.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，所述第一探针和所述第二探针均为硅探针。

10.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，
15 其特征在于，在 S20 中，在原子力显微镜中更改电流设定值从而改变所述第一探针的法向载荷，在侧向力模式模式下，测量所述第一样品区域在不同法向载荷下的侧向力信号，从而获得不同载荷下的所述第一摩擦力，所述第一摩擦系数为所述第一摩擦力随法向载荷变化的曲线的斜率。

11.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，
20 其特征在于，在 S20 中，选择所述第一样品区域中尺寸为 600nm $\times$ 600nm 的一表面作为摩擦力测试的扫描区域。

12.根据权利要求 1 所述的实现锥形针尖的 AFM 探针与石墨表面之间超滑的方法，其特征在于，所述预设阈值为 0.001。

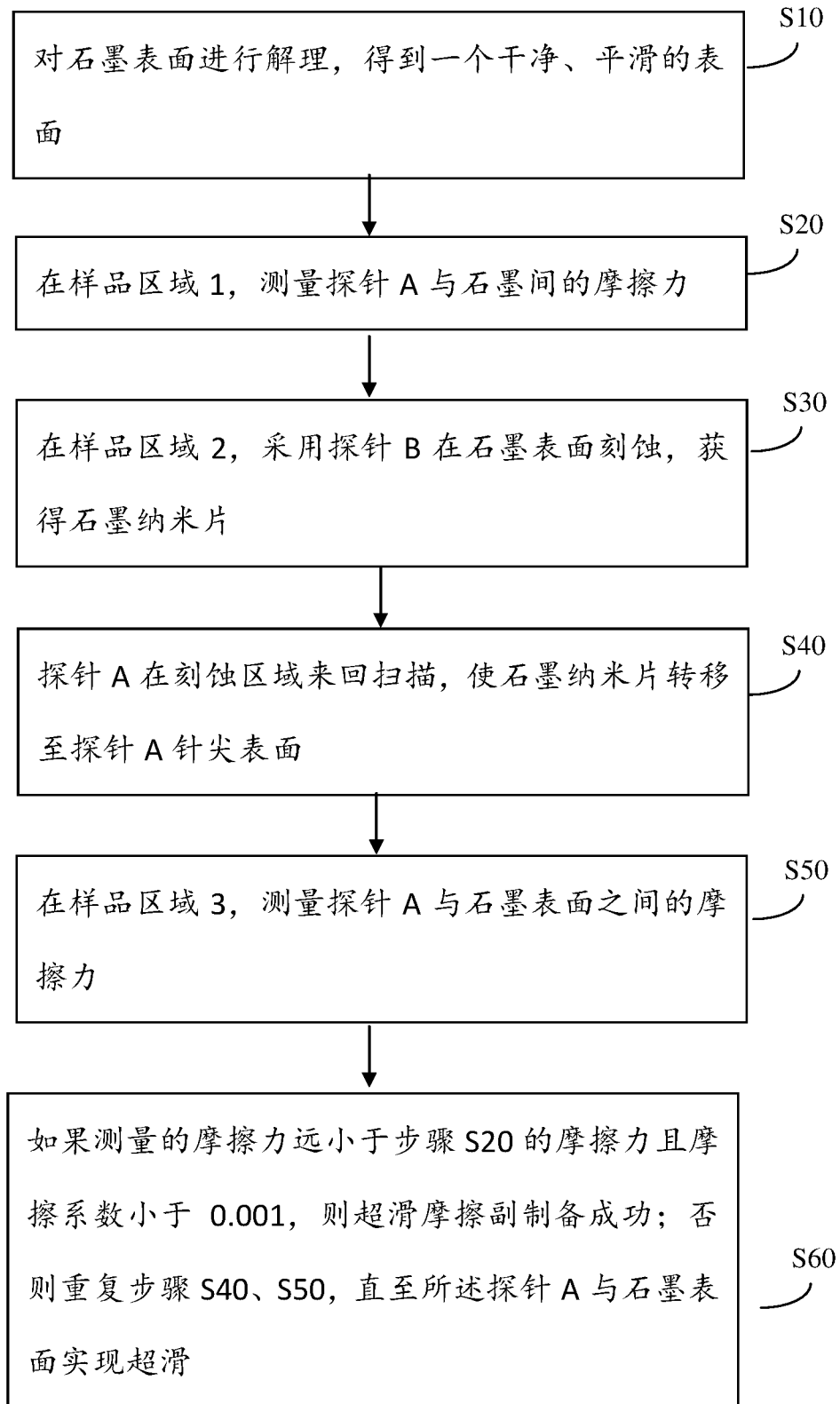


图 1

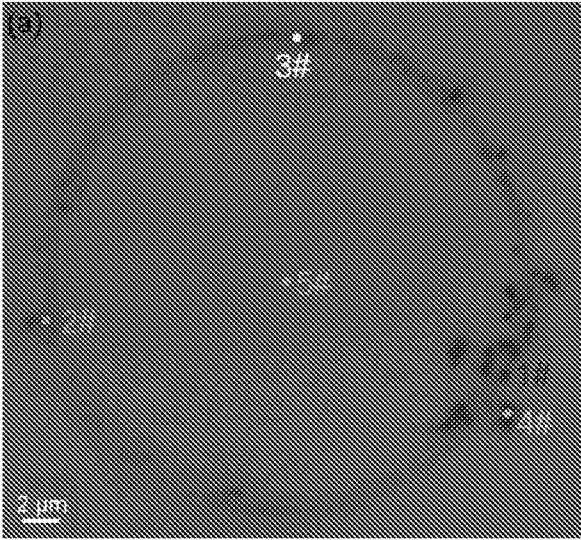


图 2

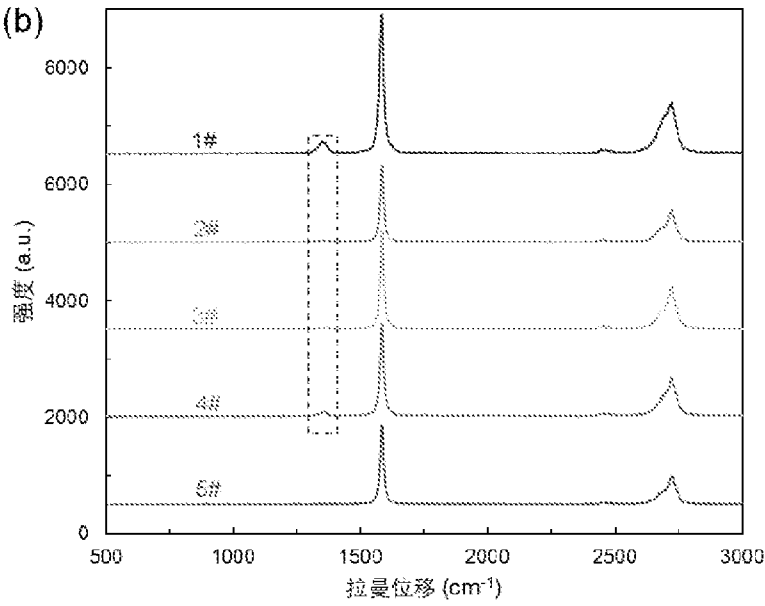


图 3

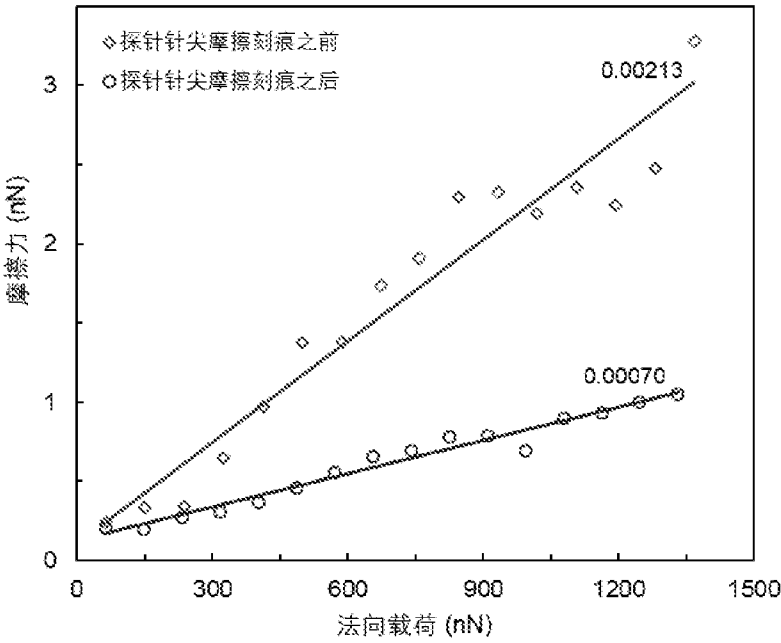


图 4

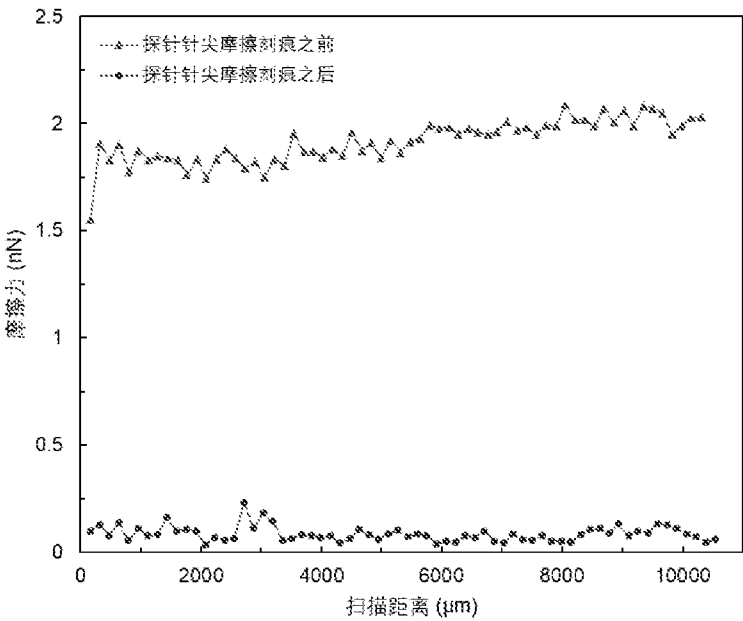


图 5

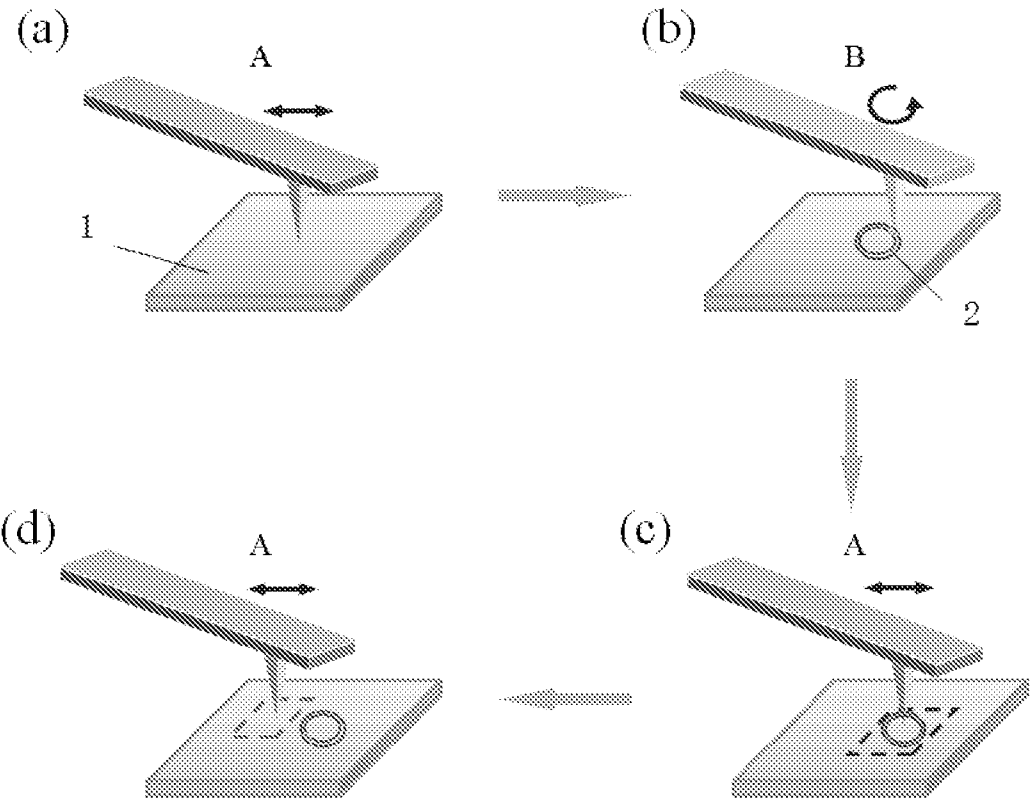


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/120657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01Q 60/24(2010.01)i; G01Q 60/26(2010.01)i; G01Q 60/38(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI: 纳米, 摩擦, 锥, 针尖, 探针, 超滑, 石墨, 二硫化钼, 氮化硼, nano, friction, rub, cone, tapered, probe, pin, needle, ultra, slip, smooth+, graphite, molybdenum, boron, nitride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110488044 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 22 November 2019 (2019-11-22) description, paragraphs [0039]-[0054], and figures 1-5	1-12
A	CN 109030870 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 18 December 2018 (2018-12-18) description, paragraphs [0069]-[0108], and figures 1-18	1-12
A	CN 106338355 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 18 January 2017 (2017-01-18) entire document	1-12
A	CN 106323866 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 11 January 2017 (2017-01-11) entire document	1-12
A	CN 109406386 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 01 March 2019 (2019-03-01) entire document	1-12
A	US 2014023864 A1 (SUMANT, Anirudha V. et al.) 23 January 2014 (2014-01-23) entire document	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2020

Date of mailing of the international search report

24 April 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/120657

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110488044	A	22 November 2019	None			
CN	109030870	A	18 December 2018	WO	2020015243	A1	23 January 2020
				CN	109030870	B	25 October 2019
CN	106338355	A	18 January 2017	CN	106338355	B	20 August 2019
CN	106323866	A	11 January 2017	CN	106323866	B	30 October 2018
CN	109406386	A	01 March 2019	WO	2019084983	A1	09 May 2019
				US	2019204353	A1	04 July 2019
US	2014023864	A1	23 January 2014	US	2015197701	A1	16 July 2015
				US	9890345	B2	13 February 2018
				WO	2014015165	A	23 January 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/120657

A. 主题的分类 G01Q 60/24(2010.01)i; G01Q 60/26(2010.01)i; G01Q 60/38(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) G01Q 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI:纳米, 摩擦, 锥, 针尖, 探针, 超滑, 石墨, 二硫化钼, 氮化硼, nano, friction, rub, cone, tapered, probe, pin, needle, ultra, slip, smooth+, graphite, molybdenum, boron, nitride																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110488044 A (清华大学) 2019年 11月 22日 (2019 - 11 - 22) 说明书第[0039]-[0054]段、图1-5</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109030870 A (清华大学) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 说明书第[0069]-[0108]段、图1-18</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106338355 A (电子科技大学) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106323866 A (清华大学) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109406386 A (西安交通大学) 2019年 3月 1日 (2019 - 03 - 01) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2014023864 A1 (SUMANT, Anirudha V. 等) 2014年 1月 23日 (2014 - 01 - 23) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 110488044 A (清华大学) 2019年 11月 22日 (2019 - 11 - 22) 说明书第[0039]-[0054]段、图1-5	1-12	A	CN 109030870 A (清华大学) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 说明书第[0069]-[0108]段、图1-18	1-12	A	CN 106338355 A (电子科技大学) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 全文	1-12	A	CN 106323866 A (清华大学) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 全文	1-12	A	CN 109406386 A (西安交通大学) 2019年 3月 1日 (2019 - 03 - 01) 全文	1-12	A	US 2014023864 A1 (SUMANT, Anirudha V. 等) 2014年 1月 23日 (2014 - 01 - 23) 全文	1-12
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 110488044 A (清华大学) 2019年 11月 22日 (2019 - 11 - 22) 说明书第[0039]-[0054]段、图1-5	1-12																					
A	CN 109030870 A (清华大学) 2018年 12月 18日 (2018 - 12 - 18) 说明书第[0069]-[0108]段、图1-18	1-12																					
A	CN 106338355 A (电子科技大学) 2017年 1月 18日 (2017 - 01 - 18) 全文	1-12																					
A	CN 106323866 A (清华大学) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 全文	1-12																					
A	CN 109406386 A (西安交通大学) 2019年 3月 1日 (2019 - 03 - 01) 全文	1-12																					
A	US 2014023864 A1 (SUMANT, Anirudha V. 等) 2014年 1月 23日 (2014 - 01 - 23) 全文	1-12																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2020年 3月 24日		国际检索报告邮寄日期 2020年 4月 24日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 陈嘉佳 电话号码 86-(10)-53962553																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/120657

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110488044	A	2019年 11月 22日	无			
CN	109030870	A	2018年 12月 18日	WO	2020015243	A1	2020年 1月 23日
				CN	109030870	B	2019年 10月 25日
CN	106338355	A	2017年 1月 18日	CN	106338355	B	2019年 8月 20日
CN	106323866	A	2017年 1月 11日	CN	106323866	B	2018年 10月 30日
CN	109406386	A	2019年 3月 1日	WO	2019084983	A1	2019年 5月 9日
				US	2019204353	A1	2019年 7月 4日
US	2014023864	A1	2014年 1月 23日	US	2015197701	A1	2015年 7月 16日
				US	9890345	B2	2018年 2月 13日
				WO	2014015165	A	2014年 1月 23日