Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 538.911; 548.33; 620.3

Оригинальная статья

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА 3-12 ГРАФЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ФТОРОМ

М.Е. Беленков, В.М. Чернов

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

454001, Россия, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

me.belenkov@gmail.com, chernov@csu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.406

Аннотация: Структура и электронные свойства новой структурной разновидности фторографена была рассчитана методом теории функционала плотности. Возможно существование только одной полиморфной разновидности фторографена на основе графена 3–12, в которой все атомы находятся в эквивалентных структурных позициях. Гексагональная элементарная ячейка 3–12 фторографена содержит 12 атомов, энергия сублимации составляет 13,77 эВ/(CF), ширина запрещенной зоны 3,43 эВ.

Ключевые слова: графен, фторографен, первопринципные расчеты, кристаллическая структура, электронные свойства, полиморфизм.

1. Введение

Полиморфные разновидности химических соединений имеют одинаковый химический состав и различную структуру. В свою очередь свойства полиморфных разновидностей изменяются в зависимости от структуры. Закономерности этой взаимосвязи до сих пор остаются недостаточно ясными и их исследование составляет значительный фундаментальный и практический интерес.

Наибольшее разнообразие полиморфных разновидностей наблюдается для соединений на основе углерода [1, 2]. Структурные разновидности углеродных соединений отличаются в первую очередь электронной конфигурацией углеродных атомов. Возможно три основных гибридизированных состояния атомов углерода – sp , sp^2 и sp^3 . Соответственно существует три основных группы углеродных материалов – карбиноподобные, графитоподобные и алмазоподобные. Свойства этих групп материалов отличаются друг от друга наиболее сильно. Кроме того, углеродные соединения, в которых гибридизация углеродных атомов одинакова могут также иметь структурные отличия. Такие структурные разновидности называются полиморфами. Соответственно возможно существование полиморфов алмаза или полиморфов графена. В настоящее время интерес исследователей сконцентрирован на углеродных соединениях со слоистой структурой, типичным представителем которых является гексагональный графен. Теоретические исследования показали, что возможно существование не только гексагонального графена, но и различных полиморфных разновидностей, таких как 4–8, 3–12, 4–6–12 и других [3–5]. Для практических применений в электронике необходимо функционализировать графен химической адсорбцией неуглеродных

атомов. В результате получается графан, фторографен, окисленный графен, хлорографен и другие подобные соединения [6-9]. Эти соединения были получены на основе гексагонального графена. По видимому, возможно существование новых структурных разновидностей функционализированного графена на основе других полиморфов графена. Ранее были выполнены теоретические расчеты структуры и электронных свойств фторографеновых слоев на основе гексагонального графена и 4–8 графена [10-13]. В данной работе теоретически исследован фторографен, формирующийся в результате химической адсорбции фтора на поверхности графенового полиморфа 3–12.

2. Методический раздел

На первом этапе был выполнен теоретический анализ возможной структуры фторированного 3–12 графена путем перебора всех возможных способов присоединения атомов фтора к 3–12 графеновому слою. Атомы фтора могут присоединяться к графеновому слою с двух сторон, при этом для формирования плоского слоя необходимо, чтобы количество атомов фтора присоединенной с одной стороны было равно количеству атомов присоединенных с другой. Кроме того, выполнялся поиск соединений только с периодической структурой. Поэтому анализировались различные структуры элементарных ячеек 3–12 фторографена. Были рассмотрены минимальная элементарная ячейка и расширенные, в которых содержалось 6, 24 и 54 атомов углерода соответственно. В этих ячейках были рассмотрены все возможные способы присоединения атомов фтора. В результате было установлено, что существует единственный способ присоединения атомов фтора к слою 3–12, при котором все углеродные атомы находятся в эквивалентных структурных позициях. Далее изучалась только эта структурная разновидность 3–12 фторографена.

Расчеты геометрически оптимизированной структуры и электронных свойств нового полиморфа фторографена были выполнены методом теории функционала плотности в градиентном приближении с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO. При модельных расчетах рассматривались стопки фторографеновых слоев, расстояние между соседними слоями в которых составляло 12 ангстрем для того, чтобы на кристаллическую и электронную структуры отдельного слоя соседние слои не влияли. Расчеты выполняли используя $12 \times 12 \times 12$ набор k -точек. Для разложения волновых функций использовался усеченный базисный набор плоских волн. Размерность набора базисных функций было ограничено значением равным 70 Ридберг.

Удельная энергия сублимации была вычислена в расчете на молекулярную группу CF как разница удельной энергии фторографенового

слоя и энергий изолированных атомов углерода и фтора.

3. Результаты и обсуждение

Геометрически оптимизированная структура 3–12 фторографенового слоя приведена на рис. 1. Кристаллическая решетка слоя относится к гексагональной сингонии. Длина вектора элементарной трансляции a в плоскости слоя составляет $5,046 \text{ \AA}$. Вектор c , равный $12 \text{ \AA}$, при оптимизации оставался постоянным. В элементарной ячейке слоя содержится 12 атомов (см. рис. 1 а). Координаты атомов в элементарной ячейке приведены в Таблице 1. Нумерация атомов приведена на изображении элементарной ячейке слоя (см. рис. 1 а). Структура слоя гофрированная (см. рис. 1 в), так что трехатомные группы углеродных атомов поочередно отклонены от центральной плоскости слоя вверх или вниз. Атомы фтора присоединены к каждой из трехатомных углеродных групп с одной стороны слоя.

Рис. 1. Элементарная ячейка и кристаллическая структура 3–12 графенового слоя графена, функционализированного фтором: а – элементарная ячейка, б – структура слоя, вид сверху, в – структура слоя, вид сбоку.

Все атомы углерода находятся в эквивалентных структурных позициях. Каждый углеродный атом имеет три соседних углеродных атома, к двум из них атомы фтора присоединены с той же стороны слоя,

что и у рассматриваемого, а у третьего атома с противоположной стороны слоя. Так как все атомы углерода находятся в структурно эквивалентных позициях, в слое имеется только четыре межатомных связи, отличающихся длиной ($L_1 - L_4$). Расчетные значения длин этих связей приведены в Таблице 2. Углерод-углеродная связь L_1 соединяет между собой треугольные фрагменты фторографенового слоя. Ее длина меньше длины углерод-углеродных связей L_2 и L_3 , связывающих углеродные атомы внутри треугольных фрагментов. Это указывает на то, что порядок связей L_1 выше порядка связей L_2 и L_3 . Четвертая связь L_4 это связь между углеродным атомом и атомом фтора.

Таблица 1. Координаты атомов в элементарной ячейке графена 3–12 функционализированного фтором

№	Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å	№	Атом	X, Å	Y, Å	Z, Å
1	C	1,742	1,907	6,513	7	F	1,260	2,185	7,809
2	C	3,304	1,907	6,513	8	F	3,785	2,185	7,809
3	C	2,523	0,555	6,513	9	F	2,523	-0,001	7,809
4	C	2,523	-0,555	5,487	10	F	2,523	0,001	4,191
5	C	1,742	-1,907	5,487	11	F	1,260	-2,185	4,191
6	C	3,304	-1,907	5,487	12	F	3,785	-2,185	4,191

Таблица 2. Длины векторов элементарных трансляций (a, c), длины межатомных связей L_i и углы между ними φ_{ij}

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
5,046	12	1,512	1,562	1,562	1,410
$\varphi_{12}, ^\circ$	$\varphi_{13}, ^\circ$	$\varphi_{14}, ^\circ$	$\varphi_{23}, ^\circ$	$\varphi_{24}, ^\circ$	$\varphi_{34}, ^\circ$
129,48	129,48	109,55	60,00	109,96	109,96

Структурное состояние углеродных атомов в фторографеновом слое характеризуется также набором из шести углов между связями, которые приведены в Таблице 2. Гибридизированное состояние углеродных атомов в слое должно быть близким к состоянию sp^3 –гибридизации. Поэтому значения углов между связями должны быть близкими к значению углов между связями в структуре алмаза, равному $109,47^\circ$. Однако в слое фторографена значения углов отличаются от указанного значения. Это можно рассматривать как результат деформации структуры, характеризуемой параметром Def, который рассчитывается как сумма

модулей разницы углов в слое и в алмазе. Значение этого параметра составляет $90,55^\circ$. Эта величина оказалась меньше аналогичных значений для 4–8 фторографеновых слоев T_2 и T_5 типов [13]. Рассчитанное значение энергии сублимации 3–12 фторографенового слоя оказалось равным 13,77 эВ/(CF), что меньше энергий сублимации полиморфов фторографена, формирующихся на основе слоя гексагонального графена [10, 12], но выше энергии сублимации фторографена 4–8 T_5 и T_2 типов.

Рис 2. Зонная структура 3–12 графена, функционализированного фтором.

Рис 3. Плотность электронных состояний (DOS) 3–12 графена, функционализированного фтором.

Результаты расчетов электронных свойств 3–12 фторографена

приведены на рис. 2 и 3. Энергия Ферми фторографенового слоя составляет $-5,58$ эВ, ширина запрещенной зоны $-3,43$ эВ. Это указывает на то, что новая полиморфная разновидность фторографена должна обладать полупроводниковыми свойствами.

4. Заключение

В результате выполненных исследований установлена возможность устойчивого существования новой полиморфной разновидности фторографеновых слоев, формирующихся в результате химической адсорбции фтора на поверхности графеновых слоев 3–12. Слои фторографена 3–12 должны обладать полупроводниковыми свойствами. Энергия сублимации и ширина запрещенной зоны в электронной структуре 3–12 фторографенового слоя отличается от значений характерных для других полиморфных разновидностей фторографена, что по-видимому обусловлено различной степенью деформированности слоев, характеризующихся различными значениями параметрами деформации Def. Полиморфные разновидности фторографена могут найти применение в наноэлектронных устройствах [14, 15].

Библиографический список:

1. **Беленков, Е.А.** Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 8. – С. 1640-1650.
2. **Беленков, Е.А.** Структурные разновидности политипов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 10. – С. 1905-1913.
3. **Беленков, Е.А.** Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоев L_6, L_{4-8}, L_{3-12} и L_{4-6-12} / Е.А. Беленков, А.Е. Коченгин // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 10. – С. 2071-2078.
4. **Коченгин, А.Е.** Новые полиморфные разновидности графена, сформированные из карбиновых цепочек / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // Перспективные материалы. – 2017. – Вып. 2. – С. 5-13.
5. **Belenkov, M.E.** Structure and electronic properties of 5–7 graphene / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov, V.M. Morilova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 447. – P. 012005-1-012005-4.
6. **Elias, D.C.** Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D.C. Elias, R.R. Nair, T.M. Mohiuddin, et al. // Science. – 2009. – V. 323. – I. 5914. – P. 610-613.
7. **Li, B.** Photochemical chlorination of graphene / B. Li, L. Zhou, D. Wu, et al. // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – I. 7. – P. 5957-5961.
8. **Chen, D.** Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications / D. Chen, H. Feng, J. Li // Chemical Reviews. – 2012. – V. 112. – I. 11. – P. 6027-6053.
9. **Nair, R.R.** Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon / R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, et al. // Small. – 2010. – V. 6. – I. 24. – P. 2877-2884.
10. **Беленков, М.Е.** Структура и электронные свойства полиморфных разновидностей

фторографена / М.Е. Беленков, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Челябинский физико-математический журнал. – 2018. – Т. 3. – Вып. 2. – С. 202-211.

11. **Belenkov, M.E.** Martensitic structural transformations of fluorographene polymorphic varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // Materials Research Proceedings. – 2018. – V. 9. – P. 148-151.

12. **Belenkov, M.E.** Structure of fluorographene and its polymorphous varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 1124. – P. 022010-1-022010-6.

13. **Belenkov, M.E.** Simulation of the structure and electronic properties of fluorographene polymorphs formed on the basis of 4–8 graphene / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 537. – P. 022058-1-022058-5.

14. **Bulusheva, L.G.** Electronic structure of fluorinated graphene / L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub // In book: New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications. Progress in Fluorine Science Series; ed. by O.V. Boltalina, T. Nakajima. – Elsevier, 2017. – P. 177-213.

15. **Grishakov, K.S.** Relative stabilities of various fully functionalized graphene polymorphs under mechanical strain and electric field / K.S. Grishakov, K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov // Applied Surface Science. – 2019. – V. 463. – P. 1051-1057.

References:

1. **Belenkov, E.A.** Classification of structural modifications of carbon / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – I. 8. – P. 1754-1764.

2. **Belenkov, E.A.** Structural varieties of polytypes / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59. – I. 10. – P. 1926-1933.

3. **Belenkov, E.A.** Structure and electronic properties of crystals consisting of graphene layers L_6, L_{4-8}, L_{3-12} and L_{4-6-12} / E.A. Belenkov, A.E. Kochengin // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. – I. 10. – P. 2126-2133.

4. **Kochengin, A.E.** New polymorphous types of graphene formed from carbyne chains / A.E. Kochengin, E.A. Belenkov // Perspektivnye materialy. – 2017. – I. 2. – P. 5-13. (In Russian).

5. **Belenkov, M.E.** Structure and electronic properties of 5–7 graphene / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov, V.M. Morilova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 447. – P. 012005-1-012005-4.

6. **Elias, D.C.** Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D.C. Elias, R.R. Nair, T.M. Mohiuddin, et al. // Science. – 2009. – V. 323. – I. 5914. – P. 610-613.

7. **Li, B.** Photochemical chlorination of graphene / B. Li, L. Zhou, D. Wu, et al. // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – I. 7. – P. 5957-5961.

8. **Chen, D.** Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications / D. Chen, H. Feng, J. Li // Chemical Reviews. – 2012. – V. 112. – I. 11. – P. 6027-6053.

9. **Nair, R.R.** Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon / R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, et al. // Small. – 2010. – V. 6. – I. 24. – P. 2877-2884.

10. **Belenkov, M.E.** Structure and electronic properties of polymorphic types of fluorographene / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // Chelyabinskij fiziko-matematicheskij zhurnal. – 2018. – V. 3. – I. 2. – P. 202-211. (In Russian).

11. **Belenkov, M.E.** Martensitic structural transformations of fluorographene polymorphic

varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // Materials Research Proceedings. – 2018. – V. 9. – P. 148-151.

12. **Belenkov, M.E.** Structure of fluorographene and its polymorphous varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 1124. – P. 022010-1-022010-6.

13. **Belenkov, M.E.** Simulation of the structure and electronic properties of fluorographene polymorphs formed on the basis of 4–8 graphene / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 537. – P. 022058-1-022058-5.

14. **Bulusheva, L.G.** Electronic structure of fluorinated graphene / L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub // In book: New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications. Progress in Fluorine Science Series; ed. by O.V. Boltalina, T. Nakajima. – Elsevier, 2017. – P. 177-213.

15. **Grishakov, K.S.** Relative stabilities of various fully functionalized graphene polymorphs under mechanical strain and electric field / K.S. Grishakov, K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov // Applied Surface Science. – 2019. – V. 463. – P. 1051-1057.

Original paper

**CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF
3-12 GRAPHENE FUNCTIONALIZED BY FLUORINE**

M.E. Belenkov, V.M. Chernov

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.406

Abstract: The structure and electronic properties of a new structural variety of fluorographene were calculated by the density functional theory method. Only one polymorphic variety of fluorographene based on graphene 3–12 is possible, in which all atoms are in equivalent structural positions. The hexagonal unit cell 3–12 of fluorographene contains 12 atoms, the sublimation energy is 13,77 eV/(CF), the band gap is 3,43 eV.

Keywords: *graphene, fluorographene, ab initio calculations, crystal structure, electronic properties, polymorphism.*

Беленков Максим Евгеньевич – аспирант кафедры радиофизики и электроники, физический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Чернов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры радиофизики и электроники, физический факультет, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Maxim E. Belenkov – postgraduate student of Radiophysics and Electronics Department, Physical Faculty, Chelyabinsk State University

Vladimir M. Chernov – Dr. Sc., Full Professor of Radiophysics and Electronics Department, Physical Faculty, Chelyabinsk State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2019; после рецензирования/revised: 24.10.2019; принята/accepted 18.11.2019.