

Изучение динамики высыхающих капель графеновым датчиком

© В.А. Андриященко,¹ И.А. Бетке,² А.И. Богомолова,¹ Д.В. Сорокин¹

¹Институт теплофизики СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: vladimir.andryushchenko@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 октября 2024 г.

В окончательной редакции 1 октября 2024 г.

Принято к публикации 1 октября 2024 г.

Изучено испарение водных капель на графеновых датчиках, представляющих собой непроводящую подложку из диоксида кремния с нанесенным на нее графеном, полученным методом химического осаждения из газовой фазы, а также медными электродами, напыленными магнетронным способом. Показано, что нанесенная на поверхность датчика водная капля изменяет его проводимость по мере своего испарения. Установлены зависимости сопротивления графенового датчика от геометрических характеристик капли (высоты, контактного угла, площади контакта капли с поверхностью). Продемонстрирована чувствительность датчика к определению режима испарения капли.

Ключевые слова: графен, проводимость, водная капля, датчик.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59715.301-24

Введение

Развитие концепций интернета вещей и умного дома, а также переход к прецизионной медицине и высокотехнологичному здравоохранению обозначили необходимость развития технологий создания различных интеллектуальных датчиков. В области создания оптических и звуковых датчиков на сегодняшний день достигнуты существенные успехи [1]. Вполне можно говорить о состоявшемся создании „электронного глаза“ и „электронного уха“ [1]. Подобного успеха при создании „электронного языка“ и „электронного носа“ на сегодняшний день достичь пока не удалось [2]. Основной проблемой здесь является необходимость поддержания высокой точности и скорости распознавания небольших примесей, определяющих эффективность применения данных систем в реальных практических приложениях, таких, как экспресс-диагностика инфекционных заболеваний человека, контроль состава атмосферы, контроль качества пищевых продуктов и т.д. [3]. Кроме того, создаваемые датчики должны быть максимально компактными. Существующие работы в данном направлении продемонстрировали потребность в разработке новых функциональных материалов для создания высокоэффективных чувствительных датчиков [4]. В качестве одного из перспективных решений в последнее десятилетие активно рассматривают применение углеродных материалов, в частности графена и его производных [5,6].

Графен является идеальным кандидатом на роль рабочей поверхности для различных сенсоров, так как обладает высокими прочностными характеристиками, химической и термической стойкостью, а также высокими коэффициентами теплопроводности и электропровод-

ности. В то же время графен является перспективным материалом для широкого спектра различных приложений, связанных с модификацией химических и физических свойств поверхностей [7,8]. Графеновые покрытия могут эффективно применяться для защиты поверхности от агрессивного воздействия внешней среды, а также изменять ее лиофильность [9]. Количество различных потенциальных приложений графена и его производных достаточно велико.

Сенсорные свойства графеновых материалов вызывают особый интерес благодаря их уникальной двумерной структуре, большой удельной поверхности и высокой проводимости [10–17]. Двумерность графена автоматически обеспечивает компактность создаваемого графенового датчика. Механическая упругость графена может быть полезна при создании гибких датчиков. Графен также может быть функционализирован различными способами, что может помочь достичь высокой селективности создаваемых устройств и их чувствительности к широкому спектру различных аналитов. Углеродные атомы, образующие графен, способны адсорбировать молекулы газа, обеспечивая большую зону анализа и высокую чувствительность [17]. Взаимодействия между графеном и адсорбатами может варьироваться от слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий до сильного ковалентного связывания. Данные взаимодействия могут существенно изменять электронную систему графена. Таким образом, двумерность графена обеспечивает чувствительность его электронной структуры даже к появлению единичных молекул аналита [18].

Как было отмечено выше, интерес, проявляемый к изучению графена, связан с его уникальными физическими свойствами. Однако нулевая ширина запре-

щенной зоны является главным препятствием на пути применения графена в полупроводниковой электронике. На сегодняшний день выделяют несколько перспективных способов создания запрещенной зоны в графене и управления ее шириной. К таким способам можно отнести формирование графеновых нанолент (узких полосок графена шириной порядка 10 nm), а также функционализация графена [19–21]. Первый способ позволяет управлять шириной запрещенной зоны путем изменения вида нарезки графена [20]. Второй способ — функционализации графена — подразумевает связывание поверхности графена с атомами другого типа [22,23]. Например, при присоединении к атомам углерода графена атомов водорода, фтора или бора получаются графан, фторографан и борофен соответственно. При этом ширина открытия запрещенной зоны определяется степенью функционализации поверхности [24]. Благодаря изменению ширины запрещенной зоны при функционализации одним из возможных перспективных применений графена является его использование в качестве газового сенсора — чувствительного элемента, способного определять состав газовой смеси [25] и влажность атмосферы [26]. Модификация свойств графена в подобных датчиках происходит путем химической адсорбции атомов. Принцип работы таких сенсоров основан на том, что при введении такого датчика в исследуемую газовую среду на его поверхности происходит адсорбция молекул газа, что приводит к изменению сопротивления графенового сенсора [26]. Для того чтобы произвести очистку поверхности графена от частиц газа, через него пропускают большой ток, который нагревает поверхность, что приводит к десорбции молекул газа [18]. Таким образом, датчики на основе графена могут быть датчиками многократного использования [27]. При этом влияние на чувствительность сенсоров оказывает целый ряд факторов, таких, как материал подложки сенсора [28], количество слоев графена [29], его дефектность [30] и др. Основные закономерности, наблюдаемые в подобных датчиках, обусловлены взаимодействием одиночных молекул различных веществ с графеном и их влиянием на его электрические свойства. Данный вопрос активно обсуждается различными коллективами [31–36]. Наиболее активно обсуждается роль окружающей среды, слоистости и дефектности графена, наличия и материала подложки [28,37], температуры [38] и др. Несмотря на активное обсуждение, последовательной теории, описывающей влияние одиночных молекул на электрические свойства графена, на сегодняшний день не построено, а все существующие данные получены либо экспериментально, либо с помощью молекулярно-динамического моделирования в рамках теории функционала плотности [28,32–34,38].

Для создания подобных систем наиболее часто используется CVD-графен, так как в настоящее время технологии CVD-синтеза позволяют производить однослойные графеновые пленки с различным дизайном и структурой графенового слоя [39]. Одним из клю-

чевых преимуществ данных технологий является их масштабируемость и возможность создания на основе CVD-графена функциональных покрытий с контролируемыми свойствами. Однако существуют экспериментальные и теоретические данные, из которых следует, что свойства графена экстремально чувствительны к окружающей влажности [40]. Данный факт имеет как положительный эффект с точки зрения развития сенсорных приборов для определения влажности, так и отрицательный эффект с точки зрения нестабильности физических свойств функциональных графеновых покрытий при изменении состава атмосферы.

Экспериментально вопрос взаимодействия графена с молекулами воды и различных газов изучался в [18,27], однако результаты противоречивы. В работе [18] изучалось влияние адсорбции молекул NO_2 , H_2O , йода (акцепторы) и NH_3 , CO , этанола (доноры) с концентрацией $1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ на поверхностную проводимость механически отщепленного монослоя графена на окисленном кремнии, и было показано, что проводимость пропорциональна концентрации носителей заряда ($\Delta\sigma \propto \Delta n$), а подвижность носителей ($\mu \approx 5000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) не меняется. В настоящей работе показано, что при взаимодействии с парами воды сопротивление образца падает примерно на 1%. В работе [27] сообщается об открытии запрещенной зоны в графене в результате адсорбции воды на поверхности. Также в работе [27] показано, что при взаимодействии с парами воды сопротивление образцов увеличивается относительно их сопротивлений в вакууме для уровней влажности 0.022, 0.065, 0.152 и 0.312 kg/kg на 38, 65, 114, 154% соответственно.

На сегодняшний день среди рассматриваемых в литературе моделей нет описывающих характерное состояние графеновой поверхности, покрытой сплошным слоем жидкости. К возможным приложениям обводненного графена можно отнести также интенсификацию теплообмена в различных MEMS (Motion Estimation and Motion Compensation) устройствах [41], очистку воды [42], в том числе и без создания мембран [43], управление смачиваемостью на микро- и макромасштабах [44] и др.

Современные представления о смачиваемости графеновых покрытий также имеют ряд противоречий, связанных с вопросами смачиваемой прозрачности графена [45] и влияния графенового покрытия на изменение контактного угла [46]. Причем смачиваемость оказывает существенное влияние не только на контактный угол, но и на распределение по поверхности, размер и морфологию водных капель на поверхности графена [47]. Стоит также отметить, что для покрытых сплошным слоем жидкости поверхностей существенную роль начинают играть не только взаимодействия молекул воды с графеном и подложкой, но и их взаимодействие между собой. Указанное взаимодействие приводит к дополнительному структурированию жидкости в приповерхностных слоях. В последние годы структурирование воды вблизи графеновых поверхностей активно изучается как с помощью метода молекулярной динамики [48–50], так

и экспериментально [51]. В работе [49] также обсуждается возможность управления структурой жидкости в приповерхностном слое за счет изменения нормального к поверхности электрического поля. Однако связь структурирования молекул воды с электронной структурой графена в указанных работах не обсуждается. Таким образом, смачиваемость поверхности зависит не только от непосредственного взаимодействия атомов графена с молекулами воды, но и наличия и конфигурации внешних электрических полей, создаваемых в приповерхностной зоне. Понимание влияния этих полей на расположение молекул жидкости может открыть возможность управления смачиваемостью графеновых покрытий с использованием нормальных и тангенциальных электрических полей.

Несколько лет назад было установлено, что при последовательном погружении графенового датчика в воду и его последующей сушке также последовательно изменяется и его проводимость [52]. Более того, оказалось, что графен чувствителен не только к присутствию жидкости, но и к наличию ее потока [53]. На основе данного эффекта могут создаваться датчики движения жидкости, слабо влияющие на свойства исходных потоков и т.д. Кроме того, перспективным направлением использования наличия взаимодействия графена и потока жидкости может являться генерация электроэнергии за счет движения жидкости вдоль графеновой поверхности [54]. В настоящее время рассматриваются различные потенциальные механизмы возбуждения электрического тока в графеновой плоскости. Одной из причин возбуждения электрического тока в графеновой плоскости может быть взаимодействие графена с зарядами и диполями, находящимися в потоке жидкости, созданном у его поверхности [55]. Однако в целом механизмы, определяющие эффективность преобразования энергии движения жидкости в электрическую энергию, на настоящий момент не изучены и остаются предметом интенсивных дискуссий. Возможный механизм изменения проводимости графена при его контакте с жидкостью может быть также связан с изменением пространственной ориентации молекул воды вблизи графеновой поверхности, что подробно обсуждалось в работе [52]. В указанной работе графеновый датчик полностью погружался в воду, что должно оказывать существенно больший эффект, чем от единичной капли, вследствие различной площади контакта жидкости и поверхности графена. Настоящая работа посвящена выяснению, на сколько графеновый датчик чувствителен к наличию водных капель на его поверхности и можно ли оценивать характер динамики испарения водной капли по изменению проводимости графенового датчика. Непосредственно текущие исследования лежат в области анализа динамики высыхающих водных капель, однако в дальнейшем они могут быть дополнены анализом динамики и состава высыхающих капель, содержащих дисперсную фазу. Важным примером таких систем могут быть биологические жидкости. Уже сейчас существуют работы, в которых,

анализируя структуры осадков высохших биологических капель, определяют наличие некоторых характерных маркеров [56] и заболеваний [57]. Очевидно, наличие и состав дисперсной фазы будет влиять не только на структуру карты осадков, но и на динамику испарения капли жидкости. Соответственно, одним из основных потенциальных направлений применения графенового датчика может стать создание на его основе относительно простого сенсора, позволяющего оценивать состав капли биологической жидкости по динамике ее испарения.

1. Образцы и методы

Экспериментальное изучение капель проводилось в два этапа. На первом этапе было необходимо создать графеновые датчики, чувствительные к наличию водных капель на их поверхности. Второй этап состоял в проведении совместного измерения проводящих свойств датчиков и геометрии испаряющихся на их поверхности водных капель. Схематичное изображение последовательности операций, реализуемых при создании и использовании графеновых датчиков, представлено на рис. 1. Измерение проводящих свойств датчиков проводилось с помощью последовательно соединенных устройств: создаваемого датчика, цифрового амперметра (СА3010/3-232) и источника питания (QJ12003E).

При создании датчиков было необходимо, с использованием метода химического осаждения из газовой фазы, провести синтез графена на медной подложке, перенести его на непроводящую подложку, в нашем случае диоксида кремния, а также создать проводящие контакты. Рассмотрим каждую из промежуточных операций подробнее.

1.1. Синтез графена

Синтез графена на медной подложке проводился на экспериментальной установке, подробно описанной в [58]. В качестве углеродсодержащего газа использовался метан. Перед стадией синтеза медную подложку размером 10×15 mm промывали в ацетоне, этиловом спирте и дистиллированной воде под воздействием ультразвука. После этого образец высушивали и помещали в газовую камеру. Камера вакуумировалась, а затем заполнялась аргоном и нагревалась до температуры отжига (1070°C). Далее медную подложку отжигали в течение 30 min в водороде с расходом $100 \text{ st.cm}^3/\text{min}$ (стандартный кубический сантиметр в минуту). После стадии отжига смесь газов Ar ($90 \text{ st.cm}^3/\text{min}$) + H_2 ($20 \text{ st.cm}^3/\text{min}$) + CH_4 ($0.2 \text{ st.cm}^3/\text{min}$) для синтеза подавалась в камеру в течение 10 min при температуре 1070°C .

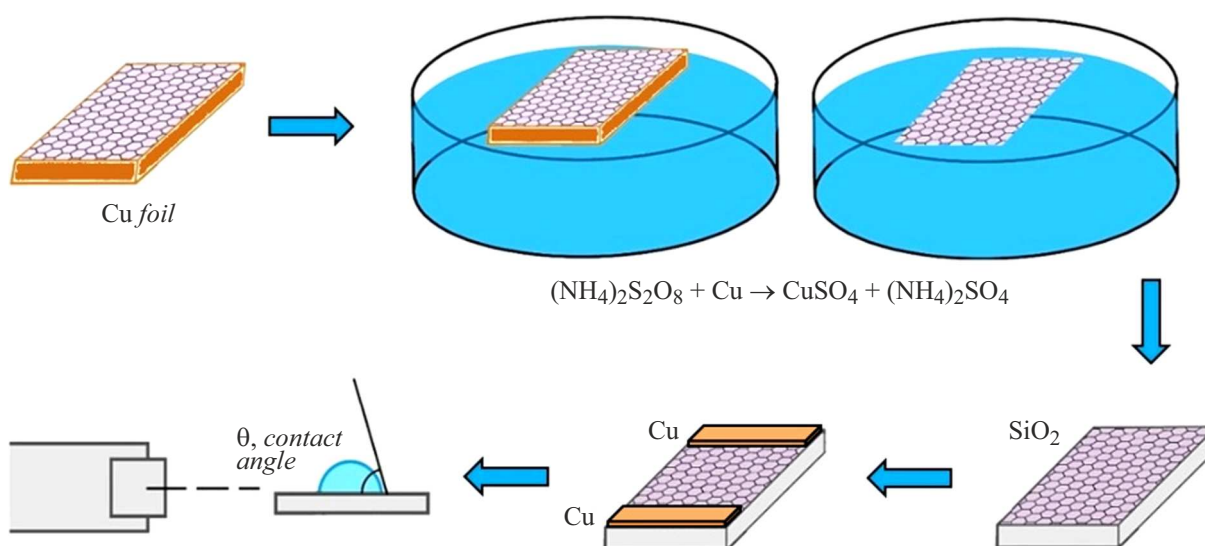


Рис. 1. Схематичное изображение создания и использования графенового датчика.

1.2. Перенос графена на подложку и создание контактов

Перенос графена, выращенного на медной подложке, производимый через жидкость, состоял из следующих трех этапов. Первый этап — травление подложки в персульфате аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с концентрацией 0.044 g/mol в течение 24 h. При этом подложка плавала на поверхности раствора. Далее после полного растворения меди на поверхности жидкости оставалась графеновая пленка. На втором этапе методом многократной донной откачки раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ замещался дистиллированной водой. Многократная промывка в дистиллированной воде приводит к частичному, либо полному удалению связанных с графеном функциональных групп. Промывка образцов проводилась по технологии, аналогичной описанной в работе [59]. Для этого требовалось провести четыре итерации. Третий этап — вылавливание графеновой пленки, расположенной на поверхности воды, и ее перенос на поверхность подложки SiO_2 . Перенос графена на подложки производился после промывки и сушки в потоке аргона кремниевых подложек. Подробнее данная процедура описана в работе [59].

После переноса синтезированного графена на подложку на образец накладывалась маска с отверстиями, соответствующими размеру и положению электродов. Далее медные электроды наносились через отверстия в маске методом магнетронного напыления. На этом заканчивалась процедура создания графенового датчика. В результате проведенных процедур рабочая поверхность датчика состояла из 2–3 слойного графена, нанесенного на кремниевую подложку. Характерные рамановские спектры полученных подложек можно найти в работе [59].

1.3. Определение характеристик капли

При испарении капль на графеновых датчиках проводилось измерение их геометрических характеристик, а именно высоты капль, площади контакта капль с датчиками, а также стационарных контактных углов. Отметим, что все эксперименты проводились при температуре порядка 25°C и относительной влажности порядка 50%. При данных условиях испарение капль в зависимости от их размеров занимало от 1–3 h. Данное обстоятельство позволяло пренебречь отличием стационарного контактного угла от оттекающего контактного угла [60]. Измерения проводились с помощью двух цифровых микроскопов HiView увеличением $50\times$ – $1600\times$, позволяющих снимать горизонтальную и фронтальную/профильную проекции капль. При этом, несмотря на различные шероховатости поверхностей, обсуждаемые далее, при испарении капль на горизонтальной поверхности большую часть времени они сохраняли осевую симметрию, т.е. фронтальная и профильная проекции капль отличались несущественно. Измерение контактного угла смачивания проводилось методом лежачей капль [61]. В свою очередь, определение значений углов проводилось тангенциальным методом [61]. Все линейные размеры капль, необходимые для определения контактных углов, высот, а также площадей контакта капль с поверхностью, находились из обработки полученных изображений в программе ImageJ [62]. Основной вклад в погрешность измерения геометрических параметров капль дает измерение их высот и контактных углов. Абсолютная погрешность измерений высот капль составляет примерно 0.025 mm и контактных углов — примерно 1° , что обусловлено разрешением используемых микроскопов и методикой обработки изображений в программе ImageJ. Соответственно, начальная относительная погрешность измере-

ний указанных величин составляет порядка процента. В дальнейшем наблюдается рост относительных погрешностей пропорционально уменьшению значений высот и контактных углов капель. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода, соответствующая ГОСТ 58144-2018. Таким образом, массовая концентрация в mg/dm^3 не должна превышать: для ионов аммония — 0.2, нитрат-ионов — 0.2, сульфат-ионов — 0.5, хлорид-ионов — 0.5, общего органического углерода — 0.5, Al — 0.05, Fe — 0.05, Ca — 0.8, Cu — 0.02, Pb — 0.05, Zn — 0.2. При этом наличие примесей приводило к необратимому увеличению сопротивления датчиков при полном высыхании капель. Данное обстоятельство при потенциальном практическом использовании датчиков на реальных системах будет приводить к их одноразовости.

1.4. Измерение проводящих свойств

Сопротивление графенового чипа определялось по протекающему току и прикладываемому напряжению. Для данных измерений использовалось постоянное напряжение 1.5 V, при этом измерялся ток, протекающий в системе. Погрешность определения сопротивления графенового чипа составляла не более одного процента. Дополнительно проводилось исследование однородности сопротивления системы, для чего на графен наносились дополнительные электроды из проводящего скотча, после чего измерялась зависимость сопротивления от расстояния между нанесенными электродами. В результате проведения данной процедуры была получена линейная зависимость сопротивления от расстояния между электродами. Отклонение от линейной зависимости составляло не более 5%, что, главным образом, обусловлено точностью позиционирования электродов. Таким образом, сопротивление графенового чипа можно считать однородным.

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе использовались несколько отличные по начальному сопротивлению R датчики. Начальное сопротивление датчиков составляло примерно $1000 \pm 200 \Omega$. Площадь поверхности графена при этом составляла примерно 1 cm^2 . При нанесении водных капель объемом $5 \mu\text{l}$ сопротивление датчиков изменялось примерно на $6\text{--}8 \Omega$ (рис. 2), что можно считать не очень значительным по сравнению с общим сопротивлением сухого датчика. На рис. 2 и во всех последующих рассуждениях под сопротивлением датчика будет пониматься общее сопротивление системы капля–графеновый датчик.

Однако даже на таких относительно небольших каплях была установлена чувствительность датчика к их наличию. При этом также проверялась зависимость изменения сопротивления от положения капель на датчиках

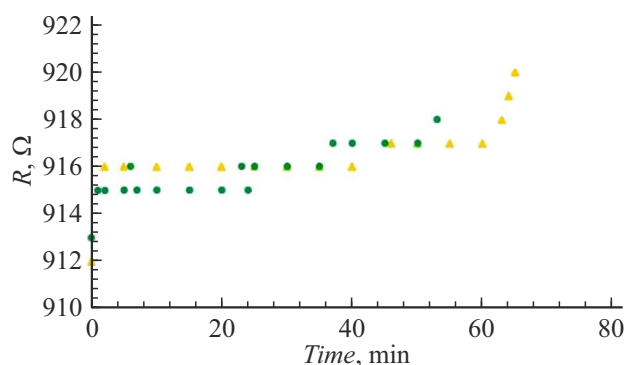


Рис. 2. Зависимости сопротивления от времени, для водных капель объемом $5 \mu\text{l}$, нанесенных в различных местах графенового датчика. Треугольники соответствовали помещению центра капли на расстояние 1.5 mm от электрода, окружности — помещению центра капли на расстояние 5 mm от электрода.

(ближе к электроду или дальше от него). Значительной зависимости от положения водных капель выявлено не было (рис. 2). Основные эксперименты проводились на водных каплях объемом $50 \mu\text{l}$. Капли данного объема при их нанесении на поверхность занимали примерно треть рабочей поверхности используемых датчиков. При нанесении капли на датчик сопротивление системы капля–датчик уменьшалось на $50\text{--}60 \Omega$ за $60\text{--}180 \text{ s}$. Далее при испарении капли общее сопротивление системы капля–датчик только возрастало. На всех временных зависимостях, приводимых далее, наблюдение начиналось через 100 s после нанесения капли. Для рассмотренных капель изменение сопротивления датчиков от момента начал наблюдения до полного высыхания капель составляло примерно $200\text{--}300 \Omega$.

В настоящей работе рассматривались непроводящие подложки из окисленного кремния с различной степенью шероховатости. Использование подложек с различной шероховатостью обусловлено желанием получить существенно различные режимы испарения капель. К ним можно отнести режимы с покоящейся, равномерно движущейся и срывающейся контактной линией капли. Характерные иллюстрации соответствующих поверхностей, полученные на сканирующем зондовом микроскопе, представлены на рис. 3.

Для более гладкой поверхности среднеквадратичное отклонение высоты профиля от средней линии — $R_{\text{ms}} = 1.6 \text{ nm}$ (рис. 3, a), для более шероховатой $R_{\text{ms}} = 5.8 \text{ nm}$ (рис. 3, b). После нанесения графена характеристики поверхностей изменялись до $R_{\text{ms}} = 2.8 \text{ nm}$ (рис. 3, c) и $R_{\text{ms}} = 23.1 \text{ nm}$ (рис. 3, d) соответственно. Аналогично для более гладкой поверхности среднее отклонение высоты профиля от средней линии $R_{\text{a}} = 1.1 \text{ nm}$, для более шероховатой — $R_{\text{a}} = 4.3 \text{ nm}$. После нанесения графена характеристики поверхностей изменялись до $R_{\text{a}} = 1.5 \text{ nm}$ и $R_{\text{a}} = 13.6 \text{ nm}$ соответственно. При измерении сопротивления испаряющихся водных капель на таких датчиках

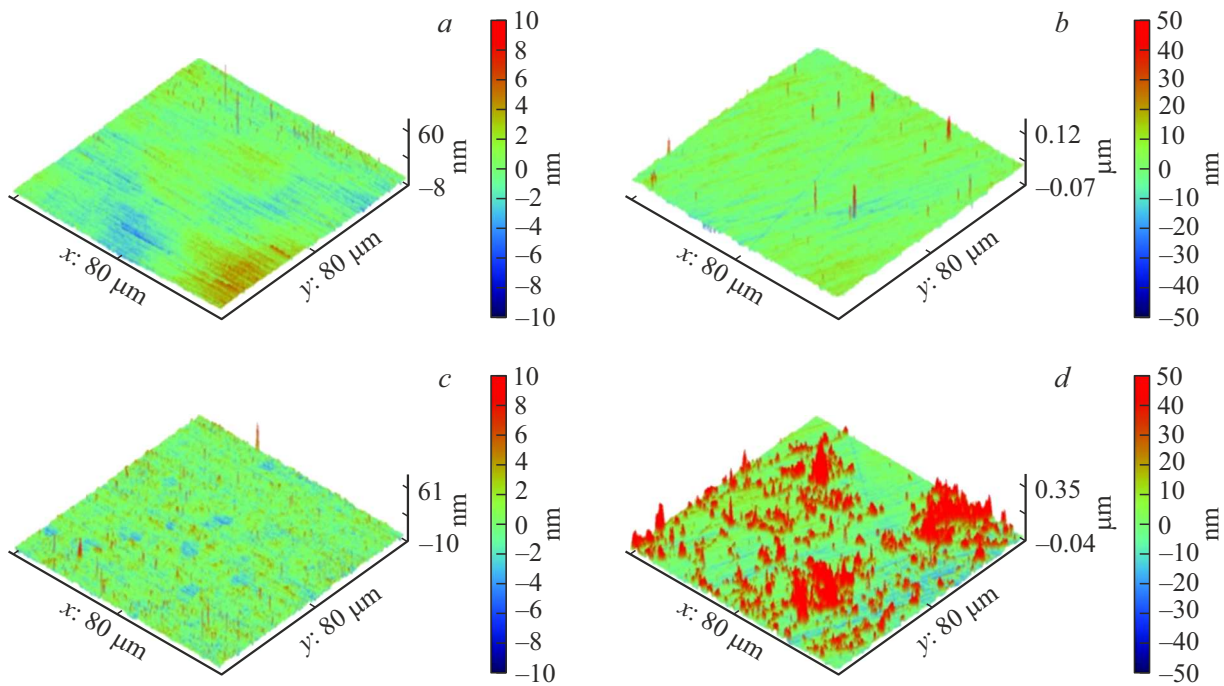


Рис. 3. Снимки подложек SiO₂ с различной шероховатостью поверхности, полученные на сканирующем зондовом микроскопе; *a, b* — соответствуют поверхностям подложек до нанесения графена, *c, d* — поверхностям подложек после нанесения графенового покрытия.

были установлены существенно различные зависимости сопротивлений датчиков от времени (рис. 4).

В обоих случаях наблюдалось увеличение сопротивления. При этом для менее шероховатого образца можно выделить два характерных близких к линейным участка $R(t)$. В свою очередь, для более шероховатого образца в зависимости $R(t)$ можно выделить три характерных участка.

На рис. 5, 6 представлены иллюстрации испаряющихся капель в различные характерные моменты времени.

Для установления связи изменения сопротивлений датчиков с динамикой испарения водных капель сначала

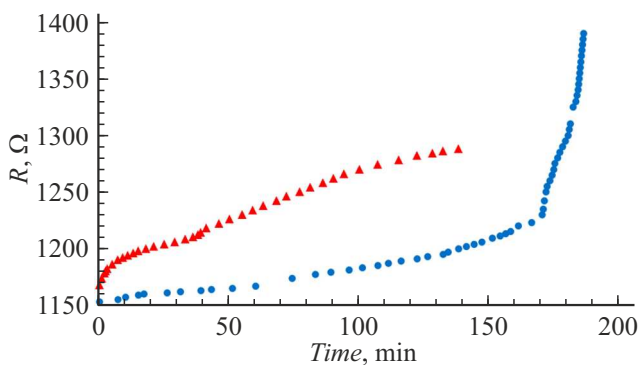


Рис. 4. Зависимости сопротивлений от времени для капель, нанесенных на графеновые датчики. Красные треугольники соответствуют поверхности с $R_{ms} = 23.1 \text{ nm}$, синие окружности — $R_{ms} = 2.8 \text{ nm}$.

рассмотрим изменение геометрических свойств капель со временем и их связь между собой.

Как и в случае с зависимостями сопротивления датчиков от времени (рис. 4), на зависимостях высот капель от времени (рис. 7, *a*), контактных углов капель от времени (рис. 7, *b*) и площадей контакта капель с поверхностями от времени (рис. 7, *c*) также можно выделить некоторые характерные участки.

Так, для более гладкого образца наблюдалось два участка с линейным уменьшением высоты пропорционально значению контактного угла, соответствующие данным представлены на рис. 7, *d*.

Данные кривые отличаются лишь наклоном, чему соответствует более быстрое убывание высоты на финальном этапе высыхания капли. Для более шероховатого образца наблюдалось три характерных этапа эволюции. Два из них — с линейным убыванием высоты пропорционально контактному углу. На промежуточном участке наблюдалось уменьшение высоты при сохранении значения контактного угла. Для понимания, чему соответствуют вышеуказанные этапы динамики испарения капли, также рассмотрим зависимости площади контактов капель с поверхностью графена (рис. 7, *c*).

Испарению капли на более гладком образце соответствует два характерных участка. Первый — с незначительным изменением площади контакта капли с поверхностью датчика, второй — с резким уменьшением площади контакта. Таким образом, на более гладком образце наблюдалось два динамических режима. Первый режим соответствует испарению капли с

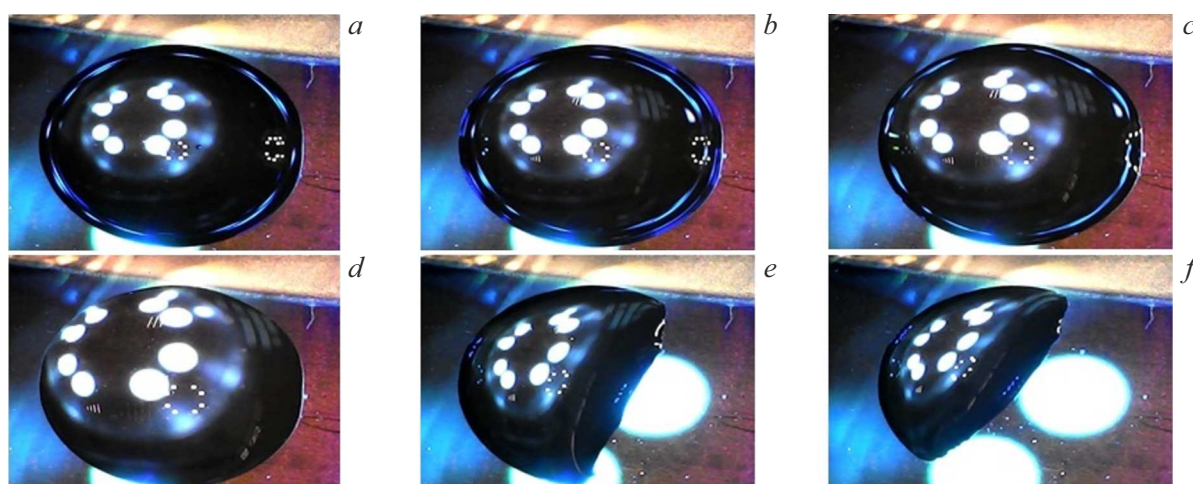


Рис. 5. Испарение капли на поверхности, характеризуемой $R_{ms} = 2.8$ nm. Случаи *a–f* соответствуют 0, 50, 100, 150, 170, 180 min после начала наблюдения за испарением капли; при этом случаи *e, f* соответствуют режиму срыва контактной линии капли.



Рис. 6. Испарение капли на поверхности, характеризуемой $R_{ms} = 23.1$ nm. Случаи *a–c* соответствуют 0, 50, 100 min после начала наблюдения за испарением капли.

пропорциональным уменьшением высоты и контактного угла капли, но сохранением площади контакта капли с поверхностью, а также сохранением положения контактной линии. Во втором режиме при достижении некоторого критического контактного угла происходил резкий срыв контактной линии, а оставшаяся небольшая капля быстро испарялась с уменьшением высоты, контактного угла и площади контакта капли с поверхностью. На рис. 4 переключению между этими двумя режимами испарения соответствует резкий рост сопротивления датчика. Проведем аналогичный анализ для более шероховатого образца. Зависимость площади контакта капли с поверхностью от времени для него имеет два характерных участка, небольшой начальный участок с незначительным изменением площади контакта, а также участок с линейным уменьшением площади контакта со временем (рис. 7, *c*). Учитывая совместные изменения высоты, контактного угла и площади контакта капли с поверхностью, для капли на более шероховатой поверхности можно выделить три характерных этапа испарения. Первый этап аналогичен таковому на более гладком образце, т.е. происходит уменьшение высоты капли и контактного угла с сохранением площади контакта капли с поверхностью. Основным отличием от более гладкого образца здесь являлась существенно меньшая длительность данного этапа. Далее начина-

лось движение контактной линии и соответствующее уменьшение площади контакта капли с поверхностью датчика. Однако в отличие от более гладкого образца происходило плавное перемещение контактной линии без существенных ее срывов. На данном этапе испарения высота капли продолжала уменьшаться при почти постоянном контактном угле. Последний же этап испарения сопровождался совместным уменьшением высоты капли, ее контактного угла и площади контакта с поверхностью датчика. На данном этапе, как правило, плавное движение контактной линии сменялось ее срывом. Как и для капли, испаряющейся на более гладкой поверхности, все три этапа испарения сопровождалось изменением зависимости $R(t)$ (рис. 4). Отметим также, что срыв контактной линии происходил на датчике с более гладкой поверхностью существенно раньше, чем на менее гладких поверхностях. Данное обстоятельство, по всей видимости, обусловлено лучшей адгезией водной капли к менее шероховатой поверхности. На финальных этапах испарения капель, сопровождаемых срывом контактной линии, также наблюдалась потеря осевой симметрии испаряющихся капель, что соответствует случаям, представленным на рис. 5, *e, f*.

В результате изменение режимов испарения капли на различных подложках может быть установлено с использованием графеновых датчиков. Рассмотрим отдельно

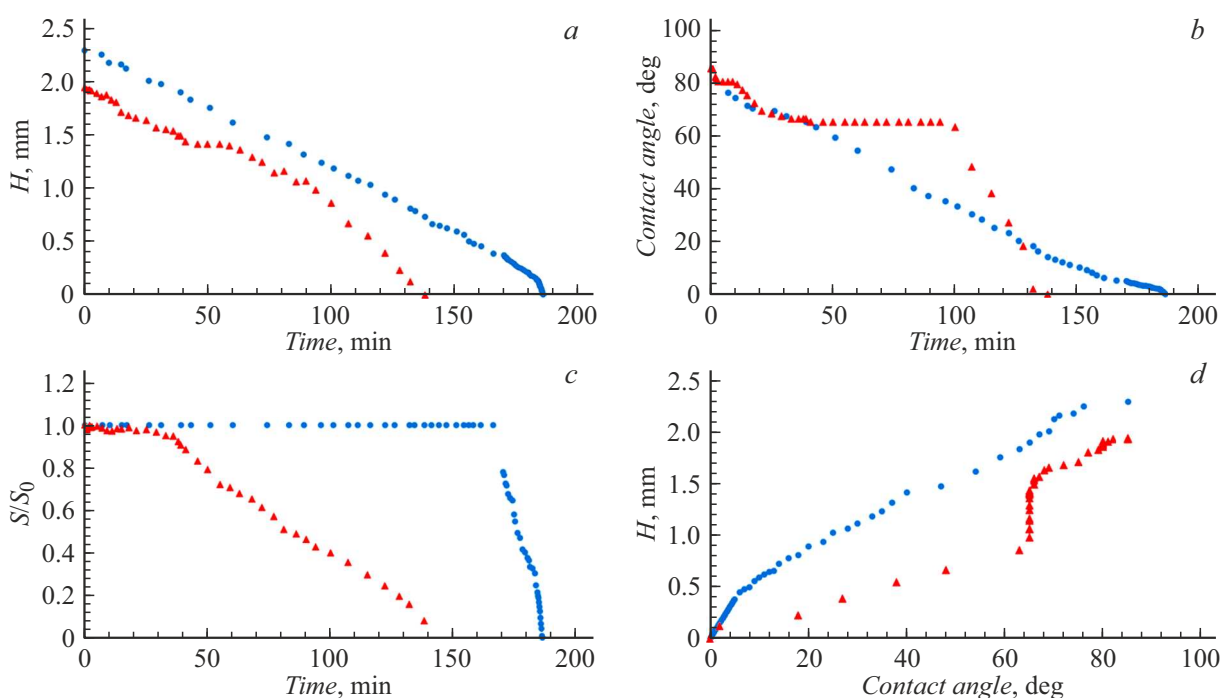


Рис. 7. Зависимости от времени: *a* — высот капель, *b* — контактных углов капель, *c* — площадей контакта капель с поверхностями (площади контакта нормированы на значения площадей контакта в момент начала наблюдения за испарением капель), *d* — зависимости высот капель от их контактных углов. Во всех случаях красные треугольники соответствуют поверхности с $R_{ms} = 23.1$ nm, синие круги — $R_{ms} = 2.8$ nm.

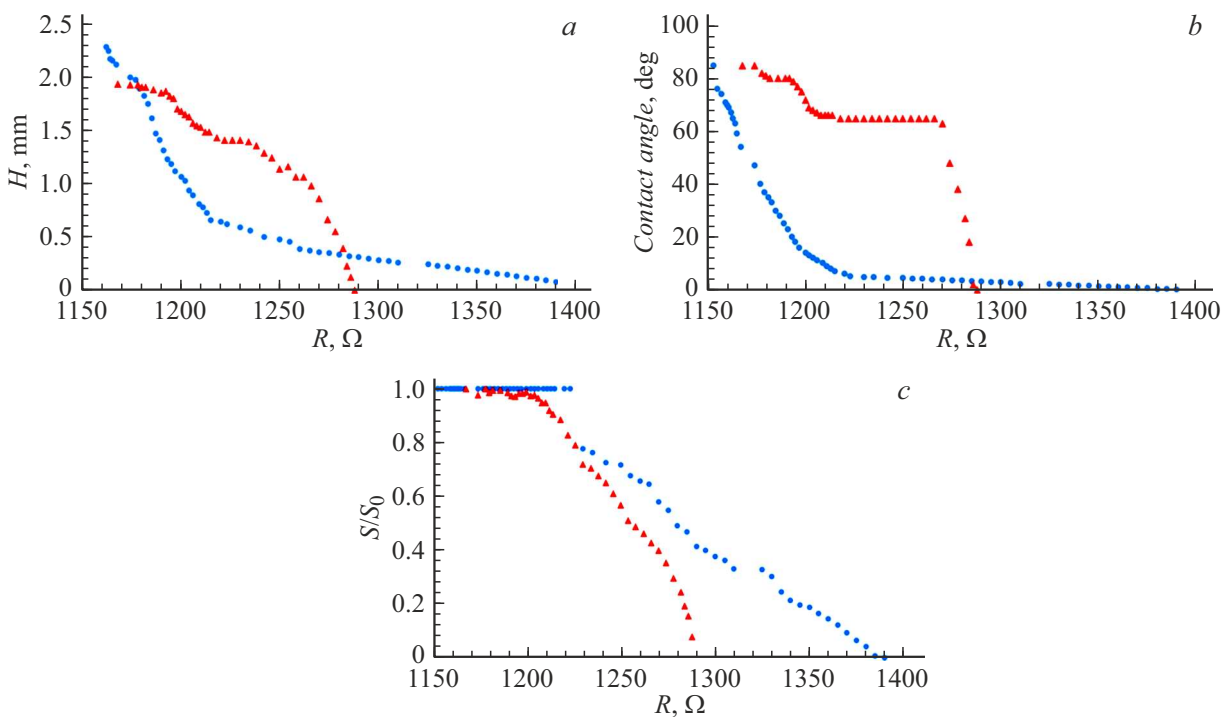


Рис. 8. Зависимости от сопротивлений систем капли–датчики: высот капель (*a*), контактных углов капель (*b*), площадей контакта капель с поверхностями (*c*) (площади контакта нормированы на значения площадей контакта в момент начала наблюдения за испарением капель). Во всех случаях красные треугольники соответствуют поверхности с $R_{ms} = 23.1$ nm, синие окружности — $R_{ms} = 2.8$ nm.

зависимости геометрических параметров испаряющихся капель от сопротивления датчиков (рис. 8).

Используемый датчик оказывается чувствителен к каждой из этих величин, а также ее изменению. Конечно, данные величины являются связанными, и их изменение может быть скоррелировано. Однако изменение характера испарения капель, выражающееся в изменении скорости изменения одного из рассмотренных геометрических параметров, находит отражение в зависимости $R(t)$. Совместный анализ временных зависимостей геометрических характеристик капли и сопротивлений датчиков для различных практически значимых случаев может быть потенциально использован для восстановления кривых, аналогичных кривым, приведенным на рис. 8.

В настоящей работе также проверялась воспроизводимость результатов. Представленные выше результаты свидетельствуют о необратимом росте сопротивления по мере высыхания капли, что, по всей видимости, связано с наличием примесей в использованной дистиллированной воде. Кроме того, необратимое изменение сопротивления датчиков может быть связано с атмосферными углеводородами, осаждающимися на поверхность датчика и капли в процессе проведения эксперимента. При повторном использовании датчика в близких по температуре и влажности условиях полученные зависимости сопротивления датчика от времени воспроизводились с точностью 10–15% с учетом поправки на начальное сопротивление датчиков. При использовании разных датчиков с близкими значениями шероховатости наблюдалось качественное согласование результатов. Количественно различие возникало в исходных сопротивлениях датчиков. При корректировке кривых на начальные значения сопротивлений (считаем начальные сопротивления одинаковыми) расхождение изменений сопротивлений между собой составляло 10–20%.

Заключение

В работе изучалась применимость графенового датчика к определению геометрических свойств испаряющихся на нем водных капель. Рассматривались подложки SiO_2 с различными шероховатостями. На данных подложках, покрытых графеном, полученным методом химического осаждения из газовой фазы, наблюдались различные характеры высыхания капель. Установлено, что режимы испарения капель, характеризующиеся определенными соотношениями изменений высот капель, их контактных углов, а также площадей контакта капель с поверхностью датчиков могут быть определены по зависимостям сопротивления датчиков от времени. Наличие данных зависимостей может быть полезно при создании устройств, использующих сенсорные свойства графена. Такими устройствами потенциально могут быть датчики, определяющие наличие капель на поверхности различных установок или наличия сухих пятен при

кипении пленок жидкости на поверхности нагревателей. Подобные датчики также могут быть использованы для оценки параметров испаряющихся капель в недоступных для оптического измерения областях. Одним из наиболее перспективных направлений потенциального использования подобных датчиков являются биомедицинские приложения. Известно, что динамика испарения биологических жидкостей существенно зависит от их состава. Показано, что графеновый датчик позволяет отслеживать подобную динамику для относительно небольших водных капель. Кроме того, графеновый датчик может иметь повышенную чувствительность к отдельным компонентам капель биологического происхождения. Чувствительность подобных датчиков к отдельным компонентам биологических капель может быть повышена путем предварительной функционализации графена различными элементами и структурами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Javaid, A. Haleem, Sh. Rab, R.P. Singh, R. Suman. *Sen. Int.*, **2**, 100121 (2021). DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100121
- [2] Sh. Dhall, B.R. Mehta, A.K. Tyagi, K. Sood. *Sen. Int.*, **2**, 100116 (2021). DOI: 10.1016/j.sintl.2021.100116
- [3] F. Costa, S. Genovesi, M. Borgese, A. Michel, F.A. Dicandia, G. Manara. *Sensors*, **21** (9), 3138 (2021). DOI: 10.3390/s21093138
- [4] N. Wen, L. Zhang, D. Jiang, Z. Wu, B. Li, C. Suna, Z. Guo. *J. Mat. Chem. A*, **8** (48), 25499 (2020(2021)). DOI: 10.1039/D0TA09556G
- [5] A. Nag, A. Mitra, S.C. Mukhopadhyay. *Sens. Actuators A Phys.*, **270**, 177 (2018). DOI: 10.1016/j.sna.2017.12.028
- [6] J. Liu, S. Bao, X. Wang. *Micromachines*, **13** (2), 184 (2022). DOI: 10.3390/mi13020184
- [7] G. Li, G. Hong, D. Dong, W. Song, X. Zhang. *Adv. Mater.*, **30**, 1801754 (2018). DOI: 10.1002/adma.201801754
- [8] Z. Yang, L. Wang, W. Sun, S. Li, T. Zhu, W. Liu, G. Liu. *Appl. Surf. Sci.*, **401**, 146 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.009
- [9] S.S.A. Kumar, S. Bashir, S.K. Ramesh, S.A. Ramesh. *Flat. Chem.*, **31**, 100326 (2022). DOI: 10.1016/j.flatc.2021.100326
- [10] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nat. Mater.*, **6** (3), 183 (2007). DOI: 10.1038/nmat1849
- [11] E.W. Hill, A. Vijayaraghavan, K. Novoselov. *IEEE Sens. J.*, **11** (12), 3161 (2011). DOI: 10.1109/JSEN.2011.2167608
- [12] Q. He, Sh. Wu, Z. Yina, H. Zhang. *Chem. Sci.*, **3** (6), 1764 (2012). DOI: 10.1039/C2SC20205K
- [13] Y. Liu, X. Dong, P. Chen. *Chem. Soc. Rev.*, **41** (6), 2283 (2012). DOI: 10.1039/C1CS15270J
- [14] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee. *Biosens. Bioelectron.*, **26** (12), 4637 (2011). DOI: 10.1016/j.bios.2011.05.039
- [15] Yu. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, Ph. Kim. *Nature*, **438** (7065), 201 (2005). DOI: 10.1038/nature04235

- [16] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature*, **438** (7065), 197 (2005). DOI: 10.1038/nature04233
- [17] M. Pumera, A. Ambrosi, A. Bonanni, E.L.Kh. Chng, H.L. Poh. *Trends Analyt. Chem.*, **29** (9), 954 (2010). DOI: 10.1016/j.trac.2010.05.011
- [18] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov. *Nat. Mater.*, **6** (9), 652 (2007). DOI: 10.1038/nmat1967
- [19] X. Xu, Ch. Liu, Zh. Sun, T. Cao, Zh. Zhang, E. Wang, Zh. Liu, K. Liu. *Chem. Soc. Rev.*, **47** (9), 3059 (2018). DOI: 10.1039/C7CS00836H
- [20] E. Voloshina, D. Usvyat, M. Schütz, Yu. Dedkov, B. Paulus. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (25), 12041 (2011). DOI: 10.1039/C1CP20609E
- [21] D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson. *J. Phys. Condens. Matter*, **21** (34), 344205 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/34/344205
- [22] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, Z. Liu. *Adv. Mater.*, **23** (8), 1020 (2011). DOI: 10.1002/adma.201004110
- [23] U.N. Maiti, W.J. Lee, J.M. Lee, Y. Oh, J.Y. Kim, J.E. Kim, J. Shim, T.H. Han, S.O. Kim. *Adv. Mater.*, **26** (1), 40 (2014). DOI: 10.1002/adma.201303265
- [24] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.Ch. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim. *Chem. Rev.*, **112** (11), 6156 (2012). DOI: 10.1021/cr3000412
- [25] A.D. Smith, K. Elgammal, F. Niklaus, A. Delin, A.C. Fischer, S. Vaziri, F. Forsberg, M. Räsander, H. Hugosson, L. Bergqvist, S. Schröder, S. Kataria, M. Östlinga, M.C. Lemme. *Nanoscale*, **7**, 19099 (2015). DOI: 10.1039/C5NR06038A
- [26] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters. *Microelectronics J.*, **40** (4-5), 860 (2009). DOI: 10.1016/j.mejo.2008.11.022
- [27] F. Yavari, Ch. Kritzinger, Ch. Gaire, Li Song, H. Gulapalli, Th. Borca-Tasciuc, P.M. Ajayan, N. Koratkar. *Small*, **6** (22), 2535 (2010). DOI: 10.1002/sml.201001384
- [28] T.O. Wehling, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson. *Appl. Phys. Lett.*, **93** (20), 202110 (2008). DOI: 10.1063/1.3033202
- [29] C.E. Giusca, V. Panchal, M. Munz, V.D. Wheeler, L.O. Nyakiti, R.L. Myers-Ward, D.K. Gaskill, O. Kazakova. *Adv. Mater. Interf.*, **2** (16), 1500252 (2015). DOI: 10.1002/admi.201500252
- [30] Yu. Liu, H. Liu, Y. Chu, Y. Cui, T. Hayasaka, V. Dasaka, L. Nguyen, L. Lin. *Adv. Mater. Interf.*, **5** (9), 1701640 (2018). DOI: 10.1002/admi.201701640
- [31] R.M. Ribeiro, N.M.R. Peres, J. Coutinho, P.R. Briddon. *Phys. Rev. B*, **78** (7), 075442 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.075442
- [32] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B.*, **77** (12), 125416 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.125416
- [33] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B*, **79** (23), 235440 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.235440
- [34] X. Li, Ji Feng, E. Wang, Sh. Meng, J. Klimeš, A. Michaelides. *Phys. Rev. B*, **85** (8), 085425 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085425
- [35] C. Melios, C.E. Giusca, V. Panchal, O. Kazakova. *2D Materials*, **5** (2), 022001 (2018). DOI: 10.1088/2053-1583/aa9ea9
- [36] M.H. Bagheri, R.T. Loibl, J.A. Boscoboinik, S.N. Schiffres. *Carbon*, **155**, 580 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.08.083
- [37] M.F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, S. Tarucha. *NanoToday*, **6** (1), 42 (2011). DOI: 10.1016/j.nantod.2010.12.001
- [38] J. Ma, A. Michaelides, D. Alfè, L. Schimka, G. Kresse, E. Wang. *Phys. Rev. B*, **84** (3), 033402 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.033402
- [39] H. Wang, G. Yu. *Adv. Mater.*, **28** (25), 4956 (2016). DOI: 10.1002/adma.201505123
- [40] Ch. Melios, A. Centeno, A. Zurutuza, V. Panchal, C.E. Giusca, S. Spencer, S.R.P. Silva, O. Kazakova. *Carbon*, **103**, 273 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.03.018
- [41] W.L. Tong, Ye.M. Hung, H. Yu, M.K. Tan, B.Th. Ng, B.Th. Tan, H.A. Wu, A.K. Soh. *Adv. Mater. Interf.*, **5** (13), 1800286 (2018). DOI: 10.1002/admi.201800286
- [42] Y. Han, Z. Xu, C. Gao. *Adv. Func. Mater.*, **23** (29), 3693 (2013). DOI: 10.1002/adfm.201202601
- [43] M.-F. Li, Y.-G. Liu, G.-M. Zeng, N. Liu, Sh.-Bo Liu. *Chemosphere.*, **226**, 360 (2019). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.117
- [44] J. Feng, Z. Guo. *Nanoscale horiz.*, **4** (2), 339 (2019). DOI: 10.1039/C8NH00348C
- [45] C.J. Shih, M.S. Strano, D. Blankschtein. *Nat. Mater.*, **12** (10), 866 (2013). DOI: 10.1038/nmat3760
- [46] F. Taherian, V. Marcon, N.F.A. van der Vegt, F. Leroy. *Langmuir*, **29** (5), 1457 (2013). DOI: 10.1021/la304645w
- [47] K. Xia, M. Jian, W. Zhang, Yi. Zhang. *Adv. Mater. Interf.*, **3** (6), 1500674 (2016). DOI: 10.1002/admi.201500674
- [48] A. Kayal, A. Chandra. *J. Phys. Chem. C*, **123** (10), 6130 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01040
- [49] Q. Li, Yi. Xiao, Xi. Shi, Sh. Song. *Nanomaterials*, **7** (9), 265 (2017). DOI: 10.3390/nano7090265
- [50] Yi. Zhang, H.B. de Aguiar, J.T. Hynes, D. Laage. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (3), 624 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b02924
- [51] L.B. Dreier, Z. Liu, A. Narita, M.-J. van Zadel, K. Müllen, K.-J. Tielrooij, E.H.G. Backus, M. Bonn. *J. Phys. Chem. C*, **123** (39), 24031 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b05844
- [52] V. Andryushchenko, D. Sorokin, M. Morozova, O. Solnyshkina, D. Smovzh. *Appl. Surf. Sci.*, **567**, 150843 (2021). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150843
- [53] D.V. Sorokin, D.A. Shatilov, V.A. Andryushchenko, M.S. Makarov, V.S. Naumkin, D.V. Smovzh. *Thermophys. Aerom.*, **29** (6), 899 (2022). DOI: 10.1134/S0869864322060099
- [54] W. Xu, Yu. Song, R.X. Xu, Z. Wang. *Adv. Mater. Interf.*, **8** (2), 2000670 (2021). DOI: 10.1002/admi.202000670
- [55] M. Lizée, A. Marcotte, B. Coquinot, N. Kavokine, K. Sobnath, C. Barraud, A. Bhardwaj, B. Radha, A. Niguès, L. Bocquet, A. Siria. *Phys. Rev. X*, **13** (1), 011020 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevX.13.011020
- [56] J.T. Wen, C.M. Ho, P.B. Lillehoj. *Langmuir*, **29** (26), 8440 (2013). DOI: 10.1021/la400224a
- [57] J.M. Cameron, H.J. Butler, D.S. Palmer, M.J. Baker. *J. Biophotonics*, **11** (4), e201700299 (2018). DOI: 10.1002/jbio.201700299
- [58] I.A. Kostogrud, E.V. Boyko, D.V. Smovzh. *Mater. Chem. Phys.*, **219**, 67 (2018). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.08.001

- [59] V.A. Andryushchenko, D.V. Sorokin, I.A. Betke, S.V. Komlina, S.V. Starinskiy, M.M. Vasiliev, E.A. Maximovskiy, M.N. Khomyakov, D.V. Smovzh. *J. Mol. Liqu.*, **395**, 123827 (2024). DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123827
- [60] S. Herminghaus, M. Brinkmann, R. Seemann. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **38** (1), 101 (2008). DOI: 10.1146/annurev.matsci.38.060407.130335
- [61] D.N. Staicopolus. *J. Colloid Sci.*, **17** (5), 439 (1962). DOI: 10.1016/0095-8522(62)90055-7
- [62] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri. *Nat. Meth.*, **9** (7), 671 (2012). DOI: 10.1038/nmeth.2089