

Є.А. ЄЛІСЄЄВ

Інститут проблем матеріалознавства НАН України  
(Вул. Крижанівського, 3, Київ 03142; e-mail: eugene.a.eliseev@gmail.com)

## ВПЛИВ ЕЛЕКТРОКАПІЛЯРНОСТІ НА ФОРМУ ВОДЯНОГО МЕНІСКА В АТОМНО-СИЛОВІЙ МІКРОСКОПІЇ

УДК 539

*У роботі розглянуто актуальні питання аналітичної теорії явищ електрокапілярності, що виникають в АСМ-експерименті, а саме утворення водяного меніска під зондом АСМ та досліджено вплив прикладеної електричної напруги. Враховано явища електрокапілярності в неоднорідному електричному полі зонда АСМ, впливу сили тяжіння на висоту меніска та його поверхневу енергію залежно від реальної форми, що має знаходитися самоузгодженим чином. Вперше проаналізовано вплив такого специфічного фактора, як сильна неоднорідність електричного поля зонда, на умови виникнення, розміри та форму водяного меніска. З урахуванням неоднорідного електричного поля зонда АСМ, сили тяжіння, сили поверхневого натягу меніска та вологості оточуючого середовища виведено диференціальне рівняння Ейлера–Лагранжа в частинних похідних з граничними умовами, яке описує термодинаміку утворення водяного меніска самоузгодженим чином. Одержані чисельні результати описують відомі експериментальні дані.*

*Ключові слова:* електрокапілярність, атомно-силова мікроскопія, водяний меніск, рівняння Ейлера–Лагранжа.

### 1. Вступ

Скануюча зондова атомно-силова мікроскопія (АСМ<sup>1</sup>) є унікальним, дуже потужним і водночас широко застосовуваним методом дослідження морфології поверхонь, діючих там електричних, магнітних та механічних сил різноманітних матеріалів [1]. Різні модифікації методу дозволяють досліджувати властивості приповерхневого шару будь-якого середовища (не обов'язково твердого тіла), починаючи від органічних полімерів, біологічних зразків РНК, ДНК, рідких кристалів, феромагнетиків, сегнетоелектриків аж до металів, графену та алмаза. Дослідження морфології поверхні та сил в сучасній АСМ відбувається з нанометровою, суб-нанометровою і навіть атомарною роздільною здатністю, що є значною перевагою пе-

ред звичайною оптичною мікроскопією, роздільна здатність якої визначається половиною довжини оптичної хвилі (порядку 250–400 нм). Роздільна здатність АСМ в топографічній моді визначається радіусом кривизни вістря голки зонда (порядку 5–25 нм для сучасних зондів), а силові та струмові вимірювання можуть мати й значно кращу роздільну здатність завдяки ефекту діелектричного підсилення електричних полів, оскільки для оцінки їх роздільної здатності радіус кривизни зонда множить на діелектричну проникність оточуючого зонд середовища (порядку одиниць) і ділиться на ефективну діелектричну проникність зразка, яка може бути значно більшою за одиницю [2].

Атомний силовий мікроскоп винайшли Келвін Квейт та Крістоф Гербер в 1986 році майже одра-

<sup>1</sup> Скороченням АСМ позначають також мікроскопію чи мікроскоп залежно від контексту.

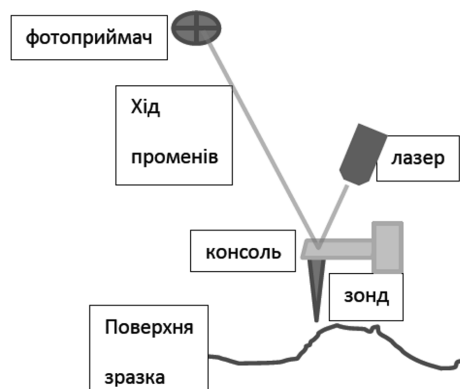


Рис. 1. Спрощена схема скануючого зондового атомно-силового мікроскопа (АСМ)

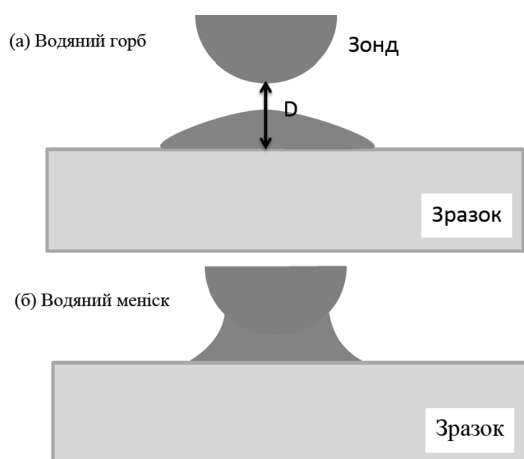


Рис. 2. Водяний горб, що “втягується” електричним полем зонда. Сила тяжіння протидіє цьому процесу і “розплющує” меніск вздовж гідрофільної поверхні зразка (а). Водяний меніск, що утворився під зондом при наближенні зонда до поверхні, або при збільшенні електричної напруги, прикладеної до зонда (б)

зу ж після винаходу скануючого тунельного мікроскопа Гердом Біннінгом і Генріхом Рорером у 1982 році. Цей прилад, призначений для дослідження атомної структури поверхні, складається з зонда, консолі, на якій закріплено зонд, дзеркала, що закріплене на консолі, джерела світла (лазера), квадратного фотоприймача, та електронного підсилювача. Промінь світла від лазера потрапляє на дзеркало, воно відбиває промінь на фотоприймач, той через систему підсилення вже передає коливання зонда як електричний струм (див. рис. 1).

Як кількісна, так і якісна інтерпретація експериментальних результатів, одержаних методами АСМ (зокрема структура сил та екранування електричних полів), так й роздільна здатність цих методів істотно залежить від навколосондового середовища. Далеко не завжди є можливість чи потреба проводити експерименти АСМ у вакуумі чи неполярному середовищі типу інертного газу, бо така підготовка є дорогою, довготривалою і частогусто недоцільною, особливо коли є потреба дослідити поверхню в “звичайних умовах”. Переважна більшість АСМ-експериментів проводиться саме в звичайному повітрі, вологість якого становить від 30 до 90%. Встановлено експериментально та показано теоретично, що при вологості повітря більше за 40% гідрофільні поверхні, що їх має переважна більшість металів, напівпровідників, сегнетоелектриків та феромагнетиків, конденсують надтонкі шари води. У вологому повітрі в нанометровому проміжку між гідрофільними поверхнями металевого зонда та зразка за рахунок капілярних ефектів може легко утворитися меніск води, висота якого сягає сотень нанометрів і навіть кілька мікрометрів [3]. Якщо на зонд подана електрична напруга, то вода починає втягуватися в область дії неоднорідного електричного поля зонда (рис. 2). Природно, що умови утворення меніска його параметри починають залежати від напруги, прикладеної до зонда.

Аналіз літератури [4,5] виявив, що самоузгоджена теорія явищ електрокапілярності в АСМ розроблена недостатньо, хоча існує її нагальна потреба. Здебільшого автори або розглядають випадки, коли на зонді немає електричної напруги й меніск має суто сферичну кривизну [4], або випадок плоского конденсатора з однорідним електричним полем [5], або замість знаходження реальної форми та параметрів меніска вважають його циліндричним [6], до того ж у цих роботах не враховано силу тяжіння, яка може помітно впливати на розміри меніска при досягненні ним мікронних висот.

Викладені вище факти послугували мотивацією цієї роботи, в якій розглянуті питання побудови самоузгодженої аналітичної теорії явищ електрокапілярності, що мають місце в АСМ-експерименті, а саме утворення водяного меніска під зондом АСМ та досліджено вплив прикладеної до зонда електричної напруги.

Метою роботи є врахування явищ електрокапілярності в неоднорідному електричному полі зонда АСМ впливу сили тяжіння на висоту водяного меніска та його поверхневої енергії залежно від його реальної форми, яка має знаходитися самоузгодженим чином.

В такому формулюванні, в якому враховано найбільш важливі експериментальні фактори, задача є актуальною як для фундаментальних досліджень, так і для застосувань, оскільки в більшості випадків, навіть для мікроскопів із захисними ковпаками, вологість зовнішнього середовища виявляється достатньою для конденсації води в нанометровому проміжку між зондом та поверхнею.

## 2. Явища електрокапілярності в АСМ

### 2.1. Капілярні сили та рівняння Кельвіна

У багатьох речовин є властивість переходити в рідину з пари в маленьких тріщинах та порах. Це явище називають капілярною конденсацією. Воно зумовлено різницею тисків під викривленою поверхнею та ззовні неї, що дорівнює (див. [7–9]):

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт поверхневого натягу, а  $R_1$  та  $R_2$  – головні радіуси вигину поверхні. Цю рівність часто називають формулою Юнга–Лапласа [9]. Якщо подивитися на проблему з боку термодинаміки, то можна зрозуміти, що різниця тисків викличе зміну вільної енергії системи. Цю зміну при сталій температурі  $T$  та молярному об'ємі  $V_\mu$  можна записати як

$$\Delta G_{\mu p} = V_\mu \delta P = V_\mu \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (2)$$

Використовуючи рівняння стану ідеального газу,  $PV_\mu = RT$ , отримуємо, що  $dG_{\mu p} = RT \frac{dP}{P}$ . Інтегруючи цей вираз, маємо  $G_{\mu p} = G_0 + RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$ . Враховуючи те, що  $G_{\mu p} - G_0 = \Delta G_{\mu p}$  з рівняння (2), одержимо рівняння Кельвіна [10]:

$$RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \gamma V_\mu \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (3)$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $P_0$  – нормальний тиск над плоскою поверхнею

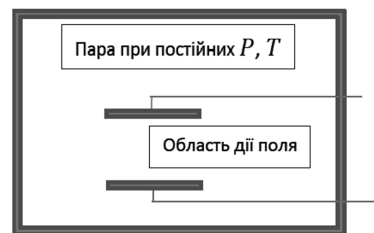


Рис. 3. Конденсація водяної пари в електричному полі

пари,  $P$  – тиск зовні поверхні рідини. З цього рівняння Кельвіна при заданих  $T$  та  $\frac{P}{P_0}$  можна знайти так званий радіус Кельвіна [10]:

$$r_K^{-1} = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{RT}{\gamma V_\mu} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right). \quad (4)$$

Рівняння Кельвіна застосовано для знаходження форми меніска, що утворюється під зондом АСМ в роботі Thomas Stifter *et al.* [4].

### 2.2. Рівняння Кельвіна з урахуванням електрокапілярності

Рівняння Кельвіна з урахуванням електрокапілярності в однорідному електричному полі та без урахування внеску потенціальної енергії сили тяжіння виведено в роботі Hans-Jurgen Butt *et al.* [5]. Густина електростатичної енергії (енергія на одиницю об'єму) має вигляд

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2} E^2, \quad (5)$$

де  $\varepsilon_0$  – універсальна діелектрична стала вакууму,  $\varepsilon$  – відносна діелектрична проникність середовища,  $E$  – напруженість електричного поля.

Розглянемо тепер конденсаторну систему, яка контактує з парою, що має тиск  $P$  та тиск насиченої пари  $P_0$  за відсутності електричного поля. Нехай спочатку  $P < P_0$ , тобто пара не конденсується. Тепер прикладемо на певній ділянці пари електричне поле (рис. 3). Очевидно, що на цій ділянці почнеться конденсація, оскільки надлишок (5) електричної енергії (принцип консерватизму системи) буде скомпенсований за рахунок зменшення кількості вільних молекул (конденсації).

Термодинамічний потенціал Гіббса  $\delta G_\mu$  змінюється при “втягуванні” речовини в область сильного електричного поля (конденсації в полі). Цю зміну на один моль можна записати так:

$$\Delta G_{\mu E} = -\frac{(\varepsilon - 1)\varepsilon_0}{2} E^2 V_\mu, \quad (6)$$

Якщо система знаходиться в рівновазі, енергія Гіббса для рідини дорівнює енергії Гіббса для пари. Для пари ця енергія залежить від тиску, і рівняння рівноваги за відсутності електричного поля матиме вигляд [5]:

$$G_{\mu} = G_0 + RT \ln P_0. \quad (7)$$

Доданок  $G_0$  не залежить від тиску. В області дії електричного поля рівняння (7) матиме такий вигляд [5]:

$$G_{mE} = G_{m_0} + RT \ln P_{E_0}. \quad (8)$$

У випадку рівноваги зміна енергії Гіббса для пари рівна зміні цієї енергії для рідини, тобто  $G_{\mu E} - G_0 = \Delta G_{\mu E}$ :

$$\ln \left( \frac{P_{E_0}}{P_0} \right) = - \frac{V_{\mu}(\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E^2}{2RT}. \quad (9)$$

Оскільки для будь-якої рідини  $\varepsilon > 1$ , права частина завжди буде від'ємною та тиск насиченої пари спадатиме в електричному полі.

Цей вираз справедливий лише для плоских поверхонь рідини. Щоб врахувати ефект вигину поверхні ми додаємо до правої частини рівняння (9) член  $\gamma V_{\mu} C$ , де  $C$  є вигином поверхні, що описується двома головними радіусами кривизни  $R_1$  та  $R_2$ ,  $C(1/R_1 + 1/R_2)$ . Вигин ввігнутої поверхні вважається додатним, а опуклої – від'ємним. Це призводить до зміни тиску [5]:

$$\ln \left( \frac{P_{E_0}}{P_0} \right) = - \frac{V_{\mu}}{RT} \left( \frac{(\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E^2}{2} - \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right). \quad (10)$$

Рівняння (10) є модифікованим рівнянням Кельвіна, що враховує вплив однорідного електричного поля на форму сферичного меніска, але не враховує локальну зміну форми та силу тяжіння.

### 2.3. Врахування неоднорідності електричного поля зонда АСМ. Модель ефективного точкового заряду

Модифікуємо підхід 1.2 з урахуванням того, що електричне поле зонда АСМ є сильно неоднорідним. В моделі ефективного точкового заряду, полем якого можна моделювати електричне

поле зонда з точністю, задовільною для напівкількісного аналізу [11], задача зводиться до відомої задачі про поле точкового електричного заряду, що знаходиться поблизу межі поділу двох діелектричних середовищ (повітря та зразок), причому тензор діелектричної проникності зразка може бути анізотропним. Випадок діелектричної анізотропії розглянутий в роботі Меле [12], але надалі ми обмежимося діелектрично-ізотропним наближенням для зразка заради простоти та наочності результату.

Величина ефективного заряду  $q$ , поле якого моделює поле зонда, пропорційна величині електричної напруги  $U$ , прикладеної до зонда. Коефіцієнт пропорційності (взаємна ємність) залежить від того, в якій області простору ми хочемо найкраще апроксимувати поле зонда.

Розв'язки задачі для електричного потенціалу точкового заряду  $q$  поблизу межі поділу двох діелектриків мають вигляд

$$\varphi_1 = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 r_1} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 r_2} \quad \text{при } z > 0, \quad (11a)$$

$$\varphi_2 = \frac{2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \quad \text{при } z < 0 \quad (11b)$$

(див. збірник задач [13]). Діелектрична проникність середовища при  $z > 0$  дорівнює  $\varepsilon_1$ . Діелектрична проникність середовища при  $z < 0$  дорівнює  $\varepsilon_2$ . Вибір векторів  $\mathbf{r}_1$  та  $\mathbf{r}_2$  показаний на рис. 4. Їх координати мають вигляд:  $(x, y, z + a)$  та  $(x, y, z - a)$  відповідно.

Оскільки одержане з потенціалу  $\varphi_1$  (\*) електричне поле  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi_1$  є неоднорідним, зокрема

$$E_x = -\frac{\partial}{\partial x}\varphi_1 = -\frac{qx}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \left( \frac{-1}{r_1^2} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{1}{r_2^2} \right), \quad (12a)$$

$$E_y = -\frac{\partial}{\partial y}\varphi_1 = -\frac{qy}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \left( \frac{-1}{r_1^2} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{1}{r_2^2} \right), \quad (12b)$$

$$E_z = -\frac{\partial}{\partial z}\varphi_1 = -\frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \left( -\frac{z+a}{r_1^2} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{z-a}{r_2^2} \right), \quad (12c)$$

а рівняння (10) було виведене для однорідного електричного поля, необхідна його подальша модифікація. Справа в тому, що неоднорідність в енергії Гіббса,  $\frac{\delta G_m}{V_m} = \frac{(\varepsilon-1)\varepsilon_0}{2} E^2$ , має бути усереднена за

об'ємом меніска, і вже усереднене її значення можна підставляти до термодинамічного потенціалу Гіббса, (10). Отриманий з (12) вираз для середнього значення неоднорідного електричного поля має вигляд

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 = \frac{q^2}{16\pi^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_1^2} \times$$

$$\times \left[ (x^2 + y^2) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{1}{r_2^2} - \frac{1}{r_1^2} \right)^2 + \right.$$

$$\left. + \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{z - a}{r_2^2} - \frac{z + a}{r_1^2} \right)^2 \right]. \quad (13)$$

$E^2$  залежить від форми та об'єму меніска  $V$ , який, в свою чергу, залежить від його локальних радіусів вигину. Отже, для знаходження локального вигину та положення меніска треба розв'язати нелінійне диференціальне рівняння другого порядку, результати чисельного розв'язання якого наведені в наступному підрозділі.

#### 2.4. Вплив електрокапілярності на форму меніска в АСМ: прямий варіаційний метод

За умови наближення кінця зонда сферичною поверхнею і поверхні зразка площиною, поверхню меніска можна вважати аксіально-симетричною із локальним радіусом  $R_m$ , залежним від координати по висоті  $z$  (рис. 5). Отже, шуканою буде залежність  $R_m(z)$ .

Аналізуючи результати попередніх розділів, можна зробити висновок, що вільна енергія меніска невідомої форми  $R_m(z)$  з осовою симетрією має вигляд суми кількох доданків:

$$\Delta G[R_m(z)] = \Delta G_H + \Delta G_g + \Delta G_S + \Delta G_{el}. \quad (14)$$

Вираз для енергії, пов'язаної з надлишковим тиском пари (вологістю), має вигляд [6]:

$$\Delta G_H = \frac{RT}{V_\mu} \ln \left( \frac{1}{H} \right) V_m \equiv$$

$$\equiv \begin{cases} \pi \frac{RT}{V_\mu} \ln \left( \frac{1}{H} \right) \int_0^{z_m} dz R_m^2(z), & z_m < b, \\ \pi \frac{RT}{V_\mu} \ln \left( \frac{1}{H} \right) \left( \int_0^{z_m} dz R_m^2(z) - \int_b^{z_m} dz R_p^2(z) \right), & z_m > b. \end{cases} \quad (15)$$

Тут  $H = P/P_0$  – відносна вологість оточуючого середовища від 0 до 1,  $T$  – абсолютна температура. Щодо об'єму меніска  $V_m$ , то він буде різним залежно від того, чи висота меніска  $z_m$  є меншою або більшою за відстань між зондом та поверхнею  $b$ . У випадку  $z_m > b$  необхідно врахувати об'єм частини зонда, що оточена меніском,  $V_p = \pi \int_b^{z_m} dz R_p^2(z)$ , де форма зонда задається функцією  $R_p(z)$ .

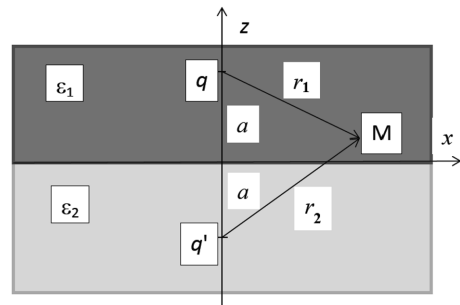


Рис. 4. Точковий заряд  $q$  поблизу межі поділу двох діелектриків та його зображення  $q'$

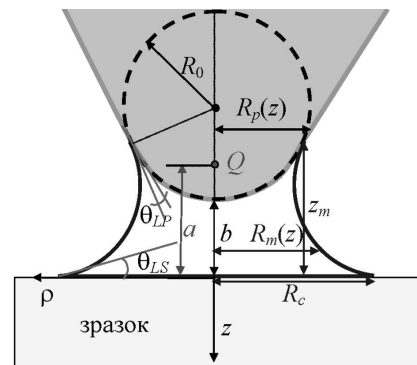


Рис. 5. Область між зондом та зразком після утворення водяного меніска. Висота меніска  $z_m$ , контактний радіус  $R_c$ . Радіус вигину вершини зонда  $R_0$  та відстань між вершиною зонда і поверхнею зразка  $b$ ; електричне поле зонда моделюється ефективним зарядом  $Q$  на відстані  $a$  від поверхні зразка

Потенціальна енергія  $\Delta G_g$  в полі сили тяжіння:

$$\Delta G_g = \begin{cases} \pi \rho_w g \int_0^{z_m} R_m^2(z) z dz, & z_m < b, \\ \pi \rho_w g \left( \int_0^{z_m} R_m^2(z) z dz - \int_b^{z_m} R_p^2(z) z dz \right), & z_m > b, \end{cases} \quad (16)$$

де  $\rho_w$  – густина води,  $g = 9,8$  м/с<sup>2</sup> – прискорення вільного падіння.

Поверхнева енергія  $\Delta G_S$  [6], пропорційна площі поверхні та коефіцієнту поверхневого натягу, складається з трьох членів:

$$\begin{aligned} \Delta G_S &= \pi \gamma_{LV} S_m + \gamma_{LP} S_p + \gamma_{LS} S_c \equiv \\ &\equiv 2\pi \gamma_{LV} \int_0^{z_m} dz R_m(z) \sqrt{1 + \left( \frac{dR_m(z)}{dz} \right)^2} + \\ &+ \gamma_{LP} S_p + \gamma_{LS} S_c. \end{aligned} \quad (17)$$

Тут через  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{LP}$  та  $\gamma_{LS}$  позначені коефіцієнти поверхневого натягу для межі поділу між рідиною та паром (LV), рідина – зонд (PL) та рідина – зразок (LS) відповідно. Площа контакту меніска із зразком є  $S_c = \pi R_c^2$ . У випадку  $z_m > b$  площа контакту меніска із сферичним сегментом зонда є  $S_p = 2\pi R_0(z_m - b)$ ; у випадку  $z_m < b$  ця площа  $S_p = 0$ . Площі  $S_c$  та  $S_p$  невідомі та мають бути визначені самоузгодженим чином. Висота меніска  $z_m$  є однозначно пов'язаною з площею  $S_p$ , радіусом вигину вершини зонда  $R_0$  та відстанню між вершиною зонда і поверхнею зразка  $b$ .

Електростатична енергія  $\Delta G_{el}$  має вигляд

$$\Delta G_{el} = \begin{cases} -\pi \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \int_0^{z_m} dz \int_0^{R_m(z)} \rho d\rho E^2(\rho, z), & z_m < b, \\ -\pi \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \left( \int_0^b dz \int_0^{R_m(z)} \rho d\rho E^2(\rho, z) + \right. \\ \left. + \int_b^{z_m} dz \int_{R_p(z)}^{R_m(z)} \rho d\rho E^2(\rho, z) \right), & z_m > b. \end{cases} \quad (18)$$

Тут  $\varepsilon$  – відносна діелектрична проникність води, яка дорівнює 81,  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$  – полярний радіус.  $E^2(\rho, z)$  є квадратом поля зонда,  $E^2 = E_i E_i$ .

В моделях ефективного точкового заряду [11, 12, 14] електричний потенціал зонда має вигляд  $\varphi = \frac{Q}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon} \left( \frac{\kappa - \varepsilon}{\kappa + \varepsilon} \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$  [12]. Квадрат електричного поля має вигляд

$$\begin{aligned} E^2(\rho, z) &= \left( \frac{Q}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon} \right)^2 \left( \rho^2 \left( \frac{\kappa - \varepsilon}{\kappa + \varepsilon} \frac{1}{r_2^3} - \frac{1}{r_1^3} \right)^2 + \right. \\ &+ \left. \left( \frac{\kappa - \varepsilon}{\kappa + \varepsilon} \frac{z - a}{r_2^3} - \frac{z + a}{r_1^3} \right)^2 \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Тут ефективний заряд  $Q$  – пропорційний до напруги  $U$ , прикладеної до зонда  $Q(U, z_m) \approx \approx C_t U \left( \varepsilon - (\varepsilon - 1) \exp\left(-\frac{z_m}{h_m}\right) \right)$ ,  $C_t$  – ємність зонда,  $h_m$  – характерна висота меніска [15]. Ефективна діелектрична константа поперечно-ізотропного зразка є  $\kappa = \sqrt{\varepsilon_{11} \varepsilon_{33}}$ . Радіуси реальних ( $r_1$ ) та відображених ( $r_2$ ) зарядів є

$$r_1 = \sqrt{\rho^2 + (z + a)^2}, \quad r_2 = \sqrt{\rho^2 + (z - a)^2} \quad (20)$$

де  $a$  – позиція ефективного заряду  $Q$ , що моделює електричне поле вістря зонда, причому  $a(z_m) = a_\infty - (a_\infty - a_0) \exp\left(-\frac{z_m}{h_m}\right)$  [15]. Величина  $a_0$  відповідає позиції  $Q$  у сухому повітрі (тобто при  $H = 0$ ), а  $a_\infty$  – позиція  $Q$  у вологому повітрі (тобто при  $H = 1$  та  $z_m \rightarrow \infty$ ).

Рівняння Ейлера–Лагранжа [16] для невідомої функції  $R_m(z)$ , має вигляд  $\frac{\partial g}{\partial R} - \frac{d}{dz} \frac{\partial g}{\partial (dR/dz)} = 0$ , де  $g$  – густина вільної енергії (14). Таким чином, рівняння Ейлера–Лагранжа буде мати такий вигляд:

$$\begin{aligned} 2R_m(z) \left[ \frac{RT}{V_\mu} \ln\left(\frac{1}{H}\right) + \rho_w g z \right] - \\ - \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) R_m(z) E^2(R_m(z), z) + \\ + 2\gamma_{LV} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{dR_m}{dz} \right)^2} - \frac{d}{dz} \frac{R_m(dR_m/dz)}{\sqrt{1 + (dR_m/dz)^2}} \right] = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Рівняння (21) є нелінійним диференціальним рівнянням другого порядку для  $R_m(z)$ . Нелінійним є член  $-\varepsilon_0(\varepsilon - 1)R_m(z)E^2(R_m(z), z)$ , який відповідає за вплив електрокапілярності, та внесок

від поверхневої енергії меніска  $\gamma_{LV} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{dR_m}{dz} \right)^2} - \frac{d}{dz} \left( \frac{R_m (dR_m/dz)}{\sqrt{1 + (dR_m/dz)^2}} \right) \right)$ . Члени, що походять від надлишкового тиску пари  $R_m(z) \frac{RT}{V_\mu} \ln \left( \frac{1}{H} \right)$  та сили тяжіння  $R_m(z) \rho_w g z$  є лінійними за  $R_m(z)$ . Зауважимо, що внесок електрокапілярності є протилежним за знаком до внеску сили тяжіння. Прості оцінки показують, що в переважній більшості випадків внеском сили тяжіння можна знехтувати в порівнянні з енергією надлишкового тиску пари, оскільки нерівність  $R_m(z) \frac{RT}{V_\mu} \ln \left( \frac{1}{H} \right) \gg \rho_w g z_m$  виконується при  $z_m < 10$  мкм та вологості  $H < 0,9$ . За наявності електричного поля, його енергія починає домінувати із збільшенням електричної напруги. Зауважимо, що в областях простору, де похідною  $(dR_m/dz)$  можна знехтувати, рівняння (21) набуває форми, схожої до модифікованого рівняння Кельвіна (10), а саме

$$2\rho_w \left( \frac{RT}{V_\mu} \ln \left( \frac{1}{H} \right) + gz \right) - \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E^2(R_m(z), z) = - \frac{2\gamma_{LV}}{R_m(z)}. \quad (22)$$

У загальному випадку, особливо поблизу контакту меніска із зондом та поверхнею зразка, похідною  $(dR_m/dz)$  нехтувати не можна, й треба розв'язувати диференціальне рівняння (21), до якого мають бути задані дві граничні умови. Вони визначаються відомими з таблиць кутами змочування матеріалів,  $\theta_{LS}$  та  $\theta_{LP}$  [17], на круговій границі площі контакту між меніском та поверхнею ( $z = 0, \rho = R_c$ ) та зондом ( $z = z_m, \rho = R_p$ ) відповідно. Ці умови мають вигляд

$$\left. \frac{dR_m/dz}{\sqrt{1 + (dR_m/dz)^2}} \right|_{z=0} = \cos \theta_{LS}, \quad \left. \frac{\sqrt{R_0^2 - (z_m - b)^2} - (z_m - b) (dR_m/dz)}{R_0 \sqrt{1 + (dR_m/dz)^2}} \right|_{z=z_m} = \cos \theta_{LP}. \quad (23)$$

У рівнянні (23) ми використали те, що з геометричних міркувань вектор нормалі до сфери  $\mathbf{n}$  має вигляд  $\mathbf{n} = ((z_m - b), R_0) / \sqrt{1 + (1 - (z_m - b)/R_0)^2}$ .

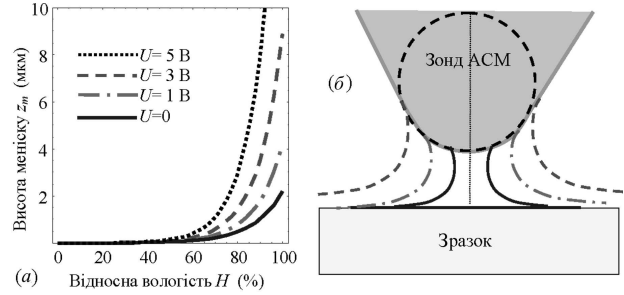


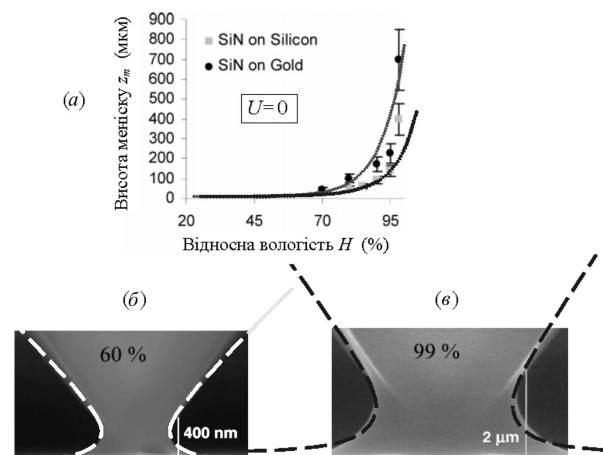
Рис. 6. Залежність висоти меніска від відносної вологості  $H$  (у %) для різної електричної напруги  $U$ , прикладеної до зонда АСМ (різні криві на графіку) (а). Форма кривизни меніска при збільшенні прикладеної напруги та вологості (різні контури на графіку). Значення параметрів, використаних при чисельному моделюванні, наведені в таблиці (б)

Розв'язок крайової задачі (21)–(23), залежить від висоти  $z_m$ , яка потім може бути визначена мінімізацією функціонала (14), де треба врахувати, що  $S_p = 2\pi R_0(z_m - b)$ . Фактично  $z_m$  є множником Лагранжа.

Фізичний аналіз чисельних розв'язків крайової задачі (21)–(23) показав таке. Форма водяного меніска при  $z_m > b$  (чи горба при  $z_m < b$ ) визначається вологістю повітря  $H$ , відстанню між вістрям зонда, поверхнею зразка  $b$ , величиною електричної напруги зонда  $U$ , геометричними та матеріальними параметрами, що перераховані у верхньому рядку таблиці. Для гідрофільних поверхонь зразка та зонда (тобто, коли  $\theta_{LS}$  та  $\theta_{LP}$  менші за 90 градусів) та ненульової напруги  $U$  спочатку завжди утворюється невеличкий водяний горб на поверхні. Якщо ж відстань між зондом та поверхнею не перевищує величини порядку 100 нм (напевно тут є якесь критичне значення, але в майже усіх експериментах ця відстань не перевищує десятків нм, тому його пошук не є актуальним) водяний меніск утворюється замість горба, коли значення вологості перевищує певне критичне значення, що

Параметр	$\gamma_{LV}$ , мН/м	$\varepsilon$	$R_0$ , нм	$b$ , нм	$a$ , нм	$\rho_w$ , кг/м <sup>3</sup>	$\kappa$
Значення*	72	81	50	10	20	10 <sup>3</sup>	10 – ∞

\* Всі дані наведені при кімнатній температурі 20 °С. Між кутами змочування та коефіцієнтами поверхневого натягу існує співвідношення  $\gamma_{PV} = \gamma_{LV} + \gamma_{LP} \cos(\theta_{LP})$  [7]. При повному змочуванні  $\theta_{LS} \approx \theta_{LP} \approx 0$ .



**Рис. 7.** Залежність висоти меніска, що утворився під зондом АСМ, від відносної вологості  $H$  ( $y$  %), виміряна у експерименті Week *et al.* [3] при  $U = 0$ . Кружечки відповідають експериментальним даним для висоти меніска між вістрям зонда з SiN та зразком Si; квадрати відповідають висоті меніска між вістрям зонда з SiN та зразком Au. Пунктирні криві розраховані нами теоретично з рівняння (21) при різних значеннях діелектричної проникності зразків Si ( $\epsilon = 11,68$ ) та Au ( $\epsilon \rightarrow \infty$ ), б, в – зображення меніска при вологості 60% (б) та 99% (в). Штриховані криві розраховані нами теоретично з рівняння (21)

є максимальним при  $U = 0$  та швидко спадає із зростанням величини  $U$ . Параметри меніска не залежать від знака  $U$ , оскільки в рівняння (21) входить квадрат електричного поля. Для параметрів, зазначених в таблиці, висота меніска швидко зростає, коли  $H$  перевищує 40% і збільшується до 70% й сягає від кількох сотень нм для  $U = 0$  до 10 мкм для  $U = 5$  В (рис. 6, а). Залежність висоти меніска  $z_m$  від вологості  $H$  є дуже крутою (квазіекспоненціальною) при фіксованому значенні напруги. Форма вигину меніска все більше відхиляється від сферичної при збільшенні прикладеної напруги та вологості, причому саме збільшення електричної напруги приводить до зміни форми (рис. 6, б).

### 2.5. Зіставлення з експериментальними результатами

Залежність висоти меніска від відносної вологості  $H$  ( $y$  %) виміряна експериментально Week *et al.* [3], показана на рис. 7, а. В цьому експерименті електрична напруга до зонда не прикладалася ( $U = 0$ ), але змінювалася вологість оточуючого повітря та матеріал зразка. На рис. 7, а кружечки

відповідають висоті меніска між вістрям зонда з SiN та зразком Si; квадрати відповідають висоті меніска між вістрям зонду з SiN та зразком Au. Похибка вимірювань значно зростає зі зростанням вологості. Пунктирні криві розраховані нами теоретично з рівняння (21) при різних значеннях діелектричної проникності  $\epsilon$  зразків Si ( $\epsilon = 11,68$ ) та Au ( $\epsilon \rightarrow \infty$ ). Для цих матеріалів змочування можна вважати майже повним. Розраховані залежності якісно та кількісно описують експериментальні залежності висоти меніска від вологості для обох типів зразків.

Зображення меніска при вологості 60% та 99%, експериментально одержані в роботі Week *et al.* [3], показані на рис. 7, б та в відповідно. Штриховані криві розраховані нами теоретично з рівняння (21) для зразків Si та Au. Видно, що форма меніска, розрахована теоретично, узгоджується з експериментальною формою.

### 3. Висновки

В роботі досліджено явища електрокапілярності в актуальних на сьогодні експериментах зондової атомно-силової мікроскопії (АСМ). Зокрема, розглянуто умови виникнення водяного меніска між гідрофільними поверхнями нанорозмірного вістря зонда АСМ та досліджуваного зразка. В роботі вперше:

1. Проаналізовано вплив такого специфічного фактора, як сильна неоднорідність електричного поля зонда АСМ на умови виникнення, розміри та форму водяного меніска.

2. З урахуванням неоднорідного електричного поля зонда АСМ, сили тяжіння, сили поверхневого натягу меніска та вологості оточуючого середовища, виведено диференціальне рівняння Ейлера–Лагранжа в частинних похідних з граничними умовами, що описує процес утворення, розміри та форму водяного меніска самоузгодженим чином.

3. Запропонований метод розв'язку рівняння Ейлера–Лагранжа за допомогою прямого варіаційного методу. Шуканою варіаційною функцією вибрана залежність локального радіуса аксіально-симетричного меніска від його координати по висоті. Максимальна висота меніска при цьому є варіаційним параметром, що знаходиться мінімізацією функціонала енергії меніска в зовнішніх полях.

4. Одержані чисельні результати узгоджуються із відомими експериментальними даними.



1. S.V. Kalinin, A.N. Morozovska, Long Qing Chen, and V.J. Rodriguez, Rep. Prog. Phys. **73**, 056502-1-67 (2010).
2. А.Н. Морозовская, Г.С. Свечников, Е.А. Елисеев, *Теория локальных полярных свойств сегнетоэлектриков* (Астропринт, Одесса, 2013), 430 с.
3. B.L. Weeks, M.W. Vaughn, and J.J. DeYoreo, Langmuir **21**, 8096 (2005).
4. Th. Stifter, O. Marti, V. Bhushan, Phys. Rev. B **62**, 13667 (2000).
5. H.-J. Butt, M.B. Untch, A. Golriz, S.A. Pihan, and R. Berger, Phys. Rev. E **83**, 061604 (2011).
6. S. Gomez-Monivas and J.J. Saenz, Phys. Rev. Lett. **91**, 056101 (2003).
7. Ю.В. Горюнов, В.Д. Сулкин, *Смачивание* (Москва, 1972); А.Д. Зимок, *Адгезия жидкости и смачивание* (Москва, 1974).
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1964), 568 с.
9. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Science, 2nd ed.* (Academic Press, London, 1991).
10. [http://en.wikipedia.org/wiki/Kelvin\\_equation](http://en.wikipedia.org/wiki/Kelvin_equation), [https://en.wikipedia.org/wiki/Young-Laplace\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Young-Laplace_equation).
11. E.A. Eliseev, S.V. Kalinin, S. Jesse, S.L. Bravina, and A.N. Morozovska, J. Appl. Phys. **102**, No. 1, 014109-1-12 (2007).
12. E.J. Mele, Am. J. Phys. **69**, 557 (2001).
13. В.В. Батгыгин, И.Н. Топгыгин, *Сборник задач по электродинамике* (Наука, Москва, 1970), 503 с.
14. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, and S.V. Kalinin, J. Appl. Phys. **102**, No. 7, 074105-1-12 (2007).
15. A.V. Ievlev, A.N. Morozovska, V.Ya. Shur, and S.V. Kalinin, Appl. Phys. Lett. **104**, 092908 (2014).
16. Л.Э. Эльсгольц, *Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление* (Наука, Москва, 1969), 424 с.
17. П. де Жен, УФН **151**, № 4, 619 (1987).

Одержано 15.04.15

Е.А. Елисеев

ВЛИЯНИЕ  
ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОСТИ  
НА ФОРМУ ВОДЯНОГО МЕНИСКА  
В АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

## Резюме

В работе рассмотрены актуальные вопросы аналитической теории явлений электрокапиллярности, которые возникают

в АСМ-эксперименте, а именно образование водяного мениска под зондом АСМ, и исследовано влияние приложенного электрического напряжения. Учтены явления электрокапиллярности в неоднородном электрическом поле зонда АСМ, влияния силы тяжести на высоту мениска и его поверхностную энергию в зависимости от реальной формы, которая находится самосогласованным образом. Впервые проанализировано влияние такого специфического фактора, как сильная неоднородность электрического поля зонда, условия возникновения, размеры и форма водяного мениска. С учетом неоднородного электрического поля зонда АСМ, силы притяжения, силы поверхностного натяжения мениска и влажности окружающей среды выведено дифференциальное уравнение Эйлера–Лагранжа в частных производных с граничными условиями, описывающее термодинамику образования водяного мениска самосогласованным образом. Полученные численные результаты описывают известные экспериментальные данные.

Е.А. Елисеев

INFLUENCE OF ELECTROCAPILLARITY  
ON THE WATER MENISCUS SHAPE IN THE ATOMIC  
FORCE MICROSCOPY

## Summary

In the framework of the analytical theory of electrocapillarity phenomena that arise in atomic force microscopy (AFM) experiments, the formation of a water meniscus under the AFM probe has been considered, and its dependence on the applied voltage has been analyzed. The non-uniformity of the electric field produced by the AFM probe, the influences of gravitation forces on the meniscus height, and the dependence of the surface energy of a meniscus on its shape are taken into account self-consistently. The influence of a strong non-uniform electric field of the probe on the emergence conditions, size, and shape of the water meniscus is analyzed for the first time. The Euler–Lagrange partial differential equation and the corresponding boundary conditions making allowance for the non-uniform electric field of an AFM probe, the gravitation force, the meniscus surface tension, and the environmental humidity and describing the thermodynamics of the water meniscus formation in a self-consistent way are derived. The obtained numerical results are in agreement with known experimental data.