

# Wetting by gallium microdroplets and its eutectic Ga-In and Ga-Sn alloys of highly oriented graphite intercalated by alkali metal atoms

Z. A. Akhmatov<sup>1,\*</sup>, I. N. Sergeev<sup>1</sup>, A. Kh. Khokonov<sup>2</sup>, M.R. Tlenkopachev<sup>1</sup>, Z. Ch. Margushev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University Chernyshevsky Street 173, Nalchik, Kabardino-Balkaria 360004, Russia

<sup>2</sup>Institute for Nuclear Research of the Russian Academy of Science, Prospekt 60-letiya Oktyabrya 7a, Moscow 117312, Russia

<sup>3</sup>Kabardino-Balkarian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Nalchik, Russia



**Abstract**  
The effect of two-zone graphite intercalation with potassium atoms on the contact angle of wetting by gallium microdroplets has been investigated. It has been shown that intercalation of graphite with potassium leads to the effect of wetting the initially non-wettable basal plane of graphite. Scanning electron microscopy shows the effect of decreasing the wetting angle from 85 to 45 degrees while reducing the size of gallium droplets from 5.4 to 1.43 μm. The experimentally found values of interfacial energies are compared with the Thomas-Fermi-Dirac statistical model.

Принципиальная схема установки для реализации двухзонного метода интеркаляции показана на рисунке 1.

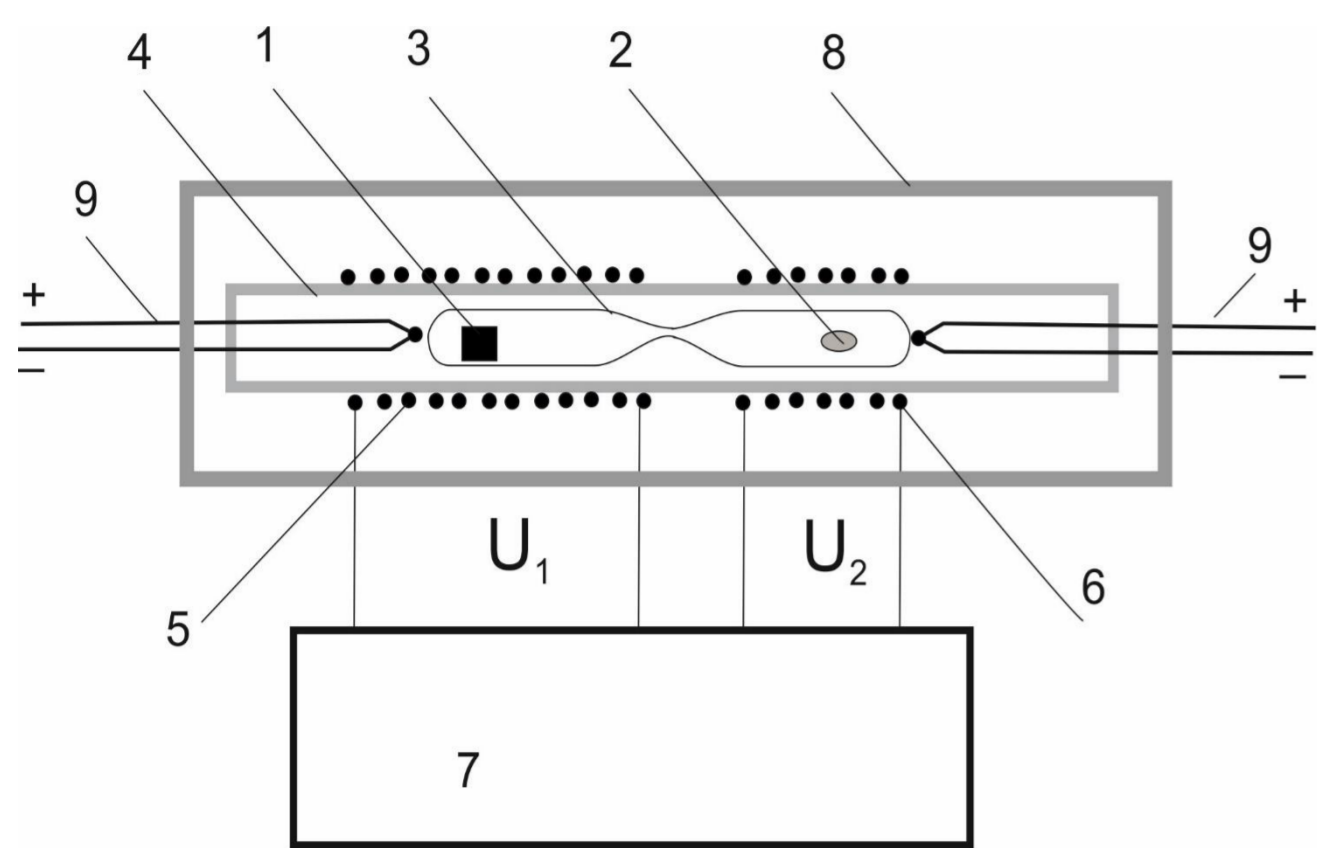


Рис.1. Схема экспериментальной установки для двухзонной интеркаляции графита атомами металлов. 1 – образец графита, 2 – интеркалируемый металл, 3 – вакуумно-плотная ампула из термостойкого стекла, 4 – огнеупорная кварцевая труба, 5 и 6 – резистивные нагревательные элементы для создания двух зон нагрева, 7 – силовой блок для раздельного питания нагревательных элементов напряжениями  $U_1$  и  $U_2$ , 8 – термоизоляция зоны нагрева, 9 – термопары для контроля температуры двух зон нагрева.

Фотография ампулы реактора для двухзонной интеркаляции после 40 часового экспонирования приведена на рисунке 2.



Рис. 2. Фотографии с результатом двухзонной интеркаляции высокоориентированного графита. а - реактор для интеркаляции, в левой части которого размещен образец графита, а в правой – навеска калия. б – поверхность графита после интеркаляции.

В результате интеркаляции атомы металла проникают в межслоевые промежутки графита, образуя упорядоченную атомную структуру (см. рис. 5 а). На рисунке 5 б показана электронная фотография боковой поверхности интеркалированного графита, иллюстрирующая расслоение вдоль плоскостей (0001).

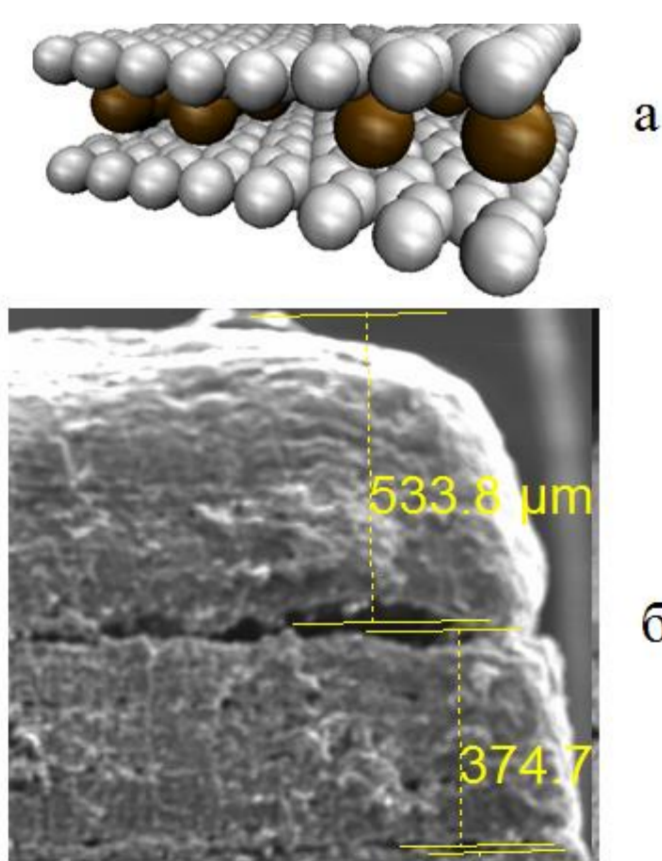


Рис.5. Электронная фотография боковой поверхности интеркалированного графита иллюстрирующая расслоение вдоль плоскостей (0001).

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура поверхности и элементный состав высокоориентированного пиролитического графита до и после интеркаляции калием. Предварительно на поверхность интеркалированного графита были высажены микрокапли галлия. Согласно данным электронного микроанализа в приповерхностном слое интеркалированного графита содержится в среднем 4.2 вес. % калия (см. рисунок 6).

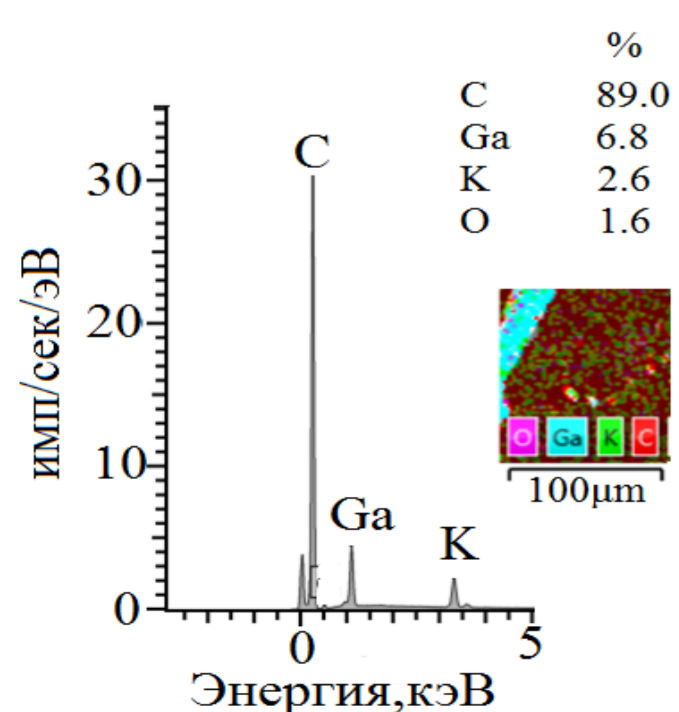


Рис. 6. Состав поверхности интеркалированного графита по результатам электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. На врезках: суммарный спектр карты в вес.% (сверху), фрагмент области сканирования (снизу).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-02-01042 А.

@ ahmatov.z@bk.ru

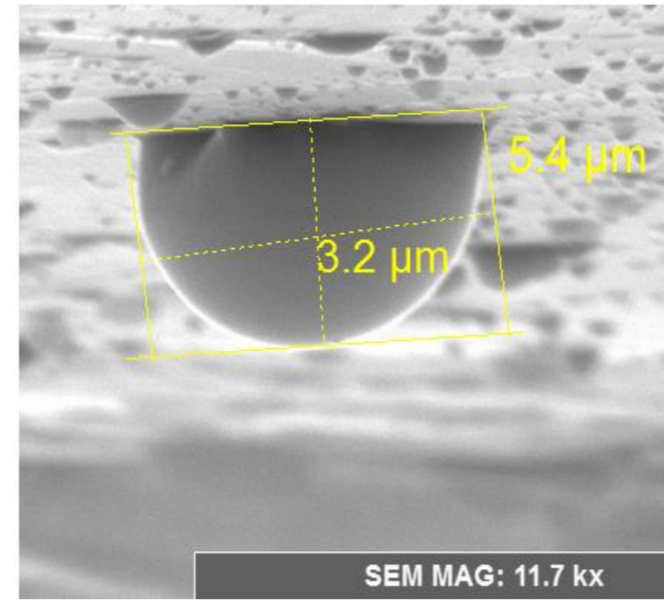


Рис. 7. Микрокапля галлия, смачивающая поверхность графита, интеркалированного атомами калия.

Реализован новый метод определения степени интеркаляции, основанный на измерении гамма активности изотопа К-40 в низкофоновой камере Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН [1]. С помощью программы LAMMPS и оригинальных программ, реализующих метод молекулярной динамики, изучен процесс прохождения атомов металлов через внешние слои высокоориентированного пиролитического графита при его интеркаляции и последующая релаксация решетки (см. верхнюю часть рис. 9).

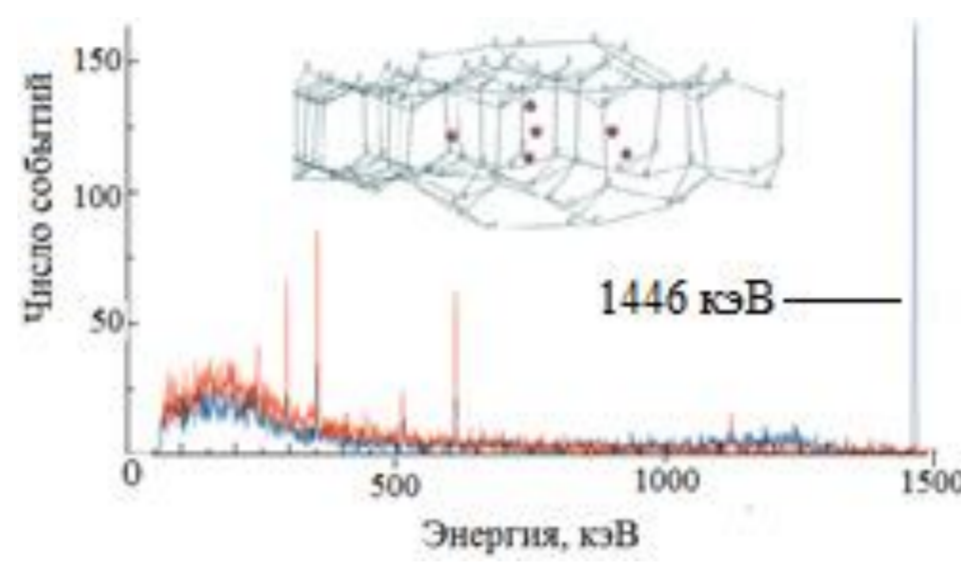


Рис.9. Сравнение экспериментального гамма-спектра интеркалированного калием графита (серая кривая) с моделированием с помощью программы Geant4 (черная кривая).

Для теоретической оценки изменения краевого угла смачивания микрокапель галлия поверхности интеркалированного графита удобно воспользоваться приближением Томаса-Ферми (ТФ) [3]. Обозначая электронную плотность  $n$ , а усредненную по объему плотность ионов решетки  $n_+$  и выбирая ось  $z$  нормально к границе раздела запишем уравнение ТФ для электростатического потенциала  $\varphi$  в виде

$$\frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) = 4\pi \left( n_+(z) - n_k \left( 1 - \frac{\varphi(z) - \varphi_{0k}}{\xi_k} \right)^{\frac{3}{2}} \right), \quad (1)$$

где  $\xi_k = \alpha n_k^{2/3}$ ,  $\alpha = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$  и  $\varphi_{0k}$  - значение потенциала в объеме соответствующего материала вдали от границы раздела. Индекс  $k = 1$  для металлической капли и  $k=2$  для подложки. Разность предельных значений потенциала (контактная разность потенциала) связана между собой соотношением

$$\varphi_{02} - \varphi_{01} = \alpha \left( n_1^{2/3} - n_2^{2/3} \right), \quad (2)$$

Входящая в (1) плотность ионов находится методом молекулярной динамики после усреднения ионного потенциала вдоль плоскостей. В модели «желе» плотность ионов  $n_+$  выбирается в виде ступенчатой функции (см. рис. 10)

$$n_+(z) = n_1 \theta(-z - D) + n_2 \theta(z - D). \quad (3)$$

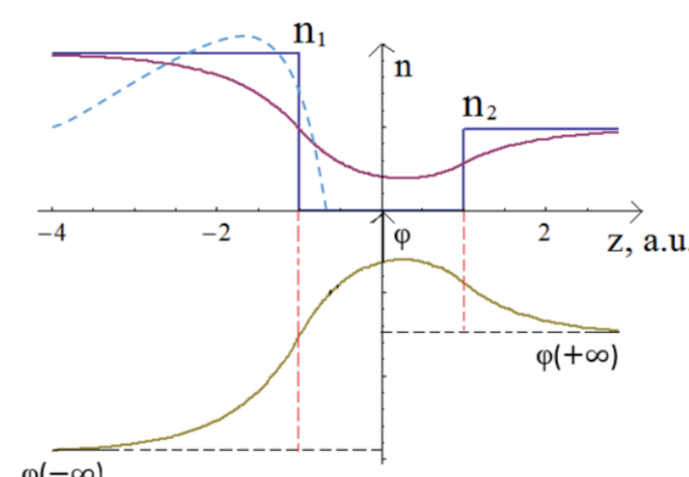


Рис.10. Распределение электронной плотности  $n$  и потенциала  $\varphi$  на границе интеркалированный калием графит – металлическая капля. Пунктирная кривая – ионная плотность интеркалированного графита полученная с помощью LAMMPS.

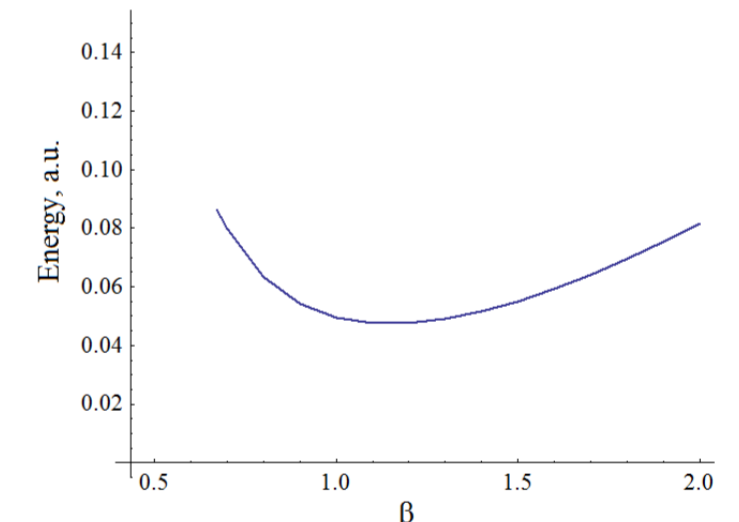


Рис.11. Зависимость межфазной энергии границ раздела интеркалированный калием графит-металлическая капля.

Запишем поверхностную плотность энергии  $\sigma$  через интеграл от разности объемной плотности энергии  $w(n)$  для случая показанного на рисунке 10 и невозмущенной объемной электронной плотности

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (w(n(z)) - w(n_+(z))) dz, \quad (4)$$

где в  $w(n)$  учтены вклады кинетической, кулоновской, обменной, а также градиентной поправки Вайцзекера-Киржница [4]. Минимизация функционала (4) проводилась по параметру

$\beta = \sqrt{\frac{4\pi(n_1 - n_2)}{\varphi_{02} - \varphi_{01}}}$  (см. рис. 11) для каждого значения расстояния 2D между поверхностями. При этом мы отказываемся от соотношения (2), считая  $\beta$  вариационным параметром. Параметр  $\beta$  соответствует экспоненциальной аппроксимации потенциала и электронной плотности вблизи границы раздела [2].

Электронная плотность  $n_2$  зависит от степени интеркаляции графита атомами калия. Нами рассматривался случай, когда при интеркаляции получается структура KC8. Таким образом, нами показано, что увеличение электронной плотности за счет интеркаляции щелочными металлами ведет к снижению поверхностной энергии, и как следствие уменьшению краевого угла смачивания.

## Выводы

1. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружен эффект улучшения смачивания микрокаплями галлия плоскости графита (0001) при его интеркаляции атомами калия. Так, для капли с диаметром основания  $d=5.4$  мкм краевой угол составляет 85°, а при  $d=1.43$  мкм контактный угол уменьшается до 45°, в то время как для системы чистый графит-галлий наблюдается почти полное несмачивание (контактный угол 140°).
2. Разработан вариант метода двухзонной интеркаляции, позволяющий получить интеркаляцию графита атомами калия 1-5 ступени (структуры KC8, KC24 и т.д.). Реализован новый метод определения степени интеркаляции, основанный на измерении гамма активности изотопа К-40 в низкофоновой камере Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН.
3. Проведена теоретическая оценка изменения краевого угла смачивания микрокапель галлия поверхности интеркалированного графита в рамках приближения Томаса-Ферми.

## Литература

1. Z. A. Akhmatov, A. M. Gangapshv, V. S. Romanenko, A. Kh. Khokonov, V. V. Kuzminov. Phys. of Part. and Nucl. 2018. V.49. No.4. P.787-792.
2. Ахматов З.А., Сергеев И.Н., Хоконов А.Х., Тленкопачев М.Р. Izvestia Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta im. N.M. Verbekova. 2019. С. 19-23.
3. В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Делков, А.И. Темроков. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука.1982. 159с.
4. J.R. Smith. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. Phys. Rev. V.181. №2. 1969. P.552-559.