



北京大学

博士研究生学位论文

题目： 范德华作用主导的弹性纳米
薄膜界面力学行为研究

姓名： 于川立
学号： 2201112103
院系： 力学与工程科学学院
专业： 固体力学
研究方向： 先进材料与结构力学
导师姓名： 戴兆贺 助理教授

学术学位 专业学位

二〇二六年六月

Study on the Interfacial Mechanical Behavior of Elastic Nanofilms Dominated by van der Waals Interactions

Dissertation Submitted to
Peking University

**In partial fulfillment of the requirements for the degree of
Doctor of Natural Science**

By
YU Chuanli, M. Eng.
(Solid Mechanics)

Dissertation Supervisor: **DAI Zhaohe, Assistant Professor**

Department of Mechanics

School of Mechanics and Engineering Science

Peking University

June, 2026, Beijing

版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以其他方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。



摘要

纳米薄膜广泛应用于新一代柔性电子器件、微纳机电系统 (M/NEMS) 及生物医学工程等领域。由于其极低的弯曲刚度和极高的比表面积, 纳米薄膜在制备、转移及服役过程中的薄膜变形与界面力学行为受到范德华作用的显著影响。因此, 纳米薄膜器件的结构设计与可靠性评估均需对薄膜表面范德华作用的定量理解。然而, 与刚性表面或弹性块体材料不同, 纳米薄膜在界面范德华作用下的变形呈现显著的非线性, 使得现有基于刚性表面或弹性块体材料的线性模型无法用于纳米薄膜材料的范德华作用表征。针对上述问题, 本文结合原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 纳米力学测试与薄膜非线性变形理论, 系统研究了范德华作用主导下的纳米薄膜界面力学行为, 并实现了对纳米薄膜范德华作用的精确测量, 为纳米薄膜器件的结构设计与可靠性评估提供理论依据与实验方法。本文的主要研究内容及结论如下:

(1) 发展了纳米薄膜面内张力的调控方法及相应的应变计算方法。以石墨烯为模型体系, 通过机械剥离法在图案化微腔衬底表面获得了同时具有支撑区和悬浮区的石墨烯样品。在张力调控方面, 发展了氧等离子体辅助鼓泡方法; 实验结果表明, 与传统压力容器辅助方法相比, 该方法可实现更高的制备效率, 且所得样品具有更优的界面质量和更好的稳定性。在应变计算方面, 结合 AFM 实测形貌、Föppl-von Kármán (FvK) 理论和 Chebyshev 谱方法, 发展了鼓泡诱导应变的数值计算框架, 实现了由鼓泡几何形貌到面内应变分布的定量反演。该研究为后续章节中范德华作用的实验表征奠定了基础。

(2) 建立了考虑长程范德华作用的悬浮薄膜界面脱粘模型, 揭示了宏观黏附向微观黏附的转变机制, 发现并解释了纳米薄膜脱粘力对薄膜张力反常依赖的实验现象。通过宏-微观对比实验, 系统研究了悬浮薄膜脱粘力与薄膜预张力之间的关系。结果表明, 宏观尺度下脱粘力表现出张力无关性; 而在微观尺度下, 小曲率半径探针脱粘力随着张力增大而增大。进一步地, 在经典 JKR 框架下推导了基于薄膜极限与板效应的脱粘力解答, 发现这类基于“接触线假设”的模型无法解释实验中脱粘力的张力依赖行为; 为此, 考虑长程范德华作用, 建立了薄膜变形-界面作用的自洽模型, 并提出无量纲转换参数 λ , 实现了脱粘力从 JKR 薄膜极限到 Bradley 刚体极限的统一描述。该研究为纳米薄膜界面范德华作用的精确表征提供了解决方案。

(3) 建立了针对支撑纳米薄膜等可变形表面在微球探针作用下“跳跃接触”失稳的解析理论, 定量揭示了表面可变形性对临界失稳参量的影响。结合长程吸引作用与线弹性 Green 函数, 构建了力-位移-间隙的统一耦合框架, 并在轴对称条件下采用 Hankel

变换和小表面变形摄动分析，系统推导了薄可压缩基底、半无限大基底和薄不可压缩基底三种典型情形下临界间隙、临界悬臂位置及临界力的解析解。结果表明，范德华引力诱发的微小表面变形会增强探针尖端局域引力场，使跳跃接触失稳较刚性理论预测提前发生；相应临界参量除依赖界面作用强度外，还受控于体系的有效可变形性参数。将理论进一步推广至其他幂律相互作用后发现，随着引力场局域化程度增强，失稳分岔点对厚基底非局部弹性变形的敏感性显著增加。该研究为纳米系统中突跳失稳行为的分析提供了直接的理论解析方法。

(4) 结合上述理论与实验方法，建立了异质薄膜结构中范德华作用的表征方法，并实现了其可加性的定量测量。以石墨烯/SiO₂ 为模型体系，研究发现，脱粘与自撕裂等接触式实验受到复杂接触力学过程的显著影响，难以直接反映异质界面的本征范德华作用。进一步地，利用 AFM 对“跳入”失稳前的长程作用进行定量反演，并引入透明度参数 $\phi(N)$ 表征石墨烯对底层范德华作用的层数依赖屏蔽效应。结果表明，对于 1–5 层石墨烯， $\phi(N)$ 约为 50%–85%，且与 Lifshitz 理论结果吻合良好。该研究揭示了异质薄膜结构中范德华作用偏离成对可加的根源在于多界面电磁涨落模式耦合导致的多体效应，并为纳米薄膜的远程外延与原子级制造的界面设计提供了理论依据与实验方案。

关键词：弹性纳米薄膜，范德华作用，黏附，跳入失稳，纳米力学实验

ABSTRACT

Nanofilms are widely used in next-generation flexible electronics, micro/nanoelectromechanical systems (M/NEMS), and biomedical engineering. Owing to their extremely low bending stiffness and high specific surface area, their deformation and interfacial mechanical behavior during fabrication, transfer, and service are strongly affected by van der Waals (vdW) interactions. Quantitative understanding of these interactions is therefore essential for the structural design and reliability evaluation of nanofilm devices. However, unlike rigid surfaces or elastic bulk solids, nanofilms undergo pronounced nonlinear deformation under interfacial vdW forces, making classical linear models inapplicable. To address this issue, this dissertation combines atomic force microscopy (AFM)-based nanomechanical testing with nonlinear thin-film mechanics to investigate vdW-dominated interfacial behaviors of nanofilms and to establish methods for quantitatively characterizing vdW interactions. The main results are as follows.

(1) A method for tuning the in-plane tension of nanofilms and a corresponding strain-calculation approach were developed. Using graphene as a model system, samples containing both supported and suspended regions were prepared on patterned microcavity substrates by mechanical exfoliation. An oxygen-plasma-assisted blistering method was developed for tension regulation, showing higher fabrication efficiency, better interfacial quality, and improved stability than the conventional pressure-vessel-assisted method. By combining AFM topography, Föppl – von Kármán (FvK) theory, and the Chebyshev spectral method, a numerical framework was established to quantitatively invert in-plane strain distributions from blister geometry. This study lays the foundation for the experimental characterization of vdW interactions in the following chapters.

(2) An interfacial delamination model for suspended films with long-range vdW interactions was established, revealing the transition from macroscopic to microscopic adhesion and explaining the anomalous dependence of pull-off force on film tension. Comparative experiments showed that pull-off force is tension-independent at the macroscale, but increases with film tension at the microscale for probes with small curvature radii. Classical JKR-based models relying on the contact-line assumption were shown to be insufficient. A self-consistent model coupling film deformation and long-range vdW interaction was therefore developed, and a dimensionless transition parameter, λ , was introduced to unify the pull-off force from the JKR membrane limit to the Bradley rigid-body limit. This study provides a solution for the precise characterization of vdW interactions at nanofilm interfaces.

(3) An analytical theory was established for jump-to-contact instability induced by a microsphere probe on deformable surfaces such as supported nanofilms. By combining long-range attraction with the linear elastic Green's function, a unified force - displacement - gap framework was constructed. Under axisymmetric conditions, analytical solutions for the critical gap, cantilever position, and critical force were derived for thin compressible substrates, semi-infinite substrates, and thin incompressible substrates using the Hankel transform and perturbation analysis. The results show that vdW-induced surface deformation enhances the localized attractive field and causes jump-to-contact to occur earlier than predicted by rigid-surface theory. This study provides a direct theoretical method for analyzing jump instabilities in nanoscale systems.

(4) A characterization method for vdW interactions in heterogeneous film structures was established, and their additivity was quantitatively evaluated. Using graphene/SiO₂ as a model system, it was shown that contact-based experiments such as pull-off and self-tearing cannot directly reflect intrinsic vdW interactions at heterogeneous interfaces because of complex contact mechanics. By quantitatively inverting the long-range interaction before jump-in instability, a transparency parameter, $\phi(N)$, was introduced to describe the layer-dependent screening of substrate vdW interaction by graphene. For 1-5-layer graphene, $\phi(N)$ was found to be about 50%-85%, in good agreement with Lifshitz theory. These results show that the deviation from pairwise additivity originates from many-body effects caused by electromagnetic fluctuation coupling across multiple interfaces, and provide a theoretical basis and experimental approach for interface design in remote epitaxy and atomic-scale manufacturing.

KEYWORDS: Elastic nanofilms, Van der Waals interactions, Adhesion, Pull-in instability, Nanomechanical testing

目录

| | |
|--------------------------------------|----|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 范德华作用简介 | 1 |
| 1.2.1 非迟滞范德华作用 | 2 |
| 1.2.2 迟滞范德华相互作用 | 3 |
| 1.2.3 刚性材料的范德华作用表征 | 3 |
| 1.2.4 范德华作用的多体效应与非加和性 | 7 |
| 1.3 纳米薄膜范德华作用表征的研究现状 | 11 |
| 1.3.1 纳米薄膜体系简介 | 11 |
| 1.3.2 悬浮薄膜的范德华作用表征 | 14 |
| 1.3.3 支撑薄膜的范德华作用表征 | 18 |
| 1.4 拟解决关键科学问题及本文主要研究内容 | 22 |
| 1.4.1 拟解决的关键科学问题 | 22 |
| 1.4.2 本文主要研究内容 | 24 |
| 第二章 纳米薄膜面内张力的调控与计算方法 | 27 |
| 2.1 引言 | 27 |
| 2.2 纳米薄膜的制备与表征 | 28 |
| 2.2.1 图案化基底的制备 | 28 |
| 2.2.2 纳米薄膜的制备 | 28 |
| 2.2.3 纳米薄膜的层数与界面洁净度表征 | 29 |
| 2.2.4 微球探针的制备和标定 | 31 |
| 2.3 纳米薄膜面内张力的调控方法 | 32 |
| 2.3.1 基于鼓泡的现有调控方法 | 32 |
| 2.3.2 氧等离子体辅助鼓泡调控方法 | 34 |
| 2.3.3 不同鼓泡方法的对比 | 35 |
| 2.3.4 鼓泡诱导的应变计算方法 | 38 |
| 2.4 本章小结 | 43 |
| 第三章 基于悬浮薄膜的范德华作用表征理论与实验 | 45 |
| 3.1 引言 | 45 |

| | | |
|------------|--------------------------------|-----------|
| 3.2 | 跨尺度脱粘力测试方法与结果..... | 46 |
| 3.2.1 | 宏观尺度脱粘力测试..... | 46 |
| 3.2.2 | 微观尺度脱粘力测试..... | 47 |
| 3.3 | 基于 JKR 框架的理论建模与结果..... | 52 |
| 3.3.1 | 基于薄膜极限的数值解答..... | 53 |
| 3.3.2 | 考虑板效应的数值解答..... | 56 |
| 3.4 | 自洽模型与转换系数的构建..... | 58 |
| 3.4.1 | 考虑长程范德华作用的自洽模型..... | 59 |
| 3.4.2 | 宏-微观黏附转换系数的构建..... | 63 |
| 3.5 | 本章小结..... | 66 |
| 第四章 | 基于支撑薄膜的范德华作用表征理论 | 67 |
| 4.1 | 引言..... | 67 |
| 4.2 | 问题定义与基本假设..... | 67 |
| 4.2.1 | 控制方程与边界条件..... | 68 |
| 4.2.2 | 范德华相互作用模型与幂律表示..... | 69 |
| 4.2.3 | 线弹性基底的轴对称响应..... | 70 |
| 4.3 | 非迟滞相互作用下的失稳解析解..... | 71 |
| 4.3.1 | 刚性极限..... | 72 |
| 4.3.2 | 薄可压缩基底..... | 73 |
| 4.3.3 | 半无限大基底..... | 78 |
| 4.3.4 | 薄不可压缩基底..... | 81 |
| 4.4 | 其他幂律相互作用的解答..... | 84 |
| 4.4.1 | 特征尺度提取与无量纲化..... | 84 |
| 4.4.2 | 薄基底极限..... | 85 |
| 4.4.3 | 厚基底极限..... | 85 |
| 4.5 | 本章小结..... | 86 |
| 第五章 | 异质薄膜结构的范德华作用可加性表征 | 89 |
| 5.1 | 引言..... | 89 |
| 5.2 | 基于跳出失稳的临界脱粘力表征..... | 90 |
| 5.3 | 基于界面能驱动的自撕裂实验..... | 94 |
| 5.4 | 基于跳入失稳的长程范德华作用表征..... | 98 |
| 5.5 | Lifshitz 理论与计算..... | 104 |
| 5.6 | 本章小结..... | 107 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| 第六章 结论与展望 | 109 |
| 6.1 结论 | 109 |
| 6.2 展望 | 110 |
| 参考文献 | 113 |
| 个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果 | 127 |
| 致谢 | 129 |
| 北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明 | 131 |

第一章 绪论

1.1 引言

范德华 (van der Waals) 作用是普遍存在于原子或分子之间的弱相互作用, 在界面黏附、结构稳定性与形貌演化等过程中扮演了关键角色^[1-3]。对于尺度进入纳米量级的薄膜结构而言, 范德华作用不再仅是“背景”相互作用: 一方面, 在外加载荷极小甚至可忽略时, 范德华作用仍可主导薄膜与周围界面的吸引及能量交换; 另一方面, 它与薄膜的几何柔顺性相耦合, 显著影响薄膜的弯曲、起皱、贴附/脱附及动力学响应, 从而决定器件结构在实际工况下的形貌稳定性与界面可靠性^[1,4]。纳米薄膜通常具有厚度小、长宽比大和有效弯曲刚度低等特点, 因此对温度、湿度、静电场及表面能变化等微弱外界扰动高度敏感, 易产生复杂的非线性变形与多稳态行为。由此, 如何突破传统界面力学理论在处理长程相互作用与可变形薄膜耦合问题上的局限, 系统揭示范德华作用与薄膜变形在非接触逼近、接触脱粘等不同阶段的协同演化规律, 成为纳米薄膜界面力学研究中的关键问题。

在实验方面, 随着表征技术的快速发展, 尤其是 AFM 在力学测量与界面操控方面的日益成熟, 对范德华作用的精确表征已成为可能。^[5-7]。在理论方面, 其描述已从简单的两体配对势与 Hamaker 近似, 逐步发展到考虑介电响应与频谱贡献的 Lifshitz 连续介质理论, 并进一步涉及多体效应导致的可加性修正^[8-10]。因此, 针对纳米薄膜体系建立范德华作用表征的可靠实验方法, 并发展与之匹配的理论描述框架, 对于阐明薄膜在弱外场和微小载荷作用下的非线性力学响应机制, 以及指导柔性电子、M/NEMS 与生物/仿生界面的结构设计和界面调控具有重要意义。^[11-13]。

基于上述背景, 本章首先以刚性材料体系为基准, 概述范德华作用表征的理论 with 实验研究进展; 在此基础上, 进一步分析纳米薄膜体系中范德华作用表征的研究现状, 并据此提出本文的主要研究内容。

1.2 范德华作用简介

范德华作用普遍存在于所有物质系统中, 其本质源于原子或分子内部电子分布的量子涨落所导致的电磁相互作用。该概念最早由 van der Waals 在 1873 年研究真实气体偏离理想气体行为时提出, 并在随后的一个多世纪中发展为从分子两体相互作用到宏观表面力的完整理论体系^[14-16]。范德华作用的物理基础在于偶极子间的相互作用, 偶极子被定义为两个相反电荷 $+q$ 和 $-q$ 的组合, 两者相距很小的距离 l , 如图 1.1 所示。

按诱导偶极的来源, 分子间作用力常分为三类: London 色散力 (瞬时偶极-诱导

偶极)、Debye 感应力(永久偶极-诱导偶极)和 Keesom 取向力(永久偶极-永久偶极)^[17-19]。其中,色散力几乎对所有原子(或分子)体系都时刻存在,因而在黏附、润湿、表面张力、物理吸附、气体/液体/薄膜的性质、固体的强度、液体中颗粒的絮凝(胶体稳定性)以及生物大分子及其聚合物(如蛋白质和聚合物)的结构与构象等现象中扮演基础角色^[1]。

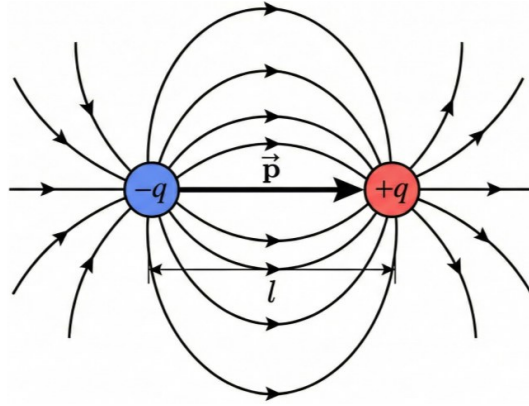


图 1.1 偶极子示意图: 两相反电荷 $\pm q$ 相距 l 形成偶极矩 $\mathbf{p} = q\mathbf{l}$

1.2.1 非迟滞范德华作用

范德华作用随分子间距的增大可呈现不同的距离标度。对于较短间距(电磁相互作用的传播时间可忽略)对应的非迟滞(Non-retarded)极限, London 基于量子力学微扰理论推导出两个中性粒子之间的色散相互作用能量满足:^[1,19]

$$U_{\text{vdW}}(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (1.1)$$

其中系数 C 为表征原子(或分子)间 London 色散相互作用强度的系数,其大小与粒子的动态极化率等性质有关。在谱表示下,有限频(色散)部分可写为:

$$w_{n>0}(r) = -\frac{3h}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\pi r^6} \int_0^\infty \alpha_1(i\nu)\alpha_2(i\nu) d\nu \quad (1.2)$$

并在单一主吸收频率近似下化为常用的 London 色散公式(常用于估算 C_6 的数量级)^[1,20]:

$$w_{n>0}(r) \simeq -\frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{h\nu_{11}\nu_{12}}{\nu_{11} + \nu_{12}} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (1.3)$$

对于极性分子,总的范德华作用由取向力、诱导力与色散力三部分组成。这三种范德华作用在较短距离尺度下均呈 r^{-6} 形式,但其权重取决于偶极矩、极化率以及温度等因素^[1]。综上,非迟滞范德华作用主要适用于分子间距较短、传播延迟可忽略的情形,其作用强度由分子的极化性质及热力学状态共同决定。对于实际材料体系,还需在此基础上进一步考虑多体效应及介质环境对相互作用的修正。

1.2.2 迟滞范德华相互作用

当粒子间距增大到使电磁相互作用传播时间不可忽略时，粒子对外界场涨落的响应不再是瞬时的，从而出现迟滞效应 (Retardation Effect)。迟滞效应的本质是有限光速导致电偶极瞬态涨落的时间滞后：在电磁信号传播到达另一个分子时，第一个分子的电子分布已经发生变化，从而降低了两个分子间的瞬时相关性^[1,21]。Casimir 与 Polder^[1,22] 在 London 理论上引入量子电动力学 (Quantum Electrodynamics, QED) 修正，得到了包含修正因子 $f(r)$ 的相互作用势形式：

$$U_{\text{vdW}}(r) \propto -\frac{C_6}{r^6} f(r) \quad (1.4)$$

其中 $f(r)$ 在短程接近 1，而在远程导致势能从 r^{-6} 过渡到更快的幂律衰减（典型标度为 r^{-7} ），该现象称为 Casimir-Polder 效应。

迟滞效应出现的具体距离尺度与材料的特征吸收频率以及所处介质（折射率、介电谱）相关。虽然在自由空间中延迟效应通常在几十纳米以上才变得显著，但在介质中由于传播速度降低 ($c \rightarrow c/n$)，迟滞效应可在更短距离（如数纳米）体现^[1,21]。这一特性在纳米薄膜体系中具有重要意义，例如在石墨烯等二维材料与纳米颗粒的相互作用中，系统往往处于 $1/r^6$ 向 $1/r^7$ 过渡的区间，且低维体系的电子屏蔽效应可能会进一步修正这一行为^[3]，进而影响黏附、分层剥离及胶体稳定性。

从真空涨落角度看，迟滞效应可与 Casimir 效应建立直观联系。Casimir 考虑了一个具有完美导电壁的电磁谐振腔，该腔体的自然振荡模式具有无限多个不同的频率 ω 。根据量子力学，每个模式的零点能量为 $E_0 = \hbar\omega/2$ 。虽然所有模式的总能量求和 $W = \sum E_0$ 在数学上发散，但通过计算边界条件改变前后（即不同粒子或平板位置间）的能量差值 ΔW ，可得到有限的相互作用能^[22]。对于两块平行完美导体平板，其单位面积的吸引压力为：

$$P(D) = -\frac{\pi^2 \hbar c}{240 D^4} \quad (1.5)$$

其中 D 为板间距， c 为光速。Casimir-Polder 相互作用可视为 Casimir 思想在“可极化粒子”层面的推广：当一方由可极化原子（或分子）构成时，边界诱导的场涨落会改变其能量并产生迟滞修正^[21-22]。

1.2.3 刚性材料的范德华作用表征

由于后续对纳米薄膜体系范德华作用的实验表征与理论分析，均在一定程度上借鉴了刚性固体体系中的经典描述框架与测量范式，因此有必要先简要回顾刚性体系中相关理论与实验方法的发展脉络。为了描述宏观物体间的范德华作用，Hamaker^[23] 在 1937 年首先提出了一种基于微观成对可加 (Pairwise Additivity) 的计算方法。该方法假设宏观物体是由相互独立的原子或分子组成的集合，且总的相互作用能等于所有微

观粒子对之间 London 色散能的标量和。

对于两个原子密度分别为 ρ_1 和 ρ_2 的宏观物体，其相互作用能 W 可通过对两物体体积 V_1 和 V_2 进行双重积分得到：

$$W = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{C\rho_1\rho_2}{r^6} \quad (1.6)$$

基于此，Hamaker 将与材料性质相关的参数提取出来，定义了 Hamaker 常数 A ：

$$A = \pi^2 C\rho_1\rho_2. \quad (1.7)$$

这一处理成功地将微观的原子极化率参数转化为一个宏观的材料常数。对于两个半无限大平板在真空中相距 D 的经典构型，积分结果显示其相互作用能与距离的平方成反比^[1]：

$$W(D) = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad (1.8)$$

该公式物理图像清晰，揭示了宏观物体间长程吸引作用随间距变化的定量规律。

然而，Hamaker 近似法在处理凝聚态体系时存在本质的局限性：其成对可加近似在气体中近似成立，但在液体或固体等致密介质中失效。这是因为一个原子的电磁场会受到邻近原子的极化影响，导致原子对之间的相互作用不再独立。此外，当两个物体之间存在中间介质（如溶剂）时，简单的加和法难以准确描述介质对电磁场的屏蔽与修正作用^[1,10,24]。

为了克服这些缺陷，Lifshitz^[25] 在 1956 年建立了一套基于 QED 的宏观连续介质理论，即 Lifshitz 理论。与 Hamaker 的原子加和视角完全不同，Lifshitz 理论将相互作用物体视为具有连续介电性质的连续体，范德华作用被解释为两物体边界之间涨落电磁场相互作用的结果。

Lifshitz 理论的最大优势在于它不需要假设微观原子结构，而是直接利用材料的宏观频变介电响应函数 $\epsilon(\omega)$ 来计算相互作用。在该理论框架下，Hamaker 常数 A 不再是一个经验参数，而是可以根据介质 1、2 及中间介质 3 的介电谱精确计算得出。Israelachvili^[1,26] 给出了 Lifshitz 理论下 Hamaker 常数的近似解析表达式，该式涵盖了绝大多数实验场景：

$$A \approx \underbrace{\frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\epsilon_1(0) - \epsilon_3(0)}{\epsilon_1(0) + \epsilon_3(0)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(0) - \epsilon_3(0)}{\epsilon_2(0) + \epsilon_3(0)} \right)}_{A_{v=0}} + \underbrace{\frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \{ (n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \}}}_{A_{v>0}} \quad (1.9)$$

其中， $A_{v=0}$ 为零频项，包含由永久偶极子引起的 Keesom 和 Debye 相互作用，仅取决于静态介电常数 $\epsilon(0)$ 和温度 T ，反映了熵效应的贡献。 $A_{v>0}$ 为光频项，代表了量子诱

导的 London 色散力贡献，取决于材料在可见光及紫外波段的折射率 n 及主电子吸收频率 ν_e 。

Lifshitz 理论不仅在数值上比 Hamaker 积分法更准确，更重要的是它通过介电常数的匹配关系揭示了丰富的新物理现象。例如，当中介质的折射率介于两物体之间时（如 $n_1 < n_3 < n_2$ ），式 (1.9) 中的光频项将变为负值，这意味着范德华作用可以表现为排斥力^[27]。这是成对可加近似无法预测的现象，却在液膜润湿和胶体稳定性等问题中起着决定性作用。

范德华作用的实验表征最初建立在宏观刚性材料体系之上，这一类理想化对象为色散力的理论发展与实验测量提供了清晰而可控的基准。围绕刚体材料体系发展出的针对不同几何构型的测量技术，随后构成了纳米薄膜等柔性材料体系研究中不可或缺的技术与概念基础。

在宏观刚性材料中，对范德华作用的表征通常基于球-板、球-球与板-板等典型几何构型。由于两块平板在实验中实现严格平行与同轴对准极具挑战，板-板构型虽在理论上最直接，却往往在实际操作中引入显著的对准误差；因此，多数实验更倾向采用球-板或球-球构型，以降低对准难度，并便于与 Derjaguin 近似或邻近力近似（Proximity Force Approximation, PFA）及连续介质理论进行对比分析^[1]。在测量手段上，范德华作用的定量表征经历了从早期基于光学干涉测量与弹性结构形变响应的黏附/分离实验，发展到专用的表面力测量装置（Surface Force Apparatus, SFA）与 AFM 等高精度力谱平台；同时，全内反射显微术（Total Internal Reflection Microscopy, TIRM），以及光镊/磁镊等通过外场约束单颗粒、并从位移或势能分布中反演相互作用势的技术也被用于其他材料体系的范德华作用表征中。

20 世纪初，Tomlinson^[28] 通过光学方法测量玻璃或石英纤维在接触-分离过程中的脱粘力，首次在实验上确认了固体间存在随距离变化的吸引作用，并揭示了力随位移变化的幂律特征。随后，Bradley^[29] 研究了不同半径固体球之间的黏附行为，推导了黏附与表面能（或等效表面能量）之间的关系（图 1.2(a)，并指出环境因素（如空气中的吸附水膜）可显著增强表观黏附力。这些工作奠定了固体范德华作用实验研究的最初基础。

为在更大尺度与更宽距离窗口内实现可重复的定量测量，Derjaguin^[30-31] 等在 1950 年代利用高精度扭转天平力学装置结合光学测距，直接测量了宏观玻璃表面在约 100-700 nm 分离范围内的分子间吸引，并指出在该尺度下需要考虑电磁相互作用传播所引入的迟滞效应；其实验结果进一步支持了 Hamaker 体积积分模型与 Lifshitz 连续介质理论在块体固体体系中的适用性。这类宏观表面间直接测量为后续更高精度的纳米尺度表面力表征开辟了道路。

进入 20 世纪 60-70 年代，专门用于表面力测量的装置逐渐成熟，其中 SFA 通过分

子级光学干涉（多光束干涉）实现对表面间距的纳米级标定，并同步测量法向力，从而获得了更精确的刚性、原子级平整表面体系下的力-距数据^[1]（图 1.2(a)）。Tabor 与 Winterton 以及 Israelachvili 与 Tabor^[32-33]以分子级平滑的云母表面为代表，在空气与液体介质中直接测量了吸引力随分离距离的变化，覆盖约 1.5–130 nm 的距离范围，验证了非迟滞与迟滞区间的距离依赖，并与 Lifshitz 关于电介质间色散力的宏观理论实现定量一致。

1986 年 AFM 的问世进一步将力-距测量推进到更短距离与更高灵敏度，并使球-平面等受控几何在实验中实现常规化操作^[6]。AFM 通过微悬臂梁的挠曲反演探针与样品间作用力，其力分辨率可达皮牛顿量级（图 1.2(a)）。如图 1.2(b) 所示，AFM 探针靠近表面过程中的“跳入”（Pull-in）失稳表现为探针在临界间距处由平稳接近转变为突跳接触的失稳现象，其临界条件主要反映长程范德华作用的强度；在理论上，这类失稳通常可归结为稳定平衡消失所导致的鞍结分叉型失稳。相较之下，回撤过程中的“跳出”（Pull-off）失稳表现为黏附接触在临界力处失去稳定并发生瞬时分离，其临界力更多表征界面黏附强度或范德华界面能；从理论上讲，这一过程可视为黏附接触的脱粘或失稳断裂问题，二者共同构成了纳米尺度范德华作用表征的核心观测量。为获得更明确的几何边界条件并降低尖端形貌不确定性，Ducker 等^[34-35]提出将微球黏附于悬臂梁末端构成胶体探针，从而在气体与液体环境下稳定实现球-板几何，并能够更可靠地区分静电力与范德华作用贡献。

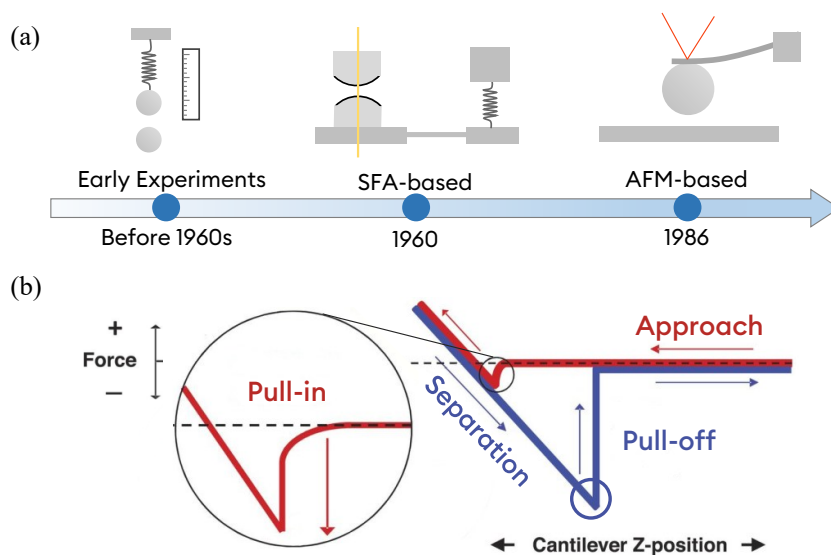


图 1.2 (a) 刚性材料范德华作用表征技术的历史演变；(b) 典型的 AFM 力-位移曲线

与此同时，Casimir-Lifshitz 理论将短程的非迟滞范德华作用自然延拓至更长程的迟滞区间：当相互作用尺度进入由光速有限性主导的范围时，力的距离标度与物理起源发生变化，即 Casimir 效应^[21]。围绕这一框架，刚性材料体系中的 AFM 与其他精密力学测量平台进一步实现了对 Lifshitz 理论的直接检验。自 Lamoreaux 首次在球-板

几何下测得 Casimir 力以来^[36]，后续研究不断将相关测量推进到更小间隙和不同材料体系，并系统评估了表面粗糙度、静电残余力及斑块效应等因素对精密测量结果的影响^[37-40]。这一系列工作表明，在刚性固体体系中，AFM 等力谱手段不仅能够用于短程范德华作用测量，也可自然延伸至 Casimir-Lifshitz 区间的色散力表征，从而建立起跨距离尺度的统一实验基准。

除 AFM 外，SFA 通过多光束干涉实现表面间距与法向力的同步高精度测量，TIRM 则通过热涨落统计反演颗粒-壁面间的势能分布；这些方法共同构成了刚性体系中色散力表征的重要实验基础^[1,32-33,41]。总体而言，针对刚性固体体系的范德华作用研究已经在理论与实验两方面建立了较为完备的基础框架，并形成了可供后续研究参照的测量范式与参数标尺。然而，当相互作用对象转向纳米薄膜体系时，薄膜的几何柔顺性、预接触形变及多界面耦合效应会使界面作用与力学响应强烈耦合，从而使基于刚性假设建立的表征与建模方法面临新的挑战。这也正是本论文后续将重点讨论的问题。

1.2.4 范德华作用的多体效应与非加和性

一般来说，范德华作用主要被归结为两体间的瞬时偶极-诱导偶极关联，即 London 色散力，其能量随原子或分子间距的六次方衰减。随着理论研究与实验测量的不断深入，研究者发现当三个及以上原子参与相互作用时，色散能是非加和性的（Non-additivity），这也被称为多体效应（Many-body Effect）（图 1.3）。这种多体效应不仅体现在电子响应的协同作用上，还包括几何构型对能量贡献的敏感调控，因此对精确描述弱相互作用体系具有重要意义。

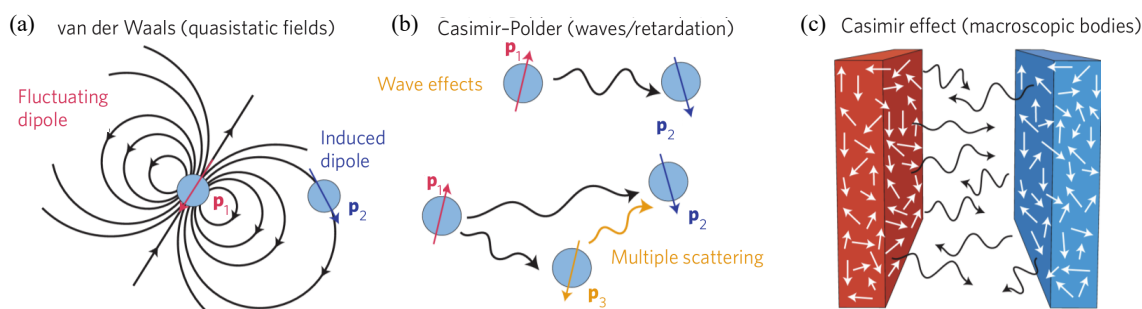


图 1.3 范德华作用的多体效应。(a) 由瞬时偶极涨落诱导产生的双体范德华作用；(b) 大间距下的电磁迟滞效应（Casimir-Polder 力）及多体相互作用导致的成对相加近似失效；(c) 宏观物体内部大量偶极子集体涨落产生的 Casimir 力^[42]

在非极性原子或分子之间，尽管不存在永久偶极矩，电子云的瞬时涨落仍会产生瞬时偶极，并进一步诱导相邻粒子极化，从而形成色散吸引作用（图 1.3(a)）。London 理论表明，这种两体色散相互作用的经典势能随粒子间距按 R^{-6} 衰减^[19]。然而，该描述本质上建立在两体近似基础上，难以刻画凝聚态体系中由环境极化与涨落场耦合所引起的多体非加和效应。

当体系中存在三个或更多原子时，电子云会重叠或互相干扰，单纯的两体近似不能完全描述系统的相互作用（图 1.3(b)）。最早对三体效应进行系统研究的是 Axilrod、Teller 和 Muto^[43-44]，他们利用三阶微扰理论推导出三体色散能，通常称为 ATM 项。其表达式可写为：

$$E_{\text{ATM}} = -\frac{C_9(1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3)}{(R_{12}R_{23}R_{31})^3} \quad (1.10)$$

其中， E_{ATM} 为三体色散能，反映了三个原子间协同耦合的贡献； C_9 是三体色散系数，其数值依赖于参与相互作用原子的电子结构； θ_1 、 θ_2 、 θ_3 分别为由三个原子形成的三角形内部的三个夹角； R_{12} 、 R_{23} 、 R_{31} 分别表示原子 1 与原子 2、原子 2 与原子 3、原子 3 与原子 1 之间的距离。式中， $(1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3)$ 项揭示了三体色散能对几何构型的高度敏感性：在某些构型下（例如锐角构型）可能呈现排斥作用，而在钝角构型下则呈现吸引作用。值得注意的是，更高阶的多体项（如四体、五体）虽然在理论上存在，但通常其贡献相较于两体和三体项要小，可以在多数实际应用中忽略不计。

在凝聚态物质的界面问题中，范德华作用常采用成对可加近似，并以有效 Hamaker 常数等参数化形式加以表征。该近似在若干简单几何与材料条件下具有可用性，但其隐含前提是不同组成部分对总相互作用的贡献彼此独立、可直接相加。对于多层/多界面体系而言，色散相互作用由电荷密度涨落的协同关联所决定，覆盖层与基底的介电响应会共同重整有效相互作用强度，使得每一层作用的简单叠加在特定尺度与距离区间内可能失效，并在实验中被观测到。

在原子/分子尺度，电子离域与协同极化可直接导致成对可加近似偏离。Wagner 等^[45]利用低温超高真空条件下的 qPlus 非接触原子力显微镜开展“分子提升”实验，测量不同尺寸共轭分子（NTCDA、PTCDA、TTCDA）与 Au(111) 表面之间的长程吸引势（图 1.4(a)）。研究表明，随分子共轭骨架的扩展，提取的长程色散系数呈现超线性增强，无法由基于原子成对可加近似给出一致解释。该结果指向分子内部电子态的协同响应在相互作用中占据可观权重，从而为分子尺度的范德华作用非加性提供了直接力谱证据。

除微观尺度的协同极化外，层状介质对色散相互作用的调控同样提示了成对可加近似的局限。按照各层作用可线性叠加的直观图像，基底对表面相互作用的贡献应随覆盖层厚度迅速衰减，并在极薄尺度内趋于不可见；然而，Loskill 等^[46-47]对 SiO₂/Si 异质界面的系统测量表明，只有当 SiO₂ 覆盖层厚度增长到十纳米量级后，反演得到的有效 Hamaker 常数才逐渐趋于饱和并对下方 Si 基底不敏感。该结果表明，在层状介质中，有效色散相互作用并非可由简单截断的成对叠加所捕捉，而需要在更完整的连续介质框架下考虑跨界面耦合与介电响应重整所带来的非加和效应。

在软物质与流体环境中，多体效应还会通过介质对涨落谱的调制而表现出来。Pires

等^[48]利用光镊实验指出，溶液中的离子不仅影响静电相互作用，还可通过改变介质电磁涨落模式（尤其是低频贡献）而显著影响长程相互作用的幅值与距离依赖。这类现象进一步说明：在包含介质与多相界面的实际体系中，色散相互作用的有效形式对环境响应高度敏感，其描述往往超出成对可加近似的能力范围。

对于二维层状异质体系，界面多体效应往往表现为覆盖层对底层基底范德华力场的介电屏蔽（Dielectric Screening）。为了在实验上量化这一效应，Tsoi 等^[49]利用 AFM 测量 Si₃N₄ 探针与 SiO₂ 上不同层数石墨烯之间的力-距关系（图 1.4(b)）。结果表明，在 3–20 nm 距离范围内，单层石墨烯均可显著屏蔽基底贡献的范德华作用。更关键的是，若对单层石墨烯进行氟化处理以改变其本征电子态，体系的屏蔽效应会大幅衰减，基底的范德华力重新“穿透”覆盖层，进一步证实了这种屏蔽源于覆盖层的电子响应。然而，Chiou 等^[50]基于 AFM 在靠近/回撤过程中的突跳失稳行为，对有效相互作用参数进行反演。结果表明，单层石墨烯的有效相互作用强度对基底材料（如 SiO₂ 与金属基底）仍表现出强烈依赖性。这印证了基底的介电响应并未被完全遮蔽，而是仍以不可忽视的权重参与总相互作用的构建。

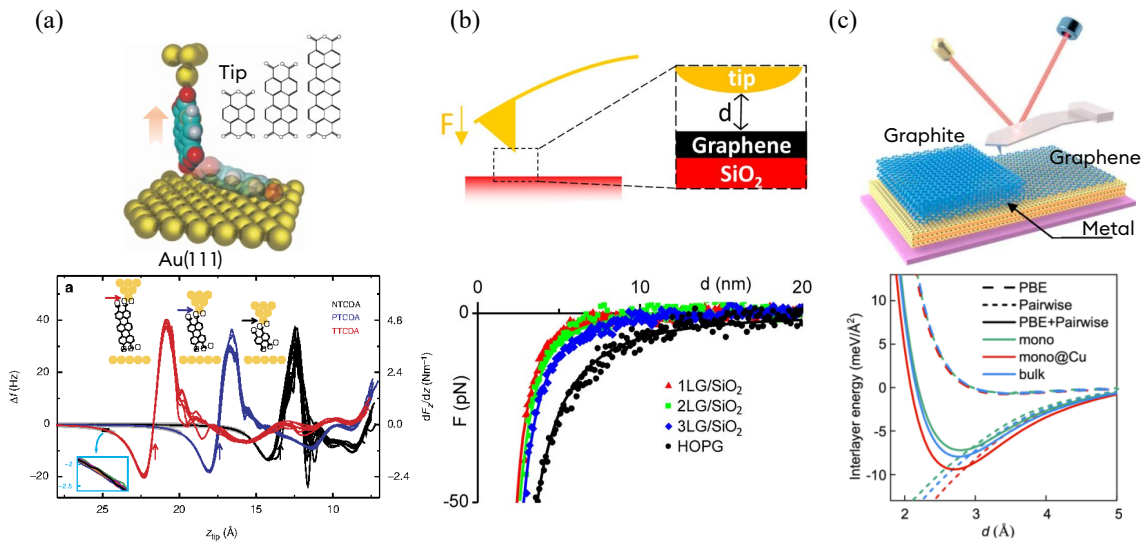


图 1.4 范德华作用多体效应的代表性实验结果。(a) 分子提升实验示意与力谱结果：不同尺寸共轭分子从 Au 表面被拉起，随分子尺寸增加，提取的长程色散强度呈超线性增^[51]；(b) 探针/石墨烯/SiO₂ 体系的力-距曲线对比及几何示意：随石墨烯层数增加，曲线逐渐趋于体块石墨（HOPG）极限，基底贡献在相应距离范围内被显著削弱^[49]；(c) 探针/石墨烯/金属基底体系的实验与理论对照示意：在原子尺度间隙下比较悬空石墨烯、体块石墨与金属基底支撑石墨烯的临界黏附^[52]

针对上述争议，近期在高真空与更严格界面洁净条件下的研究进一步指出：基底的范德华作用贡献绝非总是可以忽略，且其作用机制呈现出显著的非加和特征。Wang 等^[52]以“探针/二维材料/基底”层状异质结构为研究对象，在真空中比较了探针与悬空单层石墨烯、体块石墨以及金属基底支撑的单层石墨烯之间的临界黏附力。实验与

第一性原理计算共同表明，若采用默认的成对可加色散修正，将系统性高估基底对总黏附的贡献；引入多体色散（Many-Body Dispersion, MBD）方法处理后可显著改善与实验的一致性，并由此在原子尺度间隙条件下验证了基底贡献的非加和性（图 1.4(c)）。该结果强调：二维材料覆盖层并不简单对应完全屏蔽或完全透明的二分结论，更关键的是覆盖层与基底通过多体耦合共同决定有效相互作用强度，从而限定了成对可加近似的适用范围。

事实上，这种由多体耦合驱动的表面作用演化，广泛存在于二维材料表面能与黏附特性的实验表征中。接触角实验可以间接反演材料的表面能，这二维材料体系中，关于石墨烯“润湿透明性”（Wetting Transparency）存在长期争议。早期研究认为，单层石墨烯由于其原子级的物理厚度，对范德华力表现出近乎完全的透明性，使得基底的润湿特性能够跨越界面直接决定表面接触角^[53-54]。然而，后续研究表明，这种表观上的“透明性”往往受到空气中碳氢化合物污染或毛细水膜的显著干扰^[55-56]。但后续在更受控环境下的研究仍表现出从“部分透明”到“完全屏蔽”的争议性结果^[57-59]，这也反映出石墨烯与基底间的范德华耦合强度会显著调节其表面能进而影响宏观润湿行为。

在对二维材料表面能的直接测量中，上述多体效应同样得到了证实。Suk 等^[60]通过纳米压痕技术发现，石墨烯表面的黏附力随层数增加呈现非线性演化并最终趋于体块石墨，这直观地反映了底层基底贡献随覆盖层厚度增加而发生的多体屏蔽过程。Van Engers 等^[61]在利用 SFA 直接测量石墨烯表面能，实验结果反映了单层和多层石墨烯对于表面能的不同修饰程度。这些实验现象广泛地体现了二维材料对于长程范德华作用的调制作用，但仍存在部分争议，这需要我们设计更精密的实验来进行验证的同时，也凸显了在建模中引入多体修正以准确描述界面响应的必要性。

为澄清相关实验争议并建立可跨体系比较的定量判据，除了连续介质理论外，第一性原理计算也常被用作重要补充。其中，密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）因计算效率较高，被广泛应用于界面结合与层状材料相互作用的研究。然而，传统的局域密度近似（Local Density Approximation）和广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation）难以准确描述长程色散作用，因此在处理范德华界面问题时通常需要引入专门的色散修正。常见方法包括经验型的 DFT-D 修正、基于多体涨落偶极耦合的 MBD 方法，以及基于交换空穴偶极矩的 XDM 方法等^[62-64]。这些方法在不同程度上考虑了环境依赖的极化率变化及多体色散效应，已被广泛用于层状材料、界面吸附和分子堆叠等体系的相互作用研究。

综上所述，范德华作用的多体效应本质上来源于多粒子间电子响应与电磁涨落场的协同耦合，其结果是界面相互作用往往偏离简单的成对可加近似。对于二维材料、层状异质结构及复杂介质环境中的界面体系，只有同时结合连续介质理论、精细实验表

征与多体色散修正计算，才能实现对范德华作用的准确理解与定量描述。

1.3 纳米薄膜范德华作用表征的研究现状

1.3.1 纳米薄膜体系简介

纳米薄膜 (Nanofilms) 通常指厚度处于纳米量级 (从单原子层到数百纳米) 的连续或准连续膜层, 其厚度远小于面内尺度, 因而具有弯曲刚度低、易发生屈曲、起皱及其他面外形变等显著特征。与此同时, 随着薄膜尺度不断减小, 界面作用在其总能量构成与力学响应中的影响更加突出, 尤其当薄膜与相邻固体、液体或气体介质之间的间距进入纳米尺度时, 范德华作用往往成为主导性的长程界面作用。二维材料薄膜、聚合物薄膜、无机薄膜 (如金属与金属氧化物薄膜)、生物膜以及新型多孔框架膜 (如金属有机框架膜、共价有机框架膜) 等纳米薄膜体系近年来不断发展 (图 1.5)。

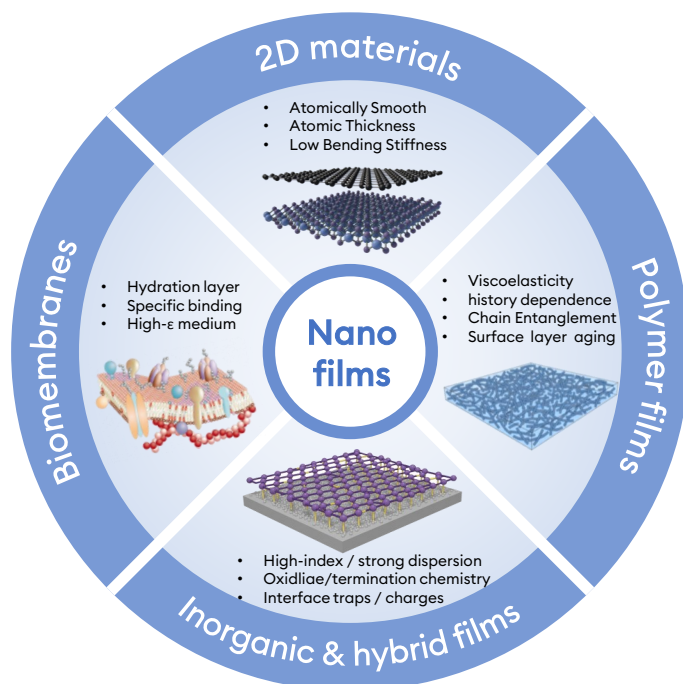


图 1.5 纳米薄膜体系示意图

如图 1.6 所示, 范德华作用与弹性变形的耦合贯穿于纳米薄膜的制备、转移、形貌演化与器件服役全过程: 从 PET 辅助的 MoS_2 转移、石墨烯转移后的褶皱形成以及界面诱导气泡等现象, 到聚合物薄膜在界面约束下产生的迷宫状失稳图案、二维材料在微结构基底上的局域变形与应变调控, 再到密封器件和微型辐射热计等功能器件中的黏附与结构响应, 均表明尽管不同薄膜体系在化学组成和内部结构上存在明显差异, 但“高柔顺性 + 强界面耦合”仍是其共同的力学特征。这一特征使纳米薄膜在制备、转移、服役与表征过程中普遍面临由范德华作用诱发的贴附、剥离、起皱、鼓包、褶皱及局部滑移等形貌演化与力学不稳定问题, 并进一步影响界面可靠性与器件性能^[65-68]。

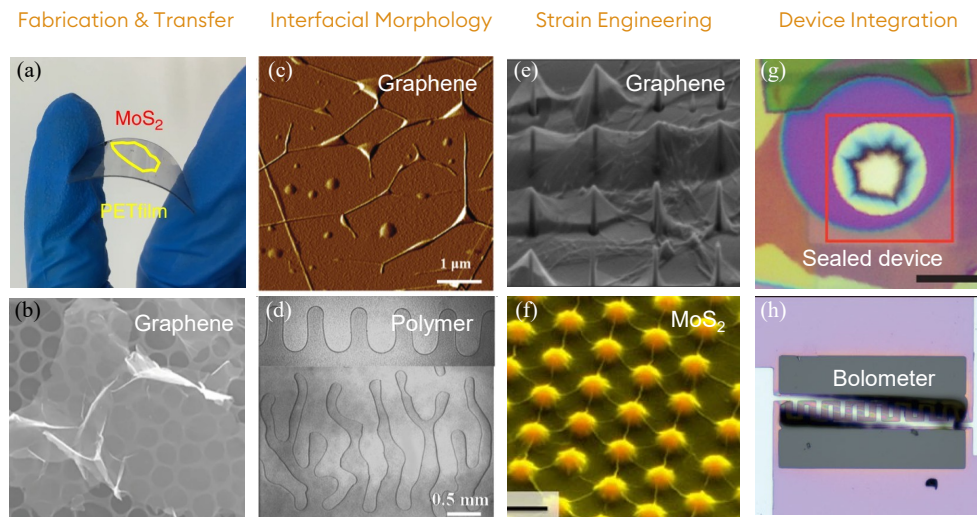


图 1.6 纳米薄膜中范德华作用与弹性变形耦合的典型实例。(a) 利用 PET 薄膜实现 MoS_2 的转移^[69]；(b) 石墨烯转移至 TEM 铜网后形成的褶皱形貌^[70]；(c) 石墨烯表面由界面作用诱导形成的气泡形貌^[71]；(d) 聚合物薄膜在界面约束下形成的迷宫状失稳图案^[72]；(e) 石墨烯在微结构基底上的变形及其应变调控^[73]；(f) MoS_2 中形成的周期性局域突起阵列及其局域应变调制^[74]；(g) 基于二维材料薄膜构筑的密封器件在漏气后的黏附形貌^[75]；(h) 基于薄膜结构集成的微型辐射热计器件^[76]

作为典型的纳米薄膜体系，二维材料薄膜，如石墨烯和过渡金属硫化物（Transition Metal Dichalcogenides, TMDs）等在柔性/可穿戴电子、M/NEMS、界面工程与膜分离等领域具有重要应用前景^[77-78]。其原子级厚度赋予薄膜极低的面外弯曲刚度，使其对弱界面作用表现出高度敏感性；同时，二维材料器件的制备通常涉及转移、堆叠以及与电极或介质层接触等过程，因此界面状态常经历由靠近到接触、贴附，并进一步伴随局部滑移或脱粘的演化^[79]。在这一过程中，范德华作用不仅决定体系的平衡间距与黏附能，还通过非线性势场调控薄膜的运动学边界，诱发褶皱、气泡及局部脱层等形貌重构，从而在内应力场、几何形貌与界面力场之间形成强烈的非线性耦合^[65-66,79-80]。因此，对二维材料纳米薄膜的范德华作用表征需要同时关注能量特征与力-位移演化规律，以判定薄膜所处的力学状态，并为后续建模与参数反演提供依据^[65,79]。

相比二维材料体系，聚合物薄膜、无机与多孔框架薄膜以及生物膜中的界面力学行为通常更为复杂。对于聚合物纳米薄膜，链段柔顺性、交联状态及表面组装结构的差异会引入链段缠结、吸附重排及黏弹耗散等多种效应，使范德华作用与短程化学作用在宏观响应中呈现明显的非线性叠加，并进一步诱发去润湿、起皱和褶皱等形貌不稳定^[67-68,81]；对于无机及多孔框架类薄膜，除界面黏附外，还常伴随残余应力、脆性断裂、孔隙塌陷及层间剥离等问题，使其表征往往演化为界面作用与材料失效相耦合的复合力学问题^[67,82-83]；而在生物膜与生物薄层中，范德华作用又通常与静电作用、氢键、特异性配体作用及非线性黏弹/活性响应共同影响黏附与形貌演化，从而进一步增加了界面作用分离与定量表征的难度^[68,84]。因此，这些体系中的实验观测量往往难以

与单一的范德华作用参数建立直接对应关系，也使得界面作用的建模、反演与不同体系之间的可比表征更加复杂。

综上，聚合物、无机/多孔框架及生物膜等体系中的界面行为通常受到多种作用机制共同影响，范德华作用虽未必总是唯一主导因素，但仍构成理解其界面稳定性、平衡位形及能量演化的重要物理基础。相比之下，二维材料由于原子级厚度和极低的面外弯曲刚度，往往能够将弱界面作用更直接地转化为可观测的形貌与力学响应，从而为建立“界面作用-力学响应”之间的定量关系提供了较为清晰的研究对象。基于二维材料体系形成的相关认识，也可为其他复杂纳米薄膜体系中范德华作用的分析与表征提供有益参考。

从连续介质力学建模的视角出发，纳米薄膜通常被等效为二维化的连续体：即以中面为几何基准，利用等效刚度参数（面内及弯曲刚度）表征厚度方向的力学特性，从而构建二维薄板/薄膜模型。对于小挠度情形，经典薄板理论提供了面内拉伸与面外弯曲能完全解耦的近似框架，其响应主要由弯曲算子主导；当挠度增大或面内拉伸不可忽略时，非线性的薄板-薄膜耦合（常以 FvK 几何非线性刻画）成为描述起皱、屈曲与鼓包等面外形貌的基础^[65,67,85]。在界面问题中，薄膜的弹性应变能与界面能需要统一描述：当薄膜与邻近介质间距进入纳米尺度，范德华作用可用经典的 Hamaker 近似或更一般的表面力框架表征^[1,23]；而当范德华作用导致实际接触时，接触力学中的 JKR/DMT 模型为从力-位移或接触半径反演黏附功提供了经典参照^[86-87]。此外，对于涉及界面脱粘与失稳的力学过程，还需在断裂力学框架下，处理弹性能释放率与界面断裂韧度之间的竞争^[83,88]。上述理论框架为定量表征范德华作用提供了基础。但在实际操作中，还需根据纳米薄膜的具体边界约束和受力环境，对其进行合理的力学简化与分类。

纳米薄膜可根据其物理约束，简化归纳为支撑与悬浮两类典型体系，两者对应不同的力学响应。支撑薄膜（如沉积或转移于刚性基底之上的二维材料）在几何上受到基底约束。其界面行为的核心在于范德华力场与弹性变形的强耦合：由于范德华力随间距呈高度非线性变化，薄膜的微小位移会剧烈改变受力状态，这种双向反馈构成了系统非线性的物理来源。即使在名义上的小挠度区间，这种物理非线性也主导了薄膜的贴附、滑移以及由应力释放诱发的起皱、鼓泡等形貌演化行为^[67,83]。悬浮薄膜（如跨越微孔、沟槽的膜或 M/NEMS 元件）因脱离基底约束而具备更充分的面外自由度。在这一构型中，除了上述界面耦合带来的物理非线性外，薄膜极易产生显著的面外变形并导致较大的几何非线性。这种多重非线性的叠加，给其界面作用的实验表征与理论反演带来了更多的复杂性^[65-66]。由此可见，范德华作用通常无法通过实验直接读取，而需要结合薄膜所处的物理约束、主导变形模式及相应的非线性力学框架，从实验观测到的力谱、频率响应或几何形貌等可测量中进行反演；同时，不同构型下薄膜呈现出的典型现象与主导机制并不相同，因此其表征方法、理论模型及参数识别路径也应分别

加以建立。

1.3.2 悬浮薄膜的范德华作用表征

悬浮纳米薄膜通常指薄膜在局部区域脱离基底约束，跨越孔洞、沟槽或以自由边界形式存在，使其在面外方向具有更高的柔顺性与更大的可达位移范围^[79,89]。相较于支撑薄膜，悬浮结构更易在弱界面作用下产生显著挠曲、几何非线性乃至失稳，因此能够将纳米尺度的界面相互作用放大为可测的位移与力学响应^[66,79,90]。相较于其他纳米薄膜材料体系，二维材料在悬浮构型中更适合作为研究界面作用的模型对象，因此也成为相关研究中最常用的体系之一。一方面是由于其原子级厚度赋予薄膜极低的面外弯曲刚度，使其在弱界面作用下更易产生可测的变形响应；另一方面，二维材料悬浮结构通常具有较为洁净且可控的界面条件，更有利于分离并表征本征的范德华作用^[65,77,91]。在基于悬浮薄膜的表征中，范德华作用既可通过分离或脱粘过程中的特征力反演界面能量，也可直接体现为靠近阶段力-位移关系中的非线性响应。因此，在本节中主要围绕二维材料悬浮薄膜展开讨论，重点关注与上述两类行为相关的范德华作用表征，而对同类体系中其他力学性能表征问题（如弹性模量、断裂与疲劳、摩擦等）不作展开。

实验上，悬浮二维材料薄膜通常通过图案化衬底预制孔阵列或沟槽来获得不同边界与尺度的悬浮区，随后在悬浮区域内实施加载与测量（图1.7(a)）。例如，Huang等^[92]在Si/SiO₂衬底上制备悬浮石墨烯带状器件，并在SEM内利用定制纳米压痕模块对悬浮带区中心施加原位载荷，如图1.7(b)所示，石墨烯在脱粘前的瞬间产生了较大挠度。加载-卸载过程中会出现明显的范德华作用导致的相关特征：其力-位移曲线在接触后可出现负载荷区间，并在靠近与撤离的阶段产生明显的突跳失稳。这些现象表明，悬浮薄膜与探针之间的弱相互作用能够被结构的面外柔顺性显著放大，并以可观测的力学非线性与脱粘事件形式体现在实验曲线中。

此外，悬浮自由度还可能诱发有别于传统刚性材料接触的新现象。一个典型的证据是在悬浮二维材料中观测到了长程范德华斥力，此类信号以往主要存在于特定介电环境下的液体体系中。Vagli等^[93]使用镀金AFM探针在距悬浮石墨烯约5-10 nm范围内探测到显著的净排斥力，并给出了力-距离演化特征（图1.7(d)和(e)）。进一步地，该排斥作用表现出层数依赖性，并可用于调控分子吸附/沉积行为或表面润湿性。其物理根源归因于原子级薄膜的非常规介电响应与其可观的面外形变自由度之间的耦合：结构的几何柔顺性通过改变真空零点能模态，能够有效调制界面相互作用的符号与幅值，从而为悬浮纳米薄膜界面作用的调控与功能设计提供了新的思路^[93]。

除了上述悬浮体系特有的现象外，二维材料极高的几何柔顺性也使其成为反演界面能及层间相互作用的重要力学平台。通过量化鼓泡曲率、皱褶特征尺度、局域鼓包形貌以及裂纹扩展路径等几何特征，并结合相应的连续介质力学模型，可以对界面能密

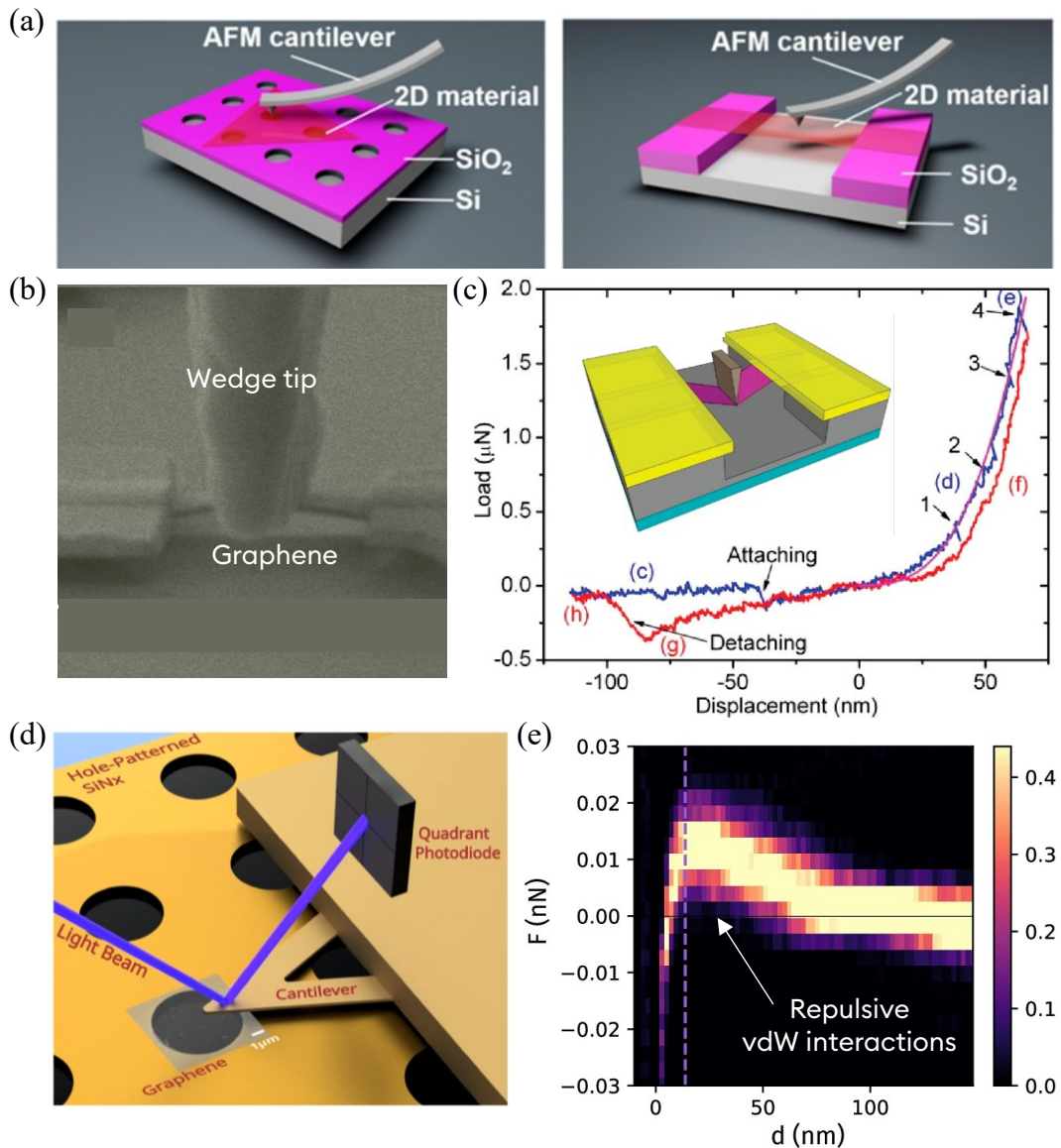


图 1.7 悬浮二维材料中范德华作用的实验表征。(a) AFM 纳米压痕表征范德华作用的示意图^[94]；(b) 楔形尖端压入石墨烯带的原位 SEM 图像^[92]；(c) 纳米压痕获得的典型力-位移曲线，插图为加载装置示意图^[92]；(d) 镀金探针与悬浮石墨烯构成的非对称介电体系示意图^[93]；(e) 典型力-位移曲线表明，探针靠近悬浮石墨烯的过程中存在范德华斥力^[93]

度及界面应力传递能力作出定量约束。Koenig 等^[95]通过压差驱动规则石墨烯鼓泡，并由其平衡轮廓反演得到单层石墨烯与 SiO₂ 的界面能约为 0.3–0.45 J/m² (图 1.8(a))。此外，这种方法不局限于理想、规则的压差鼓泡：对于二维材料与基底或层间因残余分子、污染物或局域气体夹杂而形成的局域鼓包，其平衡形貌同样由界面黏附与薄膜弹性变形之间的竞争决定，因此也能够为界面能反演提供几何约束^[96]。

另一方面，二维材料在转移、冷却或应变释放过程中常因压缩失稳形成皱褶网络。以 CVD 石墨烯为例，皱褶将连续薄膜分割为多个岛状区域 (图 1.8(b))^[97]。其中，皱

褶高度约为 20 nm，岛的横向尺度呈分布，平均约为 1.2 μm 。该形貌表明，皱褶不仅是表面起伏，还会削弱相邻区域之间的应力传递，使薄膜呈现局域化力学响应。因此，皱褶形貌及岛尺寸等几何特征可用于表征界面黏附与应力传递能力。

此外，受转移残余应力或局域扰动诱发，单层石墨烯还可能在界面能差驱动下发生自发撕裂与剥离，并进一步演化为规则条带状结构^[98-99]（图 1.8(c)）。裂纹的稳态扩展路径揭示了界面能释放率与薄膜断裂能之间的竞争，因此这类形貌演化同样能够指示界面的能量差异。综上，鼓泡、皱褶/局域鼓包以及裂纹等形貌演化均是界面物理与薄膜力学耦合的结果，也是实现界面参数定量反演的关键可观测量。

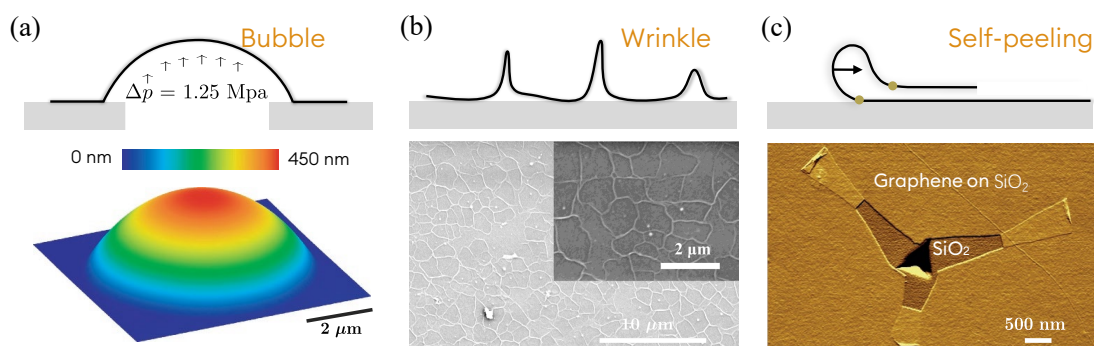


图 1.8 二维材料界面形貌用于反演界面能的典型实例。(a) 压差驱动的石石墨烯鼓泡轮廓用于反演石墨烯/基底界面能^[95]；(b) 转移后石墨烯表面形成的皱褶网络形貌可用于表征界面黏附与应力传递能力^[97]；(c) 界面黏附能差异驱动的石石墨烯自撕裂行为^[99]

悬浮二维材料中另一个与范德华作用直接相关的力学行为是跳入失稳。当薄膜与邻近表面之间的范德华吸引力随间隙减小而快速增强时，薄膜的面外弹性回复力无法继续提供稳定平衡，能量景观中的局部极小值在临界点消失，从而触发位移的瞬时突变并进入新的构型（通常表现为局部黏附/塌陷）。由于原子级薄膜面外刚度低、几何柔顺性强，这类突跳对界面范德华黏附的强弱以及膜厚、预张力等力学参数非常敏感，因此可用于表征范德华作用对悬浮薄膜稳定性边界的影响。Sun 等^[100]报道了悬浮石墨烯在压差降低过程中出现的跳入失稳（图1.9(a)）；Liu 等^[101]在环形沟槽结构中研究悬浮石墨烯的塌陷过程，发现临界跳入距离受层数显著调制，揭示了长程色散吸引与薄膜弹性响应的尺度依赖性耦合（图1.9(b)和(c)）。此外，Scharfenberg 等^[102]观察到少层石墨烯在周期起伏基底上出现随层数变化的突变式形貌转变。该临界行为与范德华作用贡献的黏附能和材料自身的弯曲能之间的竞争有关。总体而言，这类突跳失稳提供了一种以临界量为核心的表征思路，可用于定性乃至半定量地捕捉范德华作用对悬浮纳米薄膜稳定性的影响^[103]。这种由界面力与回复力竞争导致的结构不稳定性在 M/NEMS 悬臂梁与一维纳米线等结构中已有深厚的理论积淀，并由此衍生出诸如附着悬臂法（Adhered Cantilever Method）等成熟手段，通过拟合平衡态弯曲轮廓实现界面势与黏附能的解耦表征。相关思想目前已进一步拓展至纳米结构的动态振动调制以及

复杂液膜体系在色散力—毛细力耦合下的形貌失稳研究中^[104-110]。

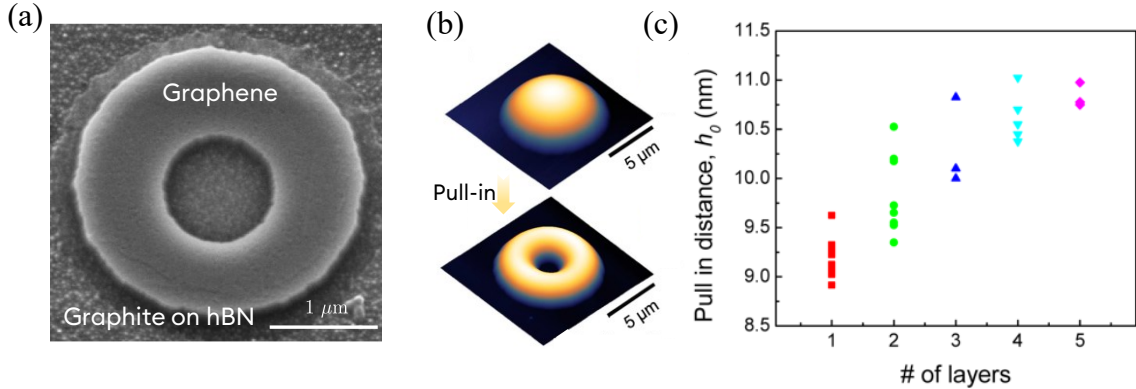


图 1.9 范德华作用诱发的二维材料失稳行为。(a) 石墨烯跳入失稳并与衬底形成黏附的电镜照片^[100]；(b) 跳入失稳发生前后的三维 AFM 形貌图^[101]；(c) 失稳临界距离随石墨烯层数的演化关系^[101]

需要指出的是，经典黏附接触理论的出发点主要是三维实体之间的局域接触几何，例如球-球或球-平面体系：相互作用通常被等效为作用于接触区及其近邻的法向力，接触半径与载荷之间由 Hertz 变形与表面能平衡共同决定，从而可以在相对明确的几何假设下建立分离力与黏附功之间的关系。相比之下，悬浮纳米薄膜的黏附与接触更接近一种受边界约束的可变形界面问题：薄膜具有显著的面外自由度，其形貌会在范德华作用驱动下自洽调整并改变局域间隙，而范德华力场又以空间分布载荷的形式作用于薄膜中面，并与膜的弯曲/拉伸响应发生强耦合。换言之，悬浮薄膜体系同时包含可观的几何非线性、非局域分布载荷以及由夹持、预张力与可能的滑移/脱粘所决定的边界条件；这些因素共同作用，使得将其简单映射为传统球-球黏附模型的等效参数往往缺乏唯一性，也限制了经典接触理论在该类体系中的直接适用性。正因如此，在讨论悬浮薄膜的范德华作用表征时，一方面有必要借助 Bradley、JKR 与 DMT 等经典模型建立黏附极限与尺度判据的参照系；另一方面更需要引入面向薄膜几何与边界条件的专门模型（如受张力薄膜-刚性球接触等），或进一步发展能够刻画薄膜体系在不同形变模式与相互作用范围之间过渡的新判据，以实现实验可测量与界面本征参数之间关系的可比与统一描述。

综上所述，悬浮构型通过释放二维材料的面外自由度，使其成为研究范德华作用与大挠度非线性变形强耦合机制的理想平台。本节重点讨论了该体系下由界面能量变分驱动的形貌演变与失稳判据，并说明了经典三维黏附接触模型在面向悬浮薄膜体系时所面临的适用范围与描述边界。然而，在实际应用与多数实验场景中，纳米薄膜通常贴附于特定基底（支撑构型），其界面行为受限于基底的几何约束及其复杂的介电环境。在此类受限界面下，范德华作用往往与界面应变传递、介电屏蔽以及环境介质效应交织在一起，进而呈现出不同于悬浮体系的力学响应特征与界面调控规律。因此，下一

节将转入对支撑薄膜的范德华作用表征研究现状的论述，系统探讨针对受限界面体系的力学表征方法、解析模型及其适用条件。

1.3.3 支撑薄膜的范德华作用表征

支撑纳米薄膜是指薄膜整体或局部贴附于刚性或柔性基底表面，其面外位移在宏观上受到衬底约束，体系通常工作在小挠度及近线性响应区。这一构型广泛存在于各类多尺度材料体系与前沿应用中：二维材料被广泛用于构筑后摩尔时代的范德华异质结与高性能光电器件^[65,77]；金属与有机半导体薄膜构成了柔性电子、薄膜晶体管及可穿戴设备中的关键互连与功能层^[82-83]；聚合物纳米薄膜常作为功能涂层或介质层，应用于表面润湿改性、微纳流体及软体机器人领域^[67-68]；而在生物与仿生界面中，细胞膜、脂质双层或细菌生物膜在基底上的贴附与定植则是组织工程、药物递送及生物传感的物理基础^[1,111]。

然而，在上述所有应用场景中，基底的存在不仅施加了宏观几何约束，更从物理本质上改变了界面相互作用的边界条件。衬底的表面粗糙度、介电性质差异、以及界面处不可避免的吸附水膜或化学污染层，都会与薄膜发生强烈的多体相互作用，显著调制本征范德华力的大小与分布。因此，支撑薄膜体系中范德华作用表征的关键，不再是单纯确认其存在性，而在于厘清这些环境与基底因素（粗糙度、介电屏蔽、界面介质）如何与本征相互作用耦合，并最终体现在可测的宏观力学响应之中^[112-114]。

以 AFM 与纳米压痕仪为代表的纳米力学实验，是表征薄膜材料界面性质最直接有效的手段之一。通过精确控制压头的靠近与回撤，可获得力-位移曲线，并从中提取与范德华作用直接相关的特征量或特征关系（例如脱粘力以及靠近阶段的力谱/临界失稳量等）^[49,52,60-61,114-117]。通常，探针在脱离过程中会经历显著的黏附滞后：当拉伸达到某一临界载荷时界面发生突跳分离，实验上常以该失稳前的最大拉脱力作为脱粘力，并在接触力学框架下进一步换算黏附功或界面能。

在此类表征中，二维材料仍是研究最充分的支撑薄膜体系之一。其原子级厚度与近乎原子级平整的表面使界面几何更接近理想边界，同时层数可控、易于构筑异质结与层状组装，从而为在可重复界面条件下定量反演范德华相互作用与界面能量参数提供了模型平台^[60,65,95,114-115,118]。例如，采用裸探针直接测量脱粘力并统计其分布，是最常用的黏附表征路径之一^[52,60,116-117]；例如，Suk 等^[60]利用金刚石压针对 SiO₂ 基底上的单层及多层石墨烯进行原位压入测试（图 1.10(a)）。石墨烯膜在范德华作用下紧密贴合于基底，通过记录压入与撤回过程中的力学响应，研究者得以分离薄膜预张力与界面黏附能的贡献。此类实验表明，即便在看似刚性的基底支撑下，二维材料的局部弹性变形仍显著参与载荷传递与能量分配，因此必须结合严谨的接触力学模型才能获得具有物理意义的界面参数。此外，Tsoi 等^[49]采用 AFM 探究了探针靠近裸衬底和不同

层数石墨烯过程中的力-位移响应，揭示了石墨烯对衬底范德华作用的潜在屏蔽效应。

为了更精准地解析特定界面的相互作用，对探针进行修饰，例如材料包覆或粘接成为了重要的实验策略。Van Engers 等^[61]将化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition, CVD）生长的石墨烯转移至探针表面，制备了表面洁净的石墨烯涂层探针，首次直接测量了石墨烯在干燥氮气、水和胆酸钠溶液中的自黏附能与表面能，发现其在液体环境中表面能显著降低，为理解湿环境下的界面相互作用提供了直接证据。Li 等^[115]进一步将石墨烯包覆在 AFM 针尖表面（图 1.10(b)），实现了石墨烯探针与 hBN 及 MoS₂ 等不同基底间的面-面接触。基于该构型测得的力-距离曲线显示，不同二维材料间的层间耦合强度具有显著的材料依赖性，且石墨烯/MoS₂ 界面的范德华作用强度明显高于石墨烯/hBN 界面。类似地，Rokni 等^[114]通过在探针尖端制备原子级平整的二维晶体台面，构建了定义明确的平面接触几何，发现在去除界面水膜与污染物后，接触迟滞效应显著降低，范德华作用重新主导了界面力学行为。

除了二维材料，该表征策略也被广泛应用于生物膜与聚合物薄膜等更复杂的纳米薄膜体系。在生物界面研究中，探究细胞膜/脂质双层/细菌生物膜与固体表面的黏附行为，是理解细胞铺展、迁移、分化与免疫识别等力学生物学过程的重要基础，同时也直接服务于靶向药物递送、纳米载体细胞摄取、抗菌/抗生物膜表面设计以及生物传感界面构筑等工程应用^[121-123]。Hu 等^[119]将功能化磁性纳米颗粒固定于 AFM 探针，对乳腺癌细胞进行压痕测试，指出在配体/受体特异性结合中，范德华相互作用仍是关键贡献之一（图 1.10(b)）。类似地，Huang 等^[111]利用活细菌作为探针的力谱测量显示，细菌在接近表面时会经历由范德华作用主导的突跳接触（约 50–100 pN），这构成了细菌定植的第一步物理捕获。进一步地，单细胞力谱（Single Cell Force Spectroscopy）技术将这一思路进一步发展：通过将单个活细胞通过生物胶或负压吸附固定于无针尖悬臂梁上，直接构建“细胞探针”^[121,124]。这种方法能够直接定量全细胞尺度的界面黏附能，并揭示出在特异性配体结合形成之前，由范德华作用贡献的非特异性相互作用在细胞初始锚定与铺展诱导中的核心地位。但值得注意的是，在生物膜接触测试中，范德华作用往往被高介电环境与特异性相互作用部分掩盖：水的高介电常数显著削弱色散力，且水合层与糖萼常产生强短程排斥^[1]。尽管如此，精密测量表明范德华作用在生物黏附初始阶段仍起关键作用^[1,125]。

对于聚合物薄膜，其界面行为则更加复杂：当探针与聚合物表面形成接触时，范德华引力往往与聚合物链的粘弹性耗散紧密耦合，具有显著的动态演化特征和速度依赖特征。微观尺度上的链段穿插与扩散积累会导致空间和时间上的界面黏附演化。如图 1.10(c) 所示的重复接触序列，直观揭示了探针与可变形聚合物表面反复接触的过程：初次接触形成局域的链段桥接，而随后的接触循环会引发更多链段拔出、穿插和表面驯化，增加真实接触面积并产生更多耗散通道，因此观察到的拉脱力和滞后会随循环

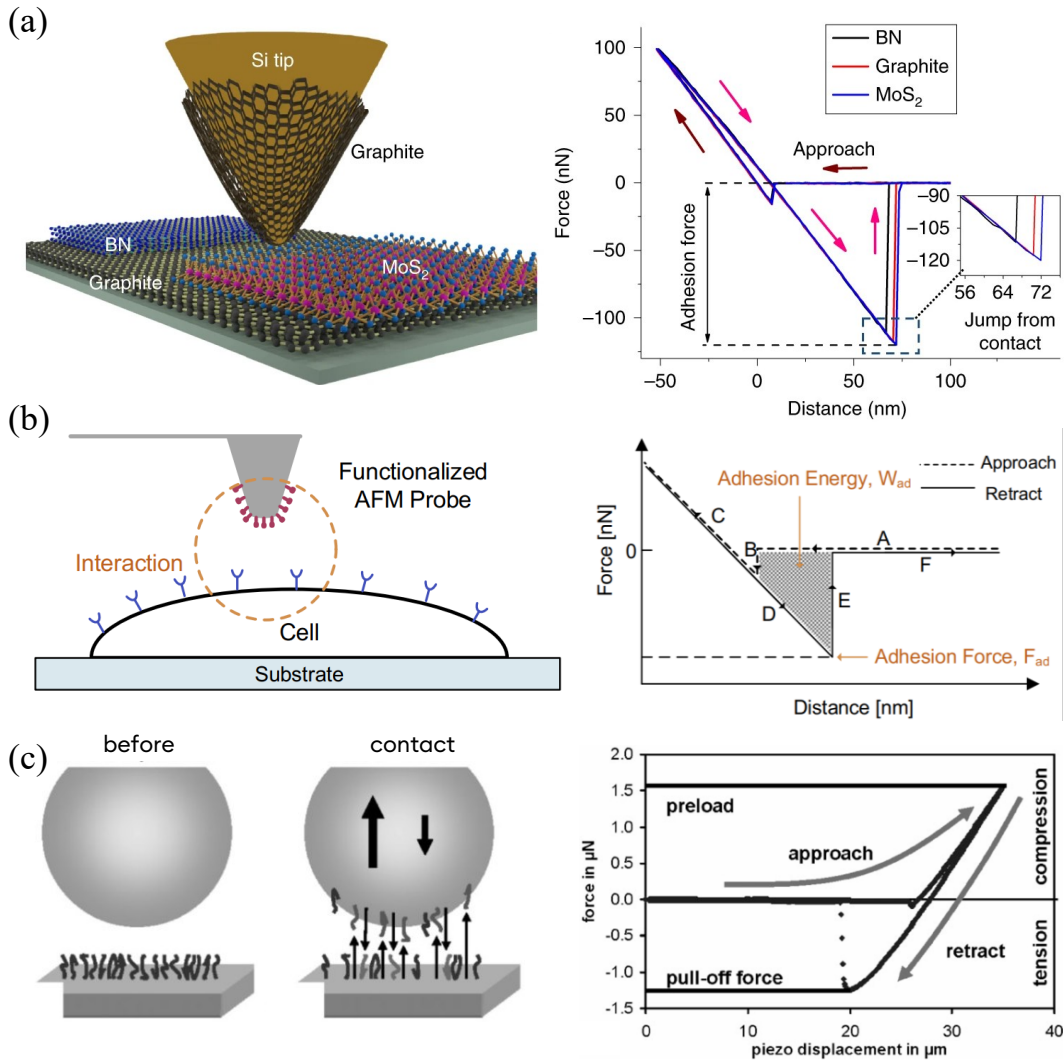


图 1.10 支撑薄膜体系中范德华作用的表征示例。(a) 二维材料界面：石墨包覆探针与不同基底接触的示意图及典型力-距离曲线，用于比较界面黏附强度^[115]；(b) 生物膜界面：功能化 AFM 探针对细胞表面受体/配体相互作用的力谱测量示意及黏附量提取^[119]；(c) 聚合物薄膜界面：探针接触可变形聚合物时的链段桥连/拔出与黏弹耗散示意及典型滞回曲线^[120]

演化^[120]。这种由未交联自由链在界面富集导致的演化现象^[126]，以及拉脱力随回撤速率增加而增大的粘弹性断裂特征^[127]，共同构成了软聚合物界面表征的物理基础。

与此同时，相比依赖接触分离的脱粘力表征，探针靠近过程在跳入失稳发生前的力-位移响应提供了一种非接触的表征途径：在未形成真实接触与界面耗散之前，可通过解析力谱的吸引分支，并在预设几何近似下用范德华作用表达式拟合提取 Hamaker 常数等参数，或将跳入失稳的临界间隙与临界力作为评估界面吸引强度的本征特征量^[49,60,128]。例如，Tsoi 等^[49]通过比较探针靠近裸衬底与不同层数石墨烯时的吸引分支讨论了石墨烯对衬底色散作用的屏蔽效应。Suk 等^[60]在 N_2 环境下采用金刚石压头对 SiO_2 支撑的不同层数石墨烯进行原位压入与力谱测量，其实验结果（图 1.11(a)）显示：相较于裸

SiO₂，覆盖单层/多层石墨烯后的吸引响应发生系统性变化，并随层数增加呈现可分辨的差异。该结果表明，即便在基底支撑条件下，原子级薄膜仍可通过层数依赖的有效介电响应与局部顺应性改变界面色散耦合，而使接近分支的力学特征成为定量评估范德华力传递与屏蔽规律的有效判据^[60]。

在支撑聚合物及有机覆盖层体系中，薄膜厚度可作为调控基底色散吸引贡献的关键物理参量。Wang 等^[128]利用镀金探针，表征了覆盖不同厚度乙醇等离子体聚合物 (EtOHpp) 涂层的金基底体系 (图 1.11(b))，系统地获取了归一化吸引响应随表观间隙的演化关系。结果显示，随着聚合物涂层增厚，接近过程中的长程吸引作用显著减弱并呈现厚度依赖的屏蔽趋势；当涂层厚度增加到约 18 nm 的特征阈值后，相应的临界失稳量趋于平稳，表明来自金基底的强色散吸引已被覆盖层有效屏蔽，测量逐渐转而反映覆盖层/介质所对应的有效范德华相互作用^[128]。这表明聚合物涂层厚度可作为一种简单而有效的设计参量，用于在多层结构中调控基底色散吸引的传递与屏蔽程度，从而实现界面作用强度与接触稳定性的可调控。

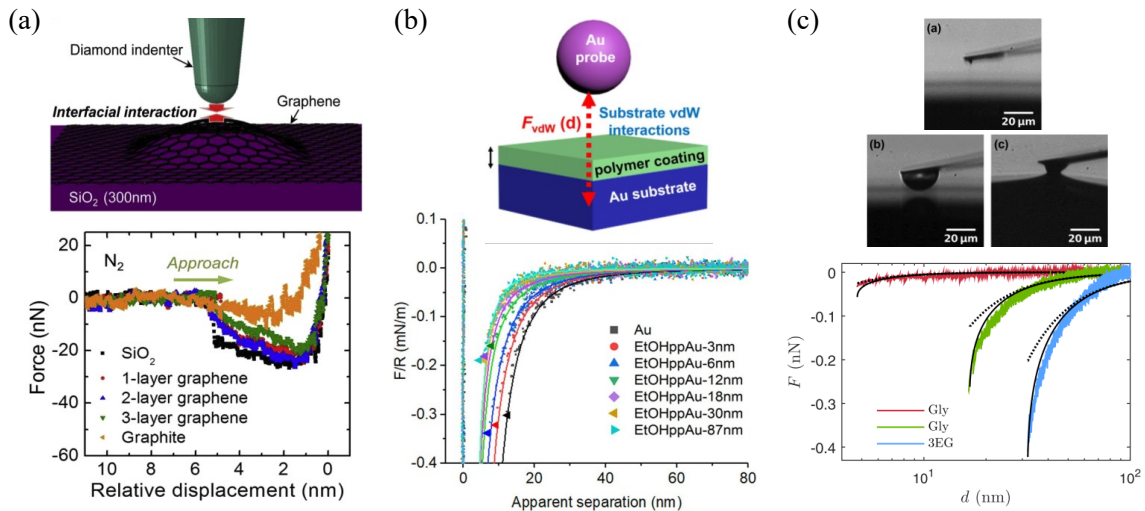


图 1.11 支撑薄膜体系的接近力谱及临界失稳特征。(a) 探针靠近 SiO₂ 支撑的不同层数石墨烯时的力-位移曲线^[60]；(b) Au 基底上覆盖不同厚度 EtOHpp 聚合物层时的力谱响应及其薄膜厚度依赖^[128]；(c) 探针接近液/气界面时的跳入失稳临界距离 d_{\min} 随探针半径 R 的演化关系^[129]

在液体界面这一典型行为仍广泛存在，Mortagne 等^[129]将 AFM 接近测力与高速成像同步，直接观测到针尖靠近时液-气界面发生显著隆起并在临界点发生不可逆突跳 (图 1.11(c))；其测得的临界距离 d_{\min} 随探针半径 R 呈现明确的标度关系 (小尺度区间可近似写为 $d_{\min} \propto R^{1/3}$)，说明临界行为由范德华吸引诱导的界面形变所强烈控制。进一步地，Chireux 等^[130]将该问题推广到更大尺度液滴并发现标度律发生转变：当液滴足够大时， d_{\min} 出现与尺寸弱相关甚至近似平台的行为，其主导尺度可用 $d_{\min} \propto (H/\gamma)^{1/2}$ 的形式刻画，揭示了不同尺度下变形机制的切换。

与实验相对应，液体界面的理论研究已给出若干可解析的极限结果。Liu 等^[110]基于增强的 Young–Laplace 方程在适当近似下推导了渐近解析解，指出界面变形的垂向尺度由范德华作用、表面张力与针尖半径共同决定；Ledesma-Alonso 等^[131]则通过半解析求解揭示了稳定/不稳定平衡分支在临界点并合从而触发不可逆跳入的分岔结构。尽管如此，对于可变形界面与长程吸引相耦合条件下的跳入失稳问题，其临界力与临界距离的预测，尤其是在不同材料、不同形变模式与不同相互作用范围之间建立可比的统一标度与解析关系，目前仍主要依赖数值迭代或有限元方法^[132-133]，以及需要预设势函数形式或隐含小变形假设的半解析模型^[134-135]。因此，仍有必要发展尽量不依赖势函数细节、能够处理大变形耦合的解析理论框架，以获得更具普适性的临界预测并服务实验量的反演，这也构成本论文第四章关注的核心问题之一。

综上，支撑薄膜体系中范德华作用的表征主要围绕纳米压痕力谱中两类可观测信息展开：一类来自回撤分离过程中的脱粘力，用于在接触力学框架下定量讨论界面能与材料/环境依赖；另一类来自靠近过程的力–位移关系以及跳入失稳的临界量，用于在尽量减少接触干扰下比较色散耦合强度、屏蔽效应及其随层数/厚度的变化规律。无论是二维材料、聚合物薄膜还是液体、生物膜等可变形界面，这些现象共同说明：衬底约束与界面介质（粗糙度、水膜/污染、多层介电环境）会深刻重塑范德华相互作用的有效传播与力学后果，使得临界行为往往由“长程吸引–界面形变”耦合决定。尽管在特定几何与近似条件下已获得若干可解析的极限结果，但要在不同材料与形变模式之间建立统一、可比且可用于定量预测的解析理论仍面临挑战。

1.4 拟解决关键科学问题及本文主要研究内容

1.4.1 拟解决的关键科学问题

范德华作用是主导微纳界面力学行为的基础相互作用，广泛存在于柔性电子、M/NEMS 及生物体系等场景中。纳米薄膜作为这些体系中的核心结构单元，因其极低的弯曲刚度与极高的比表面积，在范德华作用下能够产生显著的非线性力学响应。与传统刚性材料体系中界面力学行为不同，纳米薄膜体系在范德华作用下会因结构柔顺性而表现出显著的物理非线性和几何非线性特征，从而诱发一系列区别于块体材料和刚体假设的非线性力学行为（图 1.12）。现有线性理论模型往往难以定量描述界面作用与几何柔度共同驱动的非线性演化过程；而在异质薄膜体系中，这种耦合效应更为复杂，薄膜不仅是界面作用的受体，还会对范德华势场产生调制，针对这一问题的实验测量结果也存在长期争议。特别是在纳米薄膜外延生长、远程外延及异质器件制造过程中，薄膜/基底界面的长程范德华作用不仅影响生长质量与界面稳定性，还决定了后续剥离、转移及异质集成等关键制造过程的可控性。基于上述研究现状，本文拟解决关于

纳米薄膜范德华作用表征的以下三个关键科学问题：

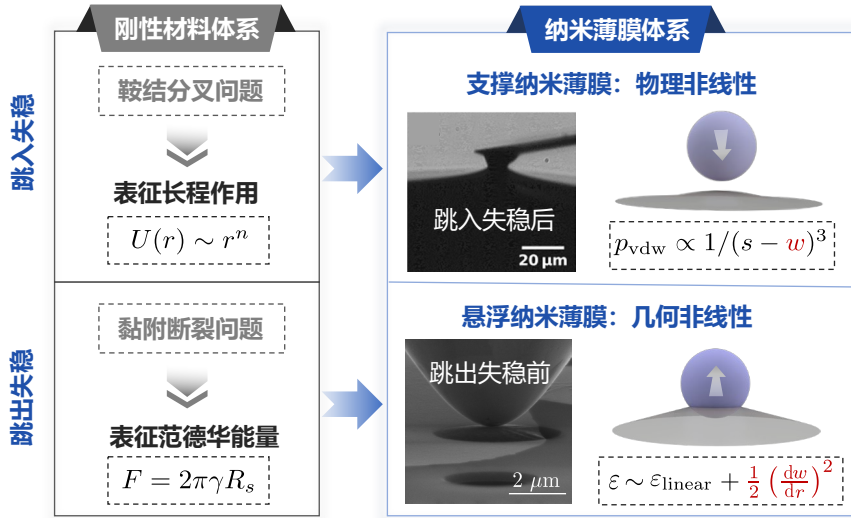


图 1.12 范德华作用主导的刚性材料与纳米薄膜体系中典型界面力学问题对比示意图

(1) 悬浮纳米薄膜的脱粘力与薄膜张力之间满足何种定量关系，如何建立同时包含长程范德华作用与几何非线性的统一理论框架？在实际场景中，纳米薄膜的黏附与脱粘过程常伴随较大变形。不同于刚性材料体系中主要由表面能和接触几何决定的黏附行为，纳米薄膜在黏附与分离过程中会因结构柔顺性而表现出显著的几何非线性，并伴随界面作用与张力演化的强烈耦合，从而使脱粘力的形成机制更为复杂（图 1.12）。现有理论多基于宏观接触线与恒张力近似，预测脱粘力 F 与薄膜张力无关，如 $F = \pi\gamma R$ ；然而在高薄膜刚度极限下，体系又应退化到 Bradley 刚体黏附极限，即 $F = 2\pi\gamma R$ ，二者之间存在内在矛盾。因此，需要在张力可控的实验条件下定量表征悬浮纳米薄膜脱粘力与薄膜张力之间的关系，并进一步揭示不同尺度下悬浮薄膜脱粘机制及其转变规律。

(2) 如何解析支撑纳米薄膜在范德华作用与表面变形耦合作用下的跳跃接触失稳行为？在 AFM 探针靠近支撑纳米薄膜等可变形界面的过程中，会发生跳跃接触失稳行为。对于刚性材料，可以直接求解失稳临界量；但是对于纳米薄膜体系，界面作用会与表面变形相互反馈，形成由局部间隙调制所主导的物理非线性（图 1.12），从而使跳入接触失稳的临界量发生改变。现有针对可变形表面的失稳临界量解答多依赖于特定几何和数值计算，缺乏可直接用于实验解释与参数反演的统一解析描述。因此，有必要揭示支撑纳米薄膜跳入接触失稳相对于刚性体系的系统偏离规律，并建立相应的解析理论模型。

(3) 如何定量表征异质薄膜结构中的范德华作用可加性问题？以石墨烯/SiO₂ 体系为例，上层石墨烯对基底长程范德华作用究竟是完全屏蔽还是部分透射，实验结果仍存在较大分歧。其问题实质在于，界面作用本质上受到多界面电磁涨落耦合所导致的多体效应控制；在宏观上，则表现为纳米薄膜对基底长程作用跨层传递的层数相关屏

蔽与调制，即所谓“范德华透明性”。此外，从工程应用角度看，远程外延的有效实施与范德华界面的稳定构筑，本质上均受制于超薄覆盖层对基底长程范德华势场的传递、屏蔽与调制效应。因此，需要通过精密实验对这种层数依赖的透明性规律进行定量表征，并建立异质薄膜结构中范德华作用偏离简单成对可加近似的描述。

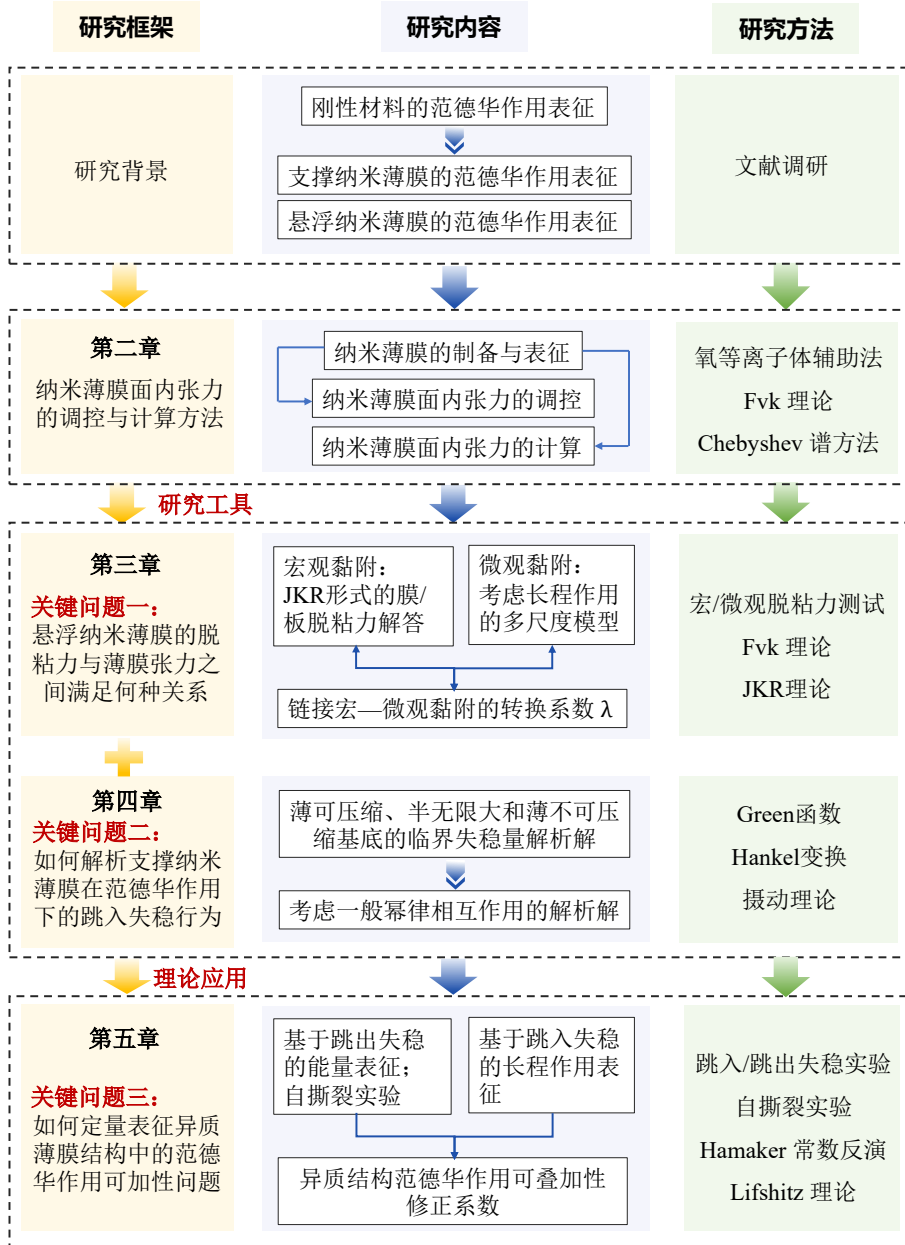


图 1.13 本文研究技术路线图

1.4.2 本文主要研究内容

围绕上述科学问题，本文对纳米薄膜的范德华作用表征展开系统的理论和实验研究，研究的技术路线如图 1.13 所示。余下各章节的主要内容概述如下：

在第二章，构建了以图案化微腔基底和机械剥离石墨烯为基础的模式实验体系，获

得同时包含支撑区与悬浮区的纳米薄膜样品，并完成样品层数、界面洁净度及球形探针几何参数的表征与标定；提出并验证了氧等离子体辅助鼓泡方法，实现了纳米薄膜面内张力的快速调控；进一步结合 AFM 实测形貌、Fvk 理论及 Chebyshev 谱方法，发展了从鼓泡几何形貌到面内应变分布的定量计算框架，作为后续研究的实验与理论工具。

在第三章，以悬浮石墨烯为模型体系，通过压差诱导鼓泡实现薄膜张力调控，并通过 AFM 系统研究了脱粘行为的薄膜张力依赖性。理论上，首先在经典接触力学框架下建立了悬浮薄膜脱粘的膜/板模型，指出基于宏观接触线假设的理论解答无法刻画实验所揭示的脱粘力张力依赖规律；随后进一步引入长程范德华作用，建立了考虑薄膜变形-界面作用的自洽模型，并提出无量纲转换参数 λ ，实现了脱粘力从 JKR 薄膜极限到 Bradley 刚体极限的统一描述，揭示了悬浮纳米薄膜脱粘行为的跨尺度转变机制。

在第四章，针对支撑纳米薄膜体系中 AFM 靠近过程的跳跃接触失稳，本文在连续介质力学框架下发展了考虑表面可变形性的解析理论。通过将长程幂律吸引、悬臂梁力学响应与基底线弹性 Green 函数统一到力-位移-间隙耦合模型中，并结合 Hankel 变换与小变形摄动方法，分别讨论了薄可压缩基底、半无限大基底和薄不可压缩基底三类典型情形，推导了相应失稳临界参量的解析表达式。在此基础上，进一步推广至含迟滞效应的广义幂律相互作用。

在第五章，在第三、四章的理论基础上，针对异质纳米薄膜体系，以球形探针/石墨烯/SiO₂ 结构为模型，在受控环境下通过跳出失稳、跳入失稳与自撕裂实验，研究异质界面长程范德华作用的可叠加性问题。通过对跳入失稳前力-距离关系的拟合反演，引入层数相关的透明度参数 $\phi(N)$ ，建立了异质纳米薄膜结构中基底长程作用经薄膜屏蔽后的修正表述；并进一步结合 Lifshitz 理论，对其层数依赖规律及物理机制进行了分析。

在第六章，对全文内容进行总结并就后续研究方向进行了展望。

第二章 纳米薄膜面内张力的调控与计算方法

2.1 引言

纳米薄膜具有较大的几何柔顺性，因此在微弱的范德华作用下也可发生显著变形，并表现出区别于传统刚性固体的非线性力学行为。理解其形变与界面作用之间的耦合关系，是研究相关微纳力学问题的基础。以石墨烯为代表的二维材料为研究这一类问题提供了理想的模型体系。一方面，二维材料层数明确、厚度可控、几何边界清晰，便于实验表征与理论建模；另一方面，其界面相互作用主要由范德华力主导，能够在较大程度上排除复杂化学键合、塑性损伤及其他界面效应的干扰，更有利于揭示纳米薄膜在界面作用下的本征力学响应。在范德华作用主导的纳米薄膜体系中，面内张力会显著影响薄膜的变形模式、失稳阈值及界面脱粘行为。因此，若要对相关力学过程进行定量分析，必须对薄膜的面内张力进行有效调控与表征。

然而，直接对纳米薄膜施加可控且均匀的面内拉伸在实验上十分具有挑战性^[79]。传统夹持拉伸方法在二维材料等超薄体系中往往面临样品装卡困难、边界应力集中明显以及应变分布不均匀等问题，难以构建稳定、可重复的受拉状态。相较于直接拉伸，鼓泡方法能够以更简便的方式在纳米薄膜中引入应变，因此已成为调控其面内张力的重要手段^[89,95,136-137]。现有鼓泡构筑途径包括转移过程中自发形成的随机鼓泡、离子或质子注入诱导鼓泡，以及基于压差的可控鼓泡等^[89,138-141]。其中，基于图案化微孔的压差鼓泡体系因边界条件明确、鼓泡形貌规则，并能够在局域区域内建立近似双轴拉伸状态，而得到广泛应用^[51,89,95,142]。然而，这种方法仍存在制备周期长、界面易形成次生纳米鼓泡以及气密性不足等缺陷，从而限制了其在快速构筑和精确定量分析中的应用^[143-146]。因此，发展一种更加高效、稳定的纳米薄膜面内张力调控方法，并建立与之相对应的应力计算框架，成为这一领域进一步研究的关键。

基于上述认识，本章围绕纳米薄膜面内张力的调控与计算方法展开。首先，构建以图案化微孔基底和机械剥离石墨烯为基础模型实验体系，并对样品层数、界面洁净度以及测量探针几何进行系统表征，以保证后续力学测量的可靠性。其次，重点比较传统压力容器辅助鼓泡法与本研究发展的氧等离子体辅助鼓泡法，说明后者在鼓泡效率、界面质量与气密性方面的优势，从而提供一种用于纳米薄膜面内张力调控的补充方法。最后，结合 AFM 实测鼓泡形貌，基于 FvK 理论建立鼓泡诱导面内应变的计算方法，并据此分析薄膜的面内受力状态。上述实验与理论方法共同构成了本章的核心内容，并为后续研究纳米薄膜在范德华作用下的非线性力学行为奠定基础。

2.2 纳米薄膜的制备与表征

2.2.1 图案化基底的制备

为构建用于悬浮纳米薄膜制备的微腔阵列基底，本研究采用以下制备流程，如图 2.1(a) 所示。首先，将带有 300 nm 厚热生长 SiO_2 层的硅晶圆在层流罩内（相对湿度低于 30%）采用溶剂清洗：依次在丙酮和异丙醇中超声清洗各 5 min，然后以 N_2 吹干。干燥后立即旋涂正性光刻胶（RH304，瑞红电子），先以 500 rpm 旋涂 5 s 进行预铺展，再以 3000 rpm 旋涂 30 s，得到厚度约为 1.2 μm 的胶膜。涂胶后的晶圆在 80°C 下软烘 20 min，以去除残余溶剂。

随后将晶圆转移至接触式掩模对准曝光机（MA/BA6, SÜSS MicroTec）中，对准预先设计的图案化光掩模，并在 365 nm 紫外光下曝光 5.5 s ($\approx 10 \text{ mW}/\text{cm}^2$)。曝光后在显影液（RH304，瑞红电子）中显影 60 s，显露出圆形光刻胶图形，然后以去离子水冲洗 30 s 并用 N_2 吹干。随后在 80°C 下硬烘 20 min 以增强光刻胶硬度，再进行 30 s 的氧等离子体去胶（RF 功率 30 W， O_2 压强约 20 mTorr），去除孔底残余光刻胶。

刻蚀在 ICP-RIE 系统（PT520, Oxford Instruments）中完成。反应腔内通入 SF_6 （4 sccm）、 CHF_3 （60 sccm）和 He（20 sccm），工作压强稳定在 55 mTorr，ICP 功率为 300 W，偏置 RF 功率为 100 W，载片台温度为 20 °C。在上述条件下， SiO_2 的刻蚀速率约为 2.5 nm/s；刻蚀 120 s 可完全穿透 300 nm 氧化层并暴露出硅基底，从而形成洁净、侧壁近乎垂直的孔洞。刻蚀结束后，将晶圆取出并浸入丙酮中 5 min 去除光刻胶，期间短暂超声 10 s，随后用异丙醇冲洗 30 s 并以 N_2 吹干。最后在 80°C 下烘烤 5 min，以确保有机残留被完全去除。最终获得了具有良好图形保真度和表面洁净度的图案化基底，可用于后续悬浮石墨烯样品的制备与鼓泡实验。不同图案化基底的代表性光学显微图像如图 2.1(b) 所示。

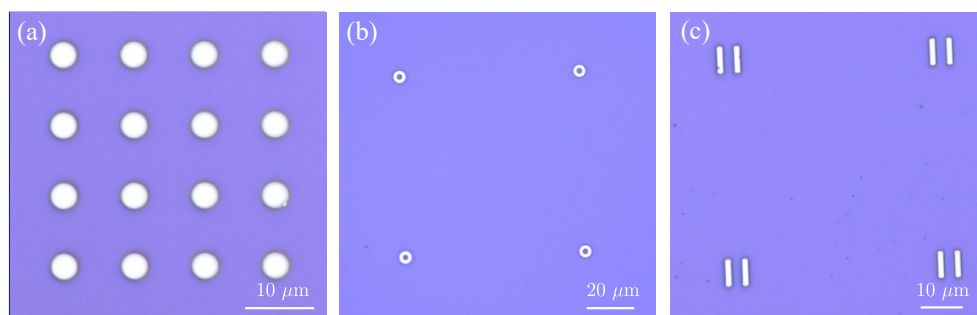


图 2.1 典型图案化基底的光镜图像。(a) 圆孔；(b) 圆环；(c) 矩形

2.2.2 纳米薄膜的制备

选取石墨烯作为本文研究的典型纳米薄膜样品。将石墨烯片直接机械剥离至上述图案化 SiO_2/Si 基底或常规 SiO_2/Si 基底上以制备不同层数的悬浮和支撑石墨烯样品。

首先，将 SiO_2/Si 基底依次在丙酮、异丙醇和去离子水中进行超声清洗，各 5 min。使用氮气吹干后，利用氧等离子体设备（CPC-F，赛谱仪器）在 80 W 功率下处理 2 min，以去除表面残留的有机污染物并提高石墨烯的机械剥离效率。

在相对湿度低于 10% 的洁净室中，利用蓝色胶带（UST）或 Scotch 胶带（3M Company）使得石墨片（NGS Naturgraphit GmbH）逐步解离为不同厚度的薄石墨片。将附有薄层石墨片的胶带贴附在 SiO_2/Si 衬底上，并静置 5 min 后缓慢揭下。请注意，在此过程中可以选择加热组合体以提高少层石墨烯的产率，但可能导致更严重的胶黏剂残留，因此要根据具体实验需求灵活控制。剥离完成后，样品一般应立即用于后续测试以最大限度防止环境中的碳氢化合物等污染带来的不利影响。图 2.2(a) 展示了覆盖在半径约为 $1.8 \mu\text{m}$ 圆孔阵列基底上的三层石墨烯的代表性光学显微图像，对应悬浮石墨烯样品；图 2.2(b) 展示了常规基底上 1–5 层石墨烯的代表性光学显微图像，对应支撑石墨烯样品。

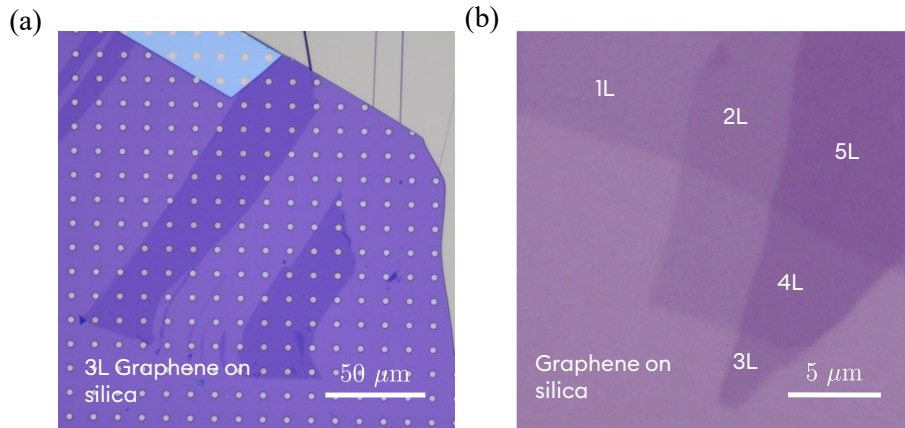


图 2.2 石墨烯的机械剥离和层数表征。(a) 机械剥离并转移至带有周期性微腔阵列的 SiO_2/Si 图案化基底上的三层石墨烯光学显微图像；(b) 不同层数石墨烯在 SiO_2/Si 基底上的光学显微图像

2.2.3 纳米薄膜的层数与界面洁净度表征

我们使用 AFM 测量石墨烯薄膜的台阶高度，并据此判定其层数，如图 2.3(a) 所示。虽然单层石墨烯的表观厚度可能因仪器偏移而与标称值略有差异，但不同层数样品之间的高度差对应于稳定的层间距，约为 0.34 nm。在 AFM 台阶高度测量的基础上，进一步采用显微拉曼光谱对石墨烯层数进行补充表征。拉曼测试使用显微拉曼光谱仪（Invo, Renishaw）进行，激发光波长为 532 nm。图 2.3(b) 展示了不同层数石墨烯（1L–4L）的代表性拉曼光谱。随着层数增加，2D 峰的线型及相对强度发生系统性演化，从而使 I_{2D}/I_G 比值呈现规律性变化，可作为判定石墨烯层数的重要光谱特征。

石墨烯表面或与 SiO_2 界面处截留的潜在污染物（如胶带黏附残留、环境中的碳氢化合物等）是本征范德华作用测量的关键干扰因素。为了确保本研究中力学表征的

准确性与严谨性，对机械剥离工艺进行了严格的洁净度控制与评估。实验采用高掺杂 SiO₂/Si 基底，其中硅基底厚度为 500 μm ($\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$, PrMat)。基底储存在高真空腔体中 ($< 10^{-6}$ mbar)，并在使用前通过前述的氧等离子体工艺清除表面有机吸附物。

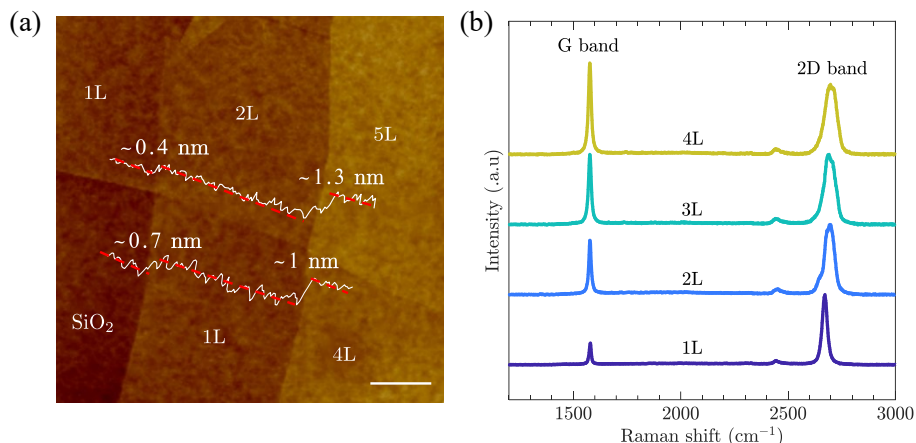


图 2.3 石墨烯的层数表征。(a) AFM 形貌与高度剖面，通过台阶高度（约 0.4–1.3 nm）来判定层数，比例尺为 3 μm；(b) 不同层数石墨烯的拉曼光谱，显示 G 峰与 2D 峰随层数的典型演化规律

石墨烯的机械剥离工艺如图 2.4(a) 所示，其利用胶带揭离时产生的层间解离力，使石墨片层在范德华力竞争下发生劈裂并部分残留在胶带表面。在机械剥离完成后，样品表面通常呈现出三类典型的特征区域。第一类为石墨烯片层区域，即新鲜解离的少层石墨烯（1–5L），该区域未与胶带直接接触，表现为原子级洁净的特征表面；第二类为洁净的基底表面区域，即未吸附石墨烯且未与胶带直接接触的 SiO₂ 表面；第三类则为污染区域，即胶带直接接触过的基底部分，其表面往往存在光学显微镜下可见的粘合剂残留痕迹（图 2.4(b)）。高精度的范德华作用表征必须严格限定在两类洁净区域内，以排除表界面污染对范德华作用测量的干扰。

为进一步量化测量区域的洁净程度，并尽可能排除残留污染物对后续测量的影响，本研究采用 AFM 对表面洁净状态进行了原位检查。具体而言，首先使用高刚度 AFM 探针（RTESPA-300, Bruker, $k \approx 23 \text{ N/m}$ ）在接触模式下对待测区域进行高载荷预扫描，设定力为 150 nN，扫描范围为 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 。在完成预扫描后，再切换至轻敲模式，对包含该区域在内的更大范围表面（如 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ）进行形貌成像，以观察预扫描区域及其边缘是否存在污染物迁移、堆积或异常形貌变化。如图 2.4(c) 所示，预扫描区域边缘未观察到因探针“推挤”作用而形成的污染物堆积脊线，表明待测区域内不存在明显可移动污染物，表面已达到更严格的洁净标准。该方法能够有效识别表面可移动的碳氢化合物污染，从而为后续范德华作用测量的准确性和可靠性提供保障。

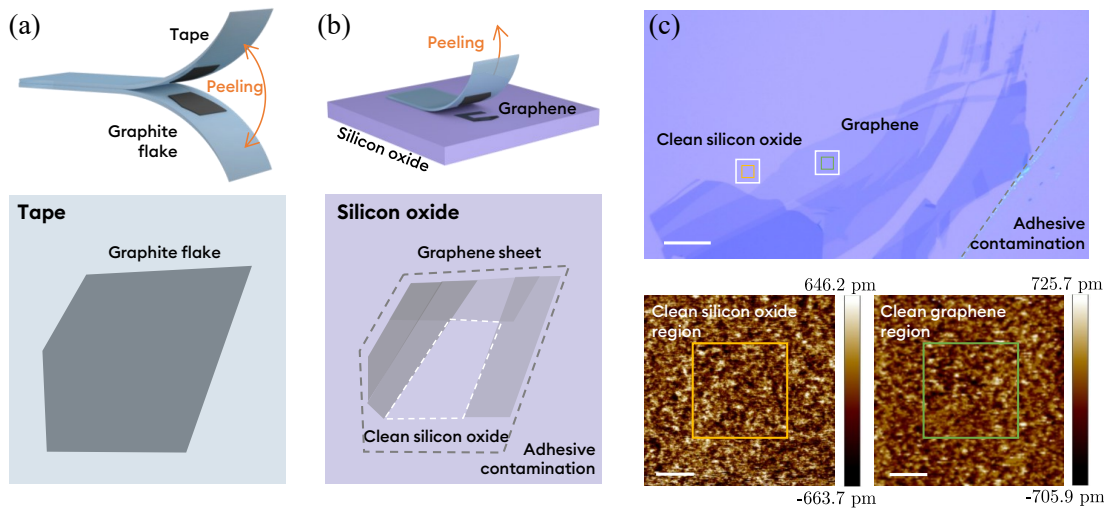


图 2.4 机械剥离工艺过程与界面洁净度验证。(a) 胶带辅助剥离过程中石墨片层解离过程示意图；(b) 石墨烯在 SiO_2 基底上的吸附及区域分布结果；(c) 证明表面无污染物的光学显微图像与 AFM 表征验证

2.2.4 微球探针的制备和标定

在实验中，我们采用球形探针表征范德华作用，以确保探针具有明确的几何形貌。尽管平压头可以简化理论建模，但其在不同半径条件下的制备极具挑战性，并且在 AFM 扫描过程中可能损坏超薄样品。本研究采用多种方法制备不同曲率半径的微球探针。其中，曲率半径约为 40 nm 的探针通过聚焦离子束（Focused Ion Beam, FIB）刻蚀后抛光制备，曲率半径约为 90 nm 的探针采用电子束沉积（Electron Beam Deposition, EBD）方法制备，而曲率半径约为 900 nm 的探针则通过紫外固化树脂（UV resin）将微球黏附到无尖悬臂梁（Tipless Cantilever）上制备。

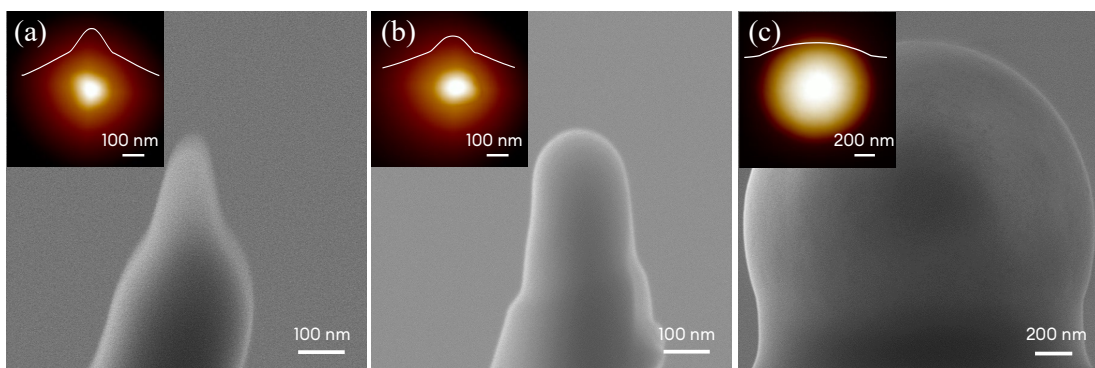


图 2.5 AFM 球形探针曲率半径的测量。(a) 受限于 SEM 的成像分辨率,对于曲率半径约为 38 nm 的探针,采用反向探针成像技术获得探针的高度图及其轮廓线(见插图);(b,c)对于曲率半径分别约为 91 nm 和 928 nm 的探针,可直接通过 SEM 图像测量获得,其结果再结合反向探针成像进行二次校准

微球的几何尺寸通过扫描电子显微镜（Gemini 300, Zeiss）成像与反向探针成像（Reverse Tip Imaging）技术进行标定（图 2.5）。其中，反向探针成像技术通过校准光栅

(TGT1, NT-MDT Spectrum Instruments) 对探针尖端进行扫描, 利用光栅微纳结构的已知几何信息还原探针的三维轮廓^[147]。实验发现, 对于半径 ~ 90 nm 和 ~ 900 nm 的探针, SEM 成像能提供较为准确的测量结果, 而对于半径更小 (~ 40 nm) 的探针, 由于 SEM 分辨率的限制, 需要使用反向探针成像进行测量 (图 2.5(a))。所有测量均在完成相应批次石墨烯样品的分离测试后进行。仅使用那些在粗糙度和曲率半径方面未发生显著变化 (相对于使用前状态) 的探针数据进行分析。

实验中所使用的 AFM 悬臂的刚度范围为 ~ 1.5 – ~ 3.5 N/m。这一范围既能有效降低扫描过程中对少层石墨烯样品可能造成的机械损伤, 同时也足够保证在探针靠近和远离的过程中发生清晰的突跳失稳行为, 以便于提取范德华作用的精确信息。悬臂刚度采用 Sader 法进行标定^[148], 每次更换探针或移动 AFM 探针座后都会进行重新校准。

2.3 纳米薄膜面内张力的调控方法

2.3.1 基于鼓泡的现有调控方法

为了调控二维材料中的局域张力, 一个常用且有效的策略是构筑气泡 (Bubbles) 或液泡 (Blisters) 结构。其基本原理在于将气体分子、液体或其它介质限制在二维材料层间, 或限制在二维材料与基底之间, 从而使二维材料在局部区域发生形变。与其它应变引入方式相比, 鼓泡结构具有制备相对简单、形貌清晰、局域张力可连续调控以及便于结合原子力显微镜等手段进行表征等优点, 因此被广泛用于二维材料力学性质及界面行为的研究。近年来, 研究者围绕二维材料鼓泡/液泡发展了多种制备策略, 主要包括离子注入、转移过程中的自发捕获、界面物质诱导以及基于压力差的可控鼓泡等方法。

离子注入法是构筑二维材料鼓泡结构的典型手段, 其基本原理是利用具有特定能量的粒子穿透薄膜并在界面或层间聚集。对于 TMDs 和六方氮化硼 (Hexagonal Boron Nitride, hBN) 体块晶体, 低能氢离子或氢等离子体辐照可使氢离子穿透表层, 并在层间结合形成氢气, 从而产生高度和横向尺寸在数纳米至微米范围内可调的氢致鼓泡^[138-139]。除直接辐照外, 亦可利用石墨烯缺陷位点对质子的渗透性, 结合电化学析氢反应在界面处构建此类结构^[149]。此外, 注入介质可扩展到 Ne^+ 、 Xe^+ 、 Ar^+ 和 He^+ 等其他惰性气体离子, 但受限于其物理特性, 这类鼓泡的高度通常仅在亚纳米至数纳米量级^[150-153]。尽管上述方法已得到广泛应用, 但在精确控制鼓泡的高度、形状和位置方面仍面临挑战^[154]。为了解决这一问题, 研究者近期提出了一种选择性区域质子辐照技术, 通过制备氢离子阻挡掩膜 (Hydrogen-opaque Mask), 实现了对鼓泡尺寸和位置的阵列化精准控制, 成功制备出内部充斥高压氢气的单层圆形鼓泡阵列^[138,155-156]。

此外, 早期的应变工程研究 (如赝磁场效应) 中所观测到的二维材料鼓泡, 多是在将二维材料转移至目标基底的过程中自发形成的^[140-141]。在转移过程中, 气体、液

体或外来污染物（如转移介质残留的有机物）极易被包裹在二维材料表面或基底表面^[91,157-167]。当二维材料与基底接触后，由于界面间强烈的范德华吸引力，这些界面物质被挤压并聚集，从而形成鼓泡。此外，研究表明，若材料内部或界面处存在缺陷，气体和液体分子也可能通过这些通道在层间发生自发迁移与聚集^[168-175]。近期，通过在界面处有意引入纳米颗粒来构筑鼓泡的方法也得到了发展，这为控制鼓泡过程提供了新的手段^[90,176-177]。

上述自发形成的鼓泡，其密度和尺寸往往具有随机性。为了实现可控的面内张力调控，研究者通过引入外部能量输入以促进液体或气体分子嵌入二维材料界面。例如，利用电子束辐照诱导石墨烯层间水分子的分解产生氢气，可触发鼓泡的形成^[178-179]，这也展示了石墨烯作为纳米反应器和储氢容器的潜力。质子辐照或化学刻蚀还可以引发石墨烯下方二氧化硅基底的化学反应，以产生气体产物从而形成鼓泡^[180]。此外，施加电压可使界面水发生电解，产生尺寸和形状可控的鼓泡^[181-182]。激光辐照是另一种激活特定化学物质的方法，例如，嵌入石墨层间的三氟化氯（ ClF_3 ）或液氮（LN）在激光刺激下可发生相变或分解，诱导鼓泡产生^[183-184]。

在范德华界面引入液体也是一种构建鼓泡的有效策略^[159,169,171,185-187]。通过调节空气湿度在 MoS_2 /石墨烯界面，可以构建高度近 30 nm 的水充盈鼓泡^[185]。尽管在湿法转移过程中液体的引入往往是非预期的，但它为研究纳米受限空间内液体的物理化学行为提供了重要平台。利用此方法可将盐类或分子溶液封装在石墨烯/石墨烯或石墨烯/石墨界面之间，证明了通过改变液体成分和体积来操纵鼓泡的可行性^[188]。

利用压力容器可控地制备鼓泡是当前研究二维材料在应变下力学及理化性质的常用方法之一。其重要优势在于，鼓泡结构可在中心区域诱导近似均匀的双轴拉伸应力场，从而为研究二维材料在受控张力条件下的响应提供了理想平台^[89]。具体而言，将二维材料机械剥离或转移至预先刻蚀有微腔的基底上，随后将组件置于高压腔室中^[89]。气体分子沿材料与基底的界面或通过基底的多孔结构扩散进入微腔，直至内外压力平衡（通常需 4–6 天，具体取决于气体种类）^[143-144]。当样品从高压腔取出后，微腔内的高压气体与大气压形成压力差，从而驱动二维材料向外膨胀形成鼓泡^[51,95,100,136,142,189]。此外，通过施加电压产生的静电力也可以驱动悬浮的二维材料发生鼓胀，这种方法无需高压腔室即可实现形状控制^[190]。

尽管已有多种二维材料鼓泡方法可用于诱导其面内张力，但在制造周期、设备复杂性以及样品稳定性等方面仍存在一定局限。例如，部分方法依赖较复杂的实验装置或严格的操作条件，另一些方法制备得到的鼓泡结构在界面质量和长期稳定性方面仍不够理想。这些不足限制了其在应变工程及谷电子学器件、压力传感器等纳米器件领域的广泛应用^[94,191-194]。因此，亟需发展一种制备周期短、操作简便、对设备依赖低的鼓泡新方法。

2.3.2 氧等离子体辅助鼓泡调控方法

氧等离子体辅助鼓泡法利用氧等离子体与微腔内截留碳氢化合物之间的化学反应诱导二维材料鼓起，从而在较短时间内实现均匀且稳定的面内张力加载。与依赖界面物质自发捕获的鼓泡方式相比，该方法具有更好的可重复性；而与传统高压腔室鼓泡方法相比，其制备流程更为简化，无需长时间加压平衡过程。因此，该方法可视为一种兼具自发鼓泡与加压鼓泡优点的快速鼓泡策略。其制备工艺如图 2.6 所示。

基于微纳加工工艺，我们预先在 Si/SiO₂ 基底表面制备圆形微孔阵列，以为后续鼓泡提供受限腔体。在转移二维材料之前，预制微腔基底需经过氧等离子体处理，以活化表面并促进腔内有机残留物的后续反应；随后，通过机械剥离将二维材料覆盖到微孔区域上方，使微腔在局部形成封闭或半封闭空间。以三层石墨烯为例，为提高少层样品的转移成功率，实验中通常在适度加热条件下减弱胶带黏附作用，从而提高石墨烯残留在基底表面的概率。加热后立即移除胶带，可在部分覆盖微孔的位置观察到不同高度和层数的石墨烯鼓泡。

样品制备完成后，采用扫描电子显微镜对其形貌进行表征。如图 2.6 右上角所示，在微孔被石墨烯覆盖的区域可清晰观察到局域鼓起的结构特征，表明微腔内已形成足以驱动二维材料变形的内压差。类似现象在其他位置及不同样品中均可重复获得，说明该方法并非孤立个例，而具有较好的可重复性。进一步地，该方法虽然主要以三层石墨烯为例进行展示，但其基本机制并不依赖于特定层数，因此同样可推广至其它少层石墨烯样品，甚至其它覆盖微腔的二维材料体系。

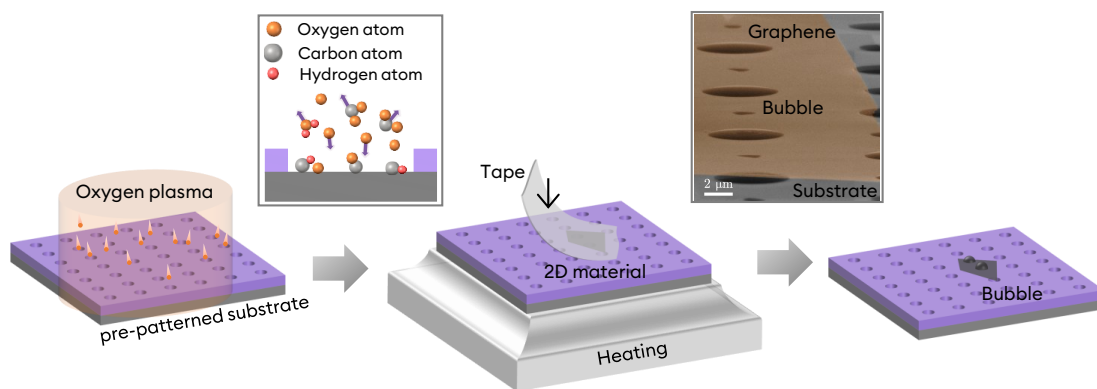


图 2.6 氧等离子体辅助鼓泡方法示意图

该方法的核心机制可归结为微腔限域环境下的氧化反应与气体生成过程。预制微腔基底在微纳加工、清洗及存储过程中通常会吸附一定量的有机污染物，且腔内的污染不易被完全去除^[195-196]。这些污染物主要附着在微腔内壁和底部。在氧等离子体处理过程中，一方面，等离子体辐射产生的紫外成分可断裂有机分子中的化学键；另一方面，高活性氧（如 O₂⁺、O⁻、O₂⁻、O₃ 及激发态氧 O₂^{*}）可进一步与这些有机残留发生

氧化反应，生成 CO_2 和 H_2O 等小分子气体。该过程可简化表示为



当二维材料覆盖于微孔上方后，部分反应产物被限制在微腔内部，难以及时逸散，从而导致腔内压力升高并驱动上覆二维材料向外鼓起。与开放表面相比，微腔中的反应具有更明显的限域特征：一方面，腔体空间相对封闭，反应生成物更容易积累；另一方面，腔内污染物由于受几何结构限制，不易像表面污染物那样被高能粒子直接溅射去除，因此其去除过程更依赖持续的化学氧化。这种“表面快速清洁、腔内持续反应”的差异为鼓泡形成提供了必要条件，也解释了为何在相同氧等离子体处理下，鼓泡主要出现在覆盖微孔的区域，而非平坦区域。

此外，实验中的加热步骤除用于降低胶带黏附性、提高机械剥离成功率外，也可能对鼓泡形成产生辅助作用。首先，升温有助于提高残留分子的迁移能力及反应速率，从而促进微腔内氧化反应的进行；其次，热激发也可能增强腔内气体分子的有效积累，进而提高鼓泡形成概率及其鼓起幅度。因此，该步骤虽然最初是出于转移工艺优化的考虑引入，但实际上可能同时促进了鼓泡的生成效率。

总体而言，氧等离子体辅助鼓泡法的突出特点在于制备周期短、实验装置简单、无需高压腔室，并能够在微腔中心区域快速诱导较为均匀且稳定的面内张力。这些特征使其特别适合用于需要大批量制备鼓泡结构的实验场景，也为后续开展二维材料在受控张力条件下的力学、光学及电子学研究提供了更加便捷的实验基础。

2.3.3 不同鼓泡方法的对比

二维材料鼓泡的气密性不仅关系到其在纳米压力传感器、原子级封装、受限化学反应器以及气体分离与阻隔涂层等器件中的应用潜力，也直接影响鼓泡内部压力差的保持及面内张力的长期稳定性^[89,100,193,198]。表 2.1 汇总了现有几类二维材料鼓泡方法的典型特征。总体来看，不同方法在制备效率、设备复杂度、形貌规则性和鼓泡稳定性等方面各有优劣。其中，自发捕获或界面诱导等方法通常具有操作简便、制备快速等特点，但在鼓泡位置、尺寸和形貌规则性方面往往较难精确控制；相比之下，基于预制微腔的压力容器法能够获得位置可预定义、形状较规则的鼓泡阵列，因此仍然是研究二维材料鼓泡行为及其气密性的典型参照方法之一。基于此，下面重点将本工作提出的氧等离子体辅助鼓泡法与压力容器法进行比较。

传统微孔鼓泡实验通常采用压力容器辅助法。具体而言，先将机械剥离或转移到带有圆形微腔基底上的石墨烯样品置于压力容器中，再利用增压泵缓慢向容器内充入气体，并精确控制压力，以构建不同高度的石墨烯鼓泡（图 2.7）。实验中施加的压力可控制至 0.01 MPa，能够满足微孔鼓泡实验中对压力调节精度的要求。初始状态下，由于圆孔内外气压均为大气压，石墨烯表面保持相对平整（图 2.7(a)）。随着容器内压力

表 2.1 不同方法制备的二维材料鼓泡典型特征汇总 [89,95,138-139,151,153-155,172,175,181-186,197]

| 方法 | 引用 | 最大高度 (nm) | 最大横向尺寸 (nm) | 形状 | 位置 | 持久性 |
|--------|-------|-----------|-------------|-----|-----|-------|
| 质子辐照辅助 | [138] | ~500 | ~3000 | 圆形 | 可控 | >2年 |
| | [139] | ~200 | ~9600 | 近圆形 | 不可控 | >40周 |
| | [151] | ~0.3 | ~12 | 不规则 | 不可控 | NA |
| | [153] | 267 | 4540 | 近圆形 | 不可控 | >23月 |
| | [154] | 482 | 6300 | 圆形 | 不可控 | NA |
| | [155] | 422 | 5140 | 圆形 | 不可控 | >2年 |
| 自发形成 | [172] | ~60 | ~1000 | 不规则 | 不可控 | NA |
| | [175] | ~100 | 微米级 | 不规则 | 不可控 | NA |
| 水分解 | [181] | ~100 | ~2000 | 近圆形 | 不可控 | NA |
| 氢解吸 | [182] | 25 | ~400 | 近圆形 | 可控 | NA |
| 激光辐照 | [183] | 325 | 5600 | 近圆形 | 可控 | NA |
| | [184] | ~3.6 | ~68 | 近圆形 | 不可控 | <12天 |
| 液体插层 | [185] | ~130 | ~450 | 不规则 | 不可控 | NA |
| | [186] | ~850 | ~30000 | 不规则 | 不可控 | >58天 |
| 压差诱导 | [197] | ~130 | 9000 | 矩形 | 可控 | NA |
| | [89] | 175 | 4750 | 正方形 | 可控 | <10小时 |
| | [95] | ~580 | ~7300 | 圆形 | 可控 | >20分钟 |

逐渐升高，外部气体会使石墨烯向孔内弯曲，因此加载压力需要谨慎控制，以避免石墨烯发生过度变形、界面脱粘，甚至与圆孔底部接触，从而影响后续实验结果。

当样品在特定加载压力 P_0 下静置一段时间后，气体会逐渐沿石墨烯与基底之间的界面渗透并进入圆孔内部。该过程所需时间通常与气体种类有关：对于扩散能力相对较弱的氮气，一般需要 3-5 天；对于扩散能力较强的氦气，则通常为数小时至数十小时。待孔内外压强趋于平衡后，将样品从高压环境中取出，此时孔内残余气压高于外部大气压，石墨烯随之向上鼓起，形成穹顶状鼓泡（图 2.7(b)）。若施加压力进一步升高并超过石墨烯与基底之间的黏附强度，则界面可能发生脱粘，导致石墨烯从基底分离（图 2.7(c)）。根据理想气体状态方程，在鼓泡形成过程中，圆孔内气体体积 V 的增加会

导致腔内气压 P_i 下降，其关系可表示为：

$$P_0 V_0 = P_i (V_0 + V_b) \quad (2.2)$$

其中， P_0 为初始加载压力， V_0 为圆孔体积， P_i 为鼓泡内气压， V_b 为鼓泡体积。因此，鼓泡内外的压力差可表示为

$$\Delta P = P_i - P_e \quad (2.3)$$

其中， P_e 为外部环境的大气压。

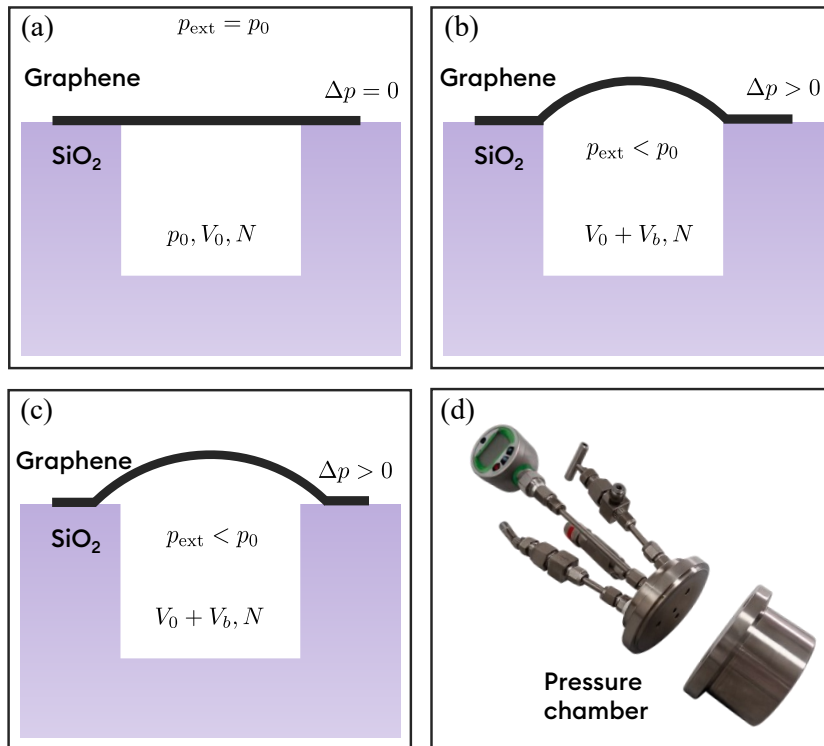


图 2.7 石墨烯鼓泡的不同形态和压力容器：(a) 初始状态，表面平整；(b) 取出后形成鼓泡；(c) 过高压导致界面脱粘；(d) 压力容器照片。

为比较两种方法制备鼓泡的气密性，我们对四组鼓泡样品进行了长期追踪，并在接下来的 31 天内采用相同扫描参数和同一类型 AFM 悬臂对同一样品进行重复测量。实验结果表明，采用氧等离子体辅助方法制备的三层石墨烯鼓泡在 31 天内虽有一定高度衰减，但整体下降幅度较小；相比之下，相同厚度且采用压力容器法制备的鼓泡在 5 天内高度迅速降低，接近完全塌陷，如图 2.8 所示。对于同一鼓泡，沿三个不同方向测得的高度误差均在 1 nm 以内，表明测量结果具有良好的重复性。上述结果表明，氧等离子体辅助方法制备的鼓泡具有更好的气密性和更高的长期稳定性。

为进一步理解上述气密性差异的来源，我们采用 AFM (Multimode 8, Bruker) 对两种方法制备的鼓泡形貌进行了表征。扫描在轻敲模式 (Tapping Mode) 下进行，扫描频率设为 0.7 Hz。所用悬臂梁配备硅探针，其共振频率为 150 kHz，刚度为 2.8 N/m。图 2.9

展示了两种方法制备的代表性鼓泡的 AFM 高度图像，其中压力容器法样品对应鼓泡的高度约为 75 nm，而氧等离子体辅助方法样品对应鼓泡的高度约为 130 nm（图 2.9(c)）。

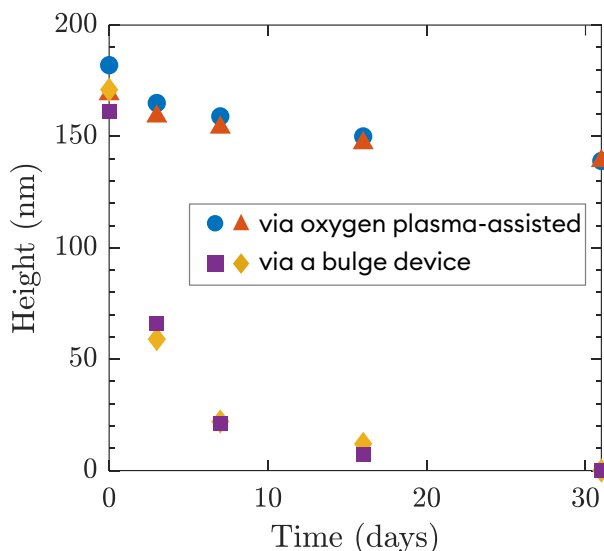


图 2.8 三层石墨烯鼓泡在 31 天内的高度演化。对于同一鼓泡，高度沿三个不同方向进行测量，测量误差均在 1 nm 以内

形貌对比显示，压力容器法制备的石墨烯鼓泡在石墨烯/基底界面附近通常伴随大量微小鼓泡的形成，如图 2.9(a) 和 (b) 所示；而氧等离子体辅助方法制备的鼓泡则未观察到这类界面纳米鼓泡（图 2.9(c) 和 (d)）。这一差异反映出两种方法在气体引入路径及界面状态上的本质不同。

在压力容器法中，气体分子需要沿石墨烯与基底之间的界面扩散进入微腔。这一过程容易使气体在局部污染或弱黏附区域积聚，从而形成界面纳米鼓泡，并进一步演化为气体泄漏通道。此类通道不仅会削弱界面黏附，还会在后续衰减过程中加速腔内气体逸散。相比之下，氧等离子体辅助方法是在微腔内部直接生成气体，避免了气体沿界面长距离扩散进入腔体的过程，因此能够显著抑制界面纳米鼓泡的形成。图 2.9(d) 中未观察到明显的界面微小鼓泡，也说明其界面结合更为完整，这应是其漏气速率更低、鼓泡稳定性更高的主要原因之一。此外，由于该方法中的鼓泡形成过程主要由快速反应驱动，其制备时间也可由传统压力容器法所需的数天显著缩短至数分钟，从而表现出更高的制备效率与更好的阵列化潜力。在本研究中，我们根据具体实验需求选择不同的鼓泡方式和腔内气体种类，以兼顾鼓泡形貌、制备效率以及气密性等方面的要求。

2.3.4 鼓泡诱导的应变计算方法

鼓泡的形成会在纳米薄膜中引入局域面内张力，而应变大小及其空间分布正是后续分析其力学响应的关键参数。因此，在获得鼓泡表面形貌之后，需要进一步通过其面外变形反演薄膜中的面内应变分布。对于近似轴对称的鼓泡结构，通常可根据其高度

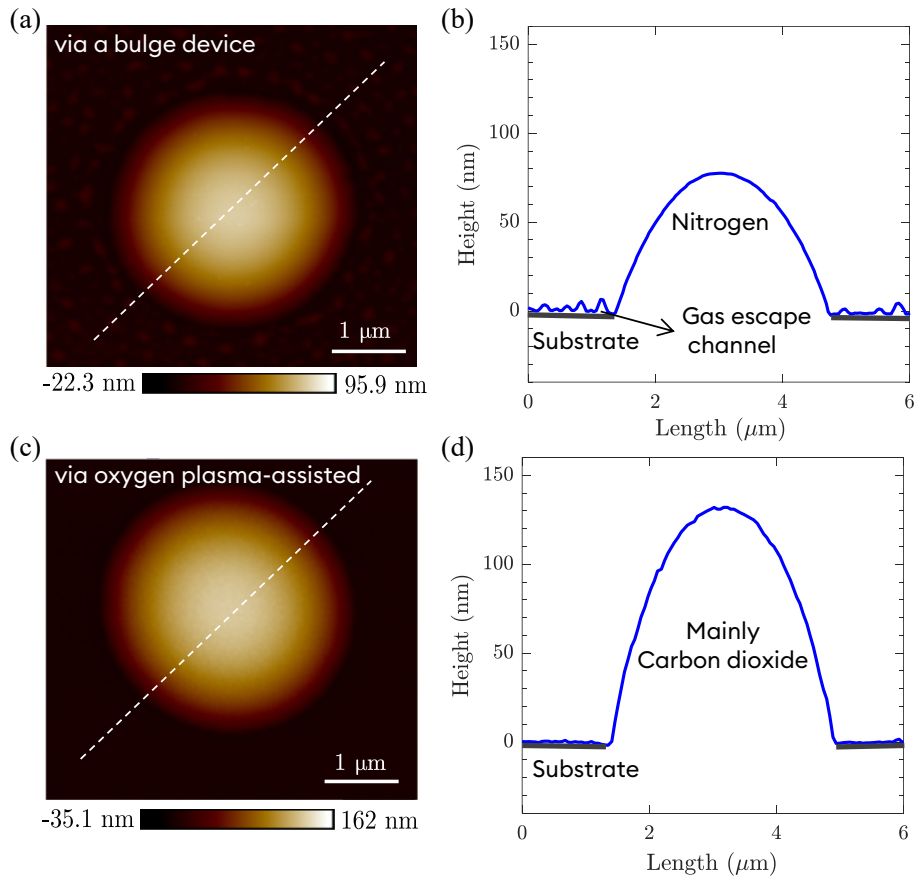


图 2.9 两种方法制备鼓泡的 AFM 高度图像。(a) 和 (b) 分别为压力容器法制备的鼓泡，其石墨烯/基底界面上可观察到大量微小鼓泡；(c) 和 (d) 为氧等离子体辅助方法制备的鼓泡，未观察到微小鼓泡的形成

和半径对特征应变进行近似估算。为在更符合实验实际的边界条件下获得更准确的应变分布，本文进一步结合 AFM 实测形貌，采用连续介质力学方法对鼓泡中的应变场进行计算。

对于厚度远小于平面尺度且挠度处于中等范围内的纳米薄膜鼓泡，其面内力学响应仍可近似采用线性本构关系描述，因此可使用经典大挠度薄板理论，即 FvK 方程，对鼓泡中的应变场进行求解。本文在 Darlington 等^[199] 提出的数值框架基础上，结合实验中薄膜/基底界面的实际约束形式，对边界条件作适当修正，并建立了基于 AFM 实测形貌的鼓泡应变计算方法。以下以石墨烯/SiO₂ 体系为例说明具体实现过程。

对于位于 xy 平面内的二维薄膜，其应变分量可写为：

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y} \quad (2.6)$$

其中, x 与 y 为面内 Cartesian 坐标, u_x 和 u_y 分别表示薄膜沿 x 与 y 方向的面内位移, $w(x,y)$ 为鼓泡的面外挠度。实验上, $w(x,y)$ 可由 AFM 直接测得, 而 u_x 与 u_y 需求解控制方程后获得。

由于薄膜与基底之间是否发生界面滑移通常存在一定不确定性^[141], 本文采用两种极限情形对鼓泡应变进行估计, 即无剪切约束 (No-shear) 与无滑移 (No-slip) 两类边界条件。无论采用何种边界假设, 其基本控制方程均可由 FvK 理论导出。对于平面内平衡, 薄膜应满足:

$$\frac{\partial N_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial N_{xy}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial N_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial N_{yy}}{\partial y} = 0 \quad (2.7)$$

在线弹性本构关系下, 应变与薄膜面内张力满足。需要说明的是, 此处“面内张力”是指沿薄膜厚度积分后的面内应力合力, 量纲为 N/m:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{N_{xx} - \nu N_{yy}}{Et}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{N_{yy} - \nu N_{xx}}{Et}, \quad \varepsilon_{xy} = \frac{1 + \nu}{Et} N_{xy} \quad (2.8)$$

其中, E 为薄膜材料的杨氏模量, t 为薄膜厚度, ν 为泊松比, N_{xx} 、 N_{yy} 与 N_{xy} 分别表示薄膜沿厚度积分后的面内应力合力。

为自动满足平衡方程 (2.7), 引入 Airy 应力函数 $\chi(x,y)$, 令:

$$N_{xx} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2}, \quad N_{yy} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}, \quad N_{xy} = -\frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y} \quad (2.9)$$

将式 (2.8) 与几何协调关系联立, 可得到 FvK 兼容方程:

$$\nabla^4 \chi + Et \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) = 0 \quad (2.10)$$

为便于数值求解, 引入辅助函数 $\phi = \nabla^2 \chi$, 则上式可改写为两个泊松方程:

$$\nabla^2 \phi = -Et \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \quad (2.11)$$

$$\nabla^2 \chi = \phi \quad (2.12)$$

因此, 只要给定鼓泡的面外挠度函数 $w(x,y)$ 及相应边界条件, 便可依次求得 ϕ 、 χ 、面内张力以及应变分布。

在数值实现中, 本章取包含单个鼓泡的正方形区域作为计算域, 其边长记为 l , 如图 2.10(a) 所示。该区域由 AFM 形貌图截取获得, 并保证边界距离鼓泡中心足够远, 从而使边界邻域内薄膜基本恢复平坦状态。由此可近似认为, 在外边界处面外挠度的一

阶导数满足：

$$\frac{\partial w}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial y} = 0 \quad (2.13)$$

进一步地，若边界邻域内薄膜所受远场面内张力可视为常值，则其面内应力合力张量可写为：

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xy} \\ T_{xy} & T_{yy} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

其中， T_{xx} 、 T_{yy} 与 T_{xy} 分别表示边界处的法向面内张力与剪切面内张力。由式 (2.9) 可得，此时 Airy 应力函数在边界上满足：

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} = T_{xx}, \quad \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} = T_{yy}, \quad \frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y} = -T_{xy} \quad (2.15)$$

因而其一组对应表达式可写为：

$$\chi(x, y) = \frac{1}{2} T_{xx} y^2 + \frac{1}{2} T_{yy} x^2 - T_{xy} xy + c_1 x + c_2 y + c_3 \quad (2.16)$$

其中 c_1 、 c_2 与 c_3 为积分常数。由于后续面内张力与应变仅与 χ 的二阶导数有关，上式中的一次项与常数项不影响计算结果，故在数值处理中可略去。

鼓泡面外挠度函数 $w(x, y)$ 直接来源于 AFM 扫描图像。然而，原始 AFM 数据通常包含一定程度的高频噪声，若直接用于求导，会显著放大二阶导数中的误差，并导致应变场中出现非物理振荡。为此，本文首先对实验形貌数据进行插值，再采用高斯滤波对高度场进行平滑处理。图 2.10(b) 和图 2.10(c) 分别给出了平滑前后的鼓泡 AFM 形貌。可以看出，经平滑处理后的面外挠度函数在保留鼓泡整体几何特征的同时，有效抑制了局部噪声，从而提高了后续曲率与应变计算的稳定性。

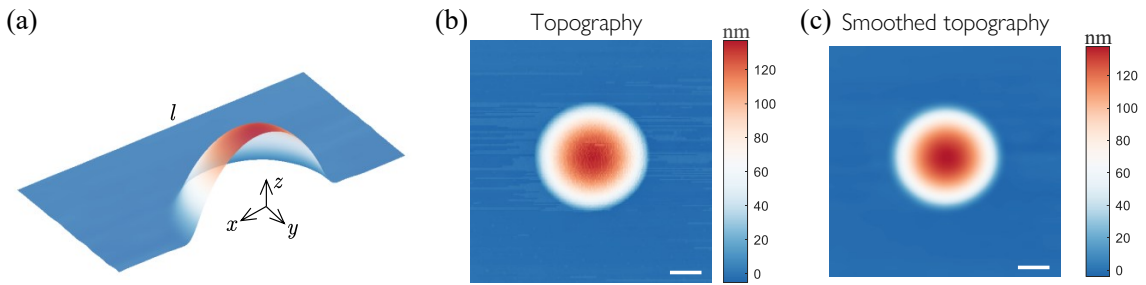


图 2.10 鼓泡应变计算方法示意图。(a) 计算区域与边界条件示意图，其中取包含单个鼓泡的正方形区域作为计算域；(b) 鼓泡 AFM 原始形貌图；(c) 经高斯滤波平滑后的鼓泡形貌图。比例尺为 $1 \mu\text{m}$

在求解方法上，本文采用 Chebyshev 谱方法离散式 (2.11) 和 (2.12)。该方法以 Chebyshev 多项式为基函数，能够在较少网格点下高精度逼近平滑函数，特别适用于由实验轮廓反演连续应力和应变场的问题。将计算域线性映射至标准区域 $[-1, 1] \times [-1, 1]$ 后，

Chebyshev 配点可写为:

$$x_i = \cos\left(\frac{i\pi}{N}\right), \quad y_j = \cos\left(\frac{j\pi}{N}\right), \quad i, j = 0, 1, 2, \dots, N \quad (2.17)$$

记 D_N 为一维 Chebyshev 微分矩阵, I 为单位矩阵, 则二维 Laplace 算子可表示为:

$$L = D_N^2 \otimes I + I \otimes D_N^2 \quad (2.18)$$

其中 \otimes 表示 Kronecker 积。于是, 控制方程可离散为:

$$L\phi = f, \quad L\chi = \phi, \quad (2.19)$$

其中源项 f 由鼓泡形貌直接给出:

$$f(x, y) = -Et \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \quad (2.20)$$

在引入实验尺度及相应边界条件后, 可对修正后的离散矩阵依次求解, 获得 ϕ 与 χ , 进而由式 (2.9) 计算面内张力分布, 并代入式 (2.4)–(2.6) 得到鼓泡中的应变场。

对于无剪切约束情形, 本文将薄膜/基底界面近似视为完全可滑移, 此时远场边界可取零外加面内张力, 即:

$$T_{xx} = T_{yy} = T_{xy} = 0 \quad (2.21)$$

该条件对应于鼓泡外围薄膜不受额外面内牵引, 其局域应变完全来源于鼓泡面外变形所引起的几何非线性效应。由此计算得到的典型应变分布如图 2.11 所示。可以看出, 在无剪切约束条件下, 鼓泡诱导的应变主要集中于鼓泡边缘附近, 并随远离鼓泡中心而逐渐衰减; 同时, 鼓泡边界附近表现出更大的应变梯度, 这与鼓泡轮廓曲率在边缘区域更为显著相一致。

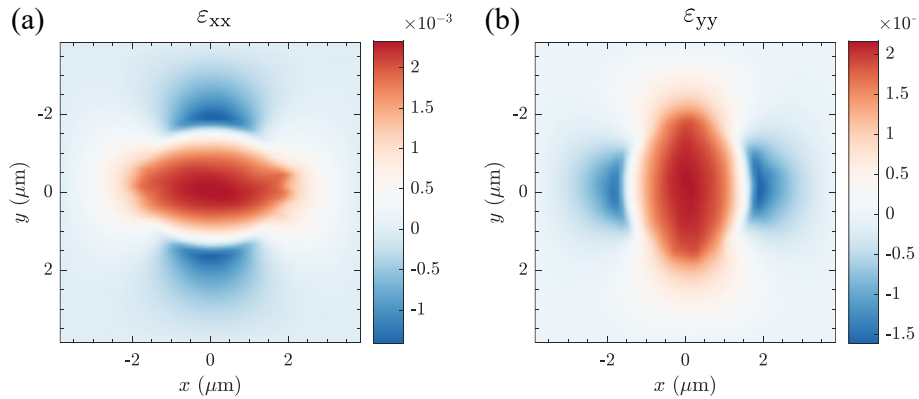


图 2.11 无剪切约束条件下鼓泡诱导的应变分布。(a) ϵ_{xx} 分布; (b) ϵ_{yy} 分布。鼓泡几何形貌取自图 2.10 所对应的实验数据

对于无滑移情形, 若基底对薄膜具有显著钉扎作用, 则鼓泡底边界附近的面内位移应受到更强约束。以石墨烯/ SiO_2 体系为例, 考虑到实际鼓泡底部轮廓常存在一定几何

不规则性，本文将高度为 1 nm 的等高线近似作为鼓泡的截断边界，并将该边界视为位移受限区域。为在数值上实现这一条件，本文采用在远场边界施加等效恒定面内张力的方式，使得鼓泡边界处的面内位移近似为零。对于轴对称鼓泡，可将其轮廓拟合为：

$$w(r) = a_1 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) + a_2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^2 + a_3 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^3, \quad r < a \quad (2.22)$$

其中， a 为鼓泡半径， a_1 、 a_2 与 a_3 为拟合参数。若要求边界 $r = a$ 处面内位移为零，则远场所施加的等效恒定张力满足^[200]：

$$T = \frac{Et(1-\nu)}{60a^2(1+\nu)} \left(15a_1^2 + 30a_2^2 + 72a_2a_3 + 45a_3^2 + \frac{5}{8}a_1(8a_2 + 9a_3)\right) \quad (2.23)$$

对于非完全轴对称鼓泡，可分别沿 x 与 y 方向提取截面轮廓并进行拟合，从而得到等效张力 T_{xx} 与 T_{yy} ，再将其作为远场边界条件施加于二维薄膜计算中。由此得到的典型应变分布如图 2.12 所示。与无剪切约束情形相比，无滑移条件下鼓泡边界受到更强限制，因而在鼓泡内部能够形成更大的应变幅值。

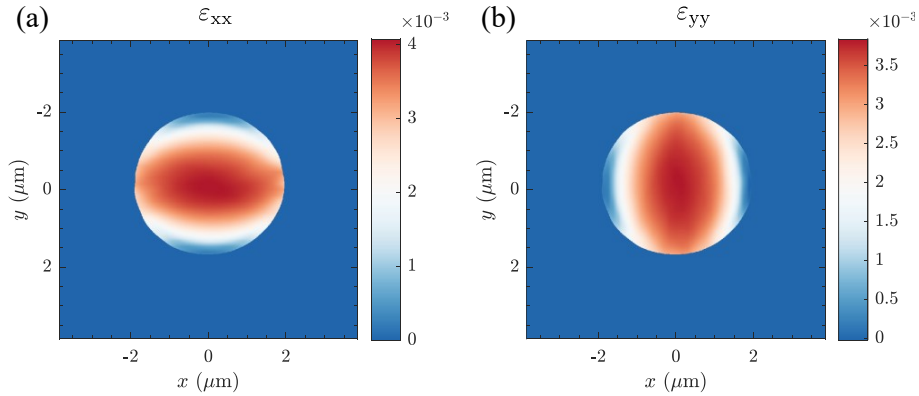


图 2.12 无滑移条件下鼓泡诱导的应变分布。(a) ε_{xx} 分布；(b) ε_{yy} 分布。所示结果基于与图 2.10 相同的鼓泡几何形貌计算得到

综上，我们发展了一种基于 AFM 形貌的鼓泡应变计算方法。该方法以实验测得的面外轮廓为输入，结合 FvK 理论、Airy 应力函数表示及 Chebyshev 谱离散求解，可在无剪切约束与无滑移两种界面极限条件下获得鼓泡中的面内应变分布。需要指出的是，该方法适用于满足 FvK 型连续介质假设且应变场分布较为平滑的纳米薄膜鼓泡，但不用于描述位错、界面局部脱粘或原子级钉扎等更细致的局域应力效应。

2.4 本章小结

本章以石墨烯为典型模型体系，围绕纳米薄膜面内张力的调控及其应变计算方法，系统构建了涵盖样品制备、界面表征、鼓泡构筑与应变反演的实验与理论框架。主要得到以下结论：

首先，通过微纳加工工艺制备了图案化微腔阵列基底，并结合机械剥离方法获得

了支撑和悬浮石墨烯样品。进一步利用光学显微、AFM 及显微拉曼光谱，对样品的层数与表面洁净度进行了系统表征，从而保证了后续力学测量的准确性及可靠性。针对范德华作用表征对接触几何的严格要求，发展了不同尺寸球形探针的制备与标定方法，通过 SEM 与反向探针成像相结合的方式，实现了探针曲率半径的精确标定。

在纳米薄膜的面内张力调控方面，比较了不同鼓泡方法的主要实现路径，并在此基础上进一步提出并验证了氧等离子体辅助鼓泡方法。实验结果表明，该方法能够借助微腔限域环境下的氧化反应快速生成气体，从而在较短时间内诱导石墨烯鼓泡的形成。与传统压力容器法相比，氧等离子体辅助法不仅显著缩短了鼓泡制备周期，而且有效抑制了界面纳米鼓泡的生成。通过对两类鼓泡样品的长期 AFM 跟踪进一步发现，氧等离子体辅助法制备的鼓泡具有更好的气密性及稳定性，表明其在面内张力调控方面具有独特优势。

在薄膜应变计算方面，本章进一步建立了基于 AFM 实测形貌的鼓泡应变计算方法。本文结合 FvK 理论以及 Chebyshev 谱方法，对鼓泡中的二维应变场进行了数值求解。针对薄膜/基底界面可能存在的滑移不确定性，分别讨论了无剪切约束与无滑移两种极限边界条件，并给出了对应的应变分布结果。由此，本章建立了一套与实验鼓泡体系相对应的面内张力计算框架，实现了从鼓泡几何形貌到面内应变分布的定量反演。本章系统构建的实验和理论体系，作为后续章节中，对于范德华作用表征的基础实验和理论工具。

第三章 基于悬浮薄膜的范德华作用表征理论与实验

3.1 引言

当两个物体接触后，界面间会因分子间作用而产生黏附；对于非化学键合的界面而言，这种黏附主要由范德华作用贡献。界面分离时，外界需克服这种黏附作用，其宏观上表现为可测的临界脱粘力。对于刚性固体或基底强约束体系，这种“脱粘力—黏附能”关系可以通过经典接触力学来描述。然而，在 M/NEMS、柔性电子器件以及生物界面等场景中^[201-206]，薄膜常以悬浮或半悬浮形式存在，此时薄膜的面外挠曲、面内拉伸以及预应力会共同参与脱粘过程，使体系表现出由范德华作用和几何非线性主导的复杂力学响应。

随着高精度测试仪器（例如 AFM）的发展，研究者已经能够精确测量悬浮薄膜体系在接触与分离过程中的力学响应。然而，如何将实验可测的脱粘力与界面范德华作用能建立可靠的定量对应关系，仍缺乏适用于薄膜体系的精确表征框架。现有实验研究在处理悬浮薄膜脱粘数据时，往往直接沿用传统接触力学模型来反演界面黏附能，而较少考虑有限张力、薄膜弯曲以及长程范德华作用共同参与时对脱粘行为的调制。与之相应，现有针对薄膜脱粘的理论描述多建立在张力主导的假设下，从而得到脱粘力与张力或弯曲刚度近似无关的解答， $F = \pi\gamma R_s$ ，其中 γ 表示黏附能， R_s 为压头半径。然而，当薄膜张力趋于无穷大时，此类理论又无法自然退回到刚性材料黏附的 Bradley 极限 ($F = 2\pi\gamma R_s$)。基于此，有必要建立面向悬浮薄膜的精确表征体系，尤其需要结合张力可控的实验平台，系统揭示脱粘力对薄膜预张力的依赖规律，从而实现薄膜体系中由实验可测脱粘力对界面范德华作用的可靠反演。

第二章中，我们已经建立了悬浮纳米薄膜的面内张力的调控及计算方法。在此基础上，本章聚焦悬浮纳米薄膜在不同尺度下的脱粘行为及其物理机制，沿着实验观测、理论建模与参数表征三条主线展开系统研究。首先，分别建立宏观与微纳尺度的悬浮薄膜脱粘测试体系，系统揭示脱粘力随薄膜预张力和探针曲率半径的演化规律；同时，通过对照试验，有效排除了毛细力、压入深度与初始曲率等非本征因素的干扰。其次，在经典接触力学框架下建立基于 JKR 能量思想的悬浮薄膜宏观黏附模型，并结合 Föppl 膜理论及弯曲效应分析，揭示在宏观“接触线”假设下脱粘力近似呈现张力无关性的物理来源及其适用边界。最后，引入考虑长程范德华作用的自洽模型，构建表征宏观—微观黏附转变的无量纲参数 λ ，从而统一解释不同探针尺度和张力水平下脱粘力的反常依赖关系，链接宏观—微观黏附，并为由实验可测脱粘力反演界面黏附参数提供理论依据。

3.2 跨尺度脱粘力测试方法与结果

3.2.1 宏观尺度脱粘力测试

在日常经验中,人们常通过指尖的按压与提拉来直观感知薄膜的黏附特性。图 3.1(a) 示意了指尖分别从松弛与预张紧两类薄膜表面进行脱离的情形。直观上看,面内预拉伸会显著提升薄膜的表观刚度,导致其在受法向拉拽时产生更小的面外挠度;然而,这种表观变形量的减小,究竟是单纯源于系统刚度提升的几何效应,还是同时也伴随着界面临界脱粘力的实质性下降?这一问题在物理图像上并非显然。因此,探明预张力对薄膜脱粘行为的确切影响,必须在可控的加载路径下开展精准的定量力学测量,并结合严谨的接触力学判据进行分析。

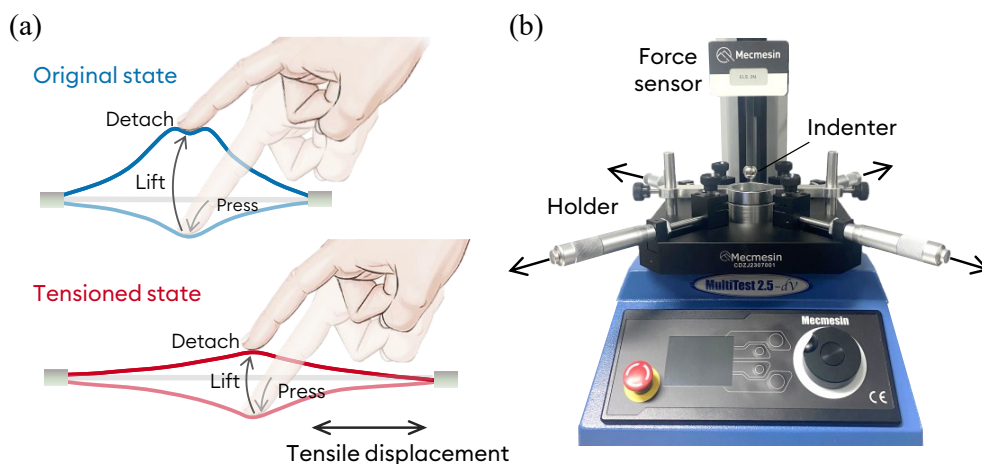


图 3.1 宏观弹性薄膜的界面脱粘力学表征。(a) 粘性绷带剥离示意图; (b) 宏观薄膜力学测试仪器照片

为定量探究预张力对界面脱粘行为的影响,我们在宏观尺度样品(PDMS 薄膜)上开展了力学测试。需要指出的是,为便于与后续的针对石墨烯的微纳尺度测试相区分,本章将这一尺度下的测试称为“宏观实验”;关于两种跨尺度体系的区分与对应关系,将在本章后续节次进行详细阐述。

宏观脱粘力测试采用单柱式力学测试仪(MultiTest, Mecmesin)进行,该测试平台集成了定制的薄膜双轴拉伸装置,如图 3.1(b)所示。在测试过程中,柔性薄膜首先通过该拉伸装置被均匀施加至设定的目标预应变,随后被牢固夹持于上下两个匹配的薄壁圆柱环之间。这种刚性夹持的边界条件设计能够有效抑制薄膜在承受法向拉拽及界面脱粘过程中的边缘滑移,从而严格维持测试区域内预张力的恒定,保证整个加载与分离过程的力学稳定性。实验使用 $20\ \mu\text{m}$ 厚的 PDMS 薄膜作为测试样品,使用半径为 $7.5\ \text{mm}$ 的抛光钢球作为压头。压头以 $5\ \text{mm}/\text{min}$ 的速度与样品接触,并逐步施加法向力直至达到 $80\ \text{mN}$ 目标载荷。随后,钢球以相同速率从薄膜表面脱离。整个脱粘周期内的力-位移响应由系统配备的 $2\ \text{N}$ 量程高精度力传感器实时记录。为了确保数据的可靠

性，每组应变条件下的独立重复实验均不少于 5 次。

实验测得的不同应变下力-位移关系如图 3.2(a) 所示。为更准确表征压痕区域的实际加载状态，我们采用有限元方法（Finite Element Method）计算并提取压痕点处的等双轴应变值，用以对应实验中的名义预应变。实验结果显示，尽管预拉伸显著提升了薄膜的表观刚度，但临界脱粘力对预张力却表现出极端的“不敏感性”；即便真实预应变提高至 40%，测得的脱粘力仍几乎保持恒定（图 3.2(b)）。该现象有别于传统块体弹性材料中预拉伸对界面接触面积、脱粘稳定性及临界脱粘力的显著调制规律，暗示在薄膜体系中，其界面脱粘并非简单的局部接触解离，而是受控于面外大挠度变形与面内张力高度耦合的几何非线性机制。值得指出的是，除了当前的测试体系以外，在二维材料和生物膜等广泛的柔性薄膜体系中，尽管现代实验手段已能精准测量脱粘力，但由于涉及薄膜变形、界面相互作用及黏附效应的耦合，其背后的物理机制仍然缺乏清晰的理论解释 [115,123,141,204]。

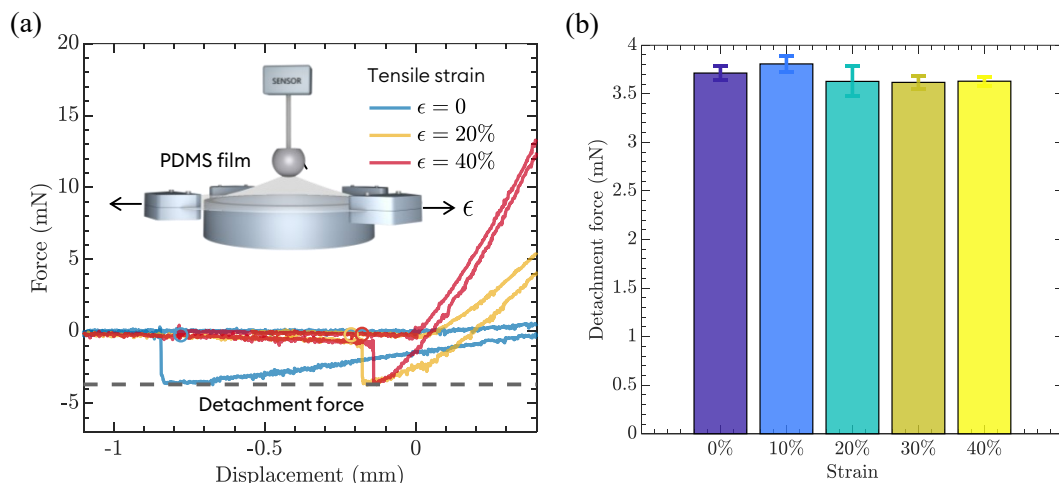


图 3.2 基于 PDMS 薄膜的宏观黏附力学测试。(a) 厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的 PDMS 薄膜在球形压头 ($R_s = 7.5\ \text{mm}$) 作用下的力-位移曲线，不同颜色对应施加的等双轴拉伸应变；(b) 由力-位移曲线得到的脱粘力随等双轴拉伸应变的变化关系

3.2.2 微观尺度脱粘力测试

为了深入探究微纳尺度下悬浮薄膜的脱粘行为及其物理机制，本文选取石墨烯作为纳米薄膜模型体系开展微观尺度脱粘力测试。作为典型的二维材料，石墨烯具有原子级厚度且层数精确可调的几何特性。得益于其极低的面外弯曲刚度，石墨烯薄膜极易在微小载荷下发生显著的面外变形。如第二章所述，本研究利用这一特性，通过控制微孔内外的气压差制备了石墨烯鼓泡，从而在悬浮区域中心引入了连续可调的等双轴预张力，为可控张力薄膜的脱粘力测试提供了理想的实验平台。脱粘力测试通过 AFM (Multimode 8, Bruker) 进行。首先通过初步扫描确定石墨烯鼓泡的半径和高度，并定位鼓泡中心。随后控制 AFM 悬臂以 $200\ \text{nm/s}$ 的恒定速率靠近鼓泡样品，直至球形探针

与薄膜接触并达到预设的法向压入力阈值；随后，探针以相同速度撤回直至完全脱粘（图 3.3(a)）。每个测试点均记录力–位移曲线（图 3.3(b)），为确保测试数据的统计学意义与可靠性，每个测试点的独立重复实验均不少于 8 次。为实现批量数据处理，使用 MATLAB 工具箱（*Bruker AFM ToolBox*）进行基线校正并提取脱粘力。

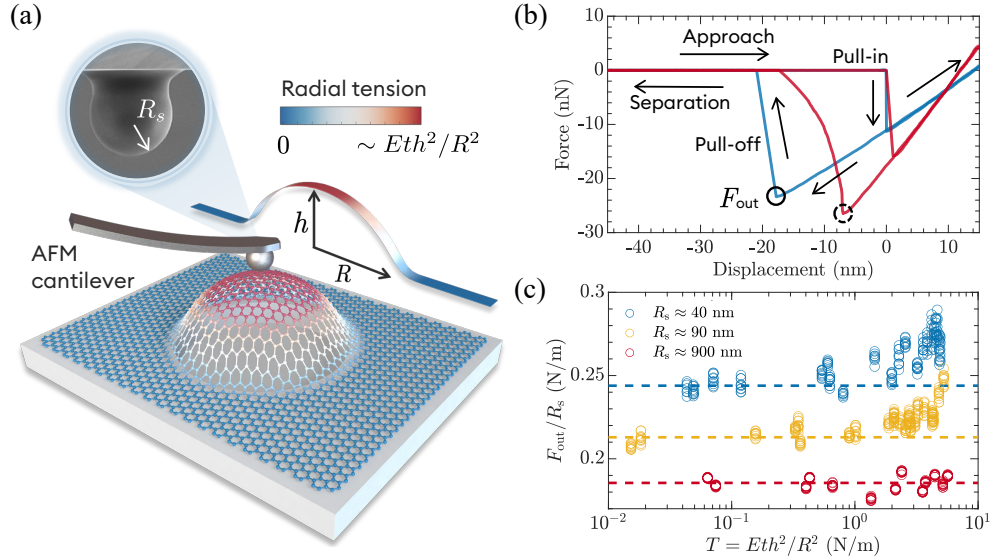


图 3.3 基于石墨烯薄膜的微观黏附力学测试。(a) 微球探针靠近石墨烯鼓泡的实验装置示意图。鼓泡中心区域施加的预张力近似处于等双轴拉伸状态，其大小满足 $T \sim Eth^2/R^2$ 的标度关系；(b) 采用半径 $R_s \approx 90$ nm 的球形探针，在靠近与撤回周期内测得的典型力–位移曲线。蓝色与红色曲线分别对应松弛态（未加压）与张紧态的纳米薄膜；(c) 归一化脱粘力 F_{out}/R_s 随薄膜预张力的演化关系

图 3.3(b) 对比展示了从松弛态和张紧态石墨烯表面加载与卸载的典型力–位移曲线。在探针靠近过程中，曲线出现明显的跳入失稳现象，随后探针与样品接触，并继续压入至目标载荷；在回撤阶段，曲线会越过初始接触点，并在更大的位移处发生跳出失稳现象。

为更直观揭示探针在剥离过程中的薄膜变形及失稳特征，本研究进一步采用配备纳米操控器（MM3A, Kleindiek）的 SEM（Quanta 600, FFEI）对“靠近–接触–脱离”全过程进行原位观察。纳米操控器配备电化学刻蚀的钨探针，探针与样品表面垂直放置。成像过程中，将钨探针逐步靠近石墨烯薄膜，并与圆形悬浮石墨烯薄膜的中心对准。通过对探针实施压入并回撤的操作，可分别观察到探针从松弛态与张紧态石墨烯薄膜中脱离的全过程（图 3.4）。结合原位 SEM 结果发现：对于松弛态的石墨烯薄膜，脱粘发生时的临界位移显著更大（图 3.4(a)），但其实测脱粘力反而更小，且整个失稳剥离过程表现得更为顺时；对于张紧态的石墨烯薄膜，脱粘发生时的临界位移显著更小且失稳过程更平滑与连续（图 3.4(b)）。

图 3.3(c) 系统揭示了采用不同特征尺度探针时，脱粘力随薄膜预张力的演化规律。值得注意的是，当使用大半径探针（约 900 nm）时，受横向分辨率限制，石墨烯鼓泡尺

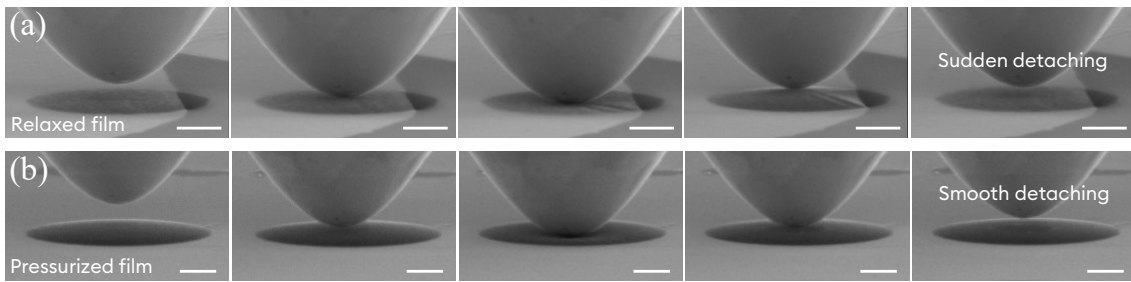


图 3.4 探针接触-分离过程的原位 SEM 表征。(a) 松弛态（部分悬浮）和 (b) 张紧态（加压鼓泡）石墨烯薄膜在探针靠近和分离过程中的形貌演化。比例尺为 $1 \mu\text{m}$

寸的精确测量更具挑战。为解决这一问题，我们先使用尖锐探针对鼓泡进行高分辨率扫描以获得其准确几何尺寸，随后更换为半径约 900 nm 的球形探针进行脱粘力测试。由于探针更换过程持续时间较短，期间鼓泡的膨胀变化可忽略不计。实验直观表明，当采用小曲率半径探针 ($R_s \approx 40 \text{ nm}$ 或 90 nm) 时，实测脱粘力随预张力的增加并非简单的单调递增，而是呈现出明显的阶段性演化特征：在低预张力区间，脱粘力维持在相对稳定的基准水平；而当预张力逐渐跨入高张力态 ($T \gtrsim 1 \text{ N/m}$) 后，脱粘力随张力的增加呈现显著的增加趋势。而当探针半径增加至 $R_s \approx 900 \text{ nm}$ 时，脱粘力在整个张力测试范围内表现出极强的不敏感性。我们将小曲率半径探针在特定区间表现出的“预应力越大、表观刚度越大、脱粘力越强”的趋势高度概括为“越硬越黏”行为。据笔者所知，在已有的相关研究中，此类反常规现象尚未被明确报道。该现象所展现出的非单调的应力依赖行为和探针尺寸依赖性，深刻暗示了跨尺度接触过程中存在着大挠度几何非线性与本征界面相互作用的复杂竞争与耦合机制，亟待在后续的理论建模中予以彻底阐明。

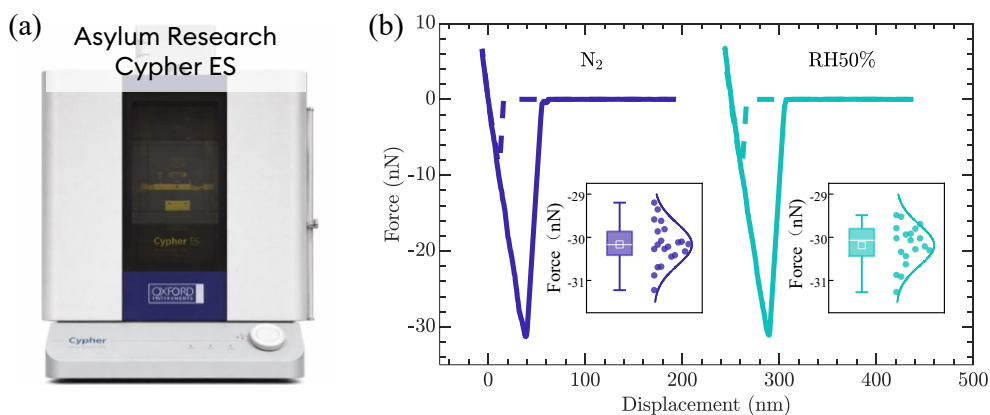


图 3.5 环境湿度对脱粘力的影响：分别在氮气环境与 50% 相对湿度环境下获得的力-位移曲线；插图展示了多次重复测量下脱粘力的统计分布特征

常规实验在湿度受控的大气环境（相对湿度低于 10% ）下进行，但为评估毛细效应对实验结果的潜在影响，还使用配备环境舱的 AFM (Cypher ES, Asylum Research) 进行了对照实验。实验中采用曲率半径约 90 nm 的微球探针，分别在氮气气氛和相对湿

度约 50% 条件下进行测试。结果显示，两种环境下的脱粘力分布、平均值以及力-位移曲线形状均表现出显著一致性（图 3.5(a)），表明毛细凝结效应不太可能在本实验中起主导作用。注意，所有实验均在将样品移出压力舱后的 48 小时内完成，以尽量降低环境污染（如碳氢化合物等）对石墨烯样品造成的污染和老化效应。

此外，我们还研究了最大压入力（即靠近并接触过程中使薄膜产生最大变形的力）对脱粘力的依赖性（图 3.6）。对于较低张力样品，最大压入力的变化范围为 0.5-10 nN（对应最大薄膜变形约为 19-38 nm），而高张力样品的范围则为 3-15 nN（对应最大薄膜变形约为 8-19 nm）。测量结果显示，脱粘力在此压痕范围内几乎保持不变，表明在一定范围内，其对压入力阈值的变化不敏感。

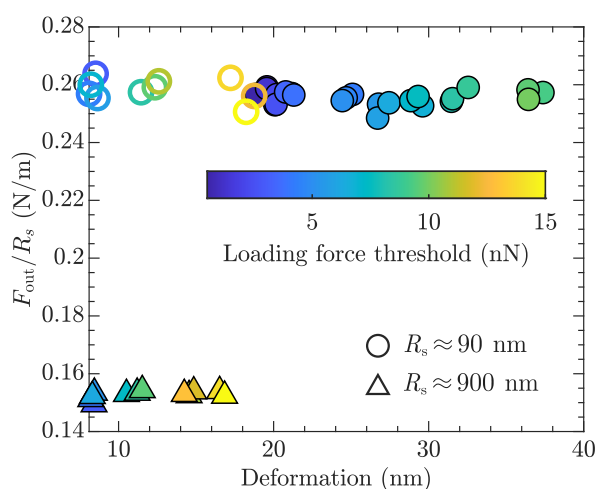


图 3.6 压入深度对脱粘力的影响：归一化脱粘力 F_{out}/R_s 随接触过程中薄膜最大面外挠度的演化关系，比较了不同探针曲率半径与鼓泡初始高度的测试结果

鼓泡的曲率与内部压差对脱粘力的潜在影响，是界定本工作黏附-剥离边界条件时必须澄清的两个因素。一方面，鼓泡的曲率可能会修正探针与薄膜的局部接触几何；另一方面，鼓泡内部压强差 p 可能会在接触区引入额外的法向载荷，从而改变界面的临界脱粘条件。因此，亟需从几何尺度与力的量级两方面对其影响进行评估。

图 3.7(a) 展示了一个典型石墨烯鼓泡的 AFM 高度图，其高度约为 220 nm、半径约为 2800 nm。我们进一步提取了鼓泡中心区域的二维等高线，并叠加了三种不同曲率半径（40 nm、90 nm 和 900 nm）的探针轮廓（图 3.7(b)）。直观对比表明：在实际发生黏附接触的中心区域内，鼓泡表面曲率显著小于探针曲率，即局部形貌可近似为平坦界面。因此，在本文涵盖的实验尺度下，鼓泡初始曲率对局部接触几何的修正完全可以忽略，探针与薄膜的相互作用可被安全地近似为经典的“刚性球体压入平坦张紧薄膜”构型。

除几何曲率外，还需评估内部压应力对脱粘力的直接贡献。若鼓泡存在压强差 p ，则在特征半径为 a 的接触区域内将产生额外的法向压力，其量级可表述为 $F_p \sim pa^2$ 。作为对比，由黏附主导的脱粘力由界面黏附能 γ 与探针曲率半径 R_s 共同决定（如 JKR

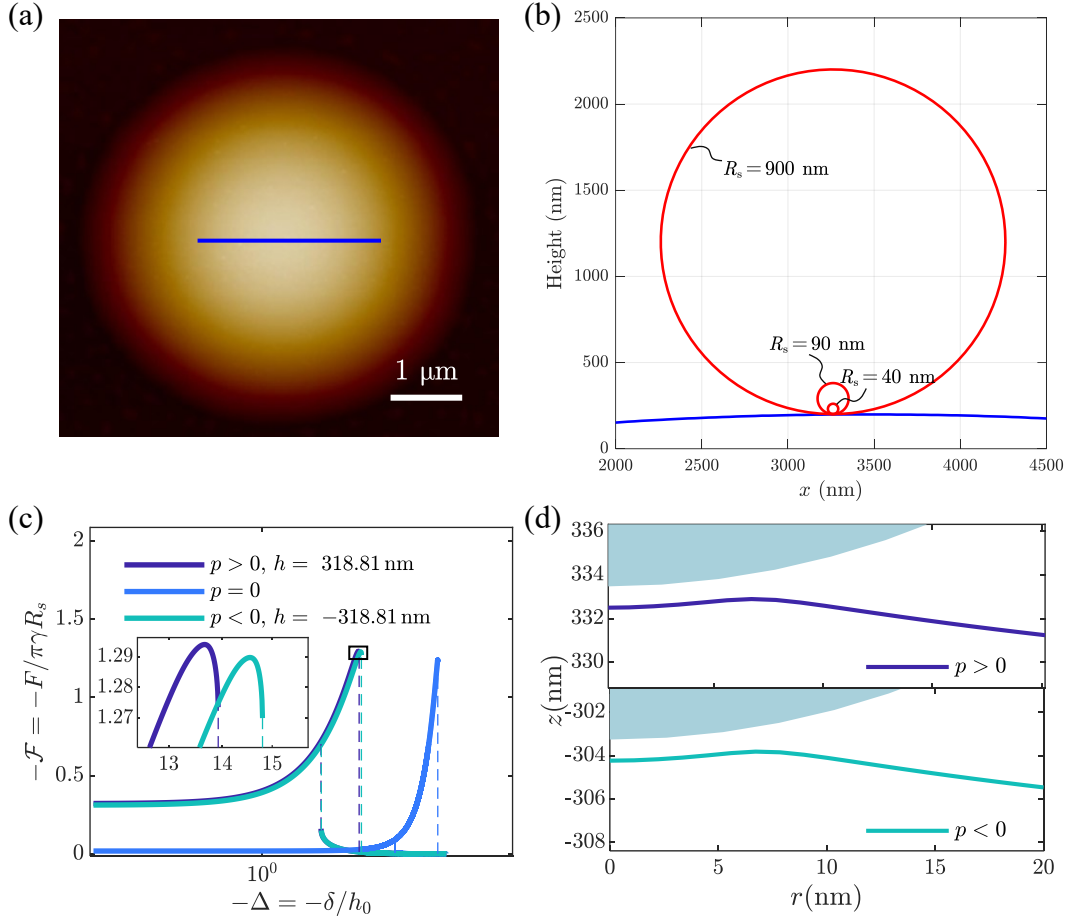


图 3.7 初始曲率与内外压差对脱粘力的影响。(a) 典型石墨烯鼓泡（高度为 220 nm、半径为 2800 nm）的 AFM 形貌图；(b) 鼓泡中心区域剖面（蓝线）与不同半径探针轮廓（红线）的几何对比；(c) 理论计算得到的正压、负压及零压工况下的力-位移响应曲线；(d) 理论计算得到的临界脱粘瞬间探针与薄膜的局部几何构型（取 $R_s = 40$ nm, $R = 2800$ nm）

标度), 即 $F_\gamma \sim \gamma R_s$ 。因此, 压差引发的法向力对脱粘力的相对影响, 可由无量纲比值 $F_p/F_\gamma \sim pa^2/(\gamma R_s)$ 加以衡量。

为建立基于实验几何参数的评估判据, 进一步引入大挠度薄膜的标度关系: 对于半径为 R 、厚度为 t 、杨氏模量为 E 的薄膜鼓泡, 其内部压差 p 与中心高度 h 满足标度律 $p \sim Eth^3/R^4$; 同时, 受压鼓泡与球形探针形成的局部黏附接触半径 a 遵循 $a \sim [\gamma R^2 R_s^2 / (Eth^2)]^{1/2}$ 。将上述标度关系代入无量纲比值表达式, 可得:

$$\frac{F_p}{F_\gamma} \sim \frac{Eth^3 a^2}{\gamma R_s R^4} \sim \frac{R_s h}{R^2} \quad (3.1)$$

代入本实验的典型参数 ($R_s \approx 90$ nm, $h \approx 220$ nm, $R \approx 2800$ nm), 计算发现该无量纲比值仅约为 2.5×10^{-3} 。这表明在本文所覆盖的压强与几何尺度范围内, 内部压差产生的直接法向载荷 F_p 对总脱粘力的贡献可以忽略不计 ($< 0.5\%$), 界面脱粘过程完全由黏附功驱动的能量平衡所主导。

为验证上述量级分析的可靠性, 进一步通过理论模型的数值求解中系统调节了鼓

泡的初始压差（包括正压和负压，具体控制方程和数值计算方法见第 3.4 节）。尽管施加不同符号与大小的压差会改变鼓泡的整体张力水平与曲率，但计算结果显示脱粘力在本文考虑的压力范围内几乎不随初始压力变化，如图 3.7(c) 所示。与此同时，图 3.7(d) 提取了临界脱粘瞬间探针与鼓泡的局部几何轮廓，证实了在不同压差下接触区域附近的几何差异同样不显著。综合上述几何尺度对比、力学标度估算以及数值模拟结果，可以得出确切结论：在所研究的压强与曲率边界内，鼓泡的宏观曲率及气压引发的法向载荷对脱粘力的直接干扰均可忽略。实验所观测到的鼓泡脱粘行为，在物理本质上完全等效于探针在等双轴受张的平坦薄膜上发生的局部“球—膜”黏附与剥离过程。

3.3 基于 JKR 框架的理论建模与结果

在解析脱粘力的预张力依赖性时，Shanahan 模型提供了一个直观的理论参照^[207]。该模型研究刚性球面压头从一张被刚性环夹持、并施加均匀预张力 T 的薄膜上分离的过程。在该理论框架中，薄膜的弯曲刚度被认为可以忽略不计；当初始预张力在系统中占主导，且分离过程引发的几何附加拉伸较小、使得张力变化可以忽略时，系统的自由能主要由张力对表面积增量的贡献决定。此时接触区外薄膜趋向于形成最小曲面，其控制方程展现出与肥皂膜模型一致的几何非线性特征与变分结构^[207]。

在上述近似框架下，研究者进一步对球面压头—薄膜体系的临界脱粘条件进行了系统推导，并给出了脱粘力的简洁表达式^[208-210]：

$$F_{\text{out}} = \pi\gamma R_s \quad (3.2)$$

其中 R_s 为球形压头的半径， γ 为体系的有效固—固界面黏附能（单位面积分离功）。

将图 3.16(a–c) 中测得的脱粘力代入式 (3.2)，可反推出 $\gamma \approx 50\text{--}100 \text{ mJ/m}^2$ ，其数量级与文献中报道的石墨烯界面黏附能一致^[141]。然而需要指出的是，式 (3.2) 的成立依赖于“张力近似不变”的关键假设：在该极限下，脱粘力不显式依赖薄膜的预张力或面内弹性刚度^[208-209]。然而，这与我们的实验结果（脱粘力随薄膜的预张力显著变化）不一致，表明石墨烯薄膜在分离过程中存在不可忽略的面内拉伸与张力演化，从而偏离了肥皂膜式近似所对应的物理图像。换言之，直接采用 Shanahan 模型及其“张力近似不变”的推论，将会遗漏石墨烯薄膜固有弹性所引入的关键力学机制。

此外，还存在一个值得澄清的极限对照：当薄膜张力趋于无穷大时，薄膜变形被强烈抑制，体系在宏观上趋近于刚体接触极限。根据 Bradley 模型^[29]，此时脱粘力满足

$$F_{\text{out}} = 2\pi\gamma R_s \quad (3.3)$$

该结果与式 (3.2) 的系数相差一倍，表明“肥皂膜式近似”与“刚体极限”之间的过渡并非平凡延拓；两者差异所反映的物理机制，如薄膜可变形性、张力演化以及接触边缘

的能量释放方式等，需要进一步厘清。

经典接触模型在处理薄膜黏附问题上仍具有局限性，对于具有显著面内弹性、且分离过程中张力随变形演化的薄膜体系，目前仍缺乏可直接用于解释实验趋势的解析脱粘力模型。为此，本研究在 FvK 几何非线性框架下来描述纳米薄膜的非线性面内拉伸响应^[211]，并从宏观能量变分与力平衡角度研究其黏附与脱粘规律。

3.3.1 基于薄膜极限的数值解答

本节在 JKR 能量框架下，建立球面压头与纳米薄膜的宏观黏附模型，其物理模型如图 3.8(a) 所示。与经典 JKR 理论一致，接触界面的形成会带来界面能收益：当有效接触区域半径为 a 时，体系总自由能中将引入由范德华作用贡献的黏附能项 $-\pi a^2 \gamma$ 。鉴于石墨烯界面的自润滑低摩擦特性^[141]，本文忽略了接触区域内的切向摩擦应力及相关的能量耗散，这种简化使得我们可以通过全局自由能的变分原理，将接触线处的几何连续性条件与能量平衡条件进行统一导出。

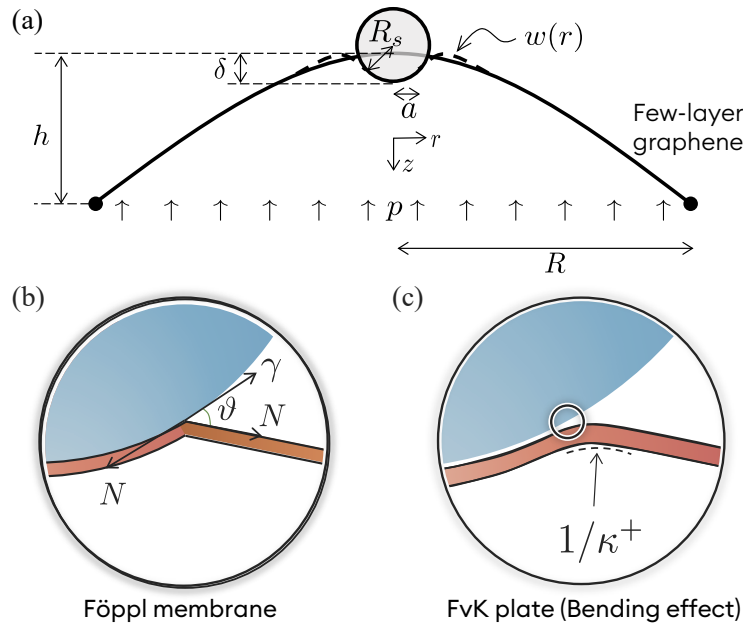


图 3.8 宏观黏附模型与接触线处的边界条件示意图。(a) 宏观黏附模型：形成半径为 a 的接触区；(b) 膜模型下的接触线：斜率跳跃导致折角；(c) 板模型下的接触线条件：斜率连续而曲率跳跃

考虑轴对称薄膜，其位移由法向位移 $w(r)$ 与径向位移 $u(r)$ 描述，接触边界 $r = a$ 为未知的可移动边界。以压痕位移 δ 为控制量，并忽略弯曲能，在 δ 固定时，体系总自由能泛函可写为：

$$\Pi[w(r), u(r), a] = U_{\text{stretching}}[w(r), u(r)] - 2\pi p \int_0^R w(r) r dr - \pi a^2 \gamma \quad (3.4)$$

其中 p 为等效外压， R 为薄膜半径， γ 为压头与薄膜之间的单位面积黏附能。拉伸能可

写为：

$$U_{\text{stretching}} = 2\pi \int_0^R \frac{1}{2} (N_{rr}\varepsilon_{rr} + N_{\theta\theta}\varepsilon_{\theta\theta}) r dr \quad (3.5)$$

其中 N_{rr} 与 $N_{\theta\theta}$ 分别为径向与环向膜力，而 ε_{rr} 与 $\varepsilon_{\theta\theta}$ 分别为径向与环向应变。根据实验观察，薄膜应变幅值小于 1%，因此采用中等转角、小应变近似，即

几何非线性仅通过挠度斜率进入应变，而材料本构保持线性。相应地，

$$\varepsilon_{rr} = \frac{du}{dr} + \frac{1}{2} \left(\frac{dw}{dr} \right)^2, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{u}{r} \quad (3.6)$$

并采用线性胡克定律

$$\varepsilon_{rr} = \frac{N_{rr} - \nu N_{\theta\theta}}{Et}, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{N_{\theta\theta} - \nu N_{rr}}{Et} \quad (3.7)$$

其中 E 、 t 和 ν 分别为薄膜的杨氏模量、厚度与泊松比。

由于压痕深度 δ 远小于探针的曲率半径 R_s ，接触区内的探针轮廓可采用抛物面近似。此时，在接触区内 ($0 \leq r < a$) 内，薄膜完全贴合探针表面，其面外位移 $w(r)$ 可表示为：

$$w(r) = -h + \delta - \frac{r^2}{2R_s}, \quad (3.8)$$

其中 h 为压痕前由预加载（例如加压鼓泡）引起的薄膜中心挠度。而在非接触的悬空区 ($a < r \leq R$)，薄膜的位移场 $w(r)$ 与 $u(r)$ 则由系统总自由能的驻值条件确定。对位移函数 (w, u) 以及可移动边界 a 取变分，并令系统总势能的一阶变分为零，即

$$\delta\Pi = 0 \quad (3.9)$$

得到分别对应法向位移与面内位移的 Euler-Lagrange 方程。对接触区外 ($a < r \leq R$) 的悬空薄膜，法向平衡方程可写为：

$$N_{rr}\kappa_{rr} + N_{\theta\theta}\kappa_{\theta\theta} + p = 0 \quad (3.10)$$

对于整个薄膜域 ($0 \leq r \leq R$)，面内平衡方程为：

$$\frac{dN_{rr}}{dr} + \frac{N_{rr} - N_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (3.11)$$

其中， $\kappa_{rr} = d^2w/dr^2$ 、 $\kappa_{\theta\theta} = (1/r)dw/dr$ 分别为中等转角近似下的径向和周向主曲率。为消去变分中的边界项，需在接触线处施加位移连续性条件，并在外边界初施加固定夹持条件：

$$[[w]] = [[u]] = 0, \quad w(R) = u(R) = 0 \quad (3.12)$$

式中，算子 $[[f]] = f(a^+) - f(a^-)$ 表示物理量在接触线两侧的跳跃值。由于接触边界 a 可移动，黏附能项在边界变分中会引入附加贡献，从而在接触线 $r = a$ 处导出一个跨越条件。该跨越条件表现为薄膜斜率在接触线处的有限跳跃：尽管位移 $w(r)$ 在 $r = a$ 处保持

连续，但其一阶导数 dw/dr 在内外两侧取值不同，致使薄膜在接触边缘形成一个局部的几何折角（Kink），如图 3.8(b) 所示。若以 $s^\pm = dw/dr|_{r=a^\pm}$ 表示接触线外侧与内侧的薄膜斜率，并记接触线处的膜张力为 N （在无摩擦、小应变条件下可取 $N \simeq N_{rr}(r=a)$ ），则跨越条件可写为：

$$s^- - s^+ = \left(\frac{2\gamma}{N}\right)^{1/2} \quad (3.13)$$

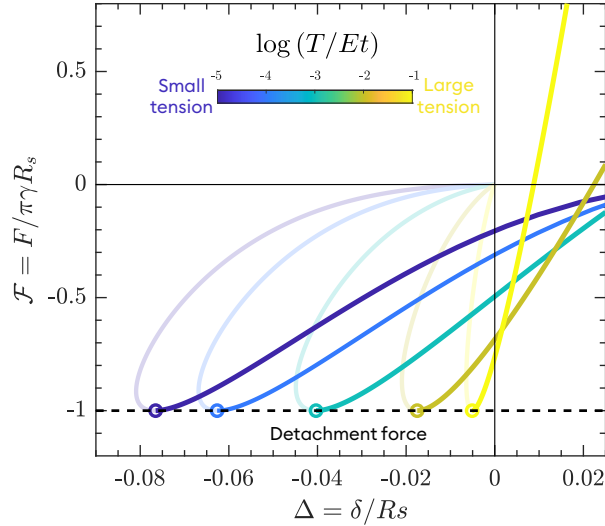


图 3.9 不同预张力 T 下计算得到的力–位移关系。实线为基于非线性膜理论的解析结果，虚线为非线性板理论的解析结果（取 $B/EtR^2 = 10^{-8}$ ）。曲线颜色映射了无量纲张力水平。圆圈标记了理论预测的临界脱粘力。曲线的半透明区域对应系统的不稳定分支，在实际实验中不可观测

该斜率跨越条件亦可等价地由能量释放率与界面分离功相平衡的 Griffith 准则等效导出。相应地，接触线处的局部几何构型可用等效的黏附接触角 θ 来表征，其满足

$$\cos \theta = \frac{N - \gamma}{N} \quad (3.14)$$

如图 3.8(b) 所示。若进一步假设黏附能 γ 独立于薄膜的局部应变（即忽略应变表面能效应），则可得出横跨接触线的膜张力保持连续，即 $[[N_{rr}]] = 0$ ；鉴于本文实验均在小应变区间内进行，该假设是合理的。

在给定压痕深度 δ 下求得位移场 $w(r)$ 、 $u(r)$ 以及接触半径 a 后，压入力可由接触线外侧（ $r = a^+$ ）环形截面的面外受力平衡得到：

$$F = -2\pi a N_{rr} \left. \frac{dw}{dr} \right|_{r=a^+} \quad (3.15)$$

利用上述方程组与边界条件，可以计算不同预张力水平下的理论力–位移关系，计算结果以彩色实线形式显示（如图 3.9 中彩色实线所示）。计算结果表明，随着施加张力增大，达到分离所需的临界位移减小（如图 3.9 中圆圈标记所示）。然而，该模型所预测的临界脱粘力对施加的张力不敏感。在物理图像上，这意味着张力增强所带来的表观

刚度的提升，在脱粘阈值处恰好被接触线局部几何形态（即斜率跳跃）的适应性调节完全抵消，从而自然导出了与 Shanahan 模型一致的预测：即 $F_{\text{out}} = \pi\gamma R_s$ 。

尽管宏观理论给出了脱粘力的解析结果，但本文前述的实验测量却明确显示：悬浮薄膜的实际脱粘力对其表观刚度（预张力）存在强烈的依赖关系。这一显著的理论实验分歧深刻表明，在微纳尺度的界面分离过程中，必然还存在着基于“明确接触线”假设的宏观接触力学模型所未能捕捉的微观物理机制。

3.3.2 考虑板效应的数值解答

前文基于 Föppl 膜理论的近似推导忽略了薄膜的弯曲应变能，因此接触线处允许薄膜斜率发生有限跳跃，宏观上表现为几何折角及等效接触角（图 3.8(b)）。为检验弯曲刚度对界面脱粘行为的影响，本节进一步将薄膜的弯曲效应纳入理论框架。弯曲效应的引入会抑制斜率的不连续性，从而在接触线处消除了几何折角；然而，在以特征长度 $l_b \sim (B/N)^{1/2}$ （其中 B 为弯曲刚度， N 为膜张力）刻画的弯曲边界层尺度内^[212]，黏附仍会引入局部不连续性。此时，该不连续性从斜率转移到曲率上（图 3.8(c)），其跨越条件可表示为：

$$\kappa^- - \kappa^+ = \left(\frac{2\gamma}{B}\right)^{1/2} \quad (3.16)$$

其中， κ^\pm 为接触线内外侧薄膜的曲率^[213]。

在本问题中，弯曲效应可以通过两种等价方式引入，二者最终给出相同的接触线黏附条件与脱粘预测。其一是将弯曲能直接加入总自由能泛函^[214]：

$$U_{\text{bending}} = 2\pi \int_0^R \frac{1}{2} [B(\kappa_{rr} + \kappa_{\theta\theta})^2 - 2B_G \kappa_{rr} \kappa_{\theta\theta}] r dr \quad (3.17)$$

其中， B 与 B_G 分别为薄膜的弯曲刚度与 Gauss 弯曲刚度。由于弯曲能仅依赖于法向位移场 $w(r)$ ，因此面内平衡方程 (3.11) 保持不变；而面外法向平衡方程将由膜方程 (3.10) 修正为板方程（Föppl–von Kármán 方程）：

$$B\Delta^2 w - N_{rr} \kappa_{rr} - N_{\theta\theta} \kappa_{\theta\theta} - p = 0 \quad (3.18)$$

其中， $\Delta^2 = \nabla^2 \nabla^2$ 为极坐标下的二维双调和算子。与纯膜模型相比，高阶导数项的引入提高了位移解的光滑度要求，进而需要施加更高阶的连续性条件：即接触线处的斜率必须保持连续。同时，外边界（ $r = R$ ）处也需补充相应的几何夹持条件，即：

$$\left[\left[\frac{dw}{dr}\right]\right] = 0, \quad \left[\left[\frac{du}{dr}\right]\right] = 0, \quad \left.\frac{dw}{dr}\right|_{r=R} = 0 \quad (3.19)$$

在这种情况下，黏附效应不再通过斜率突变体现，而是由接触线处曲率的有限跳跃来平衡：

$$\left[\left[\frac{d^2 w}{dr^2}\right]\right] = -\sqrt{\frac{2\gamma}{B}} \quad (3.20)$$

相应地，压入力的表达式需要同时包含膜力的竖向分量与横向剪切力贡献，可写为：

$$F = 2\pi a \left[B \frac{d}{dr} (\nabla^2 w) - N_{rr} \frac{dw}{dr} \right]_{r=a^+} \quad (3.21)$$

引入弯曲效应的另一种等价处理方式是利用能量释放率（或 J 积分）直接导出接触线处的黏附跳跃条件 (3.20)，从而避免完整的高阶变分推导。由于控制方程 (3.11) 与 (3.18) 及其边界条件在相关文献中已有成熟的标准形式^[215]，该方法在数学实现上更为简洁，且与一维弹性杆或薄带的黏附问题处理范式一致^[216]。

图 3.10 给出了有限弯曲刚度对脱粘行为影响的数值结果。图 3.10(a) 展示了无量纲力-位移关系 $\mathcal{F} = F/(\pi\gamma R_s)$ 随无量纲位移 $\Delta = \delta/R_s$ 的演化，其中曲线颜色对应不同的无量纲张力水平 \mathcal{T} ，实线为膜极限结果，点线为有限弯曲刚度修正后的结果。可以看出，引入有限弯曲刚度后， $\mathcal{F}-\Delta$ 曲线仍保持与膜极限相似的回折型非线性结构，脱粘失稳仍发生于曲线极值点附近；同时，有限弯曲刚度会使临界脱粘力相对于膜极限略有降低，且该降低随 \tilde{B} 增大而更加明显。

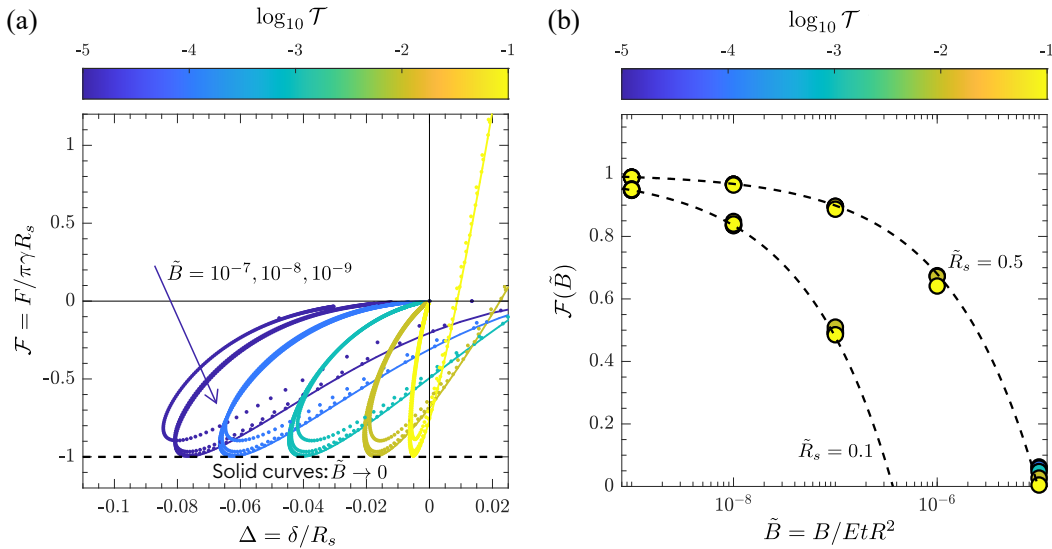


图 3.10 薄膜有限弯曲刚度对脱粘力的影响。(a) 在不同无量纲张力下的加载力-位移曲线 ($\tilde{R}_s = 0.5$, $\tilde{\gamma} = 0.1$)；考虑弯曲刚度时脱粘力较 $\tilde{B} \rightarrow 0$ 极限减小；(b) 无量纲脱粘力 $\mathcal{F} = F_{\text{out}}/(\pi\gamma R_s)$ 随 \tilde{B} 的变化关系；在本实验参数范围内 ($\tilde{B} \lesssim 10^{-8}$)，弯曲效应可忽略

进一步提取了临界脱粘力 $\mathcal{F}(\tilde{B})$ 随无量纲弯曲刚度 $\tilde{B} = B/(EtR^2)$ 的演化规律，如图 3.10(b) 所示。在较小的 \tilde{B} 区间内， \mathcal{F} 维持在接近膜模型预测的“平台区”，不同 \mathcal{T} 的数据点仅表现出微弱分散；当 \tilde{B} 增大至 10^{-6} 量级时， \mathcal{F} 出现快速衰减并趋近于零。针对本实验所使用的高柔顺纳米薄膜而言，其特征 \tilde{B} 值远低于上述衰减阈值，完全落在力学响应的平台区内。因此，引入有限弯曲刚度修正仅会导致脱粘力产生可忽略不计的微幅下降，仍无法解释实验中所观测的“脱粘力随薄膜张力（或等效刚度）增大的现象”。

综上，基于经典“接触线”假设的宏观黏附理论框架，即便进一步计入有限弯曲刚度效应，依然无法捕捉悬浮薄膜脱粘力对张力产生依赖的微观物理机制。后续章节将引入跨尺度范德华作用模型来解决这一理论极限与实验观测之间的本性分歧。

3.4 自洽模型与转换系数的构建

受弹性薄板黏附理论^[132]的启发，我们将界面“接触线”的研究视角拓展至分子尺度，以更本质地理解薄膜的黏附-分离行为。在此视角下，传统的“接触区域”并不存在严格意义上的锐利边界：分子间相互作用在有限作用范围内逐渐衰减，薄膜由黏附到分离的过渡应当是连续且平滑的（图 3.11）。相比之下，JKR 形式的宏观解答通常引入可移动的接触边界，并对边界两侧的贴合同约定与平衡方程进行匹配。这种处理方式会导致薄膜斜率（膜模型）或曲率（板模型）在接触线处出现跳跃型不连续（图 3.11）。然而，在分子尺度下，这类由几何理想化所诱导的奇异性是不必要的。

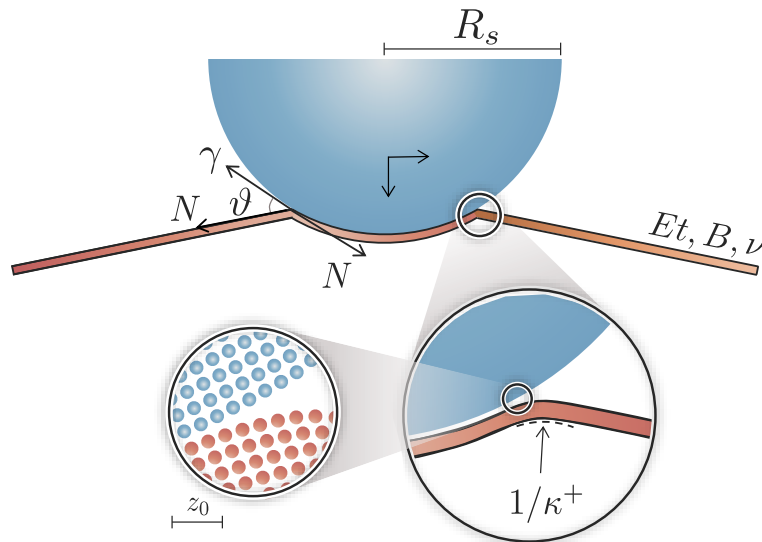


图 3.11 不同尺度下粘附条件的三阶视图

为更准确表征薄膜-球体界面的相互作用，本文引入随局部间隙 s 动态演化的长程范德华作用 $p_{\text{vdW}}(s)$ ^[132]：

$$p_{\text{vdW}}(s) = \frac{8\gamma}{3z_0} \left[\left(\frac{z_0}{s} \right)^3 - \left(\frac{z_0}{s} \right)^9 \right] \quad (3.22)$$

该式描述了两者的法向相互作用，其中 s 是球体和张紧纳米薄膜之间的间隙， z_0 表示两个固体表面之间的平衡间距。不同与将黏附理想化为接触边界条件的 JKR 形式的宏观模型，我们将这种同时考虑薄膜大变形与界面牵引力自洽耦合的微观模型称为“自洽模型”。在此模型中，界面牵引力在 $s = z_0$ 处为零，且满足能量一致性条件，即单位面积分离能恒等于 γ 。此外，通过计算微观模型下的脱粘力，并与宏观特征量进行对比，构建了一个能够表征黏附行为由宏观向微观跨尺度演化的转换系数。

3.4.1 考虑长程范德华作用的自洽模型

我们首先假设半空间与多层石墨烯表面之间的范德华作用（单位面积牵引力）可近似视为各层贡献的线性叠加。尽管严格来说，范德华相互作用具有非可加性，即体系总作用不能由各对分子间相互作用简单叠加得到，但对于同质材料体系，该近似引入的偏差通常较小（详见第五章讨论），因此本文在此忽略其影响。采用 Lennard-Jones (L-J) 势描述分子间相互作用：

$$V_{LJ} = -\frac{C_1}{r^6} + \frac{C_2}{r^{12}} \quad (3.23)$$

通过对分子势进行积分，可得到无限半空间与单层石墨烯之间的相互作用势 V_m 。对应的范德华引力 $p_m(s)$ 可由势能对表面间隙 s 求导得到：

$$p_m(s) = \frac{dV_m}{ds} = \frac{9\gamma_m}{2\sigma} \left[\left(\frac{\sigma}{s}\right)^4 - \left(\frac{\sigma}{s}\right)^{10} \right] \quad (3.24)$$

其中， σ 为平衡间距， γ_m 表示将界面从 $s = \sigma$ 分离到 $s = \infty$ 所需的单位面积能量。对于半空间与 n 层石墨烯之间的相互作用，通过累加各层贡献可得：

$$p_n(s) = p_m(s) + p_m(s + \sigma_g) + \dots + p_m[s + (n-1)\sigma_g] \quad (3.25)$$

其中， $\sigma_g \approx 0.34 \text{ nm}$ 为石墨烯层间距。如图3.12所示，对比了不同层数 ($n = 1-5$) 及不同特征尺寸比 ($\sigma_g/\sigma = 0.34$ 与 1) 下的牵引曲线。结果表明，当 $n \geq 2$ 时，牵引力峰值及演化趋于稳定。值得注意的是，随着层数增加，长程吸引行为逐渐从单层极限下的 s^{-4} 幂律向块体极限下的 s^{-3} 幂律演化。我们取如下势函数形式作为半空间与少层石墨烯之间的界面范德华力（单位面积）：

$$p_{vdW}(s) = \frac{8\gamma}{3z_0} \left[\left(\frac{z_0}{s}\right)^3 - \left(\frac{z_0}{s}\right)^9 \right] \quad (3.26)$$

其中， z_0 为平衡间距，满足 $p_{vdW}(z_0) = 0$ 以及能量一致性条件 $\int_{z_0}^{\infty} p_{vdW} ds = \gamma$ 。这种基于 3-9 势的连续介质描述方法，能够有效捕捉少层石墨烯体系在跨尺度黏附过程中的力学特征，并与后文的自洽模型保持理论一致性。

在自洽模型的构建中，采用 Derjaguin 近似，并假设球形探针和纳米薄膜之间的相互作用完全由 L-J 势主导。具体而言，当表面间隙 s 小于平衡距离 z_0 时，界面表现为排斥作用；反之，当 $s > z_0$ 时则表现为吸引作用。由于界面作用以连续作用力密度 $p_{vdW}(s)$ 的形式分布在有限作用范围内，经典宏观模型中关于接触面积与接触线跳跃条件的理想化描述在该框架下不再需要，从而薄膜的几何形状保持完美连续。考虑到本体系的弯曲效应很弱 ($\tilde{B} \lesssim 10^{-8}$)，为简化分析，本研究忽略了薄膜的弯曲刚度。在此假设下，只需将原方程中的外压项 p 替换为耦合了界面作用的有效压力项 $p + p_{vdW}(s)$ ，即可使 (3.10) 与 (3.11) 统一为贯穿整个薄膜区域的全局控制方程。其中，表面间隙 $s(r)$ 由薄膜

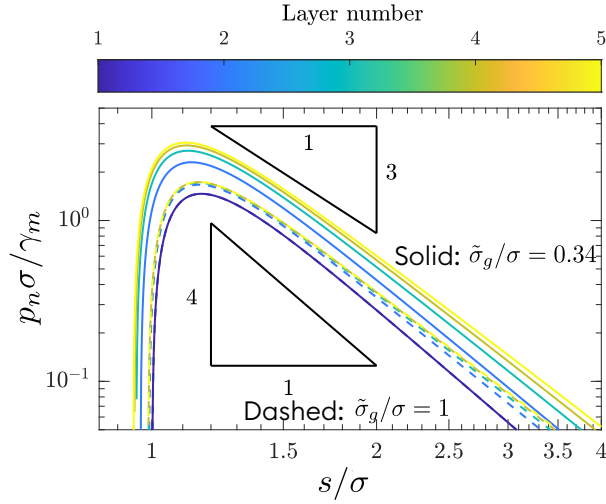


图 3.12 半空间与少层石墨烯之间的无量纲范德华力-位移关系。颜色表示不同层数

挠度与压头几何共同确定：

$$s(r) = w(r) - \left(-h + \delta - z_0 - \frac{r^2}{2R_s} \right) \quad (3.27)$$

对应的边界条件由轴对称解在 $r = 0$ 处的正则性以及外边界约束自然得到：

$$\left. \frac{dw}{dr} \right|_{r \rightarrow 0^+} = 0, \quad (N_{rr} - \nu N_{\theta\theta})|_{r \rightarrow 0^+} = 0, \quad w(R) = 0, \quad N_{rr}(R) - \nu N_{\theta\theta}(R) = 0 \quad (3.28)$$

采用中心有限差分法对这一高度非线性的边值问题进行空间离散，并结合 Newton 法迭代求解所得的非线性方程组。该自洽模型可直接计算拉脱过程中的力-位移曲线，并通过引入无量纲转换系数，自然地实现了从 Bradley 刚体极限到 JKR 型宏观黏附的平滑过渡（详见下一节），这也正是本文将此模型称为“自洽”模型的物理根源。

需要指出的是，图 3.13 表明薄膜应力分布对预张力水平高度敏感。对于大预张力情形（图 3.13(b) 和 (c)），在 A、B 和 C 三个代表状态下，径向与环向膜内力 N_{rr} 和 $N_{\theta\theta}$ 始终保持为正，说明薄膜整体处于拉伸主导状态。相比之下，在小预张力情形（图 3.13(d) 和 (e)）下，薄膜在压入及初始拉脱阶段会在局部区域出现环向压缩，即 $N_{\theta\theta} < 0$ 。该压缩主要出现在接触/作用区外缘附近，表明轴对称膜模型在小张力条件下预测了局部环向受压响应。

从 A 经 B 演化到 C 的过程中，这一环向压缩区逐渐减弱并收缩。尤其是在接近最大脱粘力的临界状态 C 时， $N_{\theta\theta}$ 已恢复为正，薄膜域内的主要应力分量重新转为拉伸。也就是说，尽管小预张力条件下在早期加载阶段可能出现局部受压，但在决定最大脱粘力 F_{out} 的临界失稳附近，系统响应仍主要由拉伸膜应力控制。由此推断，本文关注的最大脱粘力对压入早期可能出现的起皱失稳并不敏感。

此外，还需强调当前模型的适用范围。本文采用轴对称膜近似并忽略弯曲刚度，因而并未显式引入张力场理论或后屈曲分析。因此，数值解中出现的 $N_{\theta\theta} < 0$ 更应理解

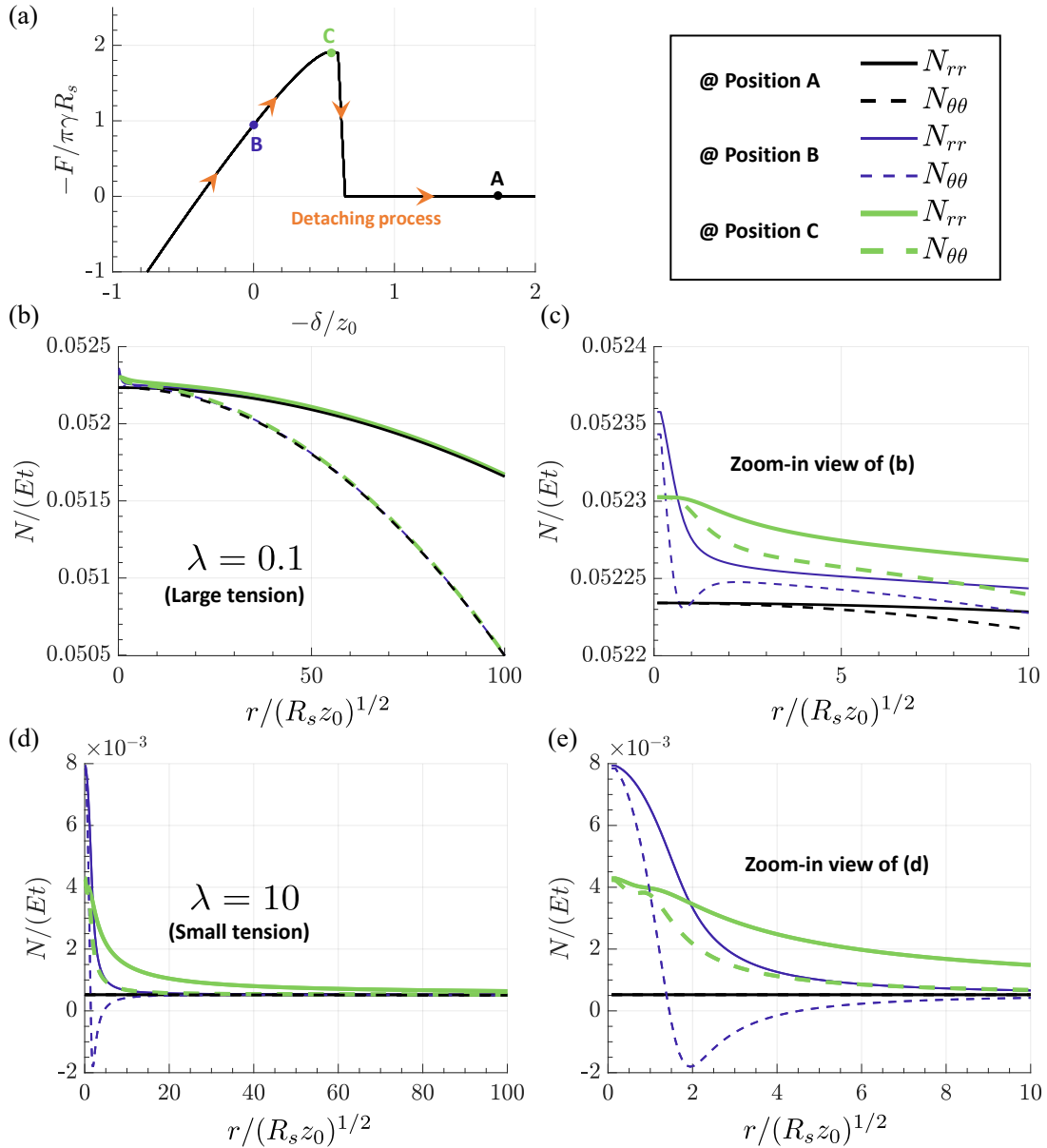


图 3.13 脱粘过程中薄膜膜力分布的数值结果。(a) 归一化力-位移曲线并标记三个代表性状态 A (完全脱离)、B (压头位于中心附近) 与 C (最大脱粘力点); (b,c) 大张力 ($\mathcal{T} = 0.05$, $\lambda = 0.1$) 下 A/B/C 的 N_{rr} 与 $N_{\theta\theta}$ 分布及近中心放大; (d,e) 小张力 ($\mathcal{T} = 0.0005$, $\lambda = 10$) 下的对应结果及放大图。小张力下接触/作用区外缘可出现局部环向压缩 ($N_{\theta\theta} < 0$), 但在最大脱粘力点附近应力转为拉伸。示例取 $R_s = 40 \text{ nm}$, $R = 2.8 \text{ }\mu\text{m}$

为局部存在起皱趋势的信号, 而不意味着真实薄膜能够长期维持稳定的环向压缩状态; 在实际系统中, 这部分压缩通常会通过非轴对称起皱得到释放, 并使环向压应力降至接近零。由于褶皱波长通常远小于薄膜半径, 且其形态对加载历史较为敏感, 实验上往往难以在原位、尤其是在 AFM 拉脱过程中, 稳定分辨其空间分布与演化。因此, 本文主要通过数值计算识别潜在的压缩区域, 并讨论其对脱粘阈值的可能影响。至于压入阶段起皱形貌的精确定量刻画, 则需要进一步引入张力场理论或弯曲正则化处理, 这

已超出本文的讨论范围。

随后，基于上述长程界面力对系统的临界脱粘力进行定量计算。图 3.14 展示了采用三种不同曲率半径的球形探针所获得的代表性实验数据。针对每一组独立数据，所有的测量均使用同一批机械剥离的石墨烯薄膜与同一压头，确保薄膜的面内预张力是实验中唯一的可控变量。可以看出计算结果与实验数据吻合良好，据此，我们能够反演得到固-固界面的本征黏附能 γ 。需要说明的是，尽管模型计算与实验结果总体吻合较好，但个别实验点仍存在一定偏离。这可能源自于脱粘过程的不确定性，例如真实接触区域的微小波动、局部接触路径差异，以及悬浮薄膜局部形貌和变形状态对脱粘过程的影响。但总体而言，这些影响主要体现在定量分散上，并不改变本文关于脱粘力随预张力和探针尺度变化的主要规律。

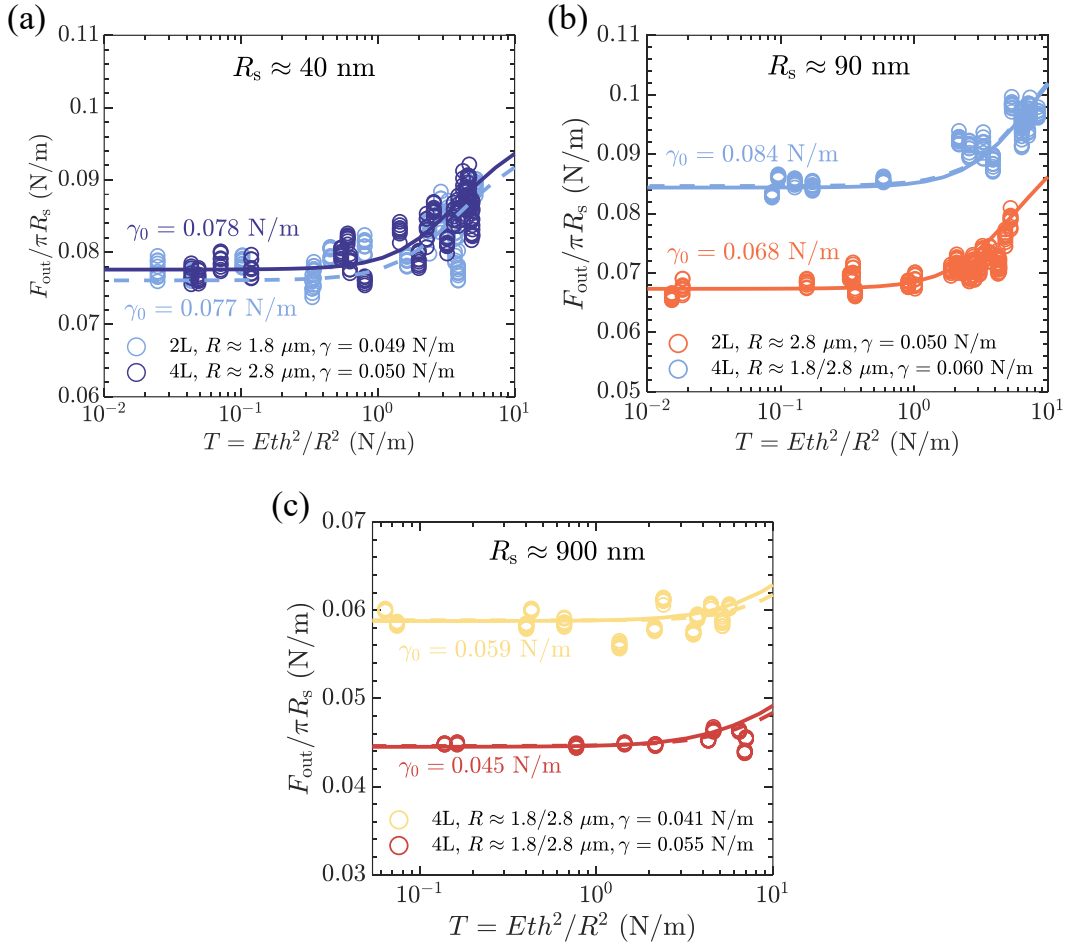


图 3.14 不同球形探针曲率半径下，脱粘力随薄膜预张力的变化关系。图中实线 ($R = 2800$ nm) 与虚线 ($R = 1800$ nm) 为基于微观模型的计算结果，其中固-固黏附能 γ 作为反演的拟合参数。名义黏附能 γ_0 通过将小张力条件下测得的脱粘力代入宏观模型 (式 (3.2)) 得到

若将宏观模型与小张力条件下的脱粘力直接结合，可定义一个名义黏附能 $\gamma_0 = F_{\text{out}} / (\pi R_s)$ 。然而，除非压头半径足够大，否则 γ_0 往往显著高估本征黏附能 γ (图 3.14)。

这一尺度依赖现象深刻表明，只有在探针几何尺寸极大的渐近极限下，基于“接触线”假设的宏观模型与底层微观相互作用之间的理论偏差才会被逐步抹平。

基于上述关键发现，本文将在下一节中深入探讨弹性纳米薄膜的界面黏附在何种参数空间内可近似为宏观极限，又在何种工况下受微观长程范德华效应主导。由此，我们将构建一个跨尺度的统一力学图像，从根本上阐明为何在具有更高薄膜表观刚度或更小探针几何尺度的体系中，往往会观测到反常增大的表观脱粘力。

3.4.2 宏-微观黏附转换系数的构建

为了给出从 Bradley 刚体极限到 JKR 形式的宏观黏附极限的统一描述，将体系的面外特征长度标度作为划分微观与宏观黏附的核心。一方面，当薄膜在预拉伸或压痕过程中表现出足够大的表观刚度时，其面外挠度受到显著抑制。此时，微观界面作用的特征长度—即平衡间距 z_0 —成为主导体系力学响应的垂直尺度（图 3.15(a)）。这种情形可预期地出现在本征刚度较高或施加张力较大的薄膜中。另一方面，对于处于中等张力水平、相对柔顺的薄膜（图 3.15(b)），采用宏观黏附视角更为合理：体系形成了半径为 a 的有效接触区域，黏附牵引诱导薄膜产生挠度 δ 。由几何关系可得 $\delta \sim a^2/R_s$ 。在能量尺度上，界面能的变化量级为 $\sim \gamma a^2$ ，并与薄膜的弹性能增量相平衡。该弹性应变能可估算为 $\sim (T_{\text{tot}}\delta^2/a^2) \times a^2 = T_{\text{tot}}\delta^2$ ，其中 T_{tot} 为薄膜承受的等效总张力。由此得到宏观黏附情形下的垂直特征长度：

$$\delta_* \sim \frac{\gamma R_s}{T_{\text{tot}}} \quad (3.29)$$

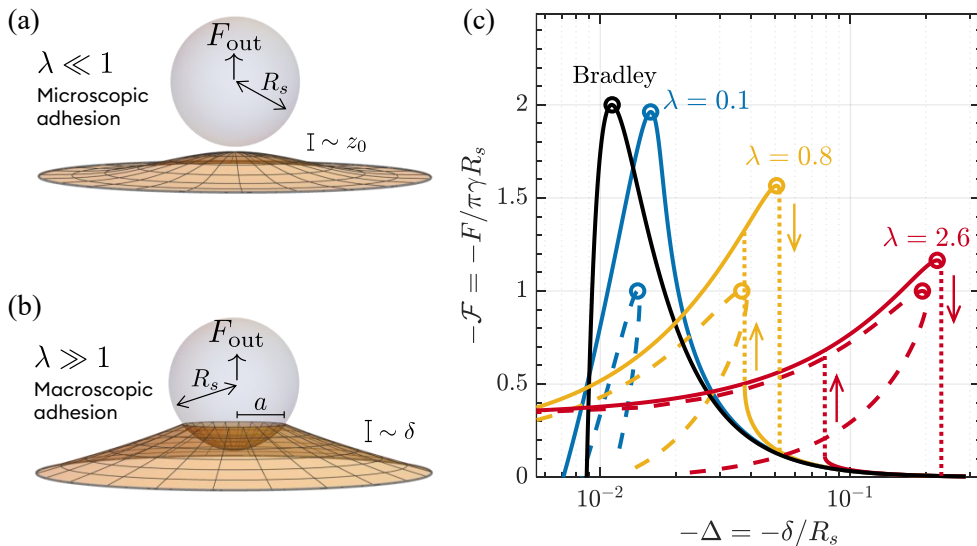


图 3.15 弹性纳米薄膜的宏微观黏附机制转变。(a) 极高表观刚度（小变形）与 (b) 较高柔顺度（大变形）下薄膜黏附行为的物理图像对比；(c) 宏观模型所计算的无量纲力-位移关系。在 $\lambda \sim 1$ 的情况下，垂直虚线表示球体接近（朝向 $-x$ 方向）和分离（朝向 $+x$ 方向）薄膜时的跳入/跳出失稳行为

该等效总张力 T_{tot} 实际上由两部分叠加而成，即 $T_{\text{tot}} = T + T_{\text{ind}}$ 。其中， T_{ind} 为探针压入/拉脱引起的大挠度变形所诱导的附加张力，其量级为 $T_{\text{ind}} \sim Et \frac{\delta^2}{a^2} \sim \sqrt{\gamma Et}$ ；而 T 则是薄膜承受的外加预张力。如前文分析所述，该预张力受控于气压诱导的初始应变，满足如下本构关系： $T = Eth^2/R^2 = (pR/\alpha Et)^{2/3}$ ，其中 α 为仅依赖泊松比的预因子（对石墨烯取 $\alpha = 3.10^{[217]}$ ）。

最后，通过比较上述两种情形所对应的垂直特征长度尺度（ z_0 与 δ_* ），本文自然地导出了一个额外的无量纲控制参数，即宏微观黏附转换系数 λ ：

$$\lambda = \frac{\gamma R_s}{z_0(T + \sqrt{\gamma Et})} \quad (3.30)$$

此转换系数 λ 可定量界定黏附行为可以被视为宏观 ($\lambda \gg 1$) 或微观 ($\lambda \ll 1$)。显然，当采用较小曲率半径的球形探针，或通过增加预张力 T 以及提高本征面内刚度 Et 来提升薄膜的表观刚度使薄膜表现得更“硬”时，体系的 λ 随之减小，从而使系统进入由微观黏附主导的区间。在刚性薄膜 ($\lambda \rightarrow 0$) 极限下，对两表面之间长程界面力积分可导出临界脱粘力 $F_{\text{out}} = 2\pi\gamma R_s$ ，即经典的 Bradley 刚体极限^[29]；该结果比 JKR 形式宏观模型预测的临界脱粘力 $F_{\text{out}} = \pi\gamma R_s$ 大一倍。因此，实验中“越硬越黏”的趋势可以理解为：提高纳米薄膜的预张力会抑制其面外挠度，进而降低转换系数 λ ，使体系从宏观黏附逐步转向微观黏附主导，并导致临界脱粘力的增大。

为了进一步探究这种由微观黏附到宏观黏附的转变，本文基于长程范德华作用的自洽模型重现了拉脱过程的力-位移曲线，如图 3.15(c) 所示。需要指出的是，为与向下压入阶段相区分，本文将探针向上拉脱过程中的法向受力与位移均定义为负值。为便于定量阐述，此处以双层石墨烯体系为例进行说明。数值计算中，探针半径、球形端曲率半径、平衡间距和固-固本征黏附能分别取为 $R = 1.8 \mu\text{m}$ 、 $R_s = 90 \text{ nm}$ 、 $z_0 = 1 \text{ nm}$ 和 $\gamma = 1 \text{ N/m}$ 。随后仅通过调节面内预张力 $T = Eth^2/R^2$ 实现对转换系数 λ 的连续控制。

计算结果表明：当 $\lambda \ll 1$ 时，该模型预测的临界脱粘力逼近 Bradley 刚体极限（图 3.15(c)）。随着 λ 增大，力-位移曲线显示脱粘力逐渐降低，并逐步逼近彩色虚线所示的宏观黏附极限预测（该虚线提取自图 3.9 的宏观模型计算结果）。此外，在图 3.15(c) 设定的实验可及参数空间内，由于 γ 恒定且薄膜本征面内刚度 Et 恒不为零， λ 的物理可调范围存在上限；但在数值计算中，可通过改变 γ 将 λ 扩展到更宽的区间。由此可见：当 λ 较小时， F_{out} 一致趋近于 $2\pi\gamma R_s$ ；而当 λ 较大时， F_{out} 则一致趋近于 $\pi\gamma R_s$ ，从而实现了在同一理论框架下两端极限的平滑过渡。

图 3.16 系统给出了在不同外加无量纲张力 \mathcal{S} 下，脱粘力 F_{out} 随转变参数 λ 的演化关系。在此，通过改变界面的黏附刚度比 γ/Et （即等价调节 γ 与 Et 的相对量级）来实现对 λ 的调控。结果表明：尽管外加预张力不同，各条曲线均呈现一致的趋势——随着 λ 增大，脱粘力从微观牵引主导的 Bradley 极限平滑过渡到宏观黏附主导的 JKR

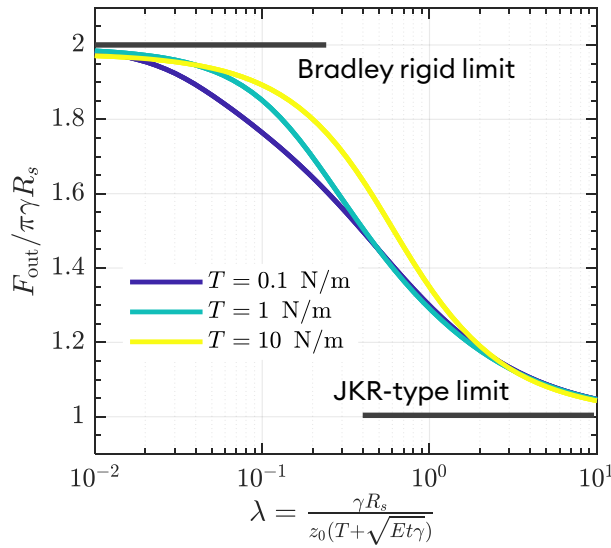


图 3.16 不同预张力水平下，薄膜临界脱粘力随转换系数 λ 的演化关系。设定的基础参数为： $z_0 = 1 \text{ nm}$ 、 $R = 1.8 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_s = 90 \text{ nm}$ 以及 $Et = 680 \text{ N/m}$

极限。这再次证明无量纲转换参数 λ 准确捕捉了控制脱粘力大小的关键物理竞争机制。

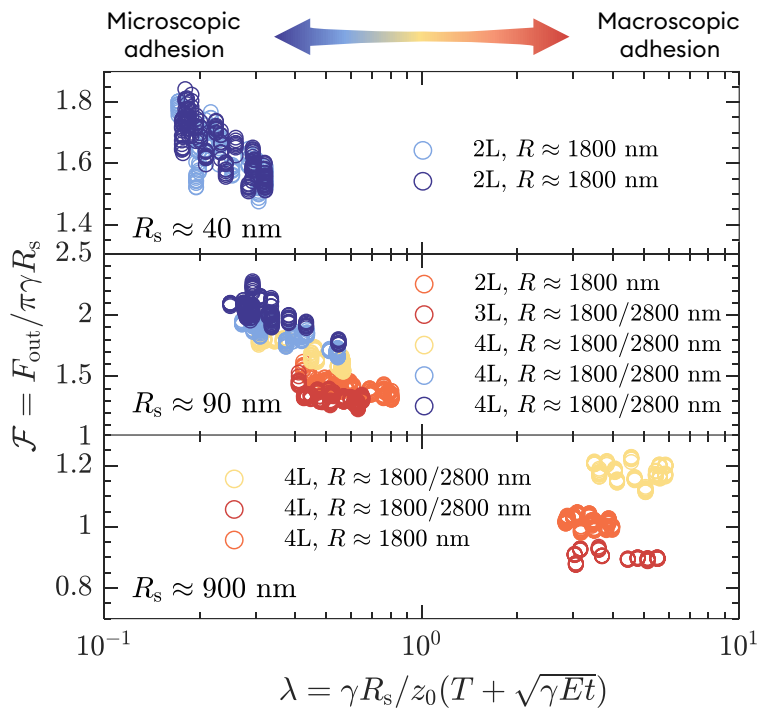


图 3.17 实验测量脱粘力随无量纲转换系数 λ 的演化关系。图中各个子面板内相同颜色的数据点，均在同一批次样品上使用同一探针原位测得

最后，在图 3.17 中，本文取本征黏附能 $\gamma = 50 \text{ mJ/m}^2$ 计算得到的转换系数 λ ，并对全部实验数据进行了汇总。该结果从根本上揭示了“越硬越黏”现象的物理本质：外加预张力的大幅提升显著增强了薄膜的表观刚度，从而压低了转换系数 λ ，驱动体系的脱粘机制向受微观长程力主导的区间发生演化。值得注意的是，这种宏微观机制转换

在采用小曲率半径探针 ($R_s \approx 40 \text{ nm}$ 与 90 nm) 时尤为剧烈。相反, 当探针半径增加至 $R_s \approx 900 \text{ nm}$ 时, 即便施加极大的面内张力, 系统算得的 λ 依然远大于 1; 此时界面的脱粘行为被牢牢锚定在宏观接触极限内, 导致脱粘力对张力的依赖性急剧衰减, 在宏观上表现出与预张力近似无关的平台区特性。这一理论与实验的高度自洽, 为超薄薄膜体系的接触力学研究提供了一个普适性的指导准则: 该理论框架适用于任何弹性纳米薄膜, 研究者只需改变特定的材料与几何参数 (如弹性模量、预张力及界面黏附能等) 即可。在确保体系转换系数维持在较大范围 ($\lambda \gg 1$) 的前提下, 可安全且高精度地采用结构更为简洁的宏观接触模型, 实现对界面黏附与分离行为的可靠预测。

3.5 本章小结

本章围绕张力可控的悬浮纳米薄膜局部黏附与脱粘问题, 结合宏观压入/拉脱实验、微观 AFM 拉脱测试、原位 SEM 观测及理论建模, 系统研究了球形探针与受张薄膜接触过程中脱粘力对预张力和探针尺度的响应规律, 并进一步分析了不同尺度下黏附主导机制的转变。主要结论如下:

首先, 实验结果表明, 悬浮薄膜的脱粘行为具有显著尺度效应。宏观实验中, 预拉伸虽然明显提高了薄膜表观刚度并改变了分离过程中的变形路径, 但临界脱粘力在较宽预应变范围内基本保持不变; 微观 AFM 拉脱实验则显示, 当探针曲率半径较小时, 脱粘力在高张力区间随预张力增大而明显增加, 而当探针半径增大至微米量级时, 这种张力依赖迅速减弱并趋于平台化。

其次, 基于经典 JKR 能量框架的理论分析表明, 当体系处于宏观黏附极限时, 其临界脱粘力满足 $F_{\text{out}} = \pi\gamma R_s$, 并在较宽参数范围内对预张力变化不敏感; 即使进一步考虑有限弯曲刚度, 脱粘力也仅发生有限修正, 仍不足以解释微观实验中观测到的异常张力依赖。

最后, 为解释微观尺度下的实验现象, 本章建立了考虑长程范德华作用的自洽模型, 并引入无量纲转换系数 λ 表征宏观与微观黏附主导机制之间的转变。结果表明, 脱粘力可在统一框架下由 JKR 薄膜极限 $\pi\gamma R_s$ 平滑过渡至 Bradley 刚体极限 $2\pi\gamma R_s$, 从而较好解释了不同探针尺度下脱粘力对预张力响应的差异。

第四章 基于支撑薄膜的范德华作用表征理论

4.1 引言

在微纳尺度的力学表征中，范德华作用扮演着核心角色。在探针压痕测试中，一个最为显著且普遍的物理现象为“跳跃接触”（Jump-to-contact）失稳^[1,112]。例如，当 AFM 探针逐渐逼近样品表面时，探针与样品表面之间的范德华引力随间距减小而急剧增加。一旦引力梯度的增长速率超过悬臂梁的弹簧刚度，系统便会发生力学失稳，导致探针突然跳向并吸附于样品表面^[5]。这一失稳临界点不仅定义了从非接触到接触的物理转变，更是实验上反演材料表面能、Hamaker 常数及微观力场特性的关键可观测参量^[218]。

然而，基于刚性近似的经典理论通常假设探针与基底在物理接触发生前保持几何形状不变。在这一简化框架下，跳跃接触的临界失稳条件可以通过力平衡方程直接导出显式的解析解^[1]。虽然这一经典解在宏观硬质材料的表征中被广泛应用，但对于支撑纳米薄膜体系，该刚性假设不再成立。由于纳米薄膜具有有限的抗弯刚度，长程范德华引力场在接触发生前即可诱导薄膜表面产生微小的局部变形。这种变形虽然微弱，却足以显著改变探针尖端与薄膜间的有效间距，从而导致基于刚性模型推导出的临界失稳解析解产生偏差^[32]。因此，如何解耦范德华作用与基底变形之间的复杂非线性相互作用，建立适用于支撑纳米薄膜等更一般可变形体系的修正理论，是实现纳米薄膜力学性质精准表征的先决条件。

尽管已有部分数值模拟研究探讨了可变形基底上的吸合行为^[134-135]，但目前仍缺乏能够直观揭示物理图像的解析理论。针对支撑纳米薄膜这类具有有限刚度的体系，其在发生跳跃接触前的变形量通常较小，这为采用摄动法（Perturbation Method）提供了理论基础。本章旨在基于连续介质力学框架，发展一套描述可变形基底上跳跃接触不稳定性的摄动理论。我们将基底变形作为扰动项引入总能量泛函，通过渐近展开推导小变形情形下的线性化解析解，并将该理论框架推广至包含延迟效应的广义范德华相互作用。所得的解析解答不仅精确给出了跳跃距离与范德华吸引力等临界失稳参量，明确了其对材料弹性模量及界面相互作用强度的定量依赖关系，也为利用 AFM 力谱技术定量表征支撑纳米薄膜的界面力学性质提供了精确的理论依据。

4.2 问题定义与基本假设

针对纳米薄膜等具有有限厚度的软基底或可变形结构，在进行 AFM 测量时，跳跃接触失稳往往不再仅取决于尖端与样品表面间的本征相互作用，而是与基底的可变形

性产生强非线性耦合：长程范德华引力会诱导基底产生非局部形变，该形变进而反过来改变局部间隙并进一步急剧放大界面范德华相互作用，从而形成极其显著的力-形变正反馈机制。为在理论上刻画这一耦合过程，本文构建了相应的连续介质力学模型：将 AFM 悬臂梁视为刚度恒定的等效线弹簧，探针几何采用球面（在小间隙下取抛物线近似），并将基底在法向载荷下的响应统一写成由 Green 函数描述的线弹性积分卷积形式。基于上述框架，本节将系统给出体系的控制方程、边界条件与范德华作用的幂律模型。进一步地，在轴对称条件下引入 Hankel 变换，将物理空间中复杂的微积分方程组映射为变换域（谱域）下的代数可计算表述以获得可计算的表述。

4.2.1 控制方程与边界条件

本节首先给出该非线性问题的平衡方程。考虑一根等效弹簧刚度为 k 的 AFM 悬臂梁，如图 4.1 所示。悬臂梁一端固接于压电驱动支架，另一端连接曲率半径为 R_s 的球形探针。悬臂梁固定端相对于某一参考基准面的高度可表示为悬臂梁挠度 δ 、探针针尖相对未变形表面的高度 s 与参考距离 d_{ref} 之和，即：

$$d = \delta + s + d_{\text{ref}} \quad (4.1)$$

在后续讨论中，为简洁起见，我们将不失一般性地忽略常数参考距离 d_{ref} ，直接以相对控制高度 d 作为核心几何参量，以分析具有不同可变形性的基底力学响应。

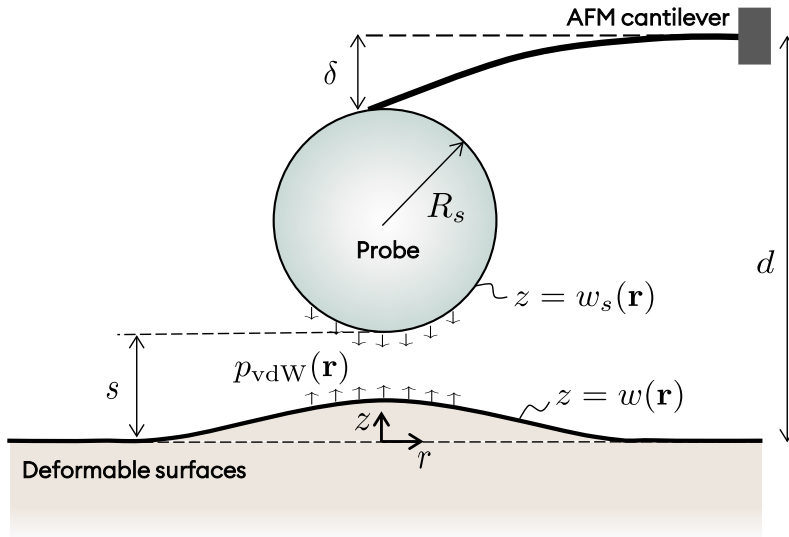


图 4.1 探针逼近可变形表面触发跳跃接触的力学模型示意图

探针与基底间的长程相互作用由悬臂梁的挠度变化表征。其中，悬臂梁的挠度通过光杠杆系统实时监测，并经标定转换为力信号。在准静态平衡条件下，探针与基底间的范德华引力与悬臂梁的弹性恢复力保持平衡，由胡克定律可得：

$$F = k\delta \quad (4.2)$$

其中, F 为作用力的大小。另一方面, 该相互作用力也可视为单位面积范德华引力在平面投影区域上的积分, 即:

$$F = \int_{\mathbb{R}^2} p_{\text{vdW}}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \quad (4.3)$$

其中, p_{vdW} 为单位面积上的范德华引力密度, 其大小取决于探针与变形基底之间的局部间隙场 $g(\mathbf{r})$ 。该间隙定义为:

$$g(\mathbf{r}) = w_s(\mathbf{r}) - w(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

其中, $w_s(\mathbf{r})$ 表示探针的几何轮廓函数, $w(\mathbf{r})$ 表示基底表面的法向位移场。

为评估最小间隙处的净作用力, 考虑到 $R_s \gg s$, 通常可采用抛物线近似来简化球形探针的几何形状^[219]:

$$w_s(\mathbf{r}) \approx s + \frac{|\mathbf{r}|^2}{2R_s} \quad (4.5)$$

基底表面变形场 $w(\mathbf{r})$ 由范德华引力驱动产生。由于实验通常在空气或真空中进行, 界面处的流体黏性剪切应力可忽略不计, 仅需考虑法向受力^[220]。对于线弹性材料与结构, $w(\mathbf{r})$ 与 p_{vdW} 的映射关系通常可写为如下卷积积分形式:

$$w(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^2} p_{\text{vdW}}(\mathbf{x}) G(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d^2\mathbf{x} \quad (4.6)$$

其中, $G(\mathbf{r} - \mathbf{x})$ 为点响应函数 (即 Green 函数), 用以表征在空间位置 \mathbf{x} 处施加单位法向点力时, 在位置 \mathbf{r} 处产生的法向位移响应^[221]。该核函数 G 的具体形式由材料本构参数与结构的几何边界条件共同决定。关于不同类型弹性固体与结构在各类边值问题下的 Green 函数及其相应解答的汇总, 可参见相关力学手册^[222]。

4.2.2 范德华相互作用模型与幂律表示

为了在连续介质力学框架下完整描述该问题, 需要进一步明确探针与基底之间范德华相互作用的具体形式。范德华作用本质上来源于分子或原子尺度上的电磁涨落及其诱导偶极相互作用, 其基本模型与连续介质近似下的积分推导已在大量文献中得到系统讨论^[1,15]。在最基本的描述中, 任意两个分子 (或原子) 之间的范德华相互作用势能 U_0 通常可表示为距离的幂函数形式:

$$U_0 = -C/z^n \quad (4.7)$$

其中, C 为描述相互作用强度的常数, z 为两个分子 (或原子) 之间的距离, 负号表示该相互作用通常表现为吸引势能。该表达式反映了分子间吸引作用随间距增大而迅速衰减的基本特征。对于典型的 London 色散相互作用, 即在相互作用距离较短、可忽略电磁波传播延迟的非迟滞情形下, 指数通常取 $n = 6$ ^[223]; 而当相互作用距离增大, 电磁涨落的传播延迟效应不可忽略时, 相互作用形式将受到迟滞效应修正, 对应的 Casimir

相互作用中指数常取为 $n = 7$ ^[22]。

假如范德华作用满足可加性假设，通过对 U_0 进行积分，可推导出两平行表面间均匀间隙 g 下的单位面积的相互作用能形式^[23]：

$$U(g) = \begin{cases} -A/(2g^2), & (\text{非迟滞作用}) \\ -B/(3g^3), & (\text{迟滞作用}) \end{cases} \quad (4.8)$$

其中， A 和 B 分别是对应非迟滞和迟滞情形下的有效 Hamaker 常数，具体表达为 $A = \frac{\pi}{6}n_1n_2C$ 和 $B = \frac{\pi}{10}n_1n_2C$ ，其中 n_1 和 n_2 分别为固体 1 和 2 的分子（或原子）数密度。

进一步地，平行表面间单位面积上的吸引力可由 $p_{\text{vdW}} = dU/dg$ 得到：

$$p_{\text{vdW}} = \begin{cases} A/g^3, & (\text{非迟滞作用}) \\ B/g^4. & (\text{迟滞作用}) \end{cases} \quad (4.9)$$

在计算球形探针与微小变形表面之间的范德华相互作用时，常采用 Derjaguin 近似^[219]。即当探针曲率半径远大于相互作用的特征间隙时，可将球面-平面之间的相互作用，近似为沿局部法向由一系列相互平行的微元面贡献叠加而成。换言之，总作用力可由平行平板在局部间隙下的单位面积作用（式 (4.9)）在平面投影区域上的积分来估算，因此可直接将式 (4.9) 中的均匀间隙 g 替换为随位置变化的局部间隙 $g(\mathbf{r})$ （式 (4.4)）。需要特别指出的是，该近似的严格成立依赖于两大几何前提：一是探针尺寸远大于间隙 ($R_s \gg s$)；二是基底形变必须满足小转角假设（即局部坡度 $|\nabla w|^2 \ll 1$ ，从而相对表面可近似视为绝对平行）。上述双重条件不仅在数学上确保了相互作用的积分贡献高度集中于最小间隙附近的极小区域（即近邻区域主导效应），更在物理上允许我们合理地忽略由局部表面倾角和高阶曲率所引发的引力密度分布修正。

4.2.3 线弹性基底的轴对称响应

上一节提出的理论框架可用于描述多种可变形体系上的 AFM 力-位移曲线，例如纳米片^[137]、细胞膜^[123,224]、预拉伸弹性薄膜^[225]，乃至液体界面^[226] 等。其核心在于：一旦确定体系对应的点力响应 Green 函数，便可通过空间卷积的形式，将外加载荷（此处为长程范德华引力）与基底表面的法向位移场联系起来，从而获得系统的宏观力学响应^[222]。本章重点关注具有有限厚度的线弹性基底（图 4.2），该情形普遍存在于在自然与工程系统中^[227-230]。

鉴于探针与薄膜体系具有严格的轴对称几何特征，将空间域中的微积分边值问题映射至 Hankel 谱域进行求解，可极大化简数学推导^[231]。对任意径向函数 $f(r)$ ，其零阶 Hankel 变换定义为^[217,225]：

$$\tilde{f}(\xi) = \mathcal{H}_0[f(r)] = \int_0^\infty f(r)J_0(\xi r)rdr \quad (4.10)$$

相应的逆变换为：

$$f(r) = \mathcal{H}_0^{-1}[\tilde{f}(\xi)] = \int_0^\infty \tilde{f}(\xi) J_0(\xi r) \xi, d\xi \quad (4.11)$$

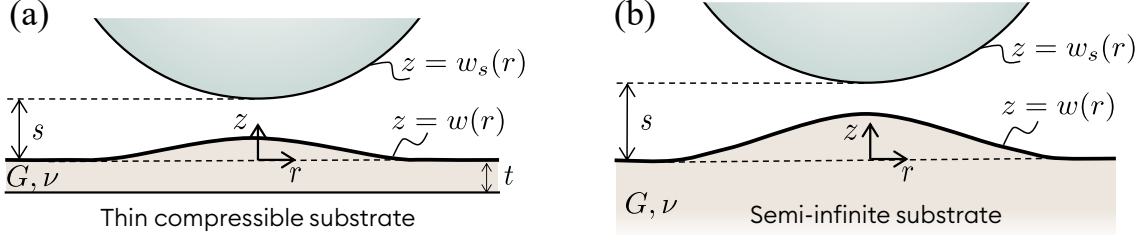


图 4.2 球形探针于线弹性基底相互作用的轴对称变形示意图。(a) 薄可压缩基底；(b) 半无限厚基底

在线弹性小变形假设下，基底在 Hankel 域中的法向位移 $\tilde{w}(\xi)$ 与外加范德华面力载荷 $\tilde{p}_{\text{vdW}}(\xi)$ 呈现出严格的线性代数映射关系：

$$\tilde{w}(\xi) = \mathcal{K}(\xi) \tilde{p}_{\text{vdW}}(\xi) \quad (4.12)$$

其中， $\mathcal{K}(\xi)$ 为表征有限厚度基底轴对称法向响应的核函数。对于厚度为 t 、剪切模量为 G 、泊松比为 ν 的线弹性层，其具体形式为^[232]：

$$\mathcal{K}(\xi) = \frac{1-\nu}{G\xi} \times \frac{(3-4\nu) \sinh(2\xi t) + 2\xi t}{(3-4\nu) \cosh(2\xi t) + 2(\xi t)^2 + 5 - 12\nu + 8\nu^2} \quad (4.13)$$

综上，由长程范德华引力诱导的表面变形场 $w(r)$ 可通过对其谱域乘积进行 Hankel 逆变换获得：

$$w(r) = \mathcal{H}_0^{-1}[\mathcal{K}(\xi) \mathcal{H}_0[p_{\text{vdW}}(r)]] \quad (4.14)$$

上述方程为后续的渐进解析推导提供了统一的弹性响应框架。接下来，我们将重点探讨非迟滞范德华作用（London 色散相互作用）下的跳跃接触失稳行为。为建立对比基准，我们首先回顾刚性基底的临界失稳解析解并提取特征无量纲尺度；随后，分别针对“薄可压缩基底”、“半无限厚基底”和“薄不可压缩基底”三种典型情形，严格导出跳跃接触临界失稳参数的解析表达式，从而在理论上定量揭示基底可变形性对提前跳跃接触的影响。

4.3 非迟滞相互作用下的失稳解析解

本节讨论聚焦非迟滞范德华吸引下的折叠分岔失稳，并给出临界量 $(S_c, D_c, \mathcal{F}_c)$ 的解析表达。我们先以刚性基底为基准建立尺度与符号体系，然后在薄/厚与可压/不可压的不同弹性极限中，引入相应的无量纲可变形性参数并进行摄动分析，以刻画基底形变导致的提前跳跃接触。

4.3.1 刚性极限

我们首先回顾经典刚性基底体系中的力-位移关系与失稳特征尺度^[32]。在刚性基底情形下，表面不发生形变（即 $w = 0$ ）。将有效间隙方程 (4.4) 与与单位面积引力方程 (4.9) 代入积分式 (4.3)，可得球形探针与刚性平面之间的范德华总吸引力：

$$F = \pi AR_s/s^2 \quad (4.15)$$

该结果最早由 Hamaker 推导得到^[23]。进一步考虑悬臂的有限刚度，Tabor 等^[32]基于几何协调关系 (4.1)、(4.2) 与力平衡条件 (4.15) 给出了悬臂固定端相对位置 d 与探针与基底间的间隙 s 的关系：

$$d = s + \frac{\pi AR_s}{ks^2} \quad (4.16)$$

为了直观刻画跳跃接触不稳定性，可将间隙 s 以及维持平衡所需的拉力 F 绘制为控制变量 d 的函数（图 4.1）。式 (4.16) 右侧第二项引入了该系统在法相的特征长度尺度：

$$s_* := (AR_s/k)^{1/3} \quad (4.17)$$

该尺度可通过改变探针曲率半径 R_s 或悬臂刚度 k ，从而在较宽范围内调节；在典型的 AFM 实验配置中， s_* 的量级通常介于数纳米至数微米之间^[33]。

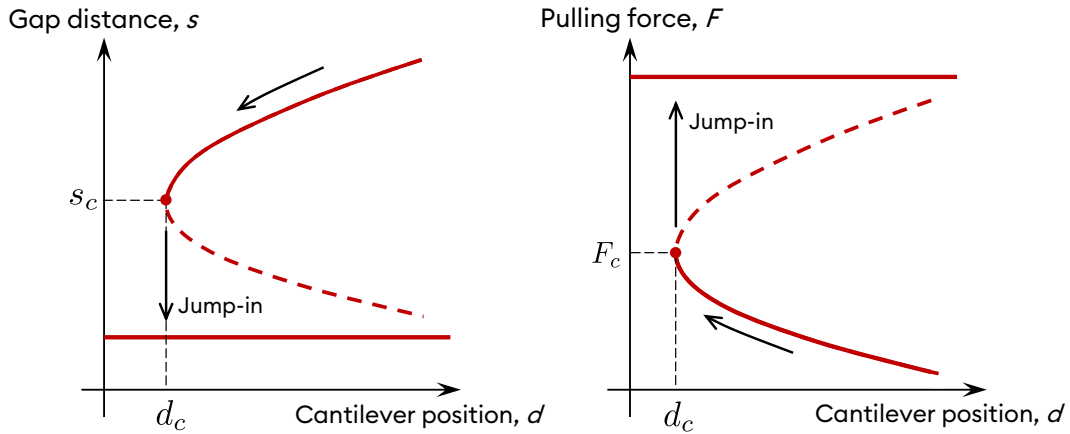


图 4.3 跳跃接触失稳的鞍结分岔示意图。(a) 探针-基底间隙 s 随悬臂固定端位置 d 的演化关系。实线与虚线分别表示稳定与不稳定的平衡分支；在 $d = d_c$ ($s = s_c$) 处两分支合并并消失，引发跳跃接触失稳；(b) 拉力 F 随 d 的演化关系，稳定/不稳定分支的定义同 (a)。箭头表示探针准静态逼近表面过程

当悬臂固定端距离基底表面较远 ($d \gtrsim s_*$) 时，方程 (4.16) 在给定位移控制量 d 下通常对应两个平衡解，分别对应图 4.3 中的实线与虚线分支。其中，具有较大间隙（对应较弱吸引力）的分支为稳定平衡态，而另一分支为不稳定平衡态。若系统初始位于稳定分支并准静态降低悬臂高度，则探针逐渐接近基底；当 d 降至临界值 d_c 时，稳定分支与不稳定分支在折叠点合并并消失（对应 $s = s_c$ ，等价地也可表述为 $F = F_c$ ），体

系随之失稳并发生跳跃接触，使间隙在极短时间内发生突变并进入新的相互作用状态。在非线性动力学理论中，该失稳本质上属于鞍结分岔（Saddle-node Bifurcation），亦即极限点失稳（Limit-point Instability）^[233]。

需要指出的是，在实际 AFM 压痕测试中，发生跳跃接触后的间隙不会严格趋于零，范德华引力也不会发散至无穷；接触后的稳态需进一步引入短程排斥相互作用以及相应的黏附接触力学模型加以描述^[132]。因此，本章的理论核心将严格聚焦于跳跃接触起始的临界特征参量 d_c 、 s_c 与 F_c ，并在后续小节中系统讨论它们随基底可变形性与几何/材料参数变化的规律。

在将上述刚体模型推广至可变形弹性基底之前，需要首先引入该体系的水平特征尺度，该尺度遵循典型接触力学的定义^[234]：

$$\ell_* := (R_s s_*)^{1/2} = A^{1/6} R_s^{2/3} / k^{1/6} \quad (4.18)$$

当球形探针逼近弹性基底时，长程范德华引力场预计在以 $r \lesssim \ell_*$ 为半径的局部微区内引发显著的表面形变，对应的典型形变幅值记为 w_* （将在后续给出其标度）。据此，我们自然地定义出无量纲的等效厚度（即几何细长比的倒数）：

$$\mathcal{T} := \frac{t}{\ell_*} = \frac{k^{1/6} t}{A^{1/6} R_s^{2/3}} \quad (4.19)$$

其中， t 为基底厚度（图 4.2(a)）。在后续分析中，我们将分别讨论极薄基底（ $\mathcal{T} \ll 1$ ）和极厚基底（ $\mathcal{T} \gg 1$ ）两种极限情况，以获得有助于理解该体系的解析结果。特别地，式 (4.13) 中的核函数在上述两种极限下可进行显著的简化^[235]：

$$\mathcal{K}(\xi) = \frac{1}{G} \begin{cases} \frac{(1-2\nu)}{2(1-\nu)} t + \frac{\nu(4\nu-1)}{6(1-\nu)^2} \xi^2 t^3, & \mathcal{T} \ll 1 \\ (1-\nu)/|\xi|, & \mathcal{T} \gg 1 \end{cases} \quad (4.20)$$

其中， G 与 ν 分别为基底材料的剪切模量与泊松比。

4.3.2 薄可压缩基底

除表征基底有效厚度的无量纲参数 \mathcal{T} 外，体系还包含刻画基底有效可变形性（即等效刚度的倒数）的无量纲参数。为明确该参数的物理含义，本节首先讨论薄弹性基底的情形（图 4.2(a)）。

在薄基底极限下，式 (4.20) 表明：只要泊松比不接近 1/2（即可压缩情形），基底的法向响应可近似视为由一组相互独立、等效刚度为 $\sim G/t$ 的弹簧阵列所提供。考虑由非迟滞范德华引力产生的典型压力特征尺度（由式 (4.9) 给出）表示为 $p_* \sim A/s_*^3$ ，基底表面在该作用下的典型法相变形幅值可估算为：

$$w_* \sim p_* t / G \sim (1-2\nu) t A / [2(1-\nu) G s_*^3] \quad (4.21)$$

将该典型特征变形量与范德华作用的特征间隙 s_* 进行比较, 即可引入反映薄膜可变形性的无量纲参数:

$$\varepsilon_c := \frac{(1-2\nu)tA}{2(1-\nu)Gs_*^4} = \frac{(1-2\nu)tk^{4/3}}{2(1-\nu)GA^{1/3}R_s^{4/3}} \quad (4.22)$$

其中, 下标 c 代表可压缩情形 (compressible); 需要注意与后文表示临界状态 (critical) 的下标 c (如 s_c 、 F_c 与 d_c) 严格区分。显然, ε_c 可作为基底可变形性的度量: ε_c 越小, 基底等效越硬; 反之则越柔软、越易变形。

为简化后续的渐进分析, 我们以式 (4.17) 中的 s_* 作为纵向特征长度, 以式 (4.18) 中的 l_* 作为横向特征长度, 对系统中的变量作无量纲化:

$$\begin{aligned} \rho &= r/l_*, & X &= \xi l_*, & W &= w/s_*, & W_s &= w_s/s_*, & P &= p_{vdw}s_*^3/A, & \tilde{P} &= \tilde{p}_{vdw}s_*^3/(A\ell_*^2) \\ S &= s/s_*, & D &= d/s_*, & \mathcal{F} &= Fs_*^2/(AR_s) \end{aligned} \quad (4.23)$$

在上述无量纲化下, 球形探针的抛物线近似轮廓可表示为:

$$W_s(\rho) = S + \frac{1}{2}\rho^2 \quad (4.24)$$

相应的无量纲范德华引力为:

$$P(\rho) = 1/(W_s - W)^3 \quad (4.25)$$

基底变形由线性弹性响应给出, 可写为:

$$W(\rho) = \varepsilon_c \int_0^\infty \tilde{\mathcal{H}}_c(X) \left(\int_0^\infty P(\rho) J_0(X\rho) \rho \, d\rho \right) J_0(X\rho) X \, dX \quad (4.26)$$

采用变换算子形式亦可简记为: $W = \varepsilon_c \mathcal{H}_0^{-1} [\tilde{\mathcal{H}}_c(X) \tilde{P}(X)]$ 。薄可压缩基底的无量纲核函数精确表述为:

$$\tilde{\mathcal{H}}_c(X) = \frac{2(1-\nu)^2}{1-2\nu} \frac{(3-4\nu) \sinh(2\mathcal{T}X) - 2\mathcal{T}X}{\mathcal{T}X [(3-4\nu) \cosh(2\mathcal{T}X) + 2(\mathcal{T}X)^2 + 5 - 12\nu + 8\nu^2]} \quad (4.27)$$

总无量纲拉力由面力在平面投影上的积分得到:

$$\mathcal{F} = 2\pi \int_0^\infty P\rho \, d\rho \quad (4.28)$$

最后, 由悬臂几何协调关系 (即式 (4.1) 的无量纲形式) 可得:

$$D = S + \mathcal{F} \quad (4.29)$$

值得注意的是, 上述无量纲化表明: 该问题仅由三个无量纲参数 ν 、 \mathcal{T} 与 ε_c 控制。虽然 ε_c 的形式是在 $\mathcal{T} \ll 1$ 且变形相对较小 ($\varepsilon_c \ll 1$) 的标度假设下导出的, 但式 (4.24)–(4.29) 所定义的无量纲问题本身可用于任意 \mathcal{T} 与 ε_c 的数值求解。

此外, 常规 AFM 实验通常以悬臂固定端位置 D 为控制量, 并测量相应的拉力 \mathcal{F} (或悬臂偏转)。在数值计算中, 为避免直接处理折叠点附近 Jacobian 矩阵奇异及解答

的多值性问题，常更便捷地以分离距离 S 为参数，计算对应的 \mathcal{F} 及实现该分离所需的固定端位置 D 。

为更定量地刻画基底可变形性导致的提前跳跃接触现象，我们在 $\varepsilon_c \ll 1$ 且 $\mathcal{F} \ll 1$ 的条件下构造渐进摄动解析解。对于极薄且可压缩的基底 ($\mathcal{F} \ll 1$)，无量纲核函数式 (4.27) 在 $O(\mathcal{F}^0)$ 的首阶近似下自然退化为：

$$\tilde{\mathcal{H}}_c(X) \rightarrow 1, \quad \mathcal{F} \ll 1 \quad (4.30)$$

从而使得积分形式的弹性响应方程 (式 (4.26)) 简化为局部映射关系：

$$W(\rho) = \varepsilon_c P(\rho) \quad (4.31)$$

这一渐近特征再次印证：在该极限下，薄基底完全等效为离散弹簧阵列，其表面任意一点的法向位移仅与单位面积范德华引力呈线性正比。

进一步考虑基底相对较硬 ($\varepsilon_c \ll 1$) 的情形，对位移场与引力场作常规摄动展开：

$$\begin{aligned} W(\rho) &= W_0(\rho) + \varepsilon_c W_1(\rho) + \varepsilon_c^2 W_2(\rho) + O(\varepsilon_c^3) \\ P(\rho) &= P_0(\rho) + \varepsilon_c P_1(\rho) + \varepsilon_c^2 P_2(\rho) + O(\varepsilon_c^3) \end{aligned} \quad (4.32)$$

其中， W_0 和 P_0 对应刚性基底的零阶解。将式 (4.32) 代入式 (4.31) 并按 ε_c 的阶次配平，可得

$$W_0 + \varepsilon_c(W_1 - P_0) + \varepsilon_c^2(W_2 - P_1) + \dots = 0 \quad (4.33)$$

由此推出 $W_0 = 0$ (零阶近似下基底不发生形变)，并进一步得到 $W_1 = P_0$ 、 $W_2 = P_1$ 等递推关系。

另一方面，将上述展开代入非线性范德华作用关系式 (4.25)，并对 $(W_s - W)^{-3}$ 作泰勒展开，可得：

$$\left(P_0 - \frac{1}{W_s^3}\right) + \varepsilon_c \left(P_1 - \frac{3W_1}{W_s^4}\right) + \varepsilon_c^2 \left(P_2 - \frac{6W_1^2}{W_s^5} - \frac{3W_2}{W_s^4}\right) + \dots = 0 \quad (4.34)$$

逐阶令上述多项式的系数为零，即可依次解得各阶近似的显式场量：

$$\begin{aligned} \text{零阶: } & W_0 = 0, \quad P_0 = \frac{1}{W_s^3} \\ \text{一阶: } & W_1 = \frac{1}{W_s^3}, \quad P_1 = \frac{3}{W_s^7} \\ \text{二阶: } & W_2 = \frac{3}{W_s^7}, \quad P_2 = \frac{15}{W_s^{11}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

将上述结果代入总力表达式 (4.28) 与几何关系式 (4.29)，即可得到 S - D 与 \mathcal{F} - D 的解析关系：

$$D = \left(S + \frac{\pi}{S^2}\right) + \frac{\pi}{S^6} \varepsilon_c + \frac{3\pi}{S^{10}} \varepsilon_c^2 + O(\varepsilon_c^3) \quad (4.36)$$

$$\mathcal{F} = \frac{\pi}{S^2} + \frac{\pi}{S^6}\epsilon_c + \frac{3\pi}{S^{10}}\epsilon_c^2 + O(\epsilon_c^3) \quad (4.37)$$

解析关系式 (4.36) 与 (4.37) 深刻揭示了薄可压缩基底极限下平衡闭合体系的直观物理结构：在刚体极限 ($\epsilon_c = 0$) 下，悬臂固定端位置满足经典的 $D = S + \pi/S^2$ ，其中间隙 S 提供了纯几何距离，而 π/S^2 则表征了抵消范德华引力所需的“等效弹性位移”补偿；当引入基底可变形性后，柔性形变引发的摄动修正项以级数 $\pi S^{-6}\epsilon_c + 3\pi S^{-10}\epsilon_c^2 + \dots$ 的形式叠加显现。由于这些高阶修正项在给定间隙 S 下对控制位移 D 与拉力 \mathcal{F} 的贡献均为严格的正值，这在物理上意味着：随着基底有效变形参数 ϵ_c 的增大（基底愈发柔软），为维持相同的平衡间隙 S ，外界必须提供更大的悬臂推移量 D 。等价而言，在探针准静态逼近软基底的过程中，形变产生的正反馈会促使系统在“更远”的宏观控制距离处提前跨越极限点，从而极大地促进跳跃接触失稳的触发。

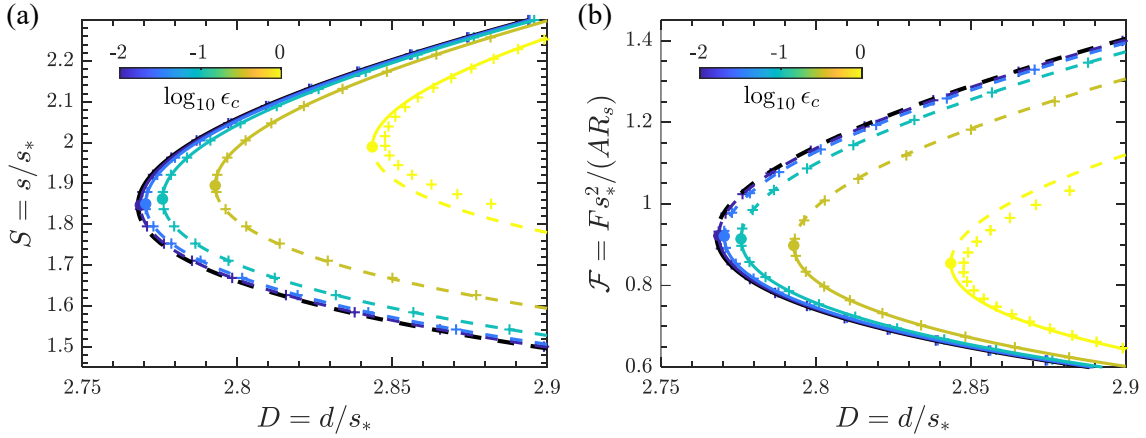


图 4.4 探针在薄可压缩基底上诱发的提前跳跃接触行为。(a) 探针-基底无量纲间隙 S 与悬臂固定端无量纲位置 D 的关系；(b) 无量纲拉力 \mathcal{F} 与 D 的关系。图中彩色曲线为式 (4.36) 与式 (4.37) 的解析结果（假设 $\mathcal{F} \ll 1$ 且 $\epsilon_c \ll 1$ ）。符号“+”为数值计算结果（ $\mathcal{F} = 0.01$ 、 $\nu = 0.3$ ）。相同颜色对应相同的 ϵ_c （见色条）。实线/虚线分别表示稳定/不稳定平衡分支；实心圆点标注折叠分岔点。黑色曲线为刚性基底极限

式 (4.36) 与式 (4.37) 给出的解析关系如图 4.4（彩色曲线）所示，其与数值结果吻合良好，且在 $\epsilon_c \sim O(1)$ 时仍具有较好精度。从图 4.4(a) 可以更清晰地看到“跳跃接触”对应的几何特征： $S(D)$ 呈现典型的多值结构；其中实线表示稳定平衡分支，虚线表示不稳定平衡分支。当悬臂位置 D 在准静态逼近过程中单调减小时，体系沿稳定分支演化直至到达折叠分岔点，此处满足 $\partial D / \partial S = 0$ 。之后稳定平衡不再存在，系统将发生突变并跃迁至另一稳定分支，即出现跳跃接触。与刚性基底极限（黑色曲线）相比，随着 ϵ_c 增大（基底更软），折叠点整体向更大的临界间隙 S_c 和更大的临界位置 D_c 移动，表明跳跃接触发生在“更远”的探针-未变形基底间隙处，从而体现为“提前”跳跃接触。

图 4.4(b) 给出了对应的力-位移多值关系。逼近过程中拉力 \mathcal{F} 随 D 减小而增加，直

至在折叠点达到系统所能承受的最大临界拉力 \mathcal{F}_c ，随后触发失稳。值得注意的是，随着 ϵ_c 增大， $\mathcal{F}-D$ 曲线相对刚性极限出现系统性偏移，并且临界拉力降低（后文式 (4.38) 严密证明了 \mathcal{F}_c 的首阶修正量为负值），这意味着基底的可变形性会在增大触发失稳的临界位移的基础上削弱临界拉力。

为进一步揭示局部吸引作用与整体柔度闭合关系对提前跳跃接触的影响，我们将力 \mathcal{F} 写成间隙 S 的函数并比较不同 ϵ_c 下的结果。如图 4.5 所示，在接近失稳点的区间内，不同 ϵ_c 下的数值结果几乎塌缩到刚性基底极限 $\mathcal{F} = \pi/S^2$ （黑色实线）附近，仅在 ϵ_c 较大时才出现轻微偏离。这一现象表明：在临界失稳发生前，局部的范德华吸引主导了 \mathcal{F} 与 S 的关系，而基底可变形性对其的直接修正相对较弱。真正引发提前跳跃接触的主要来源在于基底形变显著改变了外部控制量 D 与间隙 S 的几何闭合关系（式 (4.36)），从而使得折叠分岔条件在更大的 D （或 S ）处被满足并触发失稳。

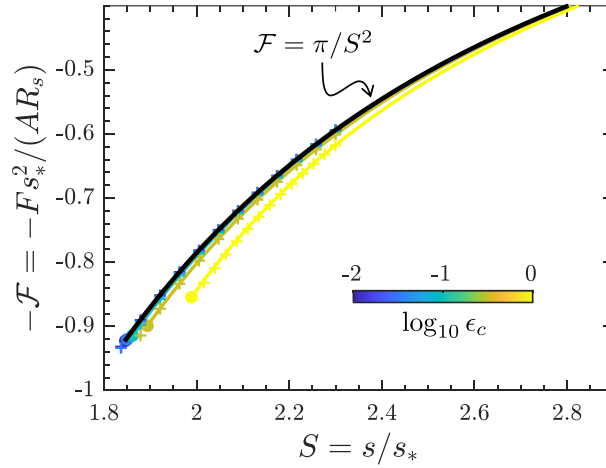


图 4.5 接近跳跃接触起始时的力-距关系（ \mathcal{F} 为拉力）。实线与虚线分支及符号与图 4.4 一致。黑色实线表示刚性基底极限 $\mathcal{F} = \pi/S^2$

需要强调的是，在常规的 AFM 压痕测试中，仪器直接采样的横轴通常是压电陶瓷计算出的相对位移 z_p ，或是在扣除悬臂挠度后推算的表观分离距离 $d = z_p - \delta$ 。然而，对于较软的薄膜等样品，其中仍包含样品表面形变（即 w_* 贡献），实验中的 d 并不等同于本文理论定义的探针相对于未变形表面的间隙 S 。

在刚性（或近似刚性）基底上，常将获得的力-距离曲线用 $\mathcal{F} = \pi/S^2$ 的幂律关系进行拟合，以评估范德华作用的强度。而对于可变形基底，基底形变会改变外部控制量与真实相互作用间隙之间的映射，使得以探针与未变形区域的距离作横轴时，曲线相对 S^{-2} 幂律产生系统性偏离，并可表现为表观幂指数的改变（尤其当 ϵ_c 不再很小时）。

借助式 (4.36) 的非线性映射，直接施加临界折叠点条件 $\partial D/\partial S = 0$ ，即可得到临界间隙、临界悬臂位置与临界失稳力：

$$S_c = (2\pi)^{1/3} + \frac{1}{2\pi}\epsilon_c, \quad D_c = \left(\frac{27\pi}{4}\right)^{1/3} + \frac{1}{4\pi}\epsilon_c, \quad \text{和} \quad \mathcal{F}_c = \left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/3} - \frac{1}{4\pi}\epsilon_c \quad (4.38)$$

上述表达式的理论截断误差为 $O(\epsilon_c^2)$ 。值得注意的是，将上述摄动推导进一步推进至 ϵ_c 的更高阶（最高至 11 阶）并不会改变折叠分岔点的位置，表明式 (4.38) 在较宽参数范围内仍可能保持较高的准确性（图 4.6）。

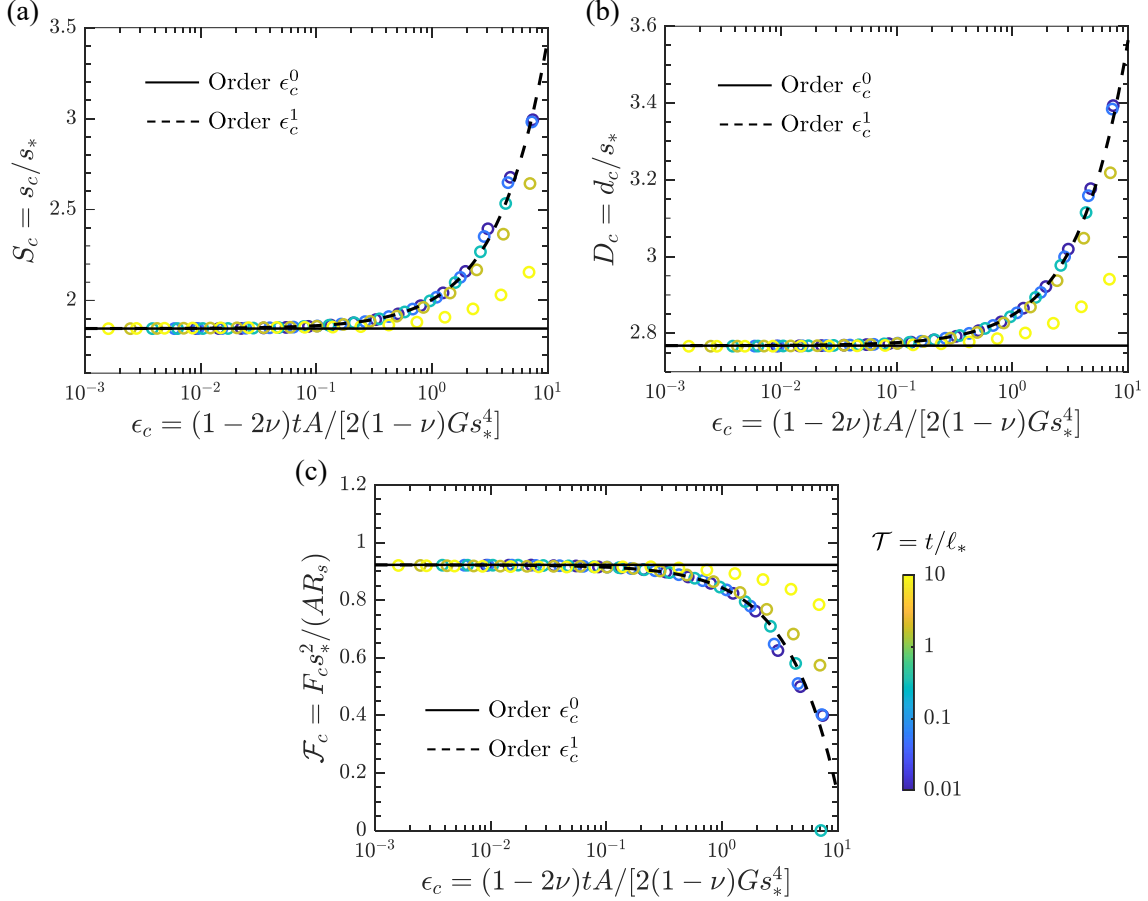


图 4.6 薄可压缩基底跳跃接触临界特征参量的理论预测与数值验证对比。(a) 诱发失稳时的临界间隙 S_c 与基底有效变形参数 ϵ_c 的演化关系；(b) 临界悬臂位置 D_c 随 ϵ_c 的演化关系；(c) 临界失稳力 \mathcal{F}_c 随 ϵ_c 的演化关系。图中实线和虚线分别表示方程 (4.38) 的零阶和一阶解，散点代表不同 \mathcal{T} 下的数值计算结果，颜色对应色条所示的 \mathcal{T} 值

在图 4.6 的定量对比中，本文针对不同厚度 \mathcal{T} 和可压缩性 ϵ_c （取 $\nu = 0.3$ ）的数值结果，验证了摄动解析解 (4.38) 的适用范围。尽管该解析式基于薄基底（ $\mathcal{T} \ll 1$ ）和小变形响应（ $\epsilon_c \ll 1$ ）假设推导，但在一定参数范围内仍具有较好的精度。需要指出的是，其误差不仅来源于摄动展开的截断，也与局部弹簧阵列近似（方程 (4.31)）有关。当 \mathcal{T} 增大时，横向弹性耦合逐渐增强，该局部近似不再充分，因而解析解与数值解会出现明显偏差。下一小节将进一步讨论厚基底（ $\mathcal{T} \gg 1$ ）情形。

4.3.3 半无限大基底

在半无限大基底（即半空间极限， $\mathcal{T} \gg 1$ ）情形下，系统的力学响应呈现出显著的非局部耦合特征。此时，表面局域引力不仅决定接触区附近的变形，还会通过弹性

场向基底内部和更大横向尺度传播，因此需要引入新的无量纲量来刻画基底的有效可变形性。为此，我们采用能量尺度分析来提取特征参量：在半空间弹性体中，受载微区的典型应变水平满足 $\varepsilon \sim w_*/\ell_*$ ，相应的系统总弹性应变能按 $G\varepsilon^2 \times V$ 的标度增长，其中典型有效受载体积缩放为 $V \sim \ell_*^3$ 。该能量应与范德华力做功量级相当，而后者按 $p_*\ell_*^2 \times w_*$ 的标度增长（其中 $p_* \sim A/s_*^3$ ）。由此得到基底表面在该引力场下的典型法向变形为： $w_* \sim p_*\ell_*/G$ 。这表明，半空间基底的变形能力由界面引力强度、作用尺度与材料剪切模量共同决定，而不再能够仅由局域厚度或几何参数加以表征。将该典型变形量与特征跳跃间隙 s_* 比较，可定义半空间的有效可变形性参数：

$$\varepsilon_s := \frac{A\ell_*}{Gs_*^4} = \frac{k^{7/6}}{GA^{1/6}R_s^{2/3}} \quad (4.39)$$

其中，下标 s 表示半空间（semi-infinite）。需要指出的是，这一参数与薄基底情形下的有效可变形性 ε_c 不同，两者之间满足如下几何关联式：

$$\varepsilon_c = \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \mathcal{T} \varepsilon_s \quad (4.40)$$

为了保持理论推导的自洽性与一致性，本节继续沿用式 (4.23) 确立的无量纲化体系。该无量纲化体系基于刚性基底的固有特征尺度构建，因此其数学形式与基底的弹性本构参数解耦；系统的控制方程仍可写为式 (4.23)–(4.29) 的形式。为保持符号一致性，仅需将方程 (4.26) 中的 ε_c 替换为 ε_s ，并将其核函数改写为：

$$\tilde{\mathcal{K}}_s(X) = \frac{(1-\nu)[(3-4\nu)\sinh(2\mathcal{T}X) - 2\mathcal{T}X]}{X[(3-4\nu)\cosh(2\mathcal{T}X) + 2(\mathcal{T}X)^2 + 5 - 12\nu + 8\nu^2]} \quad (4.41)$$

至此，该问题的无量纲控制参数仅为 ν 、 \mathcal{T} 与 ε_s 。取 $\nu = 0.3$ ，我们计算得到的 S – D 与 \mathcal{F} – D 关系如图 4.7(a) 和 (b) 所示（图中数值结果以“+”标记），相应的临界悬臂位置 D_c 与临界拉力 \mathcal{F}_c 如图 4.7(c) 和 (d) 所示（图中数值结果以“o”标记）。数值结果清晰地佐证了：随着基底有效可变形性 ε_s 的增强，半空间系统同样展现出了极度显著的提前跳跃接触失稳行为。

沿袭薄可压缩基底中的渐近分析策略，我们进一步对 $\mathcal{T} \gg 1$ 的半无限大极限问题展开严格的摄动推导。在该极限条件下，式 (4.41) 的核函数可简化为：

$$\tilde{\mathcal{K}}_s \rightarrow (1-\nu)/|X| \quad (4.42)$$

在此基础上，可以在 Hankel 空间中对位移与范德华引力作小参数 ε_s 的渐进摄动展开，并逐阶配平可得方程组：

$$\begin{aligned} W_0 + \varepsilon_s \{W_1 - (1-\nu)\mathcal{H}_0^{-1}[\tilde{P}_0/|X|]\} + \varepsilon_s^2 \{W_2 - (1-\nu)\mathcal{H}_0^{-1}[\tilde{P}_1/|X|]\} + \dots = 0 \\ \left(P_0 - \frac{1}{W_s^3}\right) + \varepsilon_s \left(P_1 - \frac{3W_1}{W_s^4}\right) + \varepsilon_s^2 \left(P_2 - \frac{6W_1^2}{W_s^5} - \frac{3W_2}{W_s^4}\right) + \dots = 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

系统的零阶解自然退回至绝对刚性基底的经典解。求解首阶微扰方程，可导出计入非

局部弹性形变反馈的一阶修正场分布：

$$\begin{aligned} W_1(\rho) &= \frac{(1-\nu) [2(4S+\rho^2) E(-\rho^2/2S) - (2S+\rho^2) K(-\rho^2/2S)]}{2\sqrt{2}S^{3/2}(2S+\rho^2)^2} \\ P_1(\rho) &= \frac{12\sqrt{2}(1-\nu) [2(4S+\rho^2) E(-\rho^2/2S) - (2S+\rho^2) K(-\rho^2/2S)]}{S^{3/2}(2S+\rho^2)^6} \end{aligned} \quad (4.44)$$

其中 K 和 E 分别代表第一类和第二类完全椭圆积分^[236]。

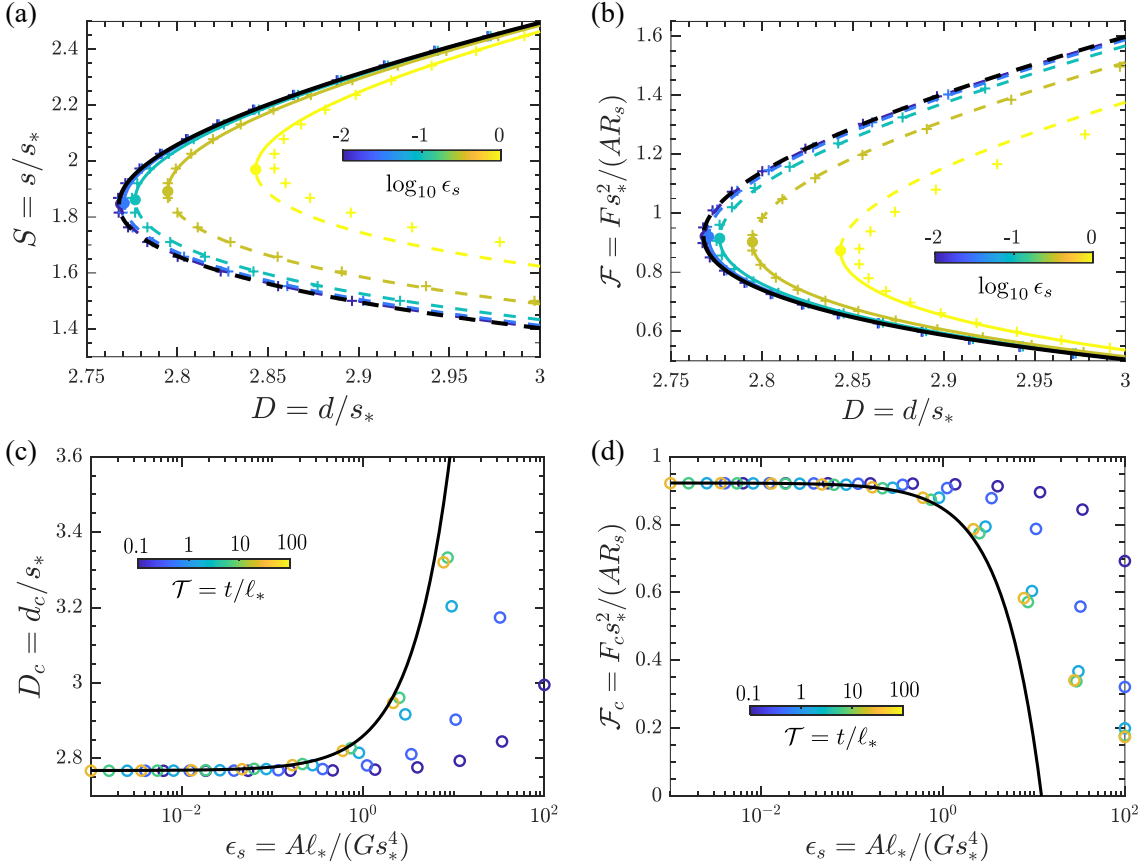


图 4.7 探针在半无限大基底上诱发的提前跳跃接触行为。(a) 探针-基底无量纲间隙 S 与悬臂固定端无量纲位置 D 的关系；(b) 无量纲拉力 \mathcal{F} 与 D 的关系；(c) 临界悬臂位置 D_c 与 ϵ_s 的关系；(d) 临界拉力 \mathcal{F}_c 与 ϵ_s 的关系。在 (a) 和 (b) 中，彩色曲线为式 (4.45) 的一阶解析结果（假设 $\mathcal{T} \gg 1$ 且 $\epsilon_s \ll 1$ ），实线/虚线分别表示稳定/不稳定平衡分支，实心圆点标注折叠分岔点；符号“+”为数值计算结果（ $\mathcal{T} = 100$ 、 $\nu = 0.3$ ）；黑色曲线为刚性基底极限。在 (c) 和 (d) 中，实线为式 (4.47) 的一阶解析结果，符号“o”为不同 ϵ_s 与 \mathcal{T} 下的数值结果。相同颜色对应相同的 ϵ_s （见色条）

最后，将上述一阶修正场代入几何协调方程与积分方程，可得到一阶近似下的解析 S - D 与 \mathcal{F} - D 关系：

$$D = \left(S + \frac{\pi}{S^2} \right) + \frac{2835\pi^3}{16384\sqrt{2}} \frac{1-\nu}{S^{11/2}} \epsilon_s + O(\epsilon_s^2) \quad \text{和} \quad \mathcal{F} = \frac{\pi}{S^2} + \frac{2835\pi^3}{16384\sqrt{2}} \frac{1-\nu}{S^{11/2}} \epsilon_s + O(\epsilon_s^2) \quad (4.45)$$

以及跳跃接触失稳的临界特征参数，包括：

$$S_c = (2\pi)^{1/3} + \frac{10395 \pi^{7/6}}{131072 \times 2^{1/3}} (1-\nu)\varepsilon_s \quad (4.46)$$

以及

$$D_c = \left(\frac{27\pi}{4}\right)^{1/3} + \frac{2835 \pi^{7/6}}{65536 \times 2^{1/3}} (1-\nu)\varepsilon_s, \quad \mathcal{F}_c = \left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/3} - \frac{4725 \pi^{7/6}}{131072 \times 2^{1/3}} (1-\nu)\varepsilon_s \quad (4.47)$$

图 4.7(c) 和 (d) 所示的解析结果与数值计算对比表明：当 $\varepsilon_s \lesssim 1$ 且 $\mathcal{F} \gtrsim 1$ 时，一阶解析解与数值解整体符合良好。随着无量纲厚度 \mathcal{F} 的增大，有限厚度基底的数值解（散点）逐渐收敛于由方程 (4.47) 给出的半空间极限（实线）。此外，对于解析解与数值结果之间的有限偏差，除了来源于展开阶数，还与半空间理论模型本身的近似假设有关。该解析解建立在线弹性、小变形以及 $\mathcal{F} \gg 1$ 、 $\varepsilon_s \ll 1$ 的一阶摄动框架下，因此在有限厚度过渡区或较大可变形性条件下，高阶非局域弹性响应及间隙-变形耦合效应未被完全包含。因而，本文解析模型更适用于揭示跳跃接触临界量随体系参数变化的主导规律，而在超出其适用范围时，则应以数值结果作为更精确的描述。

4.3.4 薄不可压缩基底

最后，我们讨论一个特殊情形：薄不可压缩基底，即当基底的泊松比接近 $1/2$ 时。在此极限下，根据公式 (4.22)，基底的可变形性 ε_c 接近于零（即表现为绝对刚性）。尽管材料在法向受到强烈的体积守恒限制，但基底内部仍可通过剧烈的侧向剪切变形来协调法向位移响应，如图 4.8 所示。为了在理论上消除这种不一致性，必须将无量纲核函数式 (4.20) 渐近展开至 $O(\mathcal{F}^2)$ 。通过比较展开式的一阶和二阶项，可得到一个用于表征材料“有效可压缩性”的无量纲参数：

$$\mathcal{C} := (1-2\nu) \frac{\ell_*^2}{t^2} = (1-2\nu) \mathcal{F}^{-2} \quad (4.48)$$

该式表明，薄基底的有效可压缩性不仅取决于泊松比，还受到有效厚度的显著影响。这种对几何细长比的依赖在概念上类似于润滑理论中的有效雷诺数缩放法则^[237]，并且在压痕与软润滑问题中也已被广泛证实^[238]。

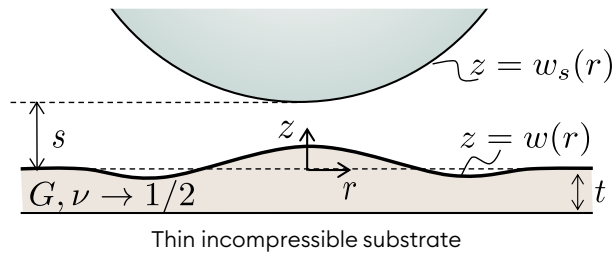


图 4.8 球形探针与薄不可压缩弹性基底的示意图

为了在理想不可压缩极限 ($\mathcal{C} \rightarrow 0$) 下建立薄基底的有效可变形性标度，我们借鉴

半空间情形中的能量论证范式。按 $G\epsilon^2 \times V$ 估计的系统弹性应变能，应与范德华力所做功 $\sim p_* \ell_*^2 \times w_*$ 同阶。对于薄基底，其典型变形体积可缩放为 $V \sim t \ell_*^2$ 。关键差异在于对核心应变尺度的界定：不可压缩要求水平位移 u_* 必须满足体积守恒条件 $u_*/\ell_* \sim w_*/t$ 。在此受限几何下，主导系统应变能的不再是法向压缩，而是横向剪切应变，其量级为 $u_*/t \sim w_* \ell_*/t^2$ 。由此可推导出，基底表面的特征法向变形为 $w_* \sim p_* t^3 / (G \ell_*^2)$ 。将其与特征间隙尺度 s_* 比较，可定义薄不可压缩基底的有效可变形性为：

$$\epsilon_i := \frac{t^3 A}{G R_s s_*^5} = \frac{t^3 k^{5/3}}{G A^{2/3} R_s^{8/3}} \quad (4.49)$$

其中，下标 i 表示不可压缩 (incompressible) 情形。同时，薄可压缩基底的可变形性 ϵ_c 与 ϵ_i 的关系为：

$$\epsilon_c = \frac{\mathcal{C}}{2(1-\nu)} \epsilon_i \quad (4.50)$$

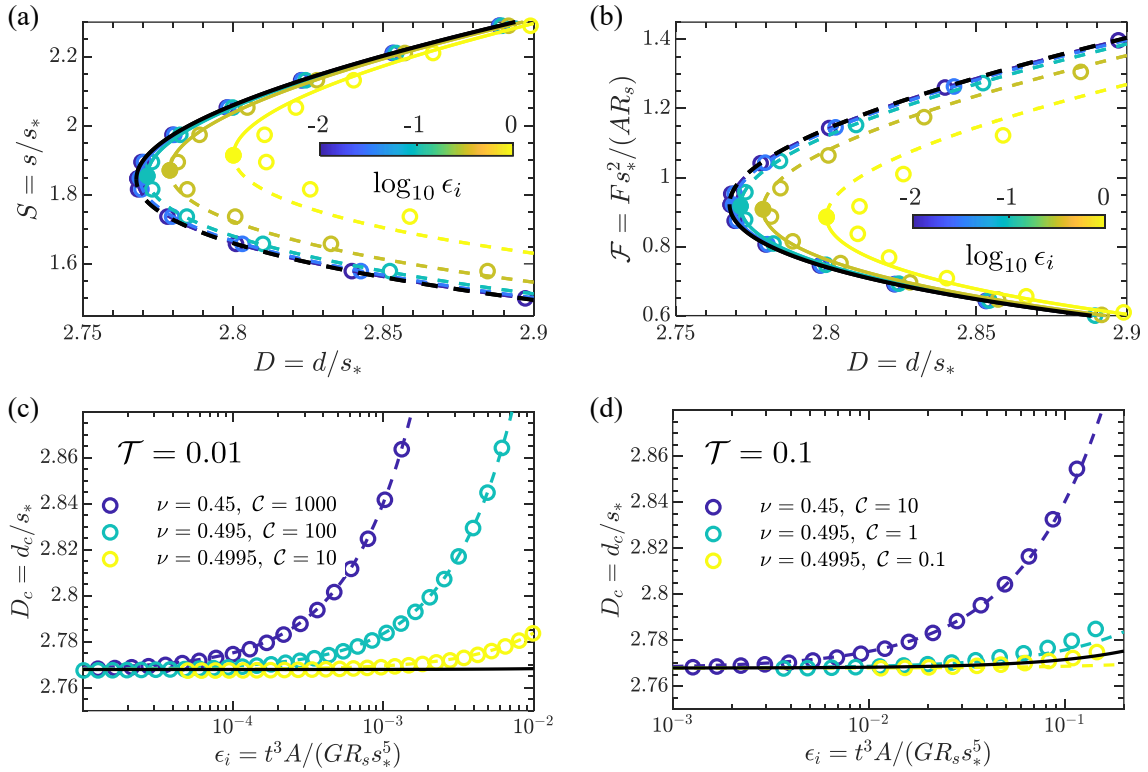


图 4.9 探针在薄不可压缩基底上诱发的提前跳跃接触行为。(a) 探针-基底无量纲间隙 S 与悬臂固定端无量纲位置 D 的关系；(b) 无量纲拉力 \mathcal{F} 与 D 的关系；(c) $\mathcal{T} = 0.01$ 与 (d) $\mathcal{T} = 0.1$ 时，临界悬臂固定端位置 D_c 与 ϵ_i 的关系。在 (a) 和 (b) 中，彩色曲线为式 (4.54) 的一阶解析结果（假设 $\mathcal{T} \ll 1$ 且 $\epsilon_i \ll 1$ ），符号“o”为数值计算结果（设定 $\mathcal{T} = 0.01$ 、 $\nu = 0.5$ ）；相同颜色对应相同的 ϵ_i （见色条）；实线/虚线分别表示稳定/不稳定平衡分支；黑色曲线为刚性基底极限。在 (c) 和 (d) 中，实线与虚线分别为薄不可压缩（式 (4.55)）与薄可压缩（式 (4.38)）极限下的一阶解析结果；符号“o”为不同泊松比 ν 下的数值计算结果

接下来，继续沿用式 (4.23)–(4.29) 的推导框架，但将 ϵ_c 替换为公式 (4.50) 中的 ϵ_i ，

并将公式 (4.26) 中的核函数修正为:

$$\tilde{\mathcal{K}}_i(X) = \frac{(1-\nu)[(3-4\nu)\sinh(2\mathcal{T}X) - 2\mathcal{T}X]}{\mathcal{T}^3 X [(3-4\nu)\cosh(2\mathcal{T}X) + 2(\mathcal{T}X)^2 + 5 - 12\nu + 8\nu^2]} \quad (4.51)$$

对于完全不可压缩的理想极限 ($\nu = 0.5$), 在极薄几何 ($\mathcal{T} \rightarrow 0$) 双重极限下, 上式可进一步简化为:

$$\tilde{\mathcal{K}}_i \rightarrow X^2/3 \quad \text{当} \quad \mathcal{T} \rightarrow 0, \quad \nu \rightarrow 1/2 \quad (4.52)$$

相应地, 位移场与范德华引力场的渐近摄动展开结构转变为:

$$\begin{aligned} W_0 + \varepsilon_i \left(W_1 - \frac{1}{3} \mathcal{H}_0^{-1} [\tilde{P}_0 X^2] \right) + \varepsilon_i^2 \left(W_2 - \frac{1}{3} \mathcal{H}_0^{-1} [\tilde{P}_1 X^2] \right) + \dots = 0 \\ \left(P_0 - \frac{1}{W_s^3} \right) + \varepsilon_i \left(P_1 - \frac{3W_1}{W_s^4} \right) + \varepsilon_i^2 \left(P_2 - \frac{6W_1^2}{W_s^5} - \frac{3W_2}{W_s^4} \right) + \dots = 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

对上述微分算子形式的摄动方程进行 Hankel 逆变换并整理代数递推关系, 可得到以实验可观测量表示的一阶近似解 (即 \mathcal{F} - S 与 D - S 的闭合关系):

$$\mathcal{F} = \frac{\pi}{S^2} + \frac{6\pi}{7S^7} \varepsilon_i + O(\varepsilon_i^2), \quad D = \left(S + \frac{\pi}{S^2} \right) + \frac{6\pi}{7S^7} \varepsilon_i + O(\varepsilon_i^2) \quad (4.54)$$

以及触发跳跃接触的临界失稳条件:

$$\begin{aligned} S_c = (2\pi)^{1/3} + \frac{1}{2 \times 2^{1/3} \pi^{4/3}} \varepsilon_i, \quad D_c = \left(\frac{27\pi}{4} \right)^{1/3} + \frac{3}{14 \times 2^{1/3} \pi^{4/3}} \varepsilon_i, \\ \mathcal{F}_c = \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} - \frac{2^{2/3}}{7\pi^{4/3}} \varepsilon_i \end{aligned} \quad (4.55)$$

综上, 该问题由有效刚度 \mathcal{T} 、有效可变形性 ε_i 与有效可压缩性 \mathcal{C} (或泊松比 ν) 共同决定, 因而可在给定参数后进行数值求解。为展示薄不可压缩基底在范德华引力作用下所呈现的典型鞍结分岔结构, 我们在图 4.9(a) 和 (b) 中取 $\mathcal{T} = 0.01$ 且 $\nu = 1/2$ (即 $\mathcal{C} = 0$), 并与薄可压缩基底与半空间情形中已观察到的鞍结分岔进行对照。结果表明, 随着基底可变形性 ε_i 的增大, 弹性形变对间隙场的非线性反馈增强, 使得平衡分支相对刚性基底发生更显著的偏移, 并推动极限折叠点向更大的悬臂固定端位置移动: 即跳跃接触更容易在“更远”的 D 处被触发 (表现为临界位置 D_c 增大), 同时临界拉伸力 \mathcal{F}_c 降低。与预期一致, 解析结果式 (4.54) 在 ε_i 较小的渐近区间与数值结果高度吻合; 当 ε_i 增大时, 高阶弹性修正 $O(\varepsilon_i^2)$ 逐渐不可忽略, 一阶近似的定量精度下降, 并体现为临界量 (如 D_c 、 S_c 与 \mathcal{F}_c) 相对刚性基底的偏移幅度进一步增大。

需要强调的是, 在真实的实验测量场景中, 使薄基底体系严格逼近不可压缩极限 (即 $\mathcal{C} \ll 1$) 往往十分困难^[238]。为了深入说明这一点, 图 4.9(c) 和 (d) 给出了在 $\mathcal{T} = 0.01$ 与 $\mathcal{T} = 0.1$ 两种薄膜尺度下, 不同 ε_i 与 ν 对应的临界悬臂固定端位置 D_c 的综合影响。我们发现, 在相当宽的参数范围内, 数值结果总体更接近薄可压缩基底的理论预测 (虚线), 只有在“中等薄度” (如 $\mathcal{T} = 0.1$) 且泊松比 ν 极逼近 0.5 的情况下, 失稳演化关

系 $D_{c-\varepsilon_i}$ 才勉强塌缩到近似与 ν 无关的主曲线上，并与薄不可压缩基底的一阶解（实线）一致。该现象可由式 (4.48) 解释：由于 $\mathcal{C} \propto \mathcal{T}^{-2}$ ，在 $\mathcal{T} \ll 1$ 的薄层系统中，即使 $(1-2\nu)$ 极小，也会被几何因子显著放大，从而使有效可压缩性保持在不可忽略的量级。例如当 $\mathcal{T} = 0.01$ 时，即便取 $\nu = 0.4995$ ，有效可压缩性仍可达到 $O(10)$ ，从而导致系统行为更接近薄可压缩基底而非理想不可压缩极限。

4.4 其他幂律相互作用的解答

本节将上述理论框架推广至更具普适性的幂律相互作用模型，以前文提及的迟滞范德华作用（式 (4.9)）为例，其随间隙的衰减速度比非迟滞情形更快。为推广上述结论，我们考虑更一般的幂律形式：

$$p_{\text{vdW}} = \frac{B}{g^n} \quad (4.56)$$

其中，至少需要 $n > 1$ 来确保拉力是收敛的。该形式可能对于表征不均匀材料之间的范德华作用时具有重要的理论意义^[239]。更重要的是，通过将相互作用核推广为一般幂律形式，可以更清楚地识别引力场局域化程度对临界失稳行为的控制作用。由此，前一节针对非迟滞范德华作用得到的特征尺度分析与无量纲化框架，也可被系统地推广到更一般的长程相互作用情形中。

4.4.1 特征尺度提取与无量纲化

对于由式 (4.56) 给出的范德华作用所导致的跳跃接触问题，其非线性分析逻辑与前节高度同构。为避免数学推导的冗余，本节不再重复细致的积分过程，而是重点提炼由广义幂律作用引发提前跳跃接触的核心特征尺度，并直接给出后续解析分析所依赖的关键参量。首先，特征间隙尺度与水平长度尺度分别为：

$$\bar{s}_* := (BR_s/k)^{1/n} \quad (4.57)$$

以及

$$\bar{\ell}_* := (R_s \bar{s}_*)^{1/2} = B^{1/2n} R_s^{(n+1)/2n} / k^{1/2n} \quad (4.58)$$

由此可定义基底的等效厚度为：

$$\bar{\mathcal{T}} := \frac{t}{\bar{\ell}_*} = \frac{tk^{1/2n}}{B^{1/2n} R_s^{(n+1)/2n}} \quad (4.59)$$

在确立上述标度关系后，我们将分别讨论在薄 ($\bar{\mathcal{T}} \ll 1$) 和厚 ($\bar{\mathcal{T}} \gg 1$) 基底极限下，由迟滞范德华作用引起的不稳定性发生时的临界真实间隙、悬臂固定端位置和拉力的解析表达式。

4.4.2 薄基底极限

如上一节所述,薄基底通常表现为显著的表现可压缩性,通过比较核函数(式(4.13))的小参数展开前两项,可以得到其有效可压缩性参数为:

$$\bar{\mathcal{C}} := (1-2\nu)\frac{\bar{\ell}_*^2}{t^2} = (1-2\nu)\bar{\mathcal{T}}^{-2} \quad (4.60)$$

由于在极薄极限下通常满足 $\bar{\mathcal{C}} \gg 1$, 本小节将重点讨论薄可压缩基底情形。在此情形中,基底的有效可变形性参数定义为:

$$\bar{\varepsilon}_c := \frac{(1-2\nu)tB}{2(1-\nu)Gs_*^{n+1}} = \frac{(1-2\nu)tk^{(n+1)/n}}{2(1-\nu)GB^{1/n}R_s^{(n+1)/n}} \quad (4.61)$$

在同时满足薄膜假设 ($\bar{\mathcal{T}} \ll 1$)、强可压缩 ($\bar{\mathcal{C}} \gg 1$) 且基底相对较硬 ($\bar{\varepsilon}_c \ll 1$) 的微扰前提下,控制方程的渐近摄动展开结构可严格写为:

$$W_0 + \bar{\varepsilon}_c(W_1 - P_0) + \dots = 0, \quad \text{和} \quad \left(P_0 - \frac{1}{W_s^n}\right) + \bar{\varepsilon}_c\left(P_1 - \frac{nW_1}{W_s^{n+1}}\right) + \dots = 0 \quad (4.62)$$

依据 $\bar{\varepsilon}_c$ 的幂次逐阶配平,可推导出各阶场变量的普适代数解:

$$\bar{\varepsilon}_c^0: W_0 = 0, \quad P_0 = W_s^{-n}; \quad \bar{\varepsilon}_c^1: W_1 = W_s^{-n}, \quad P_1 = nW_s^{-(2n+1)} \quad (4.63)$$

将上述场分布代入积分方程,即可直接导出典型 AFM 实验中悬臂固定端位置与力随真实间隙变化的解析关系(即 D - S 与 \mathcal{F} - S 关系):

$$D = \left[S + \frac{2\pi}{(n-1)S^{n-1}}\right] + \frac{\pi}{S^{2n}}\bar{\varepsilon}_c \quad \text{和} \quad \mathcal{F} = \frac{2\pi}{(n-1)S^{n-1}}\left(1 + \frac{n-1}{2S^{n+1}}\bar{\varepsilon}_c\right) \quad (4.64)$$

因此,可得一阶近似下的临界跳跃接触特征参量:

$$S_c = (2\pi)^{1/n} + \frac{1}{2\pi}\bar{\varepsilon}_c, \quad D_c = \frac{n(2\pi)^{1/n}}{n-1} + \frac{1}{4\pi}\bar{\varepsilon}_c, \quad \text{和} \quad \mathcal{F}_c = \frac{(2\pi)^{1/n}}{n-1} - \frac{1}{4\pi}\bar{\varepsilon}_c \quad (4.65)$$

值得注意的是,式(4.65)中 $\bar{\varepsilon}_c$ 的系数与幂指数 n 的具体取值无关。进一步地,预计即使在 $\bar{\varepsilon}_c = O(1)$ 或 $\bar{\mathcal{T}} = O(1)$ 的中间区域,上述一阶渐近解依然能作为可靠的理论基准,这与前文图 4.6 中展现的数值鲁棒性高度吻合。

4.4.3 厚基底极限

在厚基底的半空间极限下,当探针施加广义幂律吸引作用时,有效可变形性定义为:

$$\bar{\varepsilon}_s := \frac{B\bar{\ell}_*}{Gs_*^{n+1}} = \frac{k^{(2n+1)/2n}}{GB^{1/2n}R_s^{(n+1)/2n}} \quad (4.66)$$

该参数与薄基底的可变形性满足:

$$\bar{\varepsilon}_c = \frac{(1-2\nu)\bar{\mathcal{T}}}{2(1-\nu)}\bar{\varepsilon}_s \quad (4.67)$$

在微扰假设 $\bar{\varepsilon}_s \ll 1$ 下，基于 Hankel 域的摄动积分方程退化为：

$$\begin{aligned} W_0 + \bar{\varepsilon}_s \left\{ W_1 - (1-\nu) \mathcal{H}_0^{-1} \left[\tilde{P}_0 / |X| \right] \right\} + \dots = 0 \\ \left(P_0 - \frac{1}{W_s^n} \right) + \bar{\varepsilon}_s \left(P_1 - \frac{nW_1}{W_s^{n+1}} \right) + \dots = 0 \end{aligned} \quad (4.68)$$

将该问题求解至 $O(\bar{\varepsilon}_s)$ 阶，可得：

$$W_1(\rho) = \frac{(1-\nu) \sqrt{\pi/2} \Gamma(n-1/2) {}_2F_1 \left(\frac{1}{2}, n-\frac{1}{2}, 1, -\frac{\rho^2}{2S} \right)}{\Gamma(n) S^{n-1/2}} \quad (4.69)$$

以及

$$P_1(\rho) = \frac{(1-\nu) \sqrt{\pi/2} n \Gamma(n-1/2) {}_2F_1 \left(\frac{1}{2}, n-\frac{1}{2}, 1, -\frac{\rho^2}{2S} \right)}{\Gamma(n) S^{n-1/2} (S + \rho^2/2)^{n+1}} \quad (4.70)$$

其中， ${}_2F_1$ 为 Gauss 超几何函数， Γ 为 Euler Gamma 函数^[236]。当 $n = (2+N)/2$ （其中 N 为正整数）时，上述表达式可进一步化简，从而得到

$$\begin{aligned} D &= \left[S + \frac{2\pi}{(n-1)S^{n-1}} \right] + \frac{\alpha(n)(1-\nu)\pi^3}{\sqrt{2}S^{(4n-1)/2}} \bar{\varepsilon}_s \\ \mathcal{F} &= \frac{2\pi}{(n-1)S^{n-1}} + \frac{\alpha(n)(1-\nu)\pi^3}{\sqrt{2}S^{(4n-1)/2}} \bar{\varepsilon}_s \end{aligned} \quad (4.71)$$

其中， $\alpha(n) \approx 0.53 \exp(-n/0.96) + 0.16 \exp(-n/5.41) + 0.059$ ，在 $2 \leq n \leq 10$ 的范围内相对误差小于 1%。进一步可得跳跃接触的临界特征参量：

$$S_c \approx (2\pi)^{1/n} + \frac{\alpha(n)(4n-1)\pi^{(2n+1)/2n}}{n2^{(7n-1)/2n}} (1-\nu) \bar{\varepsilon}_s \quad (4.72)$$

以及

$$\begin{aligned} D_c &\approx \frac{n(2\pi)^{1/n}}{n-1} + \frac{\alpha(n)\pi^{(2n+1)/2n}}{2^{(5n-1)/2n}} (1-\nu) \bar{\varepsilon}_s \\ \mathcal{F}_c &\approx \frac{(2\pi)^{1/n}}{n-1} - \frac{\alpha(n)(2n-1)\pi^{(2n+1)/2n}}{n2^{(7n-1)/2n}} (1-\nu) \bar{\varepsilon}_s \end{aligned} \quad (4.73)$$

与薄基底情形中观察到的“临界修正系数与 n 无关”不同，式 (4.72) 与 (4.73) 中微扰项 $\bar{\varepsilon}_s$ 的前置系数随 n 从 2 增大到 10 时，衰减超过三倍。这表明，半空间体内的长程非局部弹性形变场对界面处范德华引力的分布集中度（即幂次 n ）展现出了更为强烈的非线性敏感特征。

4.5 本章小结

本章围绕支撑纳米薄膜等可变形表面的跳跃接触失稳展开研究，重点考察表面可变形性对临界失稳条件的影响。针对传统刚体模型忽略接触前表面变形、因而难以描述柔顺薄膜中提前跳跃接触现象的局限，本文从探针-表面间长程范德华吸引与基底弹

性响应的相互反馈出发，建立了相应的渐近摄动理论，系统揭示了表面可变形性如何通过改变局部间隙演化与整体几何闭合关系，进而重塑跳跃接触的临界位移、临界间隙与临界拉力。本章的主要结论如下：

首先，针对可变形基底上的跳跃接触失稳，推导了临界特征参量的摄动解析解。基于 Hankel 变换下的弹性响应关系与点力响应函数，建立了界面引力场和基底形变场之间的闭合描述。结果表明，范德华吸引在接触发生前即可诱导基底产生微小形变，而该形变又会进一步改变探针尖端附近的真实间隙分布，从而形成力学上的正反馈效应，使系统较刚体情形更早达到折叠分岔条件，并表现出提前跳跃接触。

其次，建立了描述失稳临界行为的无量纲标度关系，揭示了不同厚度基底下临界参量的变化规律。研究表明，临界位移、临界间隙和临界拉力不仅受界面相互作用强度控制，还与基底的有效可变形性密切相关。对于支撑于刚性衬底上的有限厚度薄膜，这一参数由几何尺度与材料参数共同决定：在极薄极限下，刚性衬底对法向变形的约束增强，体系行为逐渐接近刚体基准；在厚基底极限下，非局部弹性响应逐渐占主导，临界特征则趋近于半无限弹性体的结果。相应解析结果与数值计算符合良好，并较好地刻画了从薄膜到厚基底的过渡行为。

最后，将上述分析进一步推广至广义幂律相互作用情形，并讨论了迟滞效应对失稳行为的影响。结果表明，随着相互作用衰减幂次增大，引力分布趋于更加局域，跳跃接触临界点对厚基底非局部弹性变形的敏感性也随之增强。

本章的研究表明，支撑薄膜的可变形性会对跳跃接触失稳的起始条件产生系统影响，因此在利用纳米力谱实验反演界面相互作用参数时，不能简单沿用刚体假设下的经典结果。本文所建立的理论框架为表面能、Hamaker 常数等界面参数的定量识别提供了相应的理论基础并为可变形微纳米器件中的跳入失稳进行预测，从而避免发生粘滞失效等问题。

第五章 异质薄膜结构的范德华作用可加性表征

5.1 引言

范德华作用广泛存在于凝聚态物质与界面体系中，并在微纳结构黏附、润湿、纳流体边界条件、层状材料堆叠稳定性以及 M/NEMS 中的粘连等问题中扮演基础角色^[1,204-205]。对于同质材料构成的理想几何体系，学术界在二十世纪已经建立了较为系统的理论框架与精细的实验表征方法，其通过在宏观连续介质尺度上进行刚性体积积分，从而严密导出有效的界面宏观相互作用势，并自然引出了诸如 Hamaker 常数等标度参量^[1,23]。随着“原子级制造”（Atomic-scale Manufacturing）范式的兴起，如何在原子尺度实现物质的精准剥离、异质组装与无损转移，已成为突破传统集成电路摩尔定律限制的关键。图 5.1 展示了以远程外延为代表的典型原子级制造工艺，其核心逻辑在于通过二维材料中间层对界面范德华势场进行精准传递与调制^[240]。

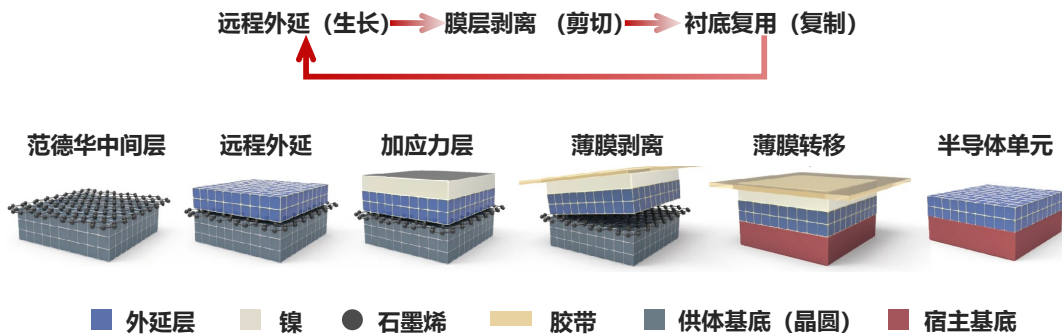


图 5.1 原子级制造范式下的异质薄膜加工流程：从利用范德华透明性实现的远程外延生长，到基于界面能精密调控的原子级剥离与转移^[240]

然而，原子级制造的精准性高度依赖于对异质界面相互作用能的定量解析。然而，当研究对象的几何构型由同质结构转向工程应用中更常见的异质结构，尤其是薄膜-基底体系时，范德华作用是否仍可通过基于微观分子势的简单体积积分可加性法则，长期以来存在理论与实验争议。一方面，在量子电动力学层面，由于极薄薄膜异质界面的引入，改变了电磁涨落的传播与反射路径，使得多界面体系的等效范德华作用呈现明显的多体效应，严格意义上不再满足简单的成对可加性（Pairwise Additivity）假设^[1,52,239]；另一方面，在实验表征层面，当薄膜厚度趋于原子尺度时，表面污染、薄膜的热涨落与柔顺性、以及环境水层引起的毛细效应等因素都可能把相互作用本身的差异掩盖在接触力学路径之中，从而造成表观结论的分歧^[49-50,60-61,241-242]。

基于前序章节关于界面脱粘与跳跃接触的理论分析，本章进一步讨论异质薄膜结构中范德华作用的非加和性问题。以石墨烯/SiO₂/Si 体系为模型，本文结合脱粘、自撕

裂及跳入力谱等实验结果，并与 Lifshitz 理论计算进行对照，考察不同层数石墨烯对底层基底长程范德华作用的传递与屏蔽规律。通过实验与理论的相互印证，本章旨在定量评估成对可加性近似在二维异质界面中的适用范围。石墨烯样品制备、层数表征以及胶体球探针的标定方法已在第二章介绍，本章不再赘述。

5.2 基于跳出失稳的临界脱粘力表征

石墨烯/SiO₂ 异质结构为研究范德华作用可加性问题提供了合适的模型体系。首先，石墨烯作为典型二维材料，其厚度可通过原子层数精确调控，从而为定量考察范德华作用随层数变化的规律提供了理想条件。其次，石墨烯具有较高的面内力学强度，能够在微腔基底上形成稳定的悬浮结构。这使得我们能够在同一片石墨烯样品上同时获得支撑区与悬浮区，从而在保持表面物理化学状态基本一致的前提下，直接比较底层基底对界面相互作用的贡献，并尽量减小多样品差异带来的系统误差。最后，非晶 SiO₂ 具有较为明确的宽频介电色散关系，为后续基于 Lifshitz 理论开展多界面相互作用计算提供了可靠的介电参数。因此，该体系能够较好地连接实验测量与理论分析，是研究异质界面长程相互作用的代表性模型。

在上述实验体系中，探针与样品的界面脱粘过程是反映界面黏附强度的最直观路径。本节利用脱粘力作为直接的物理可观测量，定量研究 SiO₂ 微球与具有不同层数的支撑及悬浮石墨烯体系，在接触分离过程中的非线性力学行为（图 5.2(a)）。压痕实验采用 AFM（Multimode 8, Bruker），在接触模式下进行。选用几何曲率确定的球形胶体探针以建立脱粘力与界面黏附能之间建立可靠的力学映射关系。该探针通过无针尖悬臂末端精确粘接曲率半径约为 1 μm 的 SiO₂ 微球制备而成（图 5.2(b)）。为了获得准确的测试结果，在每次更换探针或微调激光反馈光路后，均使用 Sader 法对悬臂梁的等效刚度进行标定^[148]。图 5.2(d) 完整展示了探针在准静态在靠近和回撤过程中的典型力-距离曲线，其中横坐标表示扣除悬臂挠度后的探针-样品分离距离。探针的跳入（Pull-in）与跳出（Pull-off）失稳行为清晰可见：其中，靠近阶段因长程范德华引力梯度超越悬臂刚度而诱发了跳入失稳（图 5.2(d) 中粉色实心圆点），标志着探针由非接触态向接触态的瞬间跃迁；而回撤阶段的跳出失稳临界点（图 5.2(d) 中黑色实心圆点）所对应的极大拉力峰值，即为本文界定的脱粘力阈值。

实验所用的石墨烯样品通过机械剥离法制备，通过将样品直接剥离至预刻蚀有圆形微腔阵列的 SiO₂/Si 基底上（图 5.2(c)），即可在同一块石墨烯样品上同步构筑出基底支撑区与微孔悬浮区，确保了两种边界条件下石墨烯表面的初始形貌和物理化学状态高度一致。相比于 CVD 生长及聚合物辅助转移工艺，机械剥离法极大的抑制了界面处的有机残留的污染风险^[243]，这对界面本征黏附力的精确测量提供了重要保障（对于界面洁净度的控制详见第二章）。

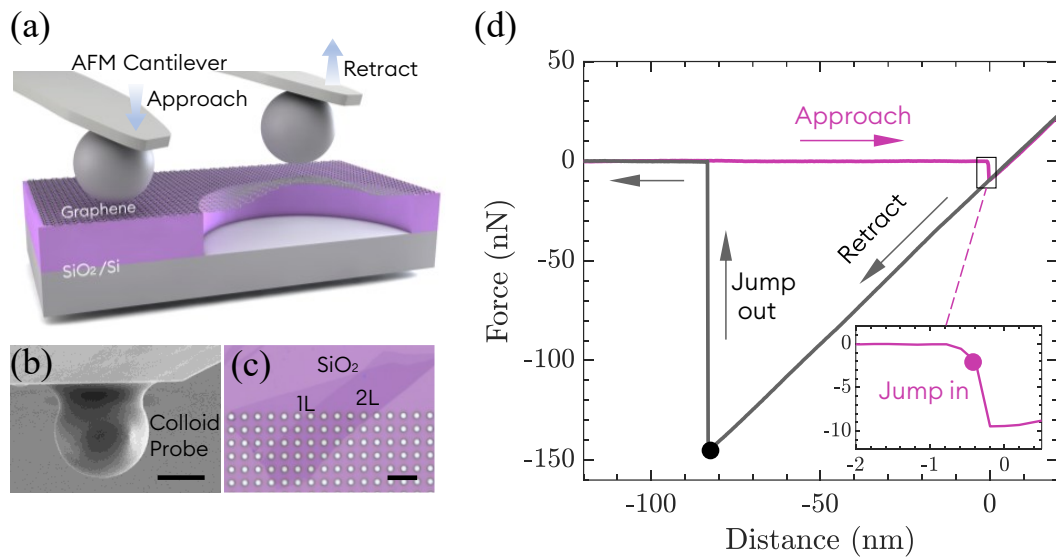


图 5.2 AFM 压痕测试与典型力-距离曲线示意图。(a) 微球探针在支撑与悬浮石墨烯上方进行压痕测试示意图；(b) 实验所用 SiO_2 微球探针的 SEM 图像，其曲率半径约为 $R \approx 1 \mu\text{m}$ ；(c) 直接机械剥离至微腔阵列基底上的石墨烯样品，包含支撑区与悬浮区；(d) 典型的力-距离曲线，展示了靠近过程中的跳入与回撤过程中的跳出失稳

测试中，探针先加载至预设的最大法向力，再以相同速率回撤并记录脱粘力。为保证结果的统计可靠性，本研究对多组独立样品进行了重复测试，并在各区域内实施多点采样。支撑区的最大压入载荷通常控制在 3–10 nN；对于悬浮区，为确保探针对准微腔中心并建立稳定接触，部分测试将最大载荷提高至约 20 nN。结果表明，在上述载荷范围内，脱粘力未表现出对最大压入载荷的明显依赖。这印证了在本实验参数范围内，脱粘阈值主要取决于界面的能量尺度，而非压入深度。在对悬浮区进行单点测试前，先通过 AFM 扫描确定微腔的确切边界与中心位置，以避免边缘几何效应干扰测量结果。此外，为了直观展示两种区域的性质差异，本工作还利用较小半径的球形探针在跨越微腔的区域内进行了力曲线阵列扫描（采样步长约 100 nm），通过提取各点的脱粘力绘制空间分布图。该分布图能够清晰地显示出悬浮区域的轮廓，有助于排除边界附近的异常数据点。

如图 5.3(a) 所示，悬浮石墨烯与支撑石墨烯在脱粘过程中的接触构型能够表现出显著的差异。图 5.3(b) 进一步展示了不同体系及层数下的脱粘力测试结果。统计数据显示，悬浮区域的脱粘力显著低于支撑区域，其数值整体约为后者的一半。这一差异在插图所示的阵列映射结果中得到了直观验证：微腔对应的圆形悬浮区域在脱粘力分布图中呈现出清晰的边界，说明该差异并非来源于单点测试的偶然波动，而是在空间分布上具有良好的重复性。

基于上述实验结果，有必要进一步辨析如下问题：悬浮区脱粘力的显著降低，究竟意味着界面本征相互作用能的减弱，还是仅仅反映了悬浮薄膜在脱粘过程中因其高柔

顺性与几何非线性导致的力学响应变化？换言之，悬浮薄膜的大变形是否改变了传统的刚性基底接触力学假设，从而导致完全不同的“力-能量”转换关系。

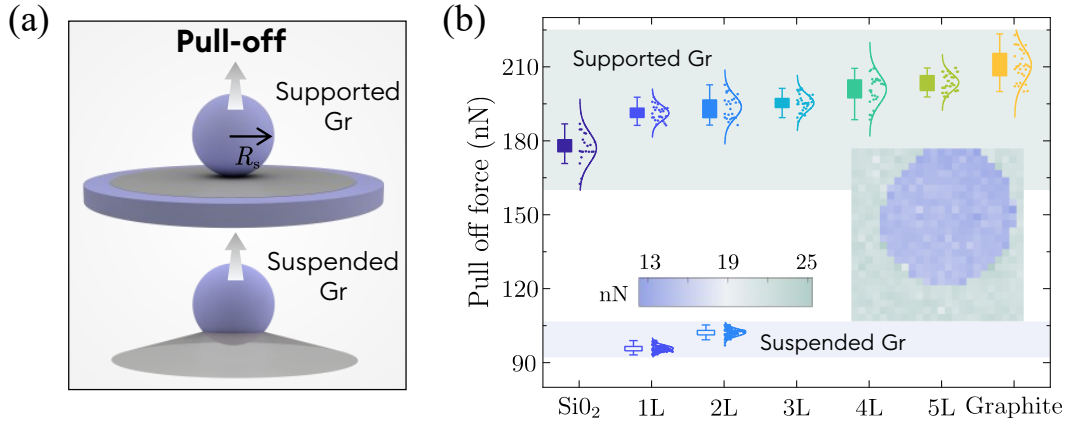


图 5.3 不同构型下的脱粘力测试结果。(a) 支撑与悬浮石墨烯的接触构型示意图；(b) 不同表面状态下的脱粘力统计，插图 of 脱粘力阵列映射图

为澄清上述问题，我们在经典接触力学框架下，将脱粘力与表观黏附能建立定量联系，并从能量角度重新审视支撑区与悬浮区脱粘力的差异。对于刚性支撑体系，例如裸 SiO_2 衬底、厚石墨以及受 SiO_2 约束的少层石墨烯支撑区，其脱粘行为能否采用刚体极限描述，首先取决于体系的 Tabor 参数大小。Tabor 参数定义为：

$$\mu = \left(\frac{R_s \gamma_{\text{app}}^2}{E_*^2 z_0^3} \right)^{1/3} \quad (5.1)$$

其中， E_* 为探针-基底复合体系的等效弹性模量， z_0 为范德华平衡间距。当 $\mu \ll 1$ 时，脱粘行为可近似由 Bradley 刚体模型描述^[29,234,244]。代入本实验的典型参数估算，取 $E_* \gtrsim 70 \text{ GPa}$ 、 $R_s \sim 1 \mu\text{m}$ 、 $\gamma_{\text{app}} \sim 30 \text{ mJ/m}^2$ 以及 $z_0 \sim 0.5 \text{ nm}$ ，可得 $\mu \lesssim 0.1$ 。由此可见，采用 Bradley 模型对支撑区域的脱粘力进行表观黏附能换算是合理的：

$$\gamma_{\text{app}} = \frac{F_{\text{sup}}}{2\pi R_s} \quad (5.2)$$

式 (5.2) 的一个重要特点在于：结合图 5.4(a) 可见，在相应极限下，脱粘阈值对界面长程牵引律的具体形式并不敏感，因此可将脱粘力直接对应为单位面积分离功。在这一意义下，采用球形探针的优势在于其曲率半径 R_s 可被独立测量，并在测试过程中保持稳定，从而使脱粘力与表观黏附能之间的换算不依赖于不可控的尖端等效半径假设，进而提高参数反演的可重复性与可比性。

然而，对于悬浮的单层与双层石墨烯，薄膜失去了底层的几何约束，其面外柔顺性显著增强。此时的分离过程不再由刚性表面之间的黏附失稳主导，而更接近拉伸变形主导的薄膜黏附分离极限^[207-210]。在这一薄膜变形主导的 JKR 型极限下，脱粘力 F_{sus}

与表观黏附能的关系演变为：

$$\gamma_{\text{app}} = \frac{F_{\text{sus}}}{\pi R_s} \quad (5.3)$$

对比式 (5.3) 与式 (5.2) 的系数差异可知，在相同黏附能量尺度下，悬浮薄膜的脱粘力约为刚性极限的一半。因此，实验中观察到的“悬浮区脱粘力约为支撑区的一半”并不能直接归因于界面能的本征衰减，而是主要被接触力学边界条件由 Bradley 极限向 JKR 极限的转变所主导。

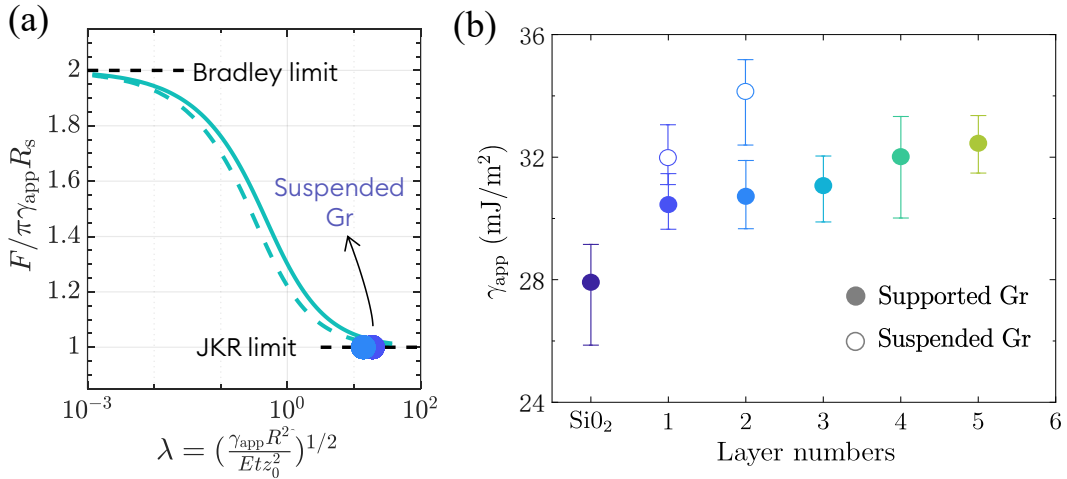


图 5.4 (a) 固支悬浮薄膜从 Bradley 刚性极限向 JKR 薄膜极限过渡的理论演化规律。图中实线与虚线分别对应式 (5.5) 中参数 $n=6, m=12$ 与 $n=7, m=13$ 的取值，用以近似表征 Lennard-Jones 势与迟滞范德华作用^[1]。悬浮石墨烯的实验数据（实心散点）与 JKR 薄膜极限吻合良好；(b) 分别基于刚体与薄膜极限，从悬浮与支撑石墨烯中反演的表观黏附能

为避免将 JKR 换算仅作为经验公式直接套用，并明确悬浮薄膜何时满足式 (5.3)，本文采用第三章中已建立的薄膜变形-长程界面牵引自洽模型，用于链接 Bradley 刚性极限与薄膜 JKR 极限。在该模型中，球形探针的轮廓在 Derjaguin 近似下视为抛物面，探针与薄膜的真实局部间隙分布可写为：

$$s(r) \approx \delta + \frac{r^2}{2R_s} - w(r) \quad (5.4)$$

其中， δ 为探针与薄膜的相对位移， $w(r)$ 为薄膜受引力产生的面外挠度场。系统的界面作用以可积形式的单位面积范德华引力 $p_{\text{vdW}}(s)$ 表示。为检验薄膜 JKR 极限对不同幂律相互作用的普适性，本文采用如下广义界面牵引模型：

$$p_{\text{vdW}}(s) = \frac{(n-4)(m-4)\gamma_{\text{app}}}{(m-n)z_0} \left[\left(\frac{z_0}{s}\right)^{n-3} - \left(\frac{z_0}{s}\right)^{m-3} \right] \quad (5.5)$$

其中 n, m 为制长程力衰减特性的常数指数， s 为两表面的真实间隙。该形式严格满足 $\gamma_{\text{app}} = \int_{z_0}^{\infty} p_{\text{vdW}}(s) ds$ ，从而确保牵引律的强度参数与表观黏附能 γ_{app} 存在唯一映射。通过改变 (n, m) 可近似表征具有不同远程衰减特征的一类长程相互作用^[1]。忽略少层石

石墨烯的弯曲刚度后，薄膜变形由 FvK 方程与界面牵引自洽耦合。图 5.4(a) 给出了该模型预测的脱粘力从 Bradley 刚体极限向薄膜 JKR 极限的连续过渡。结合本实验悬浮样品的参数范围可见，其实验数据与 JKR 薄膜极限吻合良好，因此采用式 (5.3) 对悬浮区脱粘力进行黏附能换算是合理的。

据此，可分别将支撑区与悬浮区近似视为 Bradley 刚体极限和 JKR 薄膜极限，并将脱粘力 F_{sup} 与 F_{sus} 分别代入式 (5.2) 和式 (5.3)，从而反演得到系统的表观黏附能 γ_{app} 。换算结果汇总于图 5.4(b)。对于支撑体系， SiO_2 支撑石墨烯的表观黏附能介于裸 SiO_2 与体相厚石墨之间，并随层数增加逐步向厚石墨靠拢。这表明，随着石墨烯层数增加，异质体系的表观黏附能可在两种极限基准之间连续调节。

另一方面，对于单层和双层悬浮样品，反演得到的 γ_{app} 与支撑体系的结果相当，且在部分样品中甚至略高于支撑区。这样的结果并不能直接理解为悬浮体系具有更强的本征界面相互作用。相反，在通常的物理图像下，即便石墨烯对底层 SiO_2 的范德华作用具有很强的屏蔽效应，支撑体系的有效界面能也不应低于悬浮体系。因此，这一结果更说明：由脱粘实验反演得到的 γ_{app} 本质上仍是一个表观量，其大小不仅受界面相互作用强度控制，也受到接触构型与分离路径的影响。

具体而言，薄膜热涨落、真实接触面积的形成与演化，以及分离瞬间薄膜应变对界面能的调制，都可能在悬浮与支撑体系之间引入额外的能量贡献^[204,245-247]。因此，若不显式区分界面相互作用本身与接触力学路径，接触式实验所得到的表观分离功便难以直接用来判断石墨烯是否屏蔽来自底层衬底的范德华作用。这也说明，仅依赖脱粘等接触式测量，容易对异质界面中范德华作用的可加性给出相互矛盾的结论^[49-50,52,60-61]。

5.3 基于界面能驱动自撕裂实验

纳米薄膜的自撕裂 (Self-tearing) 现象最早由 Annett 等^[99]报道，当通过机械扰动 (如 AFM 探针或纳米压痕诱导的局部损伤) 在衬底支撑的石墨烯表面产生新的边缘后，裂纹会沿着界面持续自发扩展，使得薄膜在无需外力的情况下自动剥离，并最终搭接在自身表面，形成宽度恒定的多层条带结构。从断裂力学的角度审视，自撕裂的本质是一个典型的由界面能差驱动的准静态裂纹扩展过程。当石墨烯/ SiO_2 界面被石墨烯/石墨烯界面接触取代能够降低体系自由能时，裂纹将自发形成并沿界面扩展，从而增加石墨烯/石墨烯界面面积并形成窄条带。该过程的驱动力来源于单位面积黏附能差，而裂纹边缘的断裂能提供阻碍。

因此，自撕裂条带的形成与终止不仅反映了界面能差的存在，也为比较不同边界条件下的表观黏附能提供了另一类接触式证据。基于这一考虑，本研究在带微腔阵列的 SiO_2/Si 基底上，对单层石墨烯进行点阵压痕以触发并观察自撕裂行为。样品通过直接在预制圆形微腔阵列之上机械剥离单层石墨烯制备，微腔半径约为 $1 \mu\text{m}$ 。自撕裂实

实验采用纳米压痕仪 (Hysitron TI980, Bruker) 完成, 在 nanoDMA III 模式下对样品表面施加点阵加载。加载的激励频率为 220 Hz, 目标载荷为 1000 μN , 从而在样品表面形成规则分布的局部三角形压痕印记。加载完成后, 首先借助光学显微镜在大视场内快速定位发生自撕裂的压痕区域并记录其相对位置; 随后使用 AFM 对自撕裂条带的局部形貌与特征尺寸进行精细表征。实验观察表明, 自撕裂条带多起始于三角压痕的边缘处, 条带在剥离过程中与基底发生局部脱粘并沿界面前进, 其末端可能停留在支撑区石墨烯上, 也可能跨越微腔延伸至悬浮区并终止于悬浮石墨烯之上 (图 5.5)。

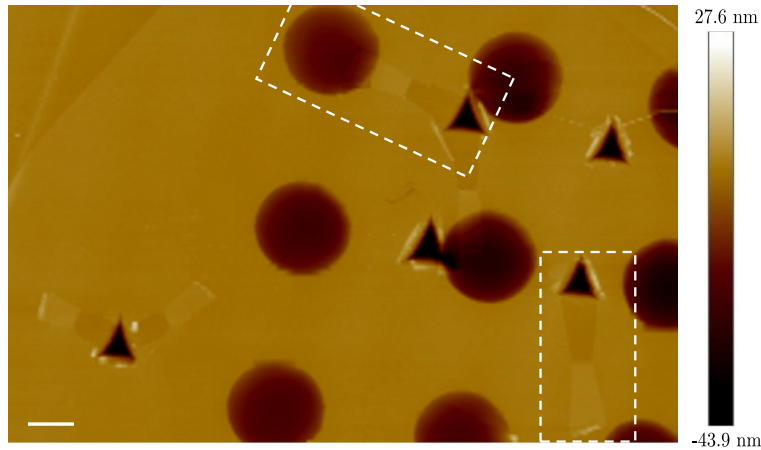


图 5.5 单层石墨烯在圆孔阵列衬底诱发自撕裂后的局部 AFM 形貌图

图 5.5 和图 5.6 所示, 自撕裂条带在终止生长时主要对应两类搭接构型: 条带末端停留在支撑石墨烯上, 或跨越微腔边界后搭接于悬浮石墨烯之上。对于不同构型, 驱动裂纹扩展的界面能差 $\Delta\gamma$ 由不同的界面能组合决定。当条带末端停留在支撑石墨烯上时 (图 5.6(a)):

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{ggs}} - \gamma_{\text{gs}} \quad (5.6)$$

其中, γ_{gs} 为石墨烯/ SiO_2 的黏附能, γ_{ggs} 为石墨烯/石墨烯/ SiO_2 的黏附能。实验测得该构型下的条带宽度 w_f 约为 323–495 nm。当条带末端进入悬浮区域并停留在悬浮石墨烯上 (图 5.6(b)) 时:

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{gg}} - \gamma_{\text{gs}} \quad (5.7)$$

其中, γ_{gg} 为单层石墨烯与悬浮石墨烯之间的黏附能。对应实验测得的 w_f 约为 400–450 nm。

自撕裂停止时, 条带的最终宽度 w_f 可由能量守恒关系估算。具体而言, 当剥离条带沿界面向前推进单位长度时, 系统因界面替换所释放的能量与条带宽度成正比, 即 $w_f\Delta\gamma$; 与之竞争的阻力主要来自裂纹两侧边缘的断裂能, 其量级可由单位长度边缘断

裂能 γ_{edge} 表征。由能量平衡可得：

$$w_f \sim \frac{2\gamma_{\text{edge}}}{\Delta\gamma} \quad (5.8)$$

其中系数 2 对应两条裂纹边缘共同提供的断裂抗力^[99]。在后续估算中， γ_{edge} 取文献报道的单层石墨烯边缘断裂能量级 $\gamma_{\text{edge}} \approx 5.4 \text{ J}\cdot\text{nm}/\text{m}^2$ ^[248]。

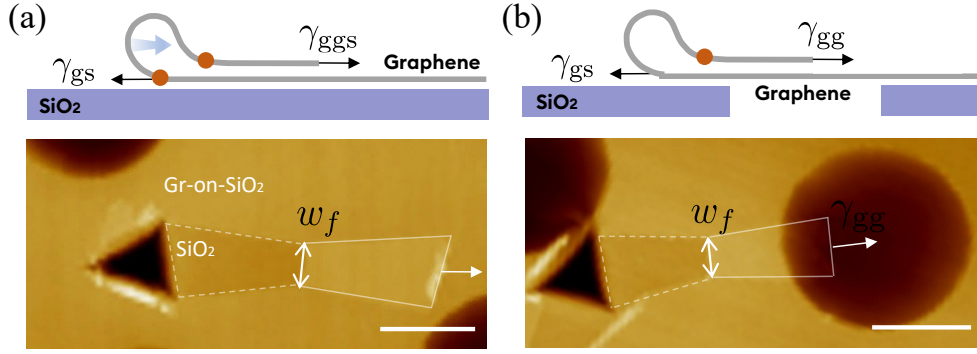


图 5.6 自撕裂条带在终止生长时的两类典型的搭接构型。(a) 条带末端停留在支撑石墨烯上的代表性形貌；(b) 条带末端跨越几何边界与并搭接在悬浮石墨烯上的代表性形貌

将两类构型的稳态条带宽度 w_f 代入式 (5.8) 并反演，可直接估算有无底层 SiO₂ 衬底影响时石墨烯同质界面黏附能的偏移量，即：

$$\gamma_{\text{gg}} - \gamma_{\text{ggs}} \in [-9.4, 5.2] \text{ mJ}/\text{m}^2 \quad (5.9)$$

该结果表明，支撑与悬浮石墨烯的同质界面黏附能之差处于 mJ/m^2 量级，并且在部分样品中可出现 $\gamma_{\text{gg}} > \gamma_{\text{ggs}}$ 的情形。需要强调的是，自撕裂属于接触式过程，其表观能量除了受界面相互作用强度影响外，还可能与薄膜力学状态及接触力学路径有关。在截然不同的悬浮与支撑约束边界下，可能存在的薄膜的热涨落、界面粗糙度对裂纹前沿的微观钉扎效应，以及裂纹扩展前沿的局部弹性变形与耗散机制均存在显著差异，从而使由条带宽度反演得到的表观黏附能出现偏移^[245-246]。这一趋势与上一节脱粘测试中得到的结果在定性上相一致，提示接触模式下的表观分离功需要结合边界条件与接触力学机制共同分析。基于上述认识，本章后续研究转向基于非接触的跳入（pull-in）测试：该策略旨在最大极限地规避真实物理接触所衍生的复杂几何与力学干扰，从而在纯粹的长程空间范畴内，精准捕获最逼近界面相互作用本征特性的参数化表征。

考虑到悬浮薄膜在脱粘或搭接过程中不可避免地存在有限的几何垂度（sagging）或挠曲变形，严格评估其对界面能差异驱动裂纹扩展过程的影响尤为重要。实验观测到的最大下垂深度约为 $h \approx 31.9 \text{ nm}$ 。以微腔半径 R 估算悬浮薄膜的典型几何曲率在量级渐进为 $\kappa \sim h/R^2$ 。对应的薄膜弯曲能密度 \mathcal{U}_b 可估算为：

$$\mathcal{U}_b \sim \frac{B}{2}\kappa^2 \sim \frac{Bh^2}{2R^4} \quad (5.10)$$

其中 B 为石墨烯的弯曲刚度。代入典型实验参数后，可得 \mathcal{U}_b 仅处于极微弱的 $\approx 8 \times$

10^{-8} mJ/m^2 量级。另一方面，悬浮区域因面外下垂所引发的最大面内应变可由几何关系估算为 $\varepsilon \sim 0.74h^2/R^2$ [249]，相应的拉伸能密度 \mathcal{U}_s 为：

$$\mathcal{U}_s \sim \frac{E_{2D}\varepsilon^2}{2} \quad (5.11)$$

其中 E_{2D} 为石墨烯的面内拉伸刚度。针对 $h \approx 30 \text{ nm}$ 、 $R \approx 1 \mu\text{m}$ 的典型几何形态，上式给出 $\mathcal{U}_s \approx 0.03 \text{ mJ/m}^2$ 。相比之下，自剥离过程所涉及的界面能密度量级约为 30 mJ/m^2 ，分别比 \mathcal{U}_b 与 \mathcal{U}_s 高出约 8 个与 3 个数量级。由此可见，悬浮区域下垂引入的弹性应变能远小于界面能之差对应的能量尺度，难以主导石墨烯条带的生长过程；从力学上可以将自撕裂主要理解为界面能差与裂纹边缘断裂能之间的竞争，而薄膜下垂仅带来次要的几何修正。

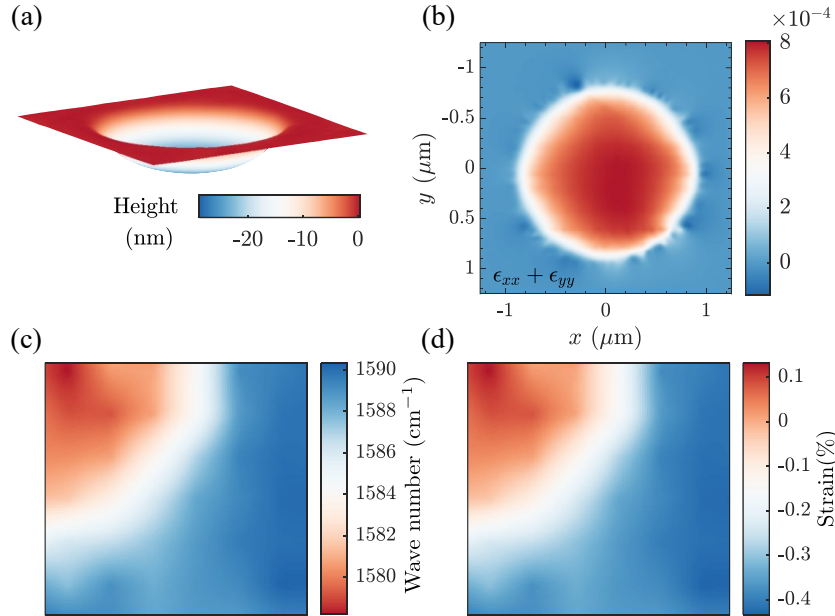


图 5.7 悬浮区域单层石墨烯的应变估算。(a,b) 悬浮石墨烯的 AFM 高度形貌及数值计算得到的应变分布；(c,d) 基于高分辨显微拉曼光谱的 G 峰频移空间映射阵列及由此反演的应变分布

为进一步验证上述量级估算，本节基于第二章所述方法对悬浮区域样品的应变分布进行了数值计算（图 5.7(a)）。数值结果显示，当 $h \approx 30 \text{ nm}$ 且 $R \approx 1 \mu\text{m}$ 时，悬浮区域的最大应变低于 0.1%，与上述量级标度分析一致，并与图 5.7(b) 所示结果相符。为在实验上对该应变水平进行交叉验证，我们对类似悬浮区域进行了显微拉曼光谱二维阵列映射，重点追踪了对晶格应变极其敏感的 G 峰频移特征。图 5.7(c) 给出了 G 峰中心波数的空间分布；图 5.7(d) 基于光谱位移严格反演重构出的薄膜真实应变场。考虑到基底支撑与悬浮状态本身会引起拉曼本征蓝/红移干扰，为避免将其误判为应变效应，本工作选取完全悬浮无应力状态下石墨烯的特征 G 峰位置 (1581 cm^{-1}) 作为基准参考点[250]。基于公认的光谱-力学耦合换算因子 $K = -31 \text{ cm}^{-1}/\%$ 将 G 峰最大偏移量换算

为拉伸应变^[251]。结果确认局部最大拉伸应变不超过 0.12%，与数值计算结果一致。上述结果表明，本实验涉及的悬浮区域应变水平较低，不足以显著改变界面能量尺度，因此在此讨论条带宽度与界面能差的关系时，可忽略下垂变形能的主导贡献。

5.4 基于跳入失稳的长程范德华作用表征

异质界面间的长程范德华作用是否遵从基于简单体积积分的可加性近似，是本章关注的核心问题之一。前述的接触式脱粘与自撕裂实验表明，超薄薄膜的几何非线性、真实接触面积的形成与演化以及分离瞬间的弹性响应会显著影响表观分离功的定量换算。由于这些因素与界面相互作用强度高度耦合，接触式实验获得的表观力（能量）难以直接精确反映范德华作用强度。因此，本节采用非接触式的跳入测试：在探针发生跳跃接触失稳前，探针与样品表面之间不存在任何接触，力-距曲线主要由长程范德华引力决定。该方案可以在更本征的条件下，对石墨烯/SiO₂ 体系中的有效长程作用进行定量表征，并进一步讨论可加性近似在该异质结构中的适用程度。

需要指出的是，对于同质结构或介电常数差异较小的材料组成简单的几何体系，采用分子间相互作用的体积积分所对应的 Hamaker 可加性近似通常能够较好地刻画宏观结构之间的长程相互作用^[1,3]。在可加性近似与 Derjaguin 近似下，球形探针与无限大平底基底间的范德华吸引力可写为^[1,23]：

$$F_i(D) = \frac{A_i R_s}{6D^2} \quad (5.12)$$

其中， R_s 为球形探针的曲率半径， D 为探针底部与基底表面之间的间隙， A_i 为表征材料本构色散特性的 Hamaker 常数。电磁涨落的有限传播速度会在更大距离引入延迟效应^[33,252]，使得 $F(D)$ 偏离 D^{-2} 标度。为严格规避这一高阶电磁迟滞修正的干扰，本节的数据反演区间被极其严苛地截断并锁定在 $D \lesssim 15$ nm 的区间，在该区间内式 (5.12) 在实验精度范围内近似成立。

本工作的基本思路是先对两个参考体系（裸 SiO₂ 与厚石墨片）进行标定，再引入异质结构并提取范德华作用可加性的修正参数（图 5.8(a)）。具体而言，首先在厚石墨表面通过拟合跳入失稳前的力-距离曲线，提取探针-石墨体系的 Hamaker 常数 A_{sg} （图 5.8(b)）；随后在裸 SiO₂ 表面拟合得到探针/SiO₂ 体系的 A_{ss} 。上述标定以及后续的针对异质结构测试，均使用同一球形胶体探针与相同的数据处理流程。为确保探针几何参数的可靠性，每一批次实验结束后均利用 SEM 对探针进行形貌复测，仅当探针半径与表面粗糙度未发生显著变化时，才将该批次数据纳入最终的统计与对比。

非接触跳入测试对环境条件较为敏感，极易受到空气中有机污染物的吸附，以及表面吸附水层及其诱发的毛细液桥现象的影响。首先，针对空气中有机污染物及剥离胶带残留可能带来的实验结果干扰，本研究在制备阶段优先采用机械剥离法，并严格避

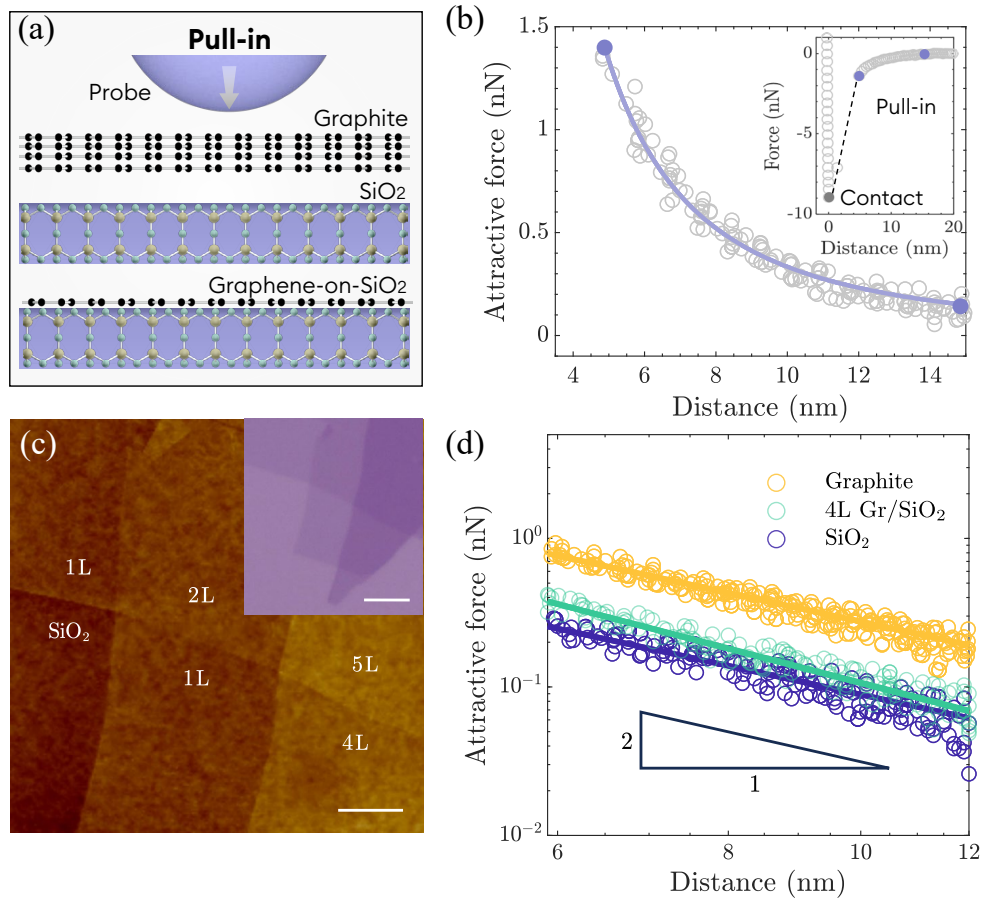


图 5.8 基于非接触跳入失稳的范德华作用定量表征。(a) 探针在厚石墨、 SiO_2 以及石墨烯/ SiO_2 表面执行跳入测试的物理模型示意图；(b) 探针与石墨表面接近过程中的典型力-距离曲线；实线为基于式 (5.12) 在 $D < 15 \text{ nm}$ 区间的非线性拟合；插图完整展示了提取的数据在整个跳入接触过程中的位置；(c) SiO_2 基底上具有不同层数的石墨烯样品的 AFM 高度图（插图为更大视场的光学显微图）。比例尺：主图 $2 \mu\text{m}$ ，插图 $5 \mu\text{m}$ ；(d) 石墨片、四层石墨烯/ SiO_2 与裸 SiO_2 表面的长程吸引力随距离演化的双对数坐标对比图，图中黑色三角指示了范德华引力理想的 D^{-2} 衰减幂律标度

开胶带直接接触的区域。如第二章所述，本研究已利用 AFM 扫描对样品表面的宏观残留与局部脊状污染进行了初步的筛查与验证。在此基础上，为获得更精确的界面确认，本节进一步引入了截面透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 表征，以提供最直接的物理证据：采用聚焦离子束 (Focused Ion Beam, FIB) 系统 (Nova 200 NanoLab, FEI) 制备石墨烯/ SiO_2 截面样品，随后使用球差校正透射电子显微镜 (Spectra 300, Thermo Scientific) 进行高分辨成像。截面 TEM 结果显示，石墨烯/ SiO_2 界面形貌极其清洁，界面间距严格小于 5 \AA (图 5.9)。这一结果确凿地表明，本工作所分析的数据对应的样品界面未出现可辨识的夹杂层或厚的有机残留，从源头上排除了界面污染的干扰。

为此，本工作在不同气氛与相对湿度 (relative humidity, RH) 条件下开展了系统性对照实验，以尽量排除环境因素对实验结果的干扰。实验分别在三种气氛条件下完成：

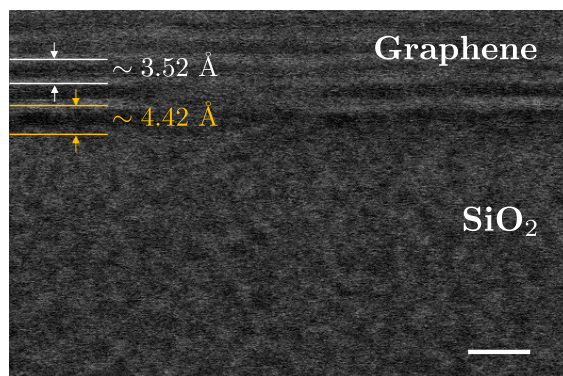


图 5.9 石墨烯/SiO₂ 界面的高分辨 TEM 图像，显示其界面间距小于 5 Å。比例尺为 1 nm

空气 (RH < 10%)、高纯氮气 (RH < 3%) 与手套箱氩气 (近零湿环境，含水量 < 0.01 ppm)，相应实验装置如图 5.10 所示。设置不同气氛条件的主要目的在于有效抑制样品表面吸附水的形成及其导致的毛细效应，从而保证跳入前的吸引力由范德华作用贡献。对于空气中潜在的有机物吸附以及制备工艺中可能引入的表面残留污染，本论文已在第二章中通过相关表征对样品表面洁净度进行了详细验证。

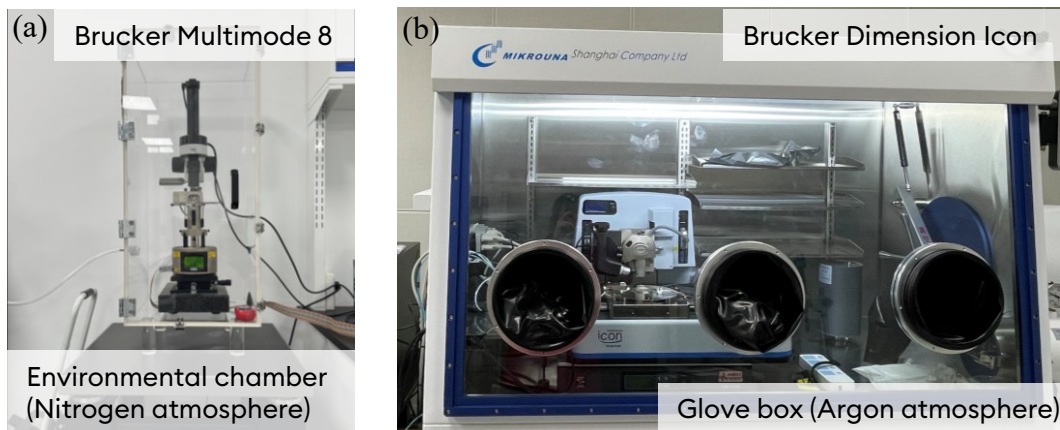


图 5.10 用于不同环境气氛下范德华作用表征的 AFM 设备照片。(a) Bruker Multimode 8 原子力显微镜及其环境舱，用于高纯氮气气氛测试；(b) Bruker Dimension Icon 原子力显微镜置于手套箱内，用于氩气氛测试

为进一步验证毛细效应的影响，以探针/SiO₂ 体系为模型，在不同相对湿度条件下进行了对照实验。在低湿条件 (RH ≲ 15%) 下，测得的拉脱力稳定在 190–200 nN 范围内，波动处于实验误差以内；同时，跳入前的力–距离曲线与拟合得到的 A_{ss} 均保持稳定。这表明该湿度下界面黏附主要由固–固范德华相互作用主导，吸附水及毛细效应的影响可忽略不计 (图 5.11)。相反，在高湿条件 (如 RH ~ 65%) 下，拉脱力显著增大至 370–380 nN，接近低湿条件的两倍，说明毛细液桥的形成引入了额外的毛细引力并显著增强了界面黏附；更关键的是，力–距离曲线上出现了远距离的异常跳入等典型毛细失稳特征，使得基于式 (5.12) 的纯范德华拟合完全失效 (图 5.11)。因此，本节所有用于反演 $\phi(N)$ 的数据均严格取自低湿环境。

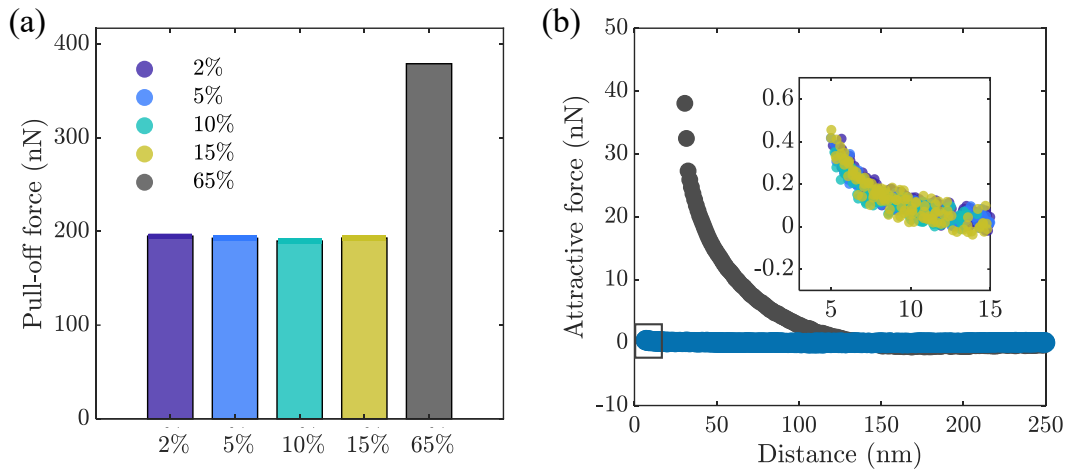


图 5.11 环境湿度对探针与 SiO_2 表面相互作用测量的影响。(a) RH 为 2%、5%、10%、15% 与 65% 时测得的脱粘力；(b) 对应湿度条件下探针逼近过程中的典型力-距离曲线

同时，为排除动力学效应对跳入失稳前曲线的影响，本工作以支撑双层石墨烯为代表样品，开展了探针靠近速度的对照测试。靠近速度设定在 100–1000 nm/s 之间，相应的力-距离曲线如图 5.12 所示。结果表明，在该速度窗口内，系统的跳入过程对加载速率不敏感，临界跳入距离与临界跳入力几乎不随速度变化。因此，本文实验中采用的 400 nm/s 靠近速度可视为处于准静态测量区间，在该条件下由跳入前曲线拟合得到的参数，有效排除了微悬臂梁黏滞或空气压膜阻尼等流体动力学过程的干扰。

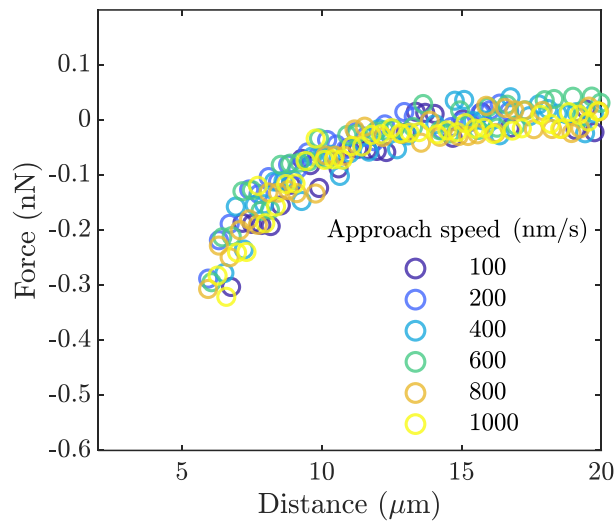


图 5.12 不同接近速度下的跳入曲线对比。本工作所有跳入测试采用的接近速度为 400 nm/s

进一步地，考虑到标准微纳工艺制备的非晶 SiO_2 表面不可避免地带有少量孤立的羟基 ($-\text{OH}$)。这些极性基团可能在纯粹的 London 色散力之外，引入额外的 Debye (诱导效应) 与 Keesom (取向效应) 相互作用分量^[1]。然而，如前文高分辨 TEM 界面照片 (图 5.9) 所示，由于本实验样品界面极其洁净，既未形成连续的表面水膜，亦无厚极性夹杂层；这意味着实际参与相互作用的表面极性位点数量极度受限，其对宏观长

程吸引力的贡献并不占主导地位。因此，本工作不对总范德华力中的色散、诱导与取向分量进行过度的理论解耦，而是聚焦于标准处理的 SiO₂/Si 基底上石墨烯异质界面的表观范德华透明性测量。这不仅更契合连续介质力学的唯象描述，也为常规范德华表征与微纳器件的工程化制备提供了最具普适意义的力学基准。

此外，针对厚 SiO₂ 下方重掺杂 n 型 Si 衬底（电阻率 $\rho < 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ ）可能引入的长程静电干扰，本工作通过 Debye 屏蔽（Debye Screening）理论进行了严格量化。硅衬底内部的自由载流子浓度可由 $n = 1/(e\mu_n\rho)$ 估算，其中 e 为基本电荷量， μ_n 为电子迁移率。对于重掺杂硅体系取 $\mu_n = 120 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，可得 $n \approx 1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。相应的德拜屏蔽长度为：

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{e^2 n}} \approx 1.27 \text{ nm} \quad (5.13)$$

其中， ϵ_r 为硅的相对介电常数， ϵ_0 为真空介电常数， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为温度。由于 λ_D 远小于本工作氧化层厚度（300 nm），衬底掺杂相关的静电作用将被硅体内有效屏蔽，难以跨越厚 SiO₂ 层对探针-表面相互作用产生显著影响。因此，本节中用于拟合与反演 A_i 及 $\phi(N)$ 的跳入前吸引力可主要归因于范德华相互作用，而非衬底掺杂引起的长程静电干扰。

综上，在低湿环境下排除毛细液桥效应、并经界面洁净性验证且无显著掺杂静电干扰的条件下，测得的跳入失稳前的力-距曲线可用式 (5.12) 与式 (5.14) 进行非线性拟合与参数反演。典型拟合结果如图 5.13 所示。从中提取的探针/厚石墨体系的 Hamaker 常数为 A_{sg} 介于 $1.65 \times 10^{-19} \text{ J}$ 至 $1.99 \times 10^{-19} \text{ J}$ 之间，探针/裸 SiO₂ 体系的 Hamaker 常数 A_{ss} 介于 $4.96 \times 10^{-20} \text{ J}$ 至 $5.69 \times 10^{-20} \text{ J}$ 之间。上述参数反演范围与文献中相似材料体系的经典理论及实验标定值高度吻合（其中 A_{sg} 常规报告值为 1.36×10^{-19} – $2.1 \times 10^{-19} \text{ J}$ ^[50,253]， A_{ss} 常规报告值为 5×10^{-20} – $6 \times 10^{-20} \text{ J}$ ^[1]）。

在准确标定基准参数 A_{sg} 与 A_{ss} 之后，进一步考虑 N 层石墨烯覆盖 SiO₂ 的异质结构体系。若基于经典的连续介质成对可加性近似，异质体系的总吸引力可简单等效为探针与石墨烯层、探针与基底作用的线性相加。然而，对于涂层/基底异质多界面体系，尤其是强介电差异体系，电磁涨落在各界面上的反射与耦合会引入更显著的多体修正，使得基底贡献偏离简单加和。为在实验拟合中以最精简的参数精确刻画这一偏离，本工作引入层数依赖的参数 $\phi(N)$ ，用以表征石墨烯对基底范德华作用的屏蔽程度。基于此，探针与异质表面的总吸引力可修正为：

$$F_{\text{tot}}(D) = \frac{A_{\text{sg}}R_s}{6D^2} - \frac{A_{\text{sg}}R_s}{6(D+Nt)^2} + \phi(N) \frac{A_{\text{ss}}R_s}{6(D+Nt)^2} \quad (5.14)$$

其中 t 为单层石墨烯的名义厚度。式 (5.14) 的前两项对应探针与有限厚度石墨烯层的直接相互作用；第三项则代表穿透 N 层石墨烯后残余的 SiO₂ 基底长程作用，系数 $\phi(N)$ 在物理上即定义为该残余有效作用相对于裸基底本征作用的透射比例。值得强调的是，

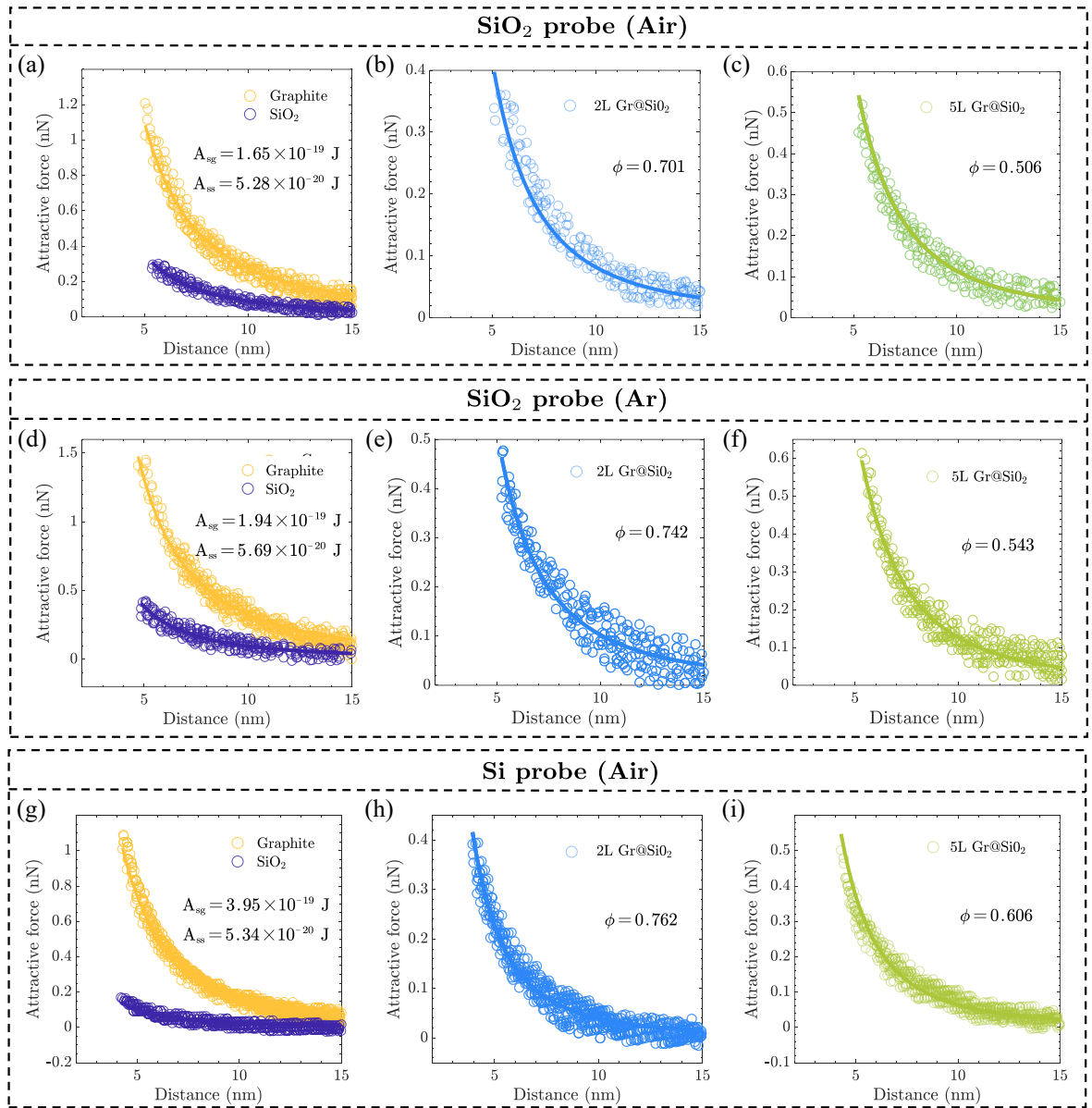


图 5.13 典型测试条件下的非接触跳入力-距离曲线及其理论拟合结果。(a,d,g) 厚石墨与裸 SiO₂ 基准体系；(b,e,h) 双层石墨烯覆盖的 SiO₂ 体系；(c,f,i) 五层石墨烯覆盖的 SiO₂ 体系。为充分排除环境与探针材质的系统误差，各组测试采用了交叉控制条件：(a-c) 采用 SiO₂ 球形探针于低湿空气中测量；(d-f) 采用 SiO₂ 球形探针于近零湿氩气环境中测量；(g-i) 采用 Si 球形探针于低湿空气中测量。图中离散点为实验提取数据，实线为基于式 (5.14) 的最佳非线性拟合

与文献中依赖常规尖锐探针进行测量的研究相比^[49-50]，本工作采用的微米级球形胶体探针展现出极大的量化优势：其曲率半径 R_s 可通过 SEM 直接精确测量，并在实验前后严格复核。因此， R_s 作为一个确定的已知几何常量，完全无需作为自由参数纳入拟合过程。通过这种极其严密的变量控制，材料本征的 A_{sg} 与 A_{ss} 已由基准参考测试唯一确定；而在针对石墨烯/SiO₂ 异质体系的计算中，只需在相同探针与相同距离窗口下将 $\phi(N)$ 作为唯一待定的自由参数进行反演。这一测控策略从根本上杜绝了因探针尺寸不

确定性所导致的参数耦合与系统偏差，确保了最终提取的范德华衰减参数 $\phi(N)$ 具有极高的物理置信度。

实验结果表明，石墨烯/SiO₂ 异质界面的跳入前长程吸引力介于厚石墨与裸 SiO₂ 的本征基准之间（图 5.8(d) 和图 5.13）。针对同一批次样品中具有不同层数石墨烯区域（图 5.8(c)），对其力谱数据进行拟合后发现，该模型 (5.14) 引入单一参数 $\phi(N)$ 即可对所有层数样品实现极高置信度的拟合。提取出的范德华衰减参数 $\phi(N)$ 的演化规律如图 5.14 所示： $\phi(N)$ 随层数 N 增加而单调递减。具体而言，至 5 层石墨烯的 $\phi(N)$ 典型取值落于 0.50–0.85 区间，在物理上对应于 SiO₂ 基底/SiO₂ 探针间的长程范德华作用被屏蔽了约 15%–50%。此外，该趋势在不同气氛以及不同低湿条件下均表现出良好的实验鲁棒性与可重复性。

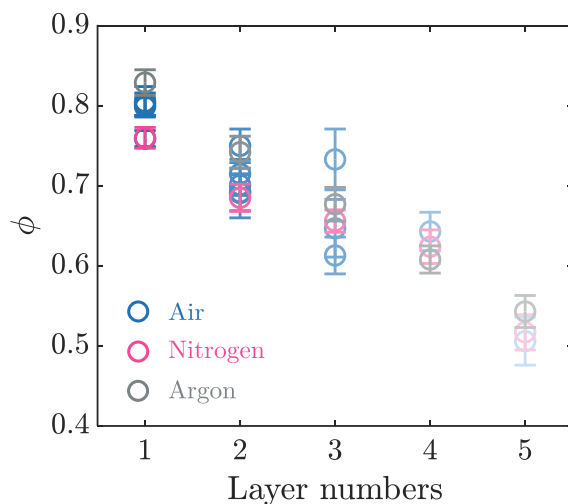


图 5.14 实验提取的范德华衰减参数 $\phi(N)$ 随石墨烯层数 N 的演化规律。不同颜色代表不同测试环境下的结果

综上所述，本节设计的非接触跳入实验，在有效规避接触干扰的前提下，定量提取了范德华吸引力穿透二维石墨烯的衰减比例 $\phi(N)$ 。这一测量结果为探讨范德华相互作用在二维异质界面上的可加性问题提供了直观的实验依据。实验表明，由于石墨烯介电屏蔽与多体效应的介入，异质体系的总范德华力已显著偏离探针–石墨烯与探针–基底作用的简单线性相加。单层及少层石墨烯展现出的“部分透明性”，表明经典成对可加性近似在刻画此类纳米尺度异质界面时存在局限性。这不仅揭示了二维异质结构中界面相互作用的真实规律，也为本章后续引入 Lifshitz 连续介质电动力学计算，进而从理论层面上评估并修正范德华作用可加性模型，奠定了可靠的实验基础。

5.5 Lifshitz 理论与计算

上一节通过式 (5.14) 将多界面体系的复杂性抽象为单一的衰减参数 $\phi(N)$ ，给出了实验数据的层数相关性表征。然而，该模型本质上仍属于唯象表达，其核心假设是将复

杂的多体电磁反射效应等价于基底贡献的线性加权。为了从根本上解析异质结构的范德华相互作用并定量评估可加性近似的适用性，本节引入 Lifshitz 连续介质电磁涨落理论，在平板-平板几何构型下进行严格计算。并据此定义 $\phi(N, d)$ 的理论形式，与实验反演的 $\phi(N)$ 进行距离尺度上的对应。

Lifshitz 理论将范德华力视为多介质体系中电磁场零点能涨落的模式求和，能够自然耦合材料的动态介电响应及多界面间的多体效应。在本工作采用的物理模型如图 5.15 所示，探针材料与基底材料均视为半无限电介质，中间的 N 层石墨烯用等效连续介质层表示，每层厚度取 3.4 \AA 。考虑到实际界面接触中石墨烯与 SiO_2 基底间可能存在的原子级微隙，本工作在计算中用 b_{vac} 表征石墨烯下表面与 SiO_2 上表面之间不包含石墨烯厚度的间距，并考察其对结果的敏感性。各材料的介电函数 $\varepsilon(i\xi)$ 依据文献提供的光学常数模型进行系统构建^[254-255]。

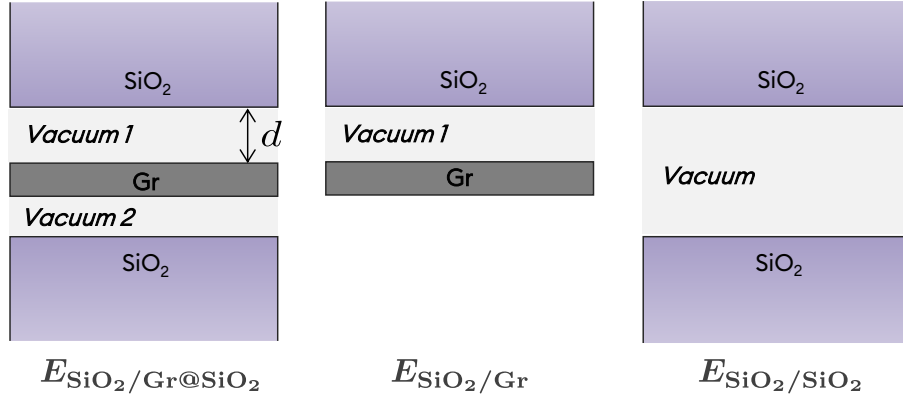


图 5.15 基于 Lifshitz 理论的物理模型示意图

以 SiO_2 探针为例， SiO_2 与石墨烯/ SiO_2 异质体系的德华相互作用能可写为^[2]：

$$E_{\text{SiO}_2/\text{Gr}@\text{SiO}_2} = \frac{k_B T}{8\pi d^2} \sum'_{n=0} \int_{r_n}^{\infty} x \ln \left(1 - \bar{\Delta}_{\text{SiO}_2/\text{vac}} \bar{\Delta}_{\text{Gr}/\text{vac}}^{\text{eff}} e^{-x} \right) dx \quad (5.15)$$

其中， d 为探针与石墨烯表面的间隙， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度，求和号右上角的撇号表示零频项 ($n=0$) 取 $1/2$ 权重。积分变量 x 与 Matsubara 频率 ξ_n 相关，反射系数 $\bar{\Delta}$ 由 Fresnel 系数给出，其中 $\bar{\Delta}_{\text{Gr}/\text{vac}}^{\text{eff}}$ 是通过多层介质矩阵递推得到的有效反射系数。在同一理论框架下，可分别计算探针与悬浮石墨烯的两体能量 $E_{\text{SiO}_2/\text{Gr}}$ ，以及探针与裸 SiO_2 基底的两体能量 $E_{\text{SiO}_2/\text{SiO}_2}$ 。基于上述能量项，本工将基底贡献的比例在理论上定义为：

$$\phi(N, d) = \frac{E_{\text{SiO}_2/\text{Gr}@\text{SiO}_2} - E_{\text{SiO}_2/\text{Gr}}}{E_{\text{SiO}_2/\text{SiO}_2}} \quad (5.16)$$

该理论定义与实验反演参数 $\phi(N)$ 具有明确的物理对应关系：即在扣除石墨烯层自身的范德华贡献后，基底长程作用在穿透 N 层介电屏蔽后的残余比例。与简单成对可加性近似不同，式 (5.16) 无需预设总作用力等于各组分力之和的线性前提，而是通过求

解电磁涨落在非均匀介质中的传播方程，直接给出包含界面耦合效应的有效作用强度。

计算结果如图 5.16(a) 所示。理论预测的衰减参数 $\phi(N, d)$ 随石墨烯层数 N 的增加而显著降低，表明随层数累积，石墨烯层对基底电磁模式的介电屏蔽作用增强。值得注意的是， ϕ 展现出明显的距离依赖性，这说明二维界面的“范德华透明度”并非单纯由材料组分决定的本征常数，而是与探针-表面间隙 d 耦合的非定域物理量。将实验中跳入前拟合对应的特征距离窗口（数十 Å 量级）与理论曲线对标发现，1-5 层石墨烯对应的 $\phi(N)$ 在量值分布与演化趋势上均与 Lifshitz 理论计算符合良好。这一吻合度有力地证明，非接触实验反演得到的屏蔽比例其物理本质可由多界面间的电磁涨落模式耦合及多体效应予以阐释。

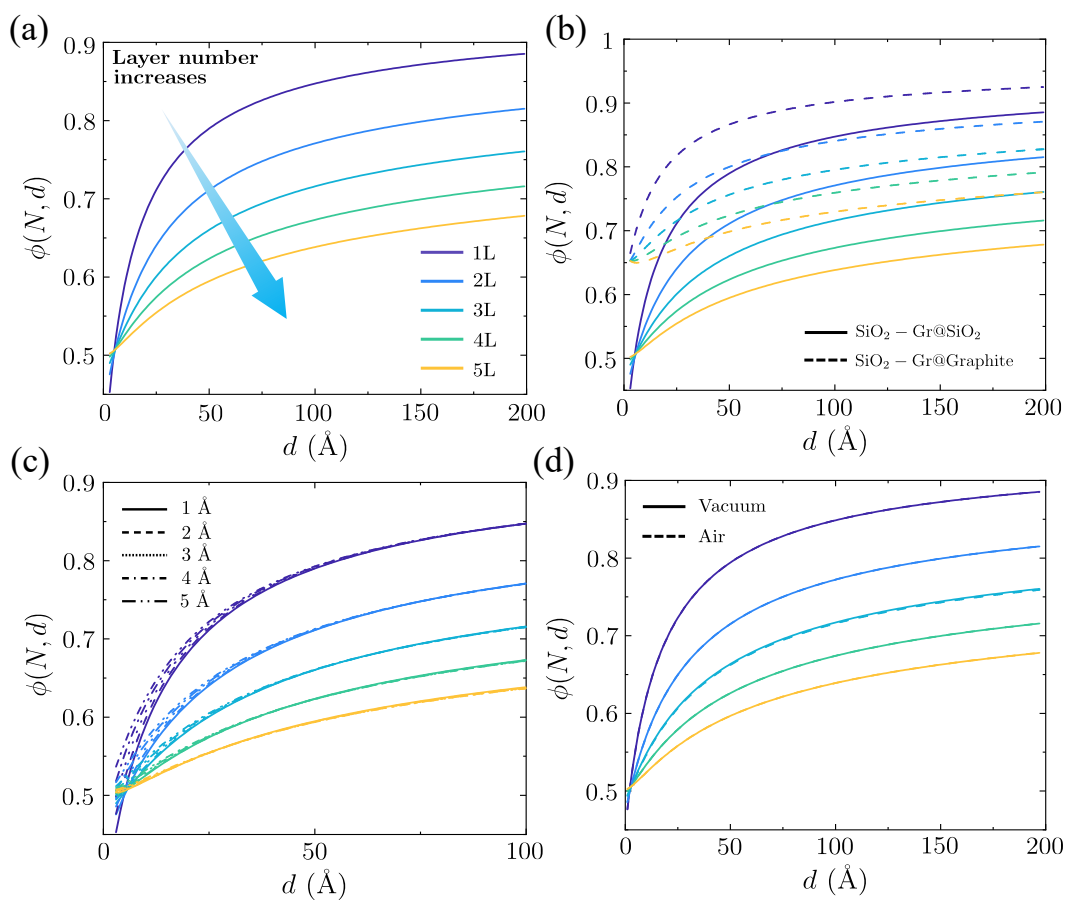


图 5.16 基于 Lifshitz 理论计算的范德华衰减参数 $\phi(N, d)$ 。(a) $\phi(N, d)$ 随分离距离 d 的演化规律，不同颜色对应 $N = 1-5$ ；(b) 基底材质对衰减特性的影响对比： SiO_2 基底（实线）与石墨基底（虚线）；(c) 不同界面平衡间距 b_{vac} （1-5 Å）下的 $\phi(N, d)$ 响应曲线；(d) 间隙介质（真空与空气）对计算结果的影响对比

此外，图 5.16(b) 展示了不同基底材质对屏蔽效应的影响。当基底换为石墨等极高化率的导电层状材料时， ϕ 值较 SiO_2 基底显著提升，暗示在同质层状体系中，相邻层间的电磁耦合更为强烈，导致有效衰减减弱。上述结论从理论层面揭示了经典体积积分（即简单成对可加性近似）在异质结构中失效的深层原因，并为实验观测到的“非完

全屏蔽”现象提供了定量的电动力学依据。进一步的参数敏感性分析表明， ϕ 对石墨烯与 SiO₂ 界面处的亚纳米级真空隙 b_{vac} 并不敏感（图 5.16(c)），且空气与真空作为介隙介质时的计算差异极小（图 5.16(d)），这再次确证了本实验结论在实际测试环境下的稳健性。

值得注意的是，本章应用的测试方法与理论分析框架对于其他超薄薄膜体系同样适用。然而，由于长程范德华作用的量子电磁涨落起源特性，该势场传递对材料介电函数匹配具有高度敏感性，针对不同介电常数组合的异质体系，其介电屏蔽效率存在显著差异，需结合具体材料的介电响应进行针对性评估。

5.6 本章小结

本章以石墨烯/SiO₂ 异质薄膜体系为对象，研究了二维异质界面中范德华作用的可加性。结合实验表征与 Lifshitz 理论计算，系统考察了不同层数石墨烯对底层基底长程范德华作用的传递与屏蔽规律。主要结论如下：

首先，脱粘与自撕裂结果表明，由实际接触过程得到的表观界面能不仅受界面相互作用强度控制，还显著依赖于薄膜边界条件、力学响应及分离路径。因此，这类实验难以直接用于判断异质界面中范德华作用是否满足简单可加性近似。

其次，基于跳入前长程力谱的拟合，本章提取了参考体系的 Hamaker 常数，并定义了表征基底贡献的范德华作用透明度参数 $\phi(N)$ 。结果表明，1-5 层石墨烯对底层基底范德华吸引的屏蔽比例约为 15%-50%，且随层数增加而增强，说明石墨烯对基底长程作用表现出明显的部分屏蔽特征。

最后，Lifshitz 理论计算较好再现了实验得到的层数依赖规律，并表明上述屏蔽行为源于多界面体系中电磁涨落模式的耦合与反射。该结果说明，在二维异质界面中，简单成对可加近似不足以准确描述长程范德华作用，多体效应需要被显式考虑。这一认识为二维材料异质组装、界面作用调控及原子级制造提供了物理依据。

第六章 结论与展望

6.1 结论

微纳尺度下的界面力学行为由范德华作用与表面变形共同决定。对于纳米薄膜而言, 极低弯曲刚度、可调面内张力以及显著的长程范德华作用, 使其在接近、接触和分离过程中呈现出明显区别于宏观刚体接触的非经典力学响应。本文结合 AFM 实验、连续介质理论建模与数值计算, 围绕范德华作用主导下纳米薄膜界面的“非接触-接触-分离”全过程, 系统研究了悬浮与支撑纳米薄膜的界面力学行为。主要结论与创新点如下:

(1) 建立了面向范德华作用表征的纳米薄膜实验与理论基础框架, 实现了从样品制备与表征、薄膜面内张力调控到应变计算的系统化构建。本文以石墨烯为模型体系, 制备了支撑与悬浮薄膜样品, 并完成了层数、表面洁净度及探针几何参数的系统表征与标定。针对悬浮薄膜面内张力调控需求, 提出并验证了氧等离子体辅助鼓泡方法; 相较传统压力容器法, 该方法具有制备效率高和稳定性高等优势。进一步结合 AFM 实测形貌、Fvk 理论与 Chebyshev 谱方法, 建立了从鼓泡几何形貌到面内应变分布的定量反演框架。上述工作为后续范德华作用的实验测量、力学分析与参数反演提供了统一而可靠的基础。

(2) 发现了悬浮纳米薄膜脱粘力对张力与探针尺度的反常依赖规律, 建立了贯通宏观与微观黏附的统一理论模型。实验表明, 悬浮纳米薄膜的脱粘行为存在显著的薄膜张力和探针尺寸依赖性: 当采用小曲率半径探针时, 脱粘力随薄膜张力增大而显著增强。理论分析表明, 经典基于“接触线”假设的 JKR 型模型只能描述短程接触能主导的宏观黏附极限, 无法解释微观实验中脱粘力的张力依赖性。为此, 本文引入长程范德华作用并建立了薄膜变形-界面作用的多尺度自洽模型, 提出无量纲转换参数 λ , 实现了脱粘力从 JKR 薄膜极限到 Bradley 刚体极限的统一描述。该模型揭示了长程范德华作用与几何非线性变形竞争所导致的机制转变, 为悬浮纳米结构界面黏附的定量表征提供了普适理论框架。

(3) 建立了支撑纳米薄膜等可变形界面跳跃接触失稳的解析理论, 揭示了弹性变形诱导的提前失稳机制。针对 AFM 测量中探针靠近柔性界面的场景, 本文在小变形近似下, 将探针几何间隙场、长程幂律吸引与界面线性弹性响应进行自洽耦合, 构建了统一的摄动解析框架。通过 Green 函数、Hankel 变换及渐近展开, 系统推导了薄可压缩、半无限大和薄不可压缩基底中临界间隙、临界悬臂位置及临界拉力的显式表达。发现范德华引力诱发的微小表面形变会增强尖端局域吸引场, 从而形成正反馈耦合, 使系

统相较刚性判据在更远外部间距处提前发生失稳。进一步推广至广义幂律相互作用后发现,随着吸引场局域性增强,失稳分岔点对非局部弹性变形的敏感性显著提高。上述结果为利用 AFM 力谱定量反演软界面真实长程相互作用参数提供了高精度理论工具。

(4) 实验证实了异质纳米薄膜结构中范德华作用的不可加性,提出了参数化的层数依赖修正。以石墨烯/SiO₂ 异质结构为对象,结合跳出与跳入失稳两类互补实验,系统研究了异质界面中范德华作用的可叠加性问题。结果表明,接触式实验中的表观分离功会受到边界约束、接触构型及几何非线性响应的显著影响,因此难以直接反映本征长程范德华作用。非接触式跳入实验能够更直接地反演相互作用强度。基于此,本文引入层数相关的透明度参数,对石墨烯对基底范德华作用的穿透能力进行了参数化描述。研究发现,1-5 层石墨烯对基底范德华吸引的屏蔽比例约为 15%-50%。该结果与 Lifshitz 理论计算吻合良好,表明异质薄膜结构中范德华作用偏离简单线性叠加的本质来源于多界面电磁涨落模式耦合产生的多体效应。上述发现为二维材料异质结构中长程相互作用的建模与调控提供了直接实验依据和参数化准则。

6.2 展望

尽管本文围绕纳米薄膜体系中的范德华作用,系统研究了其在脱粘、跳跃接触以及异质界面可叠加性表征中的力学行为,并建立了相应的实验与理论分析框架,但受限于实验条件、材料体系以及模型假设,相关问题仍有进一步拓展的空间。结合本文的研究结果,未来可从以下几个方向继续深入:

(1) 场耦合环境下的界面力学行为。本文主要讨论了干燥气氛或近真空条件下的界面相互作用,从而将研究重点集中于范德华作用主导的力学响应。然而,在实际服役环境中,二维材料器件通常处于含湿空气、液相环境或外加电场、温度梯度等多场耦合条件下。此时,毛细力、静电力、溶剂化作用以及热涨落都可能与范德华作用共同影响界面失稳和黏附行为,进而改变脱粘阈值、跳跃接触距离和表观界面能。未来可在实验上系统引入湿度、温度和外场等控制变量,结合原位 AFM 力谱和环境可控测试平台,进一步研究液桥形成、界面吸附层演化与纳米薄膜变形之间的耦合机制,并在理论上建立包含毛细-范德华-弹性协同作用的统一描述框架。

(2) 空间非均匀性对界面力学行为的影响。本文在理论建模中普遍采用了材料参数和界面参数空间均匀分布的理想化假设,但在实际纳米薄膜体系中,鼓泡制备、转移过程以及局部缺陷、皱褶和残余应变等因素,均可能导致薄膜力学性质、界面作用强度及局部间隙分布呈现明显的空间非均匀性。这类非均匀性可能进一步影响悬浮薄膜的脱粘路径、支撑薄膜的跳跃接触临界行为以及异质界面长程范德华作用的定量表征。未来可进一步结合高分辨 AFM 形貌测量、拉曼应变表征及空间变参数建模方法,系统研究局部非均匀性对界面力学响应的影响规律,为纳米薄膜器件的可靠性分析与界面

调控提供更具普适性的理论依据。

(3) 动态黏附与能量耗散机制。本文的分析主要建立在准静态条件下，重点关注平衡路径、临界失稳与表观能量换算关系。但在 M/NEMS 谐振器、高速扫描探针以及周期性接触分离过程中，界面相互作用通常表现出明显的速率依赖和耗散特征。范德华作用不仅决定瞬时吸引力，还可能通过激发局部形变、热涨落和界面摩擦，引入附加阻尼与能量损耗。未来可将本文建立的静态黏附模型拓展到动力学框架中，结合动态 AFM、频率扫描和时域响应测量，研究纳米薄膜在不同加载速率和振动频率下的黏附演化规律，进而揭示界面耗散、薄膜内禀阻尼以及声子-界面耦合对动态黏附行为的影响。这一方向对于理解高频器件中的粘连失效和性能退化具有重要意义。

(4) 范德华异质结中的层间剪切行为与莫尔超晶格效应。本文主要关注法向作用下的界面黏附与失稳行为，而对于二维层状材料而言，切向相互作用同样具有丰富的物理内涵。尤其是在扭转双层石墨烯、过渡金属硫化物异质结等体系中，层间堆垛方式和转角会形成莫尔超晶格，从而使层间势能面呈现周期性调制。这种结构特征不仅会影响层间剪切强度和摩擦行为，也可能反过来改变法向黏附、裂纹扩展与局域接触稳定性。未来可在本文法向界面模型的基础上，进一步将分析推广到切向加载和混合模式分离问题，研究莫尔超晶格、局域堆垛构型及晶格失配对界面力场和摩擦耗散的影响，从而建立连接微观晶格排布与宏观界面力学响应的多尺度理论。

(5) 基于多体效应的界面力场调控。本文在石墨烯/SiO₂ 异质体系中揭示了范德华作用的非简单可叠加特征，并表明二维材料对底层基底的长程作用具有层数依赖的部分屏蔽效应。为了更明确多体效应与连续介质理论之间的关系，未来可进一步改变基底材料，选取具有不同介电性质和表面响应特征的基底体系，并结合层间间隔、覆盖层厚度以及人工微结构等因素，系统研究多界面结构中电磁涨落模式的调制规律，从而检验并拓展相关理论框架在不同异质界面体系中的适用范围与普适性。在此基础上进一步探索通过介电工程实现范德华力的增强、削弱或定向调控。例如，可利用高极化率衬底、多层介质膜系或超表面结构改变界面的有效光学响应，从而实现对纳米颗粒组装、分子吸附、二维材料转移以及远程外延生长过程的精细控制。进一步结合 Lifshitz 理论与实验反演方法，有望发展出面向复杂异质界面的界面力场设计策略。

总体而言，纳米薄膜体系中的范德华作用不仅是一个典型的界面力学问题，也与电磁涨落、多场耦合、材料微结构和器件功能紧密相关。未来若能在更复杂环境、更广材料体系以及更高时空分辨率的实验条件下，对其开展系统研究，将有望进一步推动二维材料界面物理、微纳器件设计以及原子级制造等方向的发展。

参考文献

- [1] Israelachvili J N. Intermolecular and surface forces[M]. Academic Press, 2011.
- [2] Parsegian V A. Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists [M]. Cambridge University Press, 2005.
- [3] Woods L, Dalvit D A R, Tkatchenko A, et al. Materials perspective on Casimir and van der Waals interactions[J]. Reviews of Modern Physics, 2016, 88(4): 045003.
- [4] Liu Y, Huang Y, Duan X. Van der Waals integration before and beyond two-dimensional materials [J]. Nature, 2019, 567(7748): 323-333.
- [5] Cappella B, Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy[J]. Surface Science Reports, 1999, 34(1-3): 1-104.
- [6] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope[J]. Physical Review Letters, 1986, 56(9): 930.
- [7] Bian K, Gerber C, Heinrich A J, et al. Scanning probe microscopy[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2021, 1(1): 36.
- [8] Lifshitz E M. The theory of molecular attractive forces between solids[J]. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1956, 2: 73-83.
- [9] French R H. Origins and applications of London dispersion forces and Hamaker constants in ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(9): 2117-2146.
- [10] Xu P, Alkan M, Gordon M S. Many-body dispersion[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(22): 12343-12356.
- [11] Maboudian R, Howe R T. Critical review: Adhesion in surface micromechanical structures[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1997, 15(1): 1-20.
- [12] Autumn K, Sitti M, Liang Y A, et al. Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002, 99(19): 12252-12256.
- [13] Carlson A, Bowen A M, Huang Y, et al. Transfer printing techniques for materials assembly and micro/nanodevice fabrication[J]. Advanced Materials, 2012, 24(39): 5284-5318.
- [14] Israelachvili J N. The nature of van der Waals forces[J]. Contemporary Physics, 1974, 15(2): 159-178.
- [15] Maugis D. Contact, adhesion and rupture of elastic solids: volume 130[M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- [16] van der Waals, Diderik J. Over de continuïteit van den gas- en vloeistofoestand[D]. Leiden: Universiteit Leiden, 1873.
- [17] Keesom W H. The quadrupole moments of the oxygen and nitrogen molecules[J]. Proceedings of the Koninklijke Akademie van Wetenschappen at Amsterdam, 1921, 23: 939-942.
- [18] Debye P. Van der Waals cohesion forces[J]. Physikalische Zeitschrift, 1920, 21: 178-187.

- [19] London F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte[J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 63(3): 245-279.
- [20] McLachlan A. Effect of the medium on dispersion forces in liquids[J]. Discussions of the Faraday Society, 1965, 40: 239-245.
- [21] Buhmann S Y. Dispersion forces I: Macroscopic quantum electrodynamics and ground-state Casimir, Casimir–Polder and van der Waals forces: volume 247[M]. Springer, 2013.
- [22] Casimir H B, Polder D. The influence of retardation on the London-van der Waals forces[J]. Physical Review, 1948, 73(4): 360.
- [23] Hamaker H C. The London—van der Waals attraction between spherical particles[J]. Physica, 1937, 4(10): 1058-1072.
- [24] Distasio R A, Gobre V V, Tkatchenko A. Many-body van der Waals interactions in molecules and condensed matter[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26(21): 213202.
- [25] Lifshitz I, Kosevich A M. Theory of magnetic susceptibility in metals at low temperatures[J]. Soviet Physics JETP, 1956, 2(4): 636-645.
- [26] Hough D B, White L R. The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1980, 14(1): 3-41.
- [27] Munday J N, Capasso F, Parsegian V A. Measured long-range repulsive Casimir–Lifshitz forces[J]. Nature, 2009, 457(7226): 170-173.
- [28] Tomlinson G A. Molecular cohesion[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1928, 6(37): 695-712.
- [29] Bradley R S. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1932, 13(86): 853-862.
- [30] Derjaguin B V, Titijevskaia A S, Abrikosova I, et al. Investigations of the forces of interaction of surfaces in different media and their application to the problem of colloid stability[J]. Discussions of the Faraday Society, 1954, 18: 24-41.
- [31] Derjaguin B V, Abrikosova I, Lifshitz E. Direct measurement of molecular attraction between solids separated by a narrow gap[J]. Quarterly Reviews, Chemical Society, 1956, 10(3): 295-329.
- [32] Tabor D, Winterton R S. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1969, 312(1511): 435-450.
- [33] Israelachvili J N, Tabor D. The measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1972, 331(1584): 19-38.
- [34] Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope[J]. Nature, 1991, 353(6341): 239-241.
- [35] Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Measurement of forces in liquids using a force microscope [J]. Langmuir, 1992, 8(7): 1831-1836.
- [36] Lamoreaux S K. Demonstration of the Casimir force in the 0.6 to 6 μm range[J]. Physical Review

- Letters, 1997, 78(1): 5.
- [37] Sedighi M, Svetovoy V, Palasantzas G. Casimir force measurements from silicon carbide surfaces [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(8): 085434.
- [38] Behunin R, Intravaia F, Dalvit D, et al. Modeling electrostatic patch effects in Casimir force measurements[J]. *Physical Review A*, 2012, 85(1): 012504.
- [39] Behunin R, Dalvit D A, Decca R, et al. Kelvin probe force microscopy of metallic surfaces used in Casimir force measurements[J]. *Physical Review A*, 2014, 90(6): 062115.
- [40] Garrett J L, Somers D A, Munday J N. Measurement of the Casimir force between two spheres[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(4): 040401.
- [41] Prieve D C. Measurement of colloidal forces with tirm[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 82(1-3): 93-125.
- [42] Rodriguez A W, Capasso F, Johnson S G. The Casimir effect in microstructured geometries[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(4): 211-221.
- [43] Axilrod B, Teller E. Interaction of the van der Waals type between three atoms[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1943, 11(6): 299-300.
- [44] Muto Y. Force between nonpolar molecules[J]. *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan*, 1943, 17: 629-631.
- [45] Wagner C, Fournier N, Ruiz V G, et al. Non-additivity of molecule-surface van der Waals potentials from force measurements[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5568.
- [46] Loskill P, Hähl H, Faidt T, et al. Is adhesion superficial? Silicon wafers as a model system to study van der Waals interactions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, 179: 107-113.
- [47] Loskill P, Puthoff J, Wilkinson M, et al. Macroscale adhesion of gecko setae reflects nanoscale differences in subsurface composition[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2013, 10(78): 20120587.
- [48] Pires L B, Ether D S, Spreng B, et al. Probing the screening of the Casimir interaction with optical tweezers[J]. *Physical Review Research*, 2021, 3(3): 033037.
- [49] Tsoi S, Dev P, Friedman A L, et al. Van der Waals screening by single-layer graphene and molybdenum disulfide[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12410-12417.
- [50] Chiou Y C, Olukan T A, Almahri M A, et al. Direct measurement of the magnitude of the van der Waals interaction of single and multilayer graphene[J]. *Langmuir*, 2018, 34(41): 12335-12343.
- [51] Wang G, Dai Z, Wang Y, et al. Measuring interlayer shear stress in bilayer graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(3): 036101.
- [52] Wang X, Kou Z, Qiao R, et al. Many-body van der Waals interactions in multilayer structures studied by atomic force microscopy[J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 324.
- [53] Rafiee J, Mi X, Gullapalli H, et al. Wetting transparency of graphene[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(3): 217-222.
- [54] Kim G T, Gim S J, Cho S M, et al. Wetting-transparent graphene films for hydrophobic water-harvesting surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(30): 5166-5172.
- [55] Aria A I, Kidambi P R, Weatherup R S, et al. Time evolution of the wettability of supported graphene under ambient air exposure[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(4): 2215-2224.

- [56] Chen X, Yang Z, Feng S, et al. How universal is the wetting aging in 2D materials?[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(8): 5670-5677.
- [57] Shih C J, Wang Q H, Lin S, et al. Breakdown in the wetting transparency of graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(17): 176101.
- [58] Shih C J, Strano M S, Blankschtein D. Wetting translucency of graphene[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(10): 866-869.
- [59] Raj R, Maroo S C, Wang E N. Wettability of graphene[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1509-1515.
- [60] Suk J W, Na S R, Stromberg R J, et al. Probing the adhesion interactions of graphene on silicon oxide by nanoindentation[J]. *Carbon*, 2016, 103: 63-72.
- [61] van engers C D, Cousens N E, Babenko V, et al. Direct measurement of the surface energy of graphene [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3815-3821.
- [62] Grimme S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787-1799.
- [63] Tkatchenko A, Distasio jr R A, Car R, et al. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(23): 236402.
- [64] Becke A D, Johnson E R. Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(15): 154104.
- [65] Akinwande D, Brennan C J, Bunch J S, et al. A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—graphene and beyond[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2017, 13: 42-77.
- [66] Gupta A, Sakthivel T, Seal S. Recent development in 2D materials beyond graphene[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 73: 44-126.
- [67] Chen C M, Yang S. Wrinkling instabilities in polymer films and their applications[J]. *Polymer International*, 2012, 61(7): 1041-1047.
- [68] Ramanathan M, Darling S B. Mesoscale morphologies in polymer thin films[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36: 793-812.
- [69] Huang Y, Pan Y H, Yang R, et al. Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2453.
- [70] Liu M, Zhang X, Wu W, et al. One-step chemical exfoliation of graphite to 100% few-layer graphene with high quality and large size at ambient temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 181-185.
- [71] Wang W, Ma X, Dai Z, et al. Mechanical behavior of blisters spontaneously formed by multilayer 2D materials[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(12): 2101939.
- [72] Ghatak A, Chaudhury M K, Shenoy V, et al. Meniscus instability in a thin elastic film[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(20): 4329.
- [73] Reserbat-plantey A, Kalita D, Han Z, et al. Strain superlattices and macroscale suspension of graphene induced by corrugated substrates[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(9): 5044-5051.
- [74] Li H, Contryman A W, Qian X, et al. Optoelectronic crystal of artificial atoms in strain-textured molybdenum disulphide[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7381.
- [75] Lee M, Davidovikj D, Sajadi B, et al. Sealing graphene nanodrums[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(8):

- 5313-5318.
- [76] Liu C, Li X, Wang Y, et al. Remote epitaxy and exfoliation of vanadium dioxide via sub-nanometer thick amorphous interlayer[J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 150.
- [77] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures [J]. *Science*, 2016, 353(6298): aac9439.
- [78] Mas-balleste R, Gomez-navarro C, Gomez-herrero J, et al. 2D materials: To graphene and beyond [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 20-30.
- [79] Dai Z, Liu L, Zhang Z. Strain engineering of 2D materials: Issues and opportunities at the interface [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(45): 1805417.
- [80] Das S, Arnold A J, Schulman D S. Contact engineering for 2D materials and devices[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 3037-3058.
- [81] Raos G, Zappone B. Polymer adhesion: Seeking new solutions for an old problem[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(23): 10617-10644.
- [82] Cheng T, Zhang Y, Lai W Y, et al. Stretchable thin-film electrodes for flexible electronics with high deformability and stretchability[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(22): 3349-3376.
- [83] Heremans P, Tripathi A K, de jamblinne de meus A, et al. Mechanical and electronic properties of thin-film transistors on plastic, and their integration in flexible electronic applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4266-4282.
- [84] Azeredo J, Azevedo N F, Briandet R, et al. Critical review on biofilm methods[J]. *Critical reviews in microbiology*, 2017, 43(3): 313-351.
- [85] Timoshenko S P, Woinowsky-krieger S. *Theory of plates and shells*[M]. New York: McGraw-Hill, 1959.
- [86] Johnson K L, Kendall K, Roberts A D. Surface energy and the contact of elastic solids[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1971, 324(1558): 301-313.
- [87] Derjaguin B V, Muller V M, Toporov Y P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, 53(2): 314-326.
- [88] Hutchinson J W, Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials[M]//*Advances in Applied Mechanics: volume 29*. Academic Press, 1992: 63-191.
- [89] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2458-2462.
- [90] Dai Z, Hou Y, Sanchez D A, et al. Interface-governed deformation of nanobubbles and nanotents formed by two-dimensional materials[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(26): 266101.
- [91] Haigh S J, Gholinia A, Jalil R, et al. Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(9): 764-767.
- [92] Huang M, Pascal T A, Kim H, et al. Electronic- mechanical coupling in graphene from in situ nanoindentation experiments and multiscale atomistic simulations[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(3): 1241-1246.
- [93] Vagli G, Tian T, Naef F, et al. Strong repulsive lifshitz-van der Waals forces on suspended graphene [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 7726.

- [94] Jiang H, Zheng L, Liu Z, et al. Two-dimensional materials: From mechanical properties to flexible mechanical sensors[J]. *Infomat*, 2020, 2(6): 1077-1094.
- [95] Koenig S P, Boddeti N G, Dunn M L, et al. Ultrastrong adhesion of graphene membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(9): 543-546.
- [96] Cao J, Dai Z, Yu C, et al. Fracture mechanics of 2D crystal blisters with irregular geometry[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025: e09438.
- [97] Li Z, Kinloch I A, Young R J, et al. Deformation of wrinkled graphene[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 3917-3925.
- [98] Sanchez D A, Yuan L, Leventhal A, et al. From auto-kirigami to drumheads: Suspended, self-tearing, and strained graphene nanostructures formed by nanoindentation[J]. *Langmuir*, 2025, 41(7): 4491-4497.
- [99] Annett J, Cross G L. Self-assembly of graphene ribbons by spontaneous self-tearing and peeling from a substrate[J]. *Nature*, 2016, 535(7611): 271-275.
- [100] Sun P, Yang Q, Kuang W, et al. Limits on gas impermeability of graphene[J]. *Nature*, 2020, 579: 229-232.
- [101] Liu X, Boddeti N G, Szpunar M R, et al. Observation of pull-in instability in graphene membranes under interfacial forces[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2309-2313.
- [102] Scharfenberg S, Mansukhani N, Chialvo C, et al. Observation of a snap-through instability in graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(2).
- [103] Zhang J, Chen P, Peng J, et al. Recent progress in contact probing methods of two-dimensional materials and van der Waals heterostructures[J]. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 2022, 8: 912134.
- [104] Tas N, Gui C, Elwenspoek M. Static friction in elastic adhesion contacts in MEMS[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2003, 17(4): 547-561.
- [105] Huang Y, Vasan A S S, Doraiswami R, et al. MEMS reliability review[J]. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2012, 12(2): 482-493.
- [106] Delrio F W, De boer M P, Knapp J A, et al. The role of van der Waals forces in adhesion of micro-machined surfaces[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(8): 629-634.
- [107] Palasantzas G, Sedighi M, Svetovoy V B. Applications of Casimir forces: Nanoscale actuation and adhesion[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 117(12).
- [108] Toku Y, Kobayashi K, Muraoka M. Repositioning technique in nanowire manipulation by oscillating gripper[J]. *Micro & Nano Letters*, 2013, 8(2): 63-65.
- [109] Aykol M, Hou B, Dhall R, et al. Clamping instability and van der Waals forces in carbon nanotube mechanical resonators[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2426-2430.
- [110] Liu N, Bai Y L, Xia M F, et al. Combined effect of surface tension, gravity and van der Waals force induced by a non-contact probe tip on the shape of liquid surface[J]. *Chinese Physics Letters*, 2005, 22(8): 2012.
- [111] Huang Q, Wu H, Cai P, et al. Atomic force microscopy measurements of bacterial adhesion and biofilm formation onto clay-sized particles[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 16857.
- [112] 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.
- [113] Rutland M W, Tyrrell J W, Attard P. Analysis of atomic force microscopy data for deformable materials[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2004, 18(10): 1199-1215.
- [114] Rokni H, Lu W. Direct measurements of interfacial adhesion in 2D materials and van der Waals heterostructures in ambient air[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5607.
- [115] Li B, Yin J, Liu X, et al. Probing van der Waals interactions at two-dimensional heterointerfaces[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(6): 567-572.
- [116] Agmon L, Almog R, Gaspar D, et al. Nanoscale contact mechanics of the interactions at monolayer MoS₂ interfaces with au and si[J]. *Tribology International*, 2022, 174: 107734.
- [117] Jiang T, Zhu Y. Measuring graphene adhesion using atomic force microscopy with a microsphere tip [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(24): 10760-10766.
- [118] Boddeti N G, Long R, Dunn M L. Adhesion mechanics of graphene on textured substrates[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2016, 97: 56-74.
- [119] Hu J, Youssefian S, Obayemi J, et al. Investigation of adhesive interactions in the specific targeting of triptorelin-conjugated peg-coated magnetite nanoparticles to breast cancer cells[J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 71: 363-378.
- [120] Kroner E, Maboudian R, Arzt E. Adhesion characteristics of PDMS surfaces during repeated pull-off force measurements[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12(5): 398-404.
- [121] Viljoen A, Mathelié-guinlet M, Ray A, et al. Force spectroscopy of single cells using atomic force microscopy[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1(1): 63.
- [122] Pyrgiotakis G, Blattmann C O, Demokritou P. Real-time nanoparticle–cell interactions in physiological media by atomic force microscopy[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(7): 1681-1690.
- [123] Krieg M, Fläschner G, Alsteens D, et al. Atomic force microscopy-based mechanobiology[J]. *Nature Reviews Physics*, 2019, 1(1): 41-57.
- [124] Helenius J, Heisenberg C P, Gaub H E, et al. Single-cell force spectroscopy[J]. *Journal of Cell Science*, 2008, 121(11): 1785-1791.
- [125] Leckband D, Israelachvili J. Intermolecular forces in biology[J]. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 2001, 34(2): 105-267.
- [126] Galliano A, Bistac S, Schultz J. The role of free chains in adhesion and friction of poly (dimethylsiloxane)(PDMS) networks[J]. *The Journal of Adhesion*, 2003, 79(10): 973-991.
- [127] Ruths M, Granick S. Rate-dependent adhesion between polymer and surfactant monolayers on elastic substrates[J]. *Langmuir*, 1998, 14(7): 1804-1814.
- [128] Wang H, Evans D, Voelcker N H, et al. Modulation of substrate van der Waals forces using varying thicknesses of polymer overlayers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 690-699.
- [129] Mortagne C, Chireux V, Ledesma-alonso R, et al. Near-field deformation of a liquid interface by atomic force microscopy[J]. *Physical Review E*, 2017, 96(1): 012802.
- [130] Chireux V, Protat M, Risso F, et al. Jump-to-contact instability: The nanoscale mechanism of droplet coalescence in air[J]. *Physical Review Fluids*, 2018, 3(10): 102001.

- [131] Ledesma-alonso R, Legendre D, Tordjeman P. Nanoscale deformation of a liquid surface[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(10): 106104.
- [132] Greenwood J. Adhesion of elastic spheres[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1997, 453(1961): 1277-1297.
- [133] Feng J Q. Contact behavior of spherical elastic particles: a computational study of particle adhesion and deformations[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 172(1-3): 175-198.
- [134] Wu J J. The jump-to-contact distance in atomic force microscopy measurement[J]. *The Journal of Adhesion*, 2010, 86(11): 1071-1085.
- [135] Ciavarella M, Greenwood J, Barber J. Effect of tabor parameter on hysteresis losses during adhesive contact[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2017, 98: 236-244.
- [136] Yin P, Ma M. Efficient and robust fabrication of microscale graphene drums[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(12): 6596-6602.
- [137] Wang G, Dai Z, Xiao J, et al. Bending of multilayer van der Waals materials[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(11): 116101.
- [138] Tedeschi D, Blundo E, Felici M, et al. Controlled micro/nanodome formation in proton-irradiated bulk transition-metal DIIChalcogenides[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(44): 1903795.
- [139] He L, Wang H, Chen L, et al. Isolating hydrogen in hexagonal boron nitride bubbles by a plasma treatment[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2815.
- [140] Levy N, Burke S, Meaker K, et al. Strain-induced pseudo-magnetic fields greater than 300 tesla in graphene nanobubbles[J]. *Science*, 2010, 329(5991): 544-547.
- [141] Dai Z, Lu N, Liechti K M, et al. Mechanics at the interfaces of 2D materials: Challenges and opportunities[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2020, 24(4): 100837.
- [142] Lloyd D, Liu X, Boddeti N, et al. Adhesion, stiffness, and instability in atomically thin mos₂ bubbles [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5836-5841.
- [143] Cui X, Liu L, Dong W, et al. Mechanics of 2D material bubbles[J]. *Nano Research*, 2023, 16(12): 13434-13449.
- [144] Sanchez D A, Dai Z, Lu N. 2D material bubbles: Fabrication, characterization, and applications[J]. *Trends in Chemistry*, 2021, 3(3): 204-217.
- [145] Boddeti N G, Koenig S P, Long R, et al. Mechanics of adhered, pressurized graphene blisters[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2013, 80(4): 040909.
- [146] Boddeti N G, Liu X, Long R, et al. Graphene blisters with switchable shapes controlled by pressure and adhesion[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 6216-6221.
- [147] Montelius L, Tegenfeldt J, Van heeren P. Direct observation of the atomic force microscopy tip using inverse atomic force microscopy imaging[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1994, 12(3): 2222-2226.
- [148] Sader J E, Chon J W, Mulvaney P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999, 70(10): 3967-3969.
- [149] Yasuda S, Tamura K, Terasawa T o, et al. Confinement of hydrogen molecules at graphene-metal

- interface by electrochemical hydrogen evolution reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(9): 5300-5307.
- [150] Wang J, Sorescu D, Jeon S, et al. Atomic intercalation to measure adhesion of graphene on graphite [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13263.
- [151] Larciprete R, Colonna S, Ronci F, et al. Self-assembly of graphene nanoblisters sealed to a bare metal surface[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(3): 1808-1817.
- [152] Villarreal R, Lin P C, Faraji F, et al. Breakdown of universal scaling for nanometer-sized bubbles in graphene[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(19): 8103-8110.
- [153] Blundo E, Surrente A, Spirito D, et al. Vibrational properties in highly strained hexagonal boron nitride bubbles[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(4): 1525-1533.
- [154] Blundo E, Felici M, Yildirim T, et al. Evidence of the direct-to-indirect band gap transition in strained two-dimensional ws_2 , mos_2 , and wse_2 [J]. *Physical Review Research*, 2020, 2(1): 012024.
- [155] Blundo E, Di giorgio C, Pettinari G, et al. Engineered creation of periodic giant, nonuniform strains in mos_2 monolayers[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(22): 2000621.
- [156] Di giorgio C, Blundo E, Pettinari G, et al. Nanoscale measurements of elastic properties and hydrostatic pressure in h₂-bulged MoS_2 membranes[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(23): 2001024.
- [157] Chen Y, Wang Y, Shen W, et al. Strain and interference synergistically modulated optical and electrical properties in res_2 /graphene heterojunction bubbles[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 16271-16280.
- [158] Jain A, Bharadwaj P, Heeg S, et al. Minimizing residues and strain in 2D materials transferred from PDMS[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(26): 265203.
- [159] Hou Y, Ren X, Fan J, et al. Preparation of twisted bilayer graphene via the wetting transfer method [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40958-40967.
- [160] Sanchez D A, Dai Z, Wang P, et al. Mechanics of spontaneously formed nanoblisters trapped by transferred 2D crystals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(31): 7884-7889.
- [161] Pizzocchero F, Gammelgaard L, Jessen B S, et al. The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1-10.
- [162] Purdie D, Pugno N, Taniguchi T, et al. Cleaning interfaces in layered materials heterostructures[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 5387.
- [163] Gasparutti I, Song S H, Neumann M, et al. How clean is clean? Recipes for van der Waals heterostructure cleanliness assessment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7701-7709.
- [164] Hou Y, Dai Z, Zhang S, et al. Elastocapillary cleaning of twisted bilayer graphene interfaces[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 5069.
- [165] Khestanova E, Guinea F, Fumagalli L, et al. Universal shape and pressure inside bubbles appearing in van der Waals heterostructures[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1-10.
- [166] Rao Y, Kim E, Dai Z, et al. Size-dependent shape characteristics of 2D crystal blisters[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2023, 175: 105286.
- [167] Dong W, Dai Z, Liu L, et al. Toward clean 2D materials and devices: Recent progress in transfer and

- cleaning methods[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2303014.
- [168] Kretinin A, Cao Y, Tu J, et al. Electronic properties of graphene encapsulated with different two-dimensional atomic crystals[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3270-3276.
- [169] Xu K, Cao P, Heath J. Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions[J]. *Science*, 2010, 329(5996): 1188-1191.
- [170] Wu S, He F, Xie G, et al. Super-slippy degraded black phosphorus/silicon dioxide interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7717-7726.
- [171] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, et al. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 6964-6970.
- [172] Budania P, Baine P, Montgomery J, et al. Long-term stability of mechanically exfoliated mos₂ flakes [J]. *Mrs Communications*, 2017, 7(4): 813-818.
- [173] Mirabelli G, McGeough C, Schmidt M, et al. Air sensitivity of mos₂, mose₂, mote₂, hfs₂, and hfse₂ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(12): 125102.
- [174] Kim H H, Yang J W, Jo S B, et al. Substrate-induced solvent intercalation for stable graphene doping [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1155-1162.
- [175] Li Y, Wang B, Li W, et al. Dynamic, spontaneous blistering of substrate-supported graphene in aciDIC solutions[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 6145-6152.
- [176] Zong Z, Chen C L, Dokmeci M, et al. Direct measurement of graphene adhesion on silicon surface by intercalation of nanoparticles[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(2): 026104.
- [177] Gao X, Yu X, Li B, et al. Measuring graphene adhesion on silicon substrate by single and dual nanoparticle-loaded blister[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(7): 1601023.
- [178] Wang C, Shokuhfar T, Klie R. Precise in situ modulation of local liquid chemistry via electron irradiation in nanoreactors based on graphene liquid cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7716-7722.
- [179] Binder J, Dabrowska A, Tokarczyk M, et al. Epitaxial hexagonal boron nitride for hydrogen generation by radiolysis of interfacial water[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(4): 1267-1272.
- [180] Stolyarova E, Stolyarov D, Bolotin K, et al. Observation of graphene bubbles and effective mass transport under graphene films[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 332-337.
- [181] An H, Tan B, Moo J, et al. Graphene nanobubbles produced by water splitting[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(5): 2833-2838.
- [182] Jia P, Chen W, Qiao J, et al. Programmable graphene nanobubbles with three-fold symmetric pseudo-magnetic fields[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-6.
- [183] Lee J H, Tan J Y, Toh C T, et al. Nanometer thick elastic graphene engine[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2677-2680.
- [184] Zhang X, Zhang H, Cao S, et al. Construction of position-controllable graphene bubbles in liquid nitrogen with assistance of low-power laser[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(50): 56260-56268.
- [185] Bampoulis P, Teernstra V J, Lohse D, et al. Hydrophobic ice confined between graphene and MoS₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(47): 27079-27084.
- [186] Pandey M, Kumar R. Polymer curing assisted formation of optically visible sub-micron blisters of

- multilayer graphene for local strain engineering[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2022, 34(24): 245401.
- [187] Yu C, Dai Z. Characterizing the wetting behavior of 2D materials: a review[J]. *Journal of Materials Informatics*, 2023, 3: 20.
- [188] Vasu K, Prestat E, Abraham J, et al. Van der Waals pressure and its effect on trapped interlayer molecules[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 12168.
- [189] Sun P, Yagmurcukardes M, Zhang R, et al. Exponentially selective molecular sieving through angstrom pores[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 7146.
- [190] Nicholl R J, Conley H J, Lavrik N V, et al. The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8789.
- [191] Schaibley J R, Yu H, Clark G, et al. Valleytronics in 2D materials[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(11): 16055.
- [192] Jimenez V O, Kalappattil V, Eggers T, et al. A magnetic sensor using a 2D van der Waals ferromagnetic material[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 4789.
- [193] Lemme M C, Wagner S, Lee K, et al. Nanoelectromechanical sensors based on suspended 2D materials[J]. *Research*, 2020, 2020.
- [194] Khan Z, Kermany A, Öchsner A, et al. Mechanical and electromechanical properties of graphene and their potential application in MEMS[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(5): 053003.
- [195] Fonash S J. An overview of dry etching damage and contamination effects[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(12): 3885.
- [196] Saga K, Hattori T. Identification and removal of trace organic contamination on silicon wafers stored in plastic boxes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(10): 3279.
- [197] Cui X, Dong W, Feng S, et al. Extra-high mechanical and phononic anisotropy in black phosphorus blisters[J]. *Small*, 2023, 19(45): 2301959.
- [198] Berry V. Impermeability of graphene and its applications[J]. *Carbon*, 2013, 62: 1-10.
- [199] Darlington T P, Krayev A, Venkatesh V, et al. Facile and quantitative estimation of strain in nanobubbles with arbitrary symmetry in 2D semiconductors verified using hyperspectral nano-optical imaging [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(2): 024702.
- [200] Dai Z. Analytical solutions for circular elastic membranes under pressure[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2024, 91(8): 081002.
- [201] Box F, Domino L, Corvo T O, et al. Delamination from an adhesive sphere: Curvature-induced dewetting versus buckling[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2023, 120(12): e2212290120.
- [202] Liu S, He J, Rao Y, et al. Conformability of flexible sheets on spherical surfaces[J]. *Science Advances*, 2023, 9(16): eadf2709.
- [203] Corzo D, Tostado-blázquez G, Baran D. Flexible electronics: status, challenges and opportunities[J]. *Frontiers in Electronics*, 2020, 1: 594003.
- [204] Bico J, Reyssat É, Roman B. Elastocapillarity: when surface tension deforms elastic solids[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2018, 50(1): 629-659.

- [205] Tas N, Sonnenberg T, Jansen H, et al. Stiction in surface micromachining[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1996, 6(4): 385.
- [206] Yi X, Shi X, Gao H. Cellular uptake of elastic nanoparticles[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(9): 098101.
- [207] Shanahan M E. Adhesion of a punch to a thin membrane[J]. *Comptes Rendus De L'académie des Sciences-Series IV-Physics*, 2000, 1(4): 517-522.
- [208] Borodich F M, Galanov B A. Contact probing of stretched membranes and adhesive interactions: graphene and other two-dimensional materials[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2016, 472(2195): 20160550.
- [209] Yuan W, Wang G. Adhesion between a rigid sphere and a stretched membrane using the dugdale model[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2021, 208: 214-220.
- [210] Argatov I I. Indentation mapping of stretched adhesive membranes[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2021, 477(2251): 20210349.
- [211] Mansfield E H. *The bending and stretching of plates*[M]. Cambridge University Press, 1989.
- [212] Davidovitch B, Vella D. Partial wetting of thin solid sheets under tension[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(24): 4913-4934.
- [213] Majidi C, Adams G G. A simplified formulation of adhesion problems with elastic plates[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009, 465(2107): 2217-2230.
- [214] Wang P, Gao W, Cao Z, et al. Numerical analysis of circular graphene bubbles[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2013, 80(4): 040905.
- [215] Mansfield E H. *The bending and stretching of plates*[M]. Cambridge University Press, 1989.
- [216] Glassmaker N, Hui C. Elastica solution for a nanotube formed by self-adhesion of a folded thin film [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(6): 3429-3434.
- [217] Dai Z, Lu N. Poking and bulging of suspended thin sheets: Slippage, instabilities, and metrology[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2021, 149: 104320.
- [218] Ashby P D, Chen L, Lieber C M. Probing intermolecular forces and potentials with magnetic feedback chemical force microscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(39): 9467-9472.
- [219] Derjaguin B. Untersuchungen ueber die reibung und adhaesion, IV: Theorie des anhaftens kleiner teilchen[J]. *Kolloid-zeitschrift*, 1934, 69(2): 155-164.
- [220] Dai Z, Vella D. Droplets on lubricated surfaces: The slow dynamics of skirt formation[J]. *Physical Review Fluids*, 2022, 7(5): 054003.
- [221] Rallabandi B. Fluid-elastic interactions near contact at low reynolds number[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2024, 56(1): 491-519.
- [222] Polyanin A D. *Handbook of linear partial differential equations for engineers and scientists*[M]. Chapman and Hall/CRC, 2001.
- [223] London F. The general theory of molecular forces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1937, 33: 8b-26.
- [224] Guimarães C F, Gasperini L, Marques A P, et al. The stiffness of living tissues and its implications

- for tissue engineering[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(5): 351-370.
- [225] Rao Y, Lu N. Effects of adhesive and frictional contacts on the nanoindentation of two-dimensional material drumheads[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2024, 192: 105828.
- [226] Costa L, Li-destri G, Pontoni D, et al. Liquid–liquid interfacial imaging using atomic force microscopy[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(16): 1700203.
- [227] Style R W, Dufresne E R. Static wetting on deformable substrates, from liquids to soft solids[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(27): 7177-7184.
- [228] Dillard D A, Mukherjee B, Karnal P, et al. A review of winkler’s foundation and its profound influence on adhesion and soft matter applications[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(19): 3669-3683.
- [229] Bertin V, Amarouchene Y, Raphaël E, et al. Soft-lubrication interactions between a rigid sphere and an elastic wall[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 933: A23.
- [230] Fang Z, Dai Z, Wang B, et al. Pull-to-peel of two-dimensional materials for the simultaneous determination of elasticity and adhesion[J]. *Nano Letters*, 2022, 23(2): 742-749.
- [231] Sneddon I N. *Fourier transforms*[M]. Courier Corporation, 1995.
- [232] Hannah M. Contact stress and deformation in a thin elastic layer[J]. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 1951, 4(1): 94-105.
- [233] Liu M, Gomez M, Vella D. Delayed bifurcation in elastic snap-through instabilities[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2021, 151: 104386.
- [234] Ciavarella M, Joe J, Papangelo A, et al. The role of adhesion in contact mechanics[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2019, 16(151): 20180738.
- [235] Li J, Zhang G, Wang L, et al. Indentation of a plate on a thin transversely isotropic elastic layer[J]. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2025, 38(2): 331-340.
- [236] Abramowitz M, Stegun I A. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables: volume 55*[M]. US Government Printing Office, 1968.
- [237] Tavakol B, Froehlicher G, Holmes D P, et al. Extended lubrication theory: improved estimates of flow in channels with variable geometry[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2017, 473(2206): 20170234.
- [238] Chandler T G J, Vella D. Validity of winkler’s mattress model for thin elastomeric layers: beyond poisson’s ratio[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2020, 476(2242).
- [239] Hermann J, Distasio jr R A, Tkatchenko A. First-principles models for van der Waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(6): 4714-4758.
- [240] Park M, Maekawa T, Hwang K, et al. Remote epitaxy and freestanding wide bandgap semiconductor membrane technology[J]. *Nature Reviews Electrical Engineering*, 2024, 1(10): 680-689.
- [241] Liu X, Zhang Z, Guo W. Van der Waals screening by graphenelike monolayers[J]. *Physical Review B*, 2018, 97(24): 241411.
- [242] Hauseux P, Ambrosetti A, Bordas S P, et al. Colossal enhancement of atomic force response in van der Waals materials arising from many-body electronic correlations[J]. *Physical Review Letters*, 2022,

- 128(10): 106101.
- [243] Dong W, Dai Z, Liu L, et al. Toward clean 2D materials and devices: Recent progress in transfer and cleaning methods[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(22): 2303014.
- [244] Barber J R. *Contact mechanics: volume 20*[M]. Springer, 2018.
- [245] Gao W, Huang R. Thermomechanics of monolayer graphene: Rippling, thermal expansion and elasticity[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2014, 66: 42-58.
- [246] Ahmadpoor F, Wang P, Huang R, et al. Thermal fluctuations and effective bending stiffness of elastic thin sheets and graphene: A nonlinear analysis[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2017, 107: 294-319.
- [247] Style R W, Jagota A, Hui C Y, et al. Elastocapillarity: surface tension and the mechanics of soft solids [J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2017, 8(1): 99-118.
- [248] Zhang P, Ma L, Fan F, et al. Fracture toughness of graphene[J]. *Nature Communications*, 2014, 5 (3782): 1-7.
- [249] Dai Z, Hou Y, Sanchez D A, et al. Interface-governed deformation of nanobubbles and nanotents formed by two-dimensional materials[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121: 266101.
- [250] Berciaud S, Ryu S, Brus L E, et al. Probing the intrinsic properties of exfoliated graphene: Raman spectroscopy of free-standing monolayers[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 346-352.
- [251] Mohiuddin T, Lombardo A, Nair R, et al. Uniaxial strain in graphene by raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(20): 205433.
- [252] Li M, Reimers J R, Dobson J F, et al. Faraday cage screening reveals intrinsic aspects of the van der Waals attraction[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(44): E10295-E10302.
- [253] Krajina B A, Kocherlakota L S, Overney R M. Direct determination of the local Hamaker constant of inorganic surfaces based on scanning force microscopy[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 141 (16).
- [254] Chen Y F, Kwei C, Tung C. Optical-constants model for semiconductors and insulators[J]. *Physical Review B*, 1993, 48(7): 4373.
- [255] Djurišić A B, Li E H. Optical properties of graphite[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(10): 7404-7410.

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

个人简历

1995年6月出生于辽宁省朝阳市。

2014年9月考入沈阳农业大学水利学院土木工程专业，2018年7月本科毕业并获得土木工程学士学位。

2019年9月考入四川大学空天科学与工程学院航空工程专业，2022年7月硕士毕业并获得航空工程硕士学位。

2022年9月考入北京大学力学与工程科学学院攻读固体力学博士学位。

科研成果

- [1] C Yu, W Zeng, Z Kou, W Wang, L Wang, Q Li, X Liu, Z Dai. Transparency of graphene to solid-solid van der Waals interactions[J]. Physical Review Letters, 2025, 135: 156202. (SCI 收录期刊; WOS 号:001597305400008; IF=9.0)
- [2] C Yu, W Zeng, B Wang, X Cui, Z Gao, J Yin, L Liu, X Wei, Y Wei, Z Dai. Stiffer is stickier: adhesion in elastic nanofilms[J]. Nano Letters, 2025, 25(5): 1876-1882. (SCI 收录期刊; WOS 号:001387069900001; IF=9.1)
- [3] C Yu, Z Dai. Premature jump-to-contact with elastic surfaces[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2024, 193: 105919. (SCI 收录期刊; WOS 号:001350185200001; IF=6.0)
- [4] C Yu, J Cao, S Zhu, Z Dai. Preparation and modeling of graphene bubbles to obtain strain-induced pseudomagnetic fields[J]. Materials, 2024, 17(12): 2889. (SCI 收录期刊; WOS 号:001256085700001; IF=3.2)
- [5] C Yu, Z Dai. Characterizing the wetting behavior of 2D materials: a review[J]. Journal of Materials Informatics, 2023, 3: 20. (ESCI 收录期刊; 收录号: 001326995900002; IF=5.6)
- [6] Z Gao, W Zheng, X Liu, Z Kou, Z Liu, X Wang, Y Long, C Yu, B Li, J Li, X Li, R Qiao, X Liu, L Wang, Z Dai, J Yin. Visualizing elastocapillary expansion of graphene through bulge tests[J]. Nano Letters, 2026, 26(3): 1118-1124. (SCI 收录期刊; WOS 号:001661975600001; IF=9.1)

- [7] W Zheng, Z Gao, **C Yu**, J Yin, Z Dai. Revealing surface tension in elastic membranes via indentation[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2026, 83: 102455. (SCI 收录期刊; WOS 号:001688968100001; IF=4.5)
- [8] B Wang, **C Yu**, Y Jiang, C Tian, J Tian, S Li, Z Fang, M Li, W Wu, Z Dai, T Taniguchi, K Watanabe, Q Chen, X Wei. Dielectric strength weakening of hexagonal boron nitride nanosheets under mechanical stress[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 8078. (SCI 收录期刊; WOS 号:001565367400008; IF=15.7)
- [9] J Cao, Z Dai, **C Yu**, W Wang, X Wei, Y Wei. Fracture mechanics of 2D crystal blisters with irregular geometry[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 36(1): e09438. (SCI 收录期刊; WOS 号:001525732000001; IF=19.0)
- [10] H Li, **C Yu**, Z Dai. Regimes in the axisymmetric stiction of thin elastic plates[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2024, 284: 109740. (SCI 收录期刊; WOS 号:001324450700001; IF=9.4)
- [11] Z Fang, Z Dai, B Wang, Z Tian, **C Yu**, Q Chen, X Wei. Pull-to-peel of two-dimensional materials for the simultaneous determination of elasticity and adhesion[J]. *Nano Letters*, 2022,23(2): 742-749. (SCI 收录期刊; WOS 号:000893708500001; IF=9.1)

获得荣誉

- [1] 北京市普通高等学校优秀毕业生, 2026-04.
- [2] 北京大学优秀毕业生, 2026-04.
- [3] 北京市三好学生, 2026-01.
- [4] 第七届低维材料力学青年研讨会优秀墙报一等奖, 2025-11.
- [5] 国家奖学金, 2025-10.
- [6] 北京大学学术创新奖, 2025-10.
- [7] 北京大学三好学生标兵, 2025-10.
- [8] 北京大学工学院第十一届“学术十杰”, 2025-05.
- [9] 北京力学学会第 31 届学术年会优秀论文奖, 2025-03.
- [10] 北京大学学习优秀奖, 2024-10.
- [11] 北京大学三等奖学金, 2023-10.
- [12] 北京大学优秀科研奖, 2023-10.

致谢

行文至此，博士求学的四年终于走到了一个可以回望的节点。回首燕园春夏秋冬，许多画面仍历历在目。博士论文的完成，从来不是一个人的跋涉。此刻提笔，心中最深的感受是感恩。感谢一路以来给予我指导、帮助、陪伴和支持的师长、同门、朋友与家人。

首先，我要向我的导师戴兆贺老师致以最诚挚的感谢。四年来，戴老师不仅在学术上给予我系统而严格的训练，也在课题推进的关键节点上给予我耐心的引导和坚定的支持。从课题方向的凝练、研究思路的展开，到实验细节的推敲、论文写作的修改，戴老师始终以严谨的学术态度和开阔的研究视野启发着我。戴老师对学术问题的执着追求、严谨高效的科研习惯，以及分析和解决问题的独特视角，都让我受益匪浅，也为课题组的同学们树立了榜样。感谢戴老师一直以来对我的信任、包容与鼓励，这些宝贵的教导与支持，都将成为我今后继续前行的重要力量。

我要特别感谢魏悦广老师在博士期间给予我的重要支持。魏老师为本论文相关研究提供了关键的实验设备支持，使相关工作得以顺利开展；同时也在研究思路、实验方案和结果分析等方面给予了相关研究宝贵的指导与建议。魏老师严谨求实的学术态度和对科研问题的深刻洞察，使我受益良多。

感谢南京航空航天大学殷俊老师、刘小飞老师，清华大学李群仰老师、张迎超老师，国家纳米中心刘璐琪老师，浙江大学高扬老师、朱书泽老师，中国科学技术大学汪国睿老师，在实验支持和科研指导方面给予我的帮助。各位老师在不同阶段为我的研究工作提供了重要的思路、条件与建议，使我得以从更多角度理解问题、完善工作。老师们严谨认真的学术态度和开放包容的合作精神，也让我深切体会到科研合作的意义与价值。

感谢课题组曾维嘉、曹嘉聪，南京航空航天大学的高志达、寇泽普、王潇，清华大学的王玲和国家纳米科学中心的崔旭伟，在科研工作中的支持和帮助。许多研究的推进、数据的分析和问题的讨论，都离不开你们的协助。也感谢组里的陈尔腾、郑婉莹、张国政、陆煌在日常科研中的有益讨论与真诚陪伴。那些一起开组会、讨论问题的日子，构成了博士生活中最真实也最珍贵的一部分。科研有时漫长而孤独，但因为有大大家同行，这段旅程多了许多温暖与力量。

感谢西南交通大学的李航师兄、中国农业大学的李居曜师兄、北京航空航天大学的刘雁韦师兄、西安交通大学的王艳飞师兄、武汉大学的龙浩师兄、浙江大学的张帅师兄、怀柔实验室的马小杰师兄和北京大学的王文祥师兄在科研和生活中给予我的关心与帮助。你们的经验分享、鼓励支持和真诚相待，让我在面对困难和选择时少了许多迷

茫，也让我在求学路上收获了真挚而长久的情谊。

感谢我的家人。求学多年，家人的理解、支持与牵挂始终是最坚强的后盾。他们未必熟悉我研究中的每一个细节，却总能在我需要的时候给予最踏实的陪伴、最真切的关怀和最坚定的信任。正是这份来自家庭的爱与包容，使我能够安心前行，走到今天。

感谢燕园给予我的四年时光。这里有春日的新绿、夏夜的蝉鸣、秋天的银杏和冬日的落雪，也有办公室的灯光、实验室的深夜和未名湖畔的片刻宁静。四年之间，我在这里经历成长，也学会与不确定相处；经历挫折，也学会在沉默中积蓄力量。感谢一路相伴的朋友们，感谢你们在忙碌生活中的问候、在低谷时刻的陪伴、在平凡日子里的欢笑。你们让这段博士旅程不只有压力和挑战，也有温情、松弛和难以忘怀的回忆。

最后，感谢一路走来的自己。感谢那个在许多不确定的时刻，依然愿意前行的自己；感谢那个在经历失败、怀疑与停顿之后，仍然没有放弃重新开始的自己。博士毕业，是一段漫长学生生涯的句点，也是一段全新人生的开场。愿未来的自己，依然保有对未知的好奇、对科学的敬畏、对生活的热爱与真诚。愿往后的日子里，无论去向何处、身处何境，都能记得来路，也勇敢奔赴远方；在踏实前行中寻找答案，在山高水长里，遇见更开阔、更自由的自己。

