Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 9, с. 634 – 638 © 2019 г. 10 мая

Формирования волновой структуры на поверхности графеновой пленки

Ю. В. Пахаруков[+*1)], *Ф. К. Шабиев*[+*1)], *В. В. Мавринский*[×], *Р. Ф. Сафаргалиев*[+*], *В. В. Воронин*[*]

[+]*Тюменский индустриальный университет, 625000 Тюмень, Россия*

[*]*Тюменский государственный университет, 625003 Тюмень, Россия*

[×]*Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, 45500 Магнитогорск, Россия*

Поступила в редакцию 27 февраля 2019 г.
После переработки 3 апреля 2019 г.
Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

В работе получена волнообразная структура поверхности графеновых наночастиц на углеводородной подложке. Показано, что волнообразная поверхность является результатом проявления неустойчивости Кельвина–Гельмгольца на границе жидкого парафина и графеновой суспензии с длинной неоднородности $\lambda = 250$ нм. Проявление подобных волнообразных структур обусловленно преимущественно действием сил Ван-дер-Ваальса.

DOI: 10.1134/S0370274X19090133

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется изучению свойств графеновых пленок модифицируемых примесями металлов. Однако, адсорбция атомов примесей оказывается не полной. В работе [1] было показано, что фторированние внешней стороны графена происходит на изогнутых областях-складках высотой несколько десятков нанометров. Оказалось, что верх перегиба является поверхностью для адсорбции атомов примеси, поскольку именно там реализуется энергетически выгодное ковалентное закрепление атомов примеси. Следовательно, для изготовления приборных структур на основе графеновых пленок целесообразно создавать не отдельную складку, а гофрированную поверхность с большим числом складок на большой площади. В данной работе рассмотрен метод создания волнистой поверхности графеновых слоев на основе термокапиллярных явлений в графеновой пленке, сформированной на границе графеновой суспензии и углеводородов.

В случае течения тонкого слоя жидкости на границе раздела, можно рассчитывать на формирование структуры под воздействием механизмов неустойчивости. В работах [2, 3] наблюдалось образование структурного течения в неизотермических пленках при градиенте температуры (до 15 К/мм) и постоянной температуре на поверхности нагревателя. При достижении пороговой плотности теплового потока, на поверхности пленки, реализуются деформации. При малых числах Рейнольдса, термокапиллярные напряжения вызывают утолщение пленки. Теоретический анализ неизотермических гладких пленок, при малых числах Re, содержится в работах [4–6]. Неоднородности по толщине на пленке приводят к неоднородности температуры на поверхности.

В данной работе была поставлена задача – экспериментально получить термокапиллярные структуры в пленке графеновых частиц с малым градиентом температуры ($\nabla T \leqslant 1$ К/мм), при малых числах Рейнольдса ($\mathrm{Re} \leqslant 1$), на границе раздела с углеводородной жидкостью. Для получения графеновых частиц была использована методика получения водной графеновой суспензии с использованием ультразвукового диспергирования графита [7]. На рисунке 1 (линия A) представлена рентгенограмма, выполненная на дифрактометре ДРОН-7, исходного поликристаллического графита, на котором прослеживается пик 002 и 100. После ультразвукового диспергирования графита в водной суспензии так же наблюдается пик 002, смещенный на $\Delta 2\Theta = 2.53°$, рис. 1 (линия B). По результатам оценки области когерентного рассеивания по стандартной методике [8], следует, что для исходного графита $D_{002} = 49.9$ Å, $D_{100} = 298$ Å, а для углеродного материала из графеновой суспензии $D_{002} = 24.7$ Å, $D_{100} = 292$ Å. Размер и форма частиц в водной суспензии определялись при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra Aura (NT-MDT) (рис. 2), из которого можно сделать вывод, что графеновые частицы преимущественно цилиндрической формы диаметром $D = 30 \pm 5$ нм и

1)e-mail: pacharukovyu@yandex.ru; faridshab@mail.ru

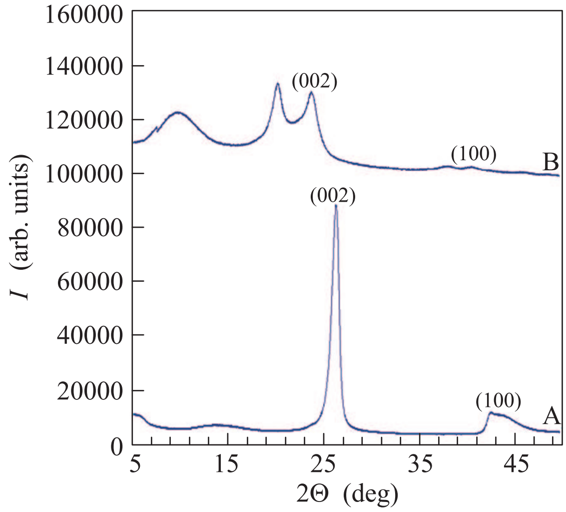

Рис. 1. (Цветной онлайн) Рентгенограмма углеродного материала: A – исходный графит; B – углеродный материал из графеновой суспензии

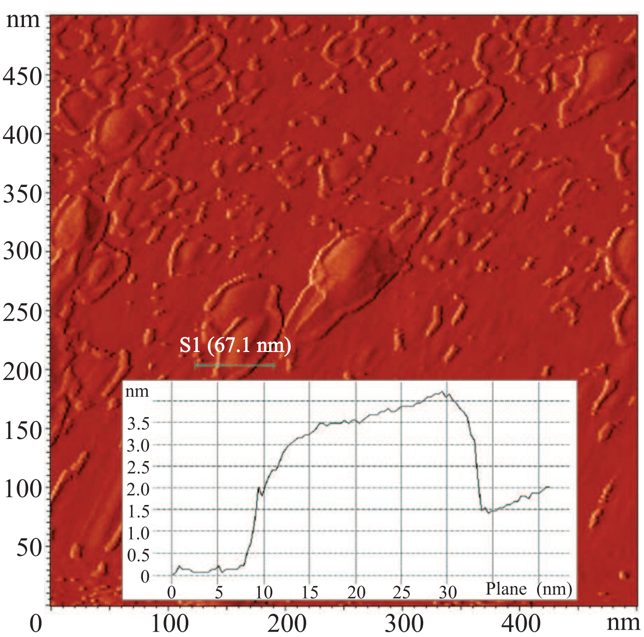

Рис. 2. (Цветной онлайн) Изображение графеновых наночастиц на кремневой подложке, полученное АСМ полуконтактным методом (на вставке профиль высоты по заданному направлению)

толщиной $d = 3 \pm 0.5$ нм, это многослойный графен с числом слоев менее десяти.

Так как на поверхность графита хорошо адсорбируются углеводороды [9, 10], то в качестве подложки можно выбрать углеводород в жидкой фазе, температура плавления которого, лежит в диапазоне от $20 \div 100°C$. По этим признакам в качестве углеводородной подложки подходит парафин (смесь предельных углеводородов). Молекулы расплавленного парафина, адсорбируясь на частицах графена, фактически, выполняют роль пленкоформирователя. Кювета с жидкостью помещалась в термостат на координатный столик, который приводится в движение дистанционным управлением. Жидкости, в течении 24 ч выдерживались внутри термостата, при температуре более температуры плавления парафина (56 ± 1 °C). Молекулы парафина адсорбировались на частицах графена так, что на границе раздела сформировалась пленка из графеновых частиц и углеводородов. После этого, координатный столик наклонялся под углом, при котором обеспечивалось медленное движение жидкого парафина и увлекаемой им пленки, с числом Рейнольдса, $\mathrm{Re} \le 1$ ($\mathrm{Re} = r/\rho\nu$), где r-удельный массовый расход жидкости, ρ – плотность жидкости, ν – коэффициент кинематической вязкости жидкости. Температура термостата медленно снижалась, при этом, на поверхности пленки, выдерживался температурный градиент порядка 1 К/мм, при малых числах Рейнольдса. Разница температур рассчитывалась по максимальному перепаду температуры поперек течения пленки. На рисунке 3a изображена пленка из наночастиц графена на поверхности парафина. На рисунке 3b приведено изображение поверхности, полученное при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra Aura (NT-MDT). Исследование АСМ производилось полуконтактным способом на выделенном участке ~ 1 см^2. На поверхности пленки образуются волнообразные структуры с длинной волны $\lambda \approx 250 \pm 1$ нм и амплитудой $A \approx 3 \pm 0.5$ нм (рис. 3b, c).

Измерение толщины сформированной пленки проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL/EO. Изображение приведено на торце сколотой, вместе с парафином, пленки (рис. 4). Толщина пленки составляет ~ 50 нм.

Результаты эксперимента можно рассматривать, как проявление неустойчивости Кельвина–Гельмгольца [11]. По условиям эксперимента жидкий парафин начинает движение по поверхности водной суспензии графена. Такое движение формирует возмущение, создающее волновую деформацию границы. Проанализируем устойчивость капиллярно-гравитационных волн на малых размерах, когда влияние ван-дер-ваальсовых сил оказывается заметным (~ 3 нм). Проведем анализ неустойчивости методом, предложенным в работе [12]. Рассмотрим две несжимаемые жидкости: расплавленный парафин на графеновой водной суспензии. Тогда исходные уравнения гидродинамики имеют вид (1) для парафина, (2) для водной суспензии графена:

$$\rho_1 \frac{dV_1}{dt} = -\nabla p_1 + \rho_1 g + \rho_1 f_1, \ \frac{d\rho_1}{dt} = 0, \div V_1 = 0; \quad (1)$$

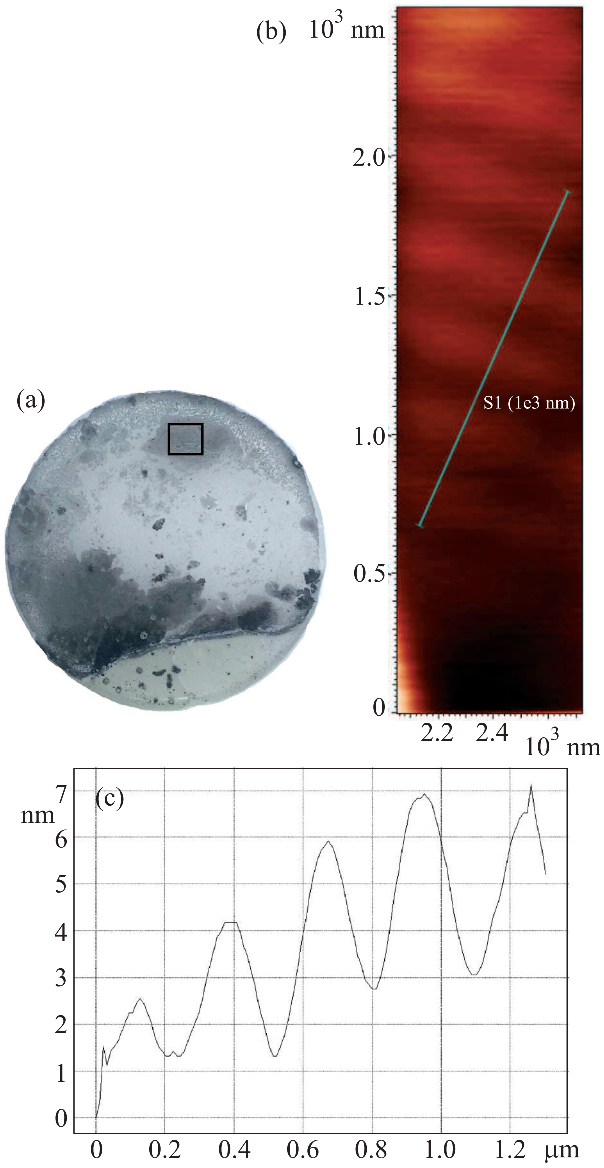

Рис. 3. (Цветной онлайн) Изображение Ван-дер-ваальсовых волн на границе парафин–графеновая суспензия. (a) – Пленка графеновых наночастиц на поверхности парафина (выделенная область $\sim 1\,\text{см}^2$ – область где производилось изучение поверхности с использование АСМ). (b) – Изображение рельефа поверхности, полученное с использованием атомно силовой микроскопии полуконтактным способом. (c) – Профиль высот по выделенному направлению

$$\rho_2 \frac{dV_2}{dt} = -\nabla p_2 + \rho_2 g + \rho_2 f_2, \ \frac{d\rho_2}{dt} = 0, \div V_2 = 0, \quad (2)$$

где ρ_1 – плотность парафина ($920\,\text{кг/м}^3$), f_1 – удельная ван-дер-ваальсовая сила, действующая на парафин со стороны графена, ρ_2 – плотность водной суспензии графена ($950\,\text{кг/м}^3$), f_2 – удельная ван-дер-

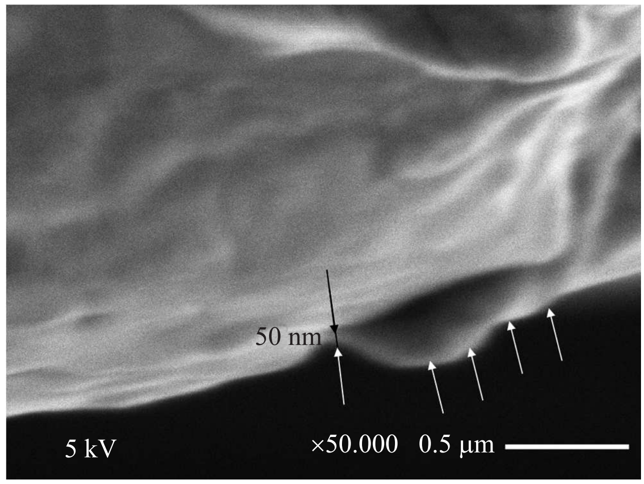

Рис. 4. Изображение СЭМ торца сколотой графеновой пленки с парафином

ваальсовая сила, действующая на графен со стороны парафина.

В рамках предложенной модели справедливо следующее:

$$\rho_1 \frac{dV_1}{dt} = \rho_2 \frac{dV_2}{dt}. \quad (3)$$

Очевидно, что $p_2 = p_1 + p_0$, $f_1 = f_2 = f$, тогда из (1)(2) получаем:

$$\nabla p_0 = (f + g)\,(\rho_2 - \rho_1)\,. \quad (4)$$

В равновесном состоянии из (4) следует:

$$\frac{dp_0}{dz} = -\,(f + g)\,(\rho_2 - \rho_1)\,. \quad (5)$$

Преобразуем уравнение (5) стандартным образом по методике, предложенной в работе [12], и получим дисперсионное уравнение:

$$\omega^2 = (f + g)\,k + \frac{\sigma k^3}{(\rho_2 - \rho_1)}, \quad (6)$$

где σ – относительное поверхностное натяжение парафина и воды ($\sigma \approx 0.06\,\text{Дж/м}^2$).

Решая уравнение (6) для экстремального значения k, получим:

$$k = \sqrt{(\rho_2 - \rho_1)\,\frac{f + g}{3\sigma}}. \quad (7)$$

Оценим длину волны возмущения. Величину f определим по формуле (8) с учетом результатов моделирования взаимодействия молекул парафина ($C_{30}H_{62}$) и графена (табл. 1):

$$f = \frac{F_{WdV}}{m}, \ F_{WdV} = \frac{-dU}{dZ} = \frac{-dU_{se}}{\nu dZ},$$
$$F_{WdV} \approx \frac{\triangle U_{se}}{\nu A}, \ f \approx -\frac{\triangle U_{se}}{\mu A}. \quad (8)$$

F_{WdV} – сила ван-дер-ваальсового притяжения молекул парафина и графена; $\triangle U_{se}$ – градиент удельной энергии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия молекул парафина и графена.

Для определения величины U_{se} произведем молекулярное моделирование взаимодействия углеводородных молекул с графеном. Расчеты взаимодействия углеводородных молекул со слоями графена были выполнены в несколько этапов. На первом этапе были рассчитаны структуры углеводородных молекул. Расчеты выполнялись методом *ab initio* с использованием базиса одноэлектронных волновых функций STO6-31G [13, 14]. Полученные результаты были использованы для определения взаимодействия углеводородных молекул с графеном. Расчеты были выполнены методом атом-атомного потенциала. При расчетах предполагалось, что взаимодействие осуществляется только посредством сил Ван-дер-Ваальса и не приводит к искажению, как молекулы, так и графена. Для расчета энергии Ван-дер-ваальса был выбран потенциал Букингема:

$$E = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \left(-Ar_{i,j}^{-6} + B\exp\left(-\alpha r_{i,j}\right)\right), \qquad (9)$$

где $r_{i,j}$ – расстояния между каждым i-м атомом одного слоя графена и каждым j-м атомом углеводородной молекулы, N_1 и N_2 – число атомов в графене и углеводородной молекуле соответственно, A, B, α – коэффициенты, найденные по экспериментально измеренным значениям энергий ван-дер-ваальсовых связей в различных соединениях [15]. Для возможности сравнения энергий взаимодействия вычислялась удельная энергия, приходящаяся на один атом углеводородной молекулы.

При расчетах слой графена моделировался преимущественно круглой формы, в центре которого на некотором расстоянии от плоскости помещалась исследуемая молекула. Расчеты взаимодействия молекулы и графена выполнялись для различных радиусов слоев графена. С увеличением размера слоя вклад энергии наиболее удаленных атомов графенового слоя быстро уменьшается, поэтому удалось найти предельные размеры слоя, превышение которого приводит к изменению удельной энергии менее, чем на 0.01 %.

Энергия взаимодействия углеводородной молекулы и графена рассчитывалась для различных положений молекулы относительно слоя графена, которые включали в себя линейные сдвиги и углы поворота молекулы относительно продольной и перпендикулярной осей к плоскости графена. Расчеты были проведены для молекул нормальных алканов: н-октана (C_8H_{18}), н-тетракозана ($C_{24}H_{50}$), н-триаконтана ($C_{30}H_{62}$).

В таблице 1 представлены результаты расчетов удельных энергий связей молекул с графеном.

Таблица 1. Удельные энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул углеводородов с графеном (кДж/моль)

Н-октан C_8H_{18}	**−6.446**
Н-тетракозан $C_{24}H_{50}$	**−6.408**
Н-триаконтан $C_{30}H_{62}$	**−6.386**
Графен	**−4.516** (**−4.384** [16]) (**−4.143** [17]) (**−4.431** [18])

Расчеты показывают, что энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия для углеводородов оказывается более выгодной, чем для графена, и для молекул нормального алканового ряда отличаются друг от друга не более 1 % (табл. 1).

Считая энергию взаимодействия на расстоянии 3 нм ничтожно малой, будем считать, что $\delta U_{se} \approx \approx U_{se} = -6.386$ кДж/моль (табл. 1). A – амплитуда волны $A \approx 3$ нм; μ – молярная масса молекулы парафина (на примере молекулы $C_{30}H_{62}$) $\mu = = 0.422$ кг/моль.

С учетом результатов моделирования взаимодействия молекул парафина и графена (табл. 1) – $f = = 5.044 \cdot 10^{12}$ м/с^2 ($f \gg g$). Следовательно, влиянием силы тяжести пленки (давление пленки на суспензию) можно пренебречь.

Для относительного поверхностного натяжения $\sigma \approx 0.06$ Дж/м^2 и значения f длина волны возмущения $\lambda = 2\pi/k = 216 \pm 20$ нм. Тогда как по результатам исследования структуры поверхности с использованием АСМ (рис. 3b, c), длина волны неоднородности составила $\lambda \approx 250$ нм.

В результате развития неустойчивости Кельвина–Гельмгольца на границе водная суспензия графена–парафин, удалось сформировать гофрированную поверхность из графеновых наночастиц. На границе графеновая суспензия – углеводородная жидкость наблюдается формирование переходного слоя (межфазной границы). Структурирование пограничного слоя между углеводородами и водой наблюдалось в работах [19–21]. Однако в нашем случае на межфазной границе образовалась пленка из многослойных, графеновых наночастиц. Результаты работы могут быть использованы при создании методики формирования упорядоченных структур с нанополосами из графеновых наночастиц.

Авторы выражают признательность К. В. Кускову, А. Н. Бобылеву и А. Н. Бусыгину за помощь в проведении структурных исследований.

1. А. А. Артюх, И. А. Михайлов, Л. А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **107**, 73 (2018).
2. Е. А. Чиннов, Е. Н. Шатский, Письма в ЖТФ **40**, 16 (2014).
3. Е. Н. Шатский, Е. А. Чиннов, Д. В. Зайцев, А. А. Семенов, О. А. Кабов, Письма в ЖТФ **54**, 69 (2017).
4. С. П. Актершев, С. В. Алексеенко, ПМТФ **54**, 21 (2013).
5. B. Scheid, S. Kalliadasis, C. Ruyer-Quil, and P. Colinet, Phys. Rev. E **78**, 066311 (2008).
6. С. О. Ширяева, А. И. Григорьев, Д. А. Завьялов, ЖТФ **86**, 50 (2016).
7. Р. А. Соотс, Е. А. Якимчук, Н. А. Небогатикова, И. А. Котин, И. В. Антонова, Письма в ЖТФ **42**, 102 (2016).
8. Я. С. Уманский, Ю. А. Скакови, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*, Металлургия, М. (1982), 632 с.
9. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Докл. АН СССР **112**, 673 (1957).
10. R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, Phys. Rev. B **69**, 155406 (2004).
11. С. С. Кутателадзе, В. Е. Накоряков, *Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах*, ред. С. С. Кутателадзе, В. Е. Накоряков, Наука. Сиб. отд-ние, Новосибирск (1984), 301 с.
12. Ю. В. Саночкин, ЖТФ **73**, 24 (2003).
13. W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969).
14. E. Davidson and D. Feller, Chem. Rev. **86**, 681 (1986).
15. А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, Наука, М. (1971), 424 с.
16. S. D. Chakarova-Käck, E. Schröder, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, Phys. Rev. Lett. **96**, 146107 (2006).
17. L. A. Girifalco and R. A. Lad, J. Chem. Phys. **25**, 693 (1956).
18. Е. А. Беленков, А. Е. Коченгин, ФТТ **57**, 2071 (2015).
19. M. L. Schlossman and A. M. Tikhonov, Ann. Rev. Phys. Chem. **59**, 153 (2008).
20. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **102**, 620 (2015).
21. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **106**, 706 (2017).