

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ 3-12 ФТОРОГРАФЕНА

М.Е. Беленков, В.М. Чернов, А.В. Бутаков, Е.А. Беленков

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

E-mail: belenkov@csu.ru

Трехмерная структура кристаллов, сформированных из слоев 3-12 фторированного графена, упакованных в стопки была найдена методом атом-атомного потенциала. Расчеты электронных свойств CF-L₃₋₁₂ кристаллов были выполнены методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. В результате расчетов было установлено, что расстояние между слоями в кристаллах, соответствующее минимуму энергии межслоевых связей, составляет 5,7578 Å, абсолютное значение вектора сдвига соседних слоев составляет 1,4656 Å. Электронная структура трехмерных кристаллов отличается от электронной структуры изолированных слоев 3-12 фторографена. Найденное значение ширины запрещенной зоны в объемных кристаллах составляет 3,03 эВ, что примерно на 12 % меньше, чем в отдельном слое CF-L₃₋₁₂ (3,43 эВ). Рассчитанное значение удельной энергии сублимации кристалла 3-12 фторографена составляет 13,83 эВ/(CF), что на 0,06 эВ больше энергии сублимации изолированного фторографенового слоя.

Ключевые слова: графен; фторированный графен; кристаллическая структура; зонная структура; компьютерное моделирование.

Введение

Двумерные соединения со слоевой структурой являются наноструктурированными материалами и поэтому их свойства отличаются от свойств трехмерных кристаллов [1]. Типичным представителем двумерных кристаллов является графен, который благодаря своим уникальным электронным свойствам может найти широкое применение в наноэлектронике [2]. Препятствием для этого является то, что монослои графена обладают металлической проводимостью. Для использования в электронных устройствах необходимо функционализировать графен так, чтобы его свойства стали полупроводниковыми [3]. Изменить электронные свойства графена возможно путем получения узких графеновых лент, пористого графена, полиморфных разновидностей графена и функционализации графена в результате химической адсорбции на его поверхности неуглеродных атомов [4–10]. Функционализировать графен возможно водородом, кислородом, хлором, фтором и другими атомами и молекулярными группами [7–10]. Наиболее перспективным является функционализация графена фтором, так как фторографеновые соединения обладают высокой термической устойчивостью [11, 12]. Диапазон изменения свойств графена при функционализации может быть существенно расширен в результате формирования различных полиморфных разновидностей соединений, отличающихся порядком присоединения неуглеродных атомов к слоям графена [13–19]. Кроме того, электронные свойства функционализованного графена могут сильно варьироваться при функционализации полиморфных разновидностей графена. Теоретически предсказана возможность существования множества полиморфов графена, таких как 4-8, 3-12, 4-6-12, 5-7 графен [13, 20, 21]. На основе этих структурных разновидностей графена возможно формирование множества полиморфов фторографена. Одним из наиболее интересных структурных типов фторографена является 3-12 фторографен, так как его свойства значительно отличаются от свойств фторографена, формирующегося в результате фторирования обычного гексагонального графена. Ранее структура и электронные свойства монослоев 3-12 фторографена были исследованы методами теории функционала плотности [17]. Однако в природе слоевые соединения обычно существуют в виде трехмерных кристаллов, состоящих из монослоев, упакованных в стопки. Так, кристаллы графита состоят из графеновых слоев, и получить отдельные

слои графена удалось только в 2004 году [22]. Вероятно, при синтезе новых полиморфов графена фторографеновые соединения могут быть получены не в виде отдельных монослоев, а в виде трехмерных кристаллов, подобных кристаллам графита. Поэтому необходимы теоретические расчеты возможной структуры таких кристаллов и их свойств. В данной работе были выполнены теоретические исследования структуры и электронных свойств кристаллов 3-12 фторографена.

Методика расчетов

В качестве структурной модели для расчетов было принято, что кристаллы фторографена состоят из монослоев, в которых атомы углерода и фтора связаны между собой сильными ковалентными связями, а между слоями связи осуществляются силами Ван-дер-Ваальса. Расчеты трехмерной структуры кристаллов были выполнены при помощи специально написанной программы. В качестве метода расчета трехмерной структуры кристалла 3-12 фторографена был выбран метод атом-атомного потенциала, так как в отличие от других методов расчетов, он дает наиболее корректные результаты для описания ван-дер-ваальсовских взаимодействий, хорошо соответствующие экспериментальным данным [23]. Межатомные взаимодействия в методе атом-атомного потенциала описываются потенциалами, значения констант в которых определяется по эмпирическим данным. Для описания взаимодействий между парами углеродных атомов использовался потенциал Букингема, значения коэффициентов в котором были взяты из монографии А.И. Китайгородского [24]. Парные взаимодействия атомов фтора и атомов фтора и углерода рассчитывали при помощи потенциалов Леннарда-Джонса, численные значения коэффициентов для которых были найдены по экспериментальным данным о длинах межатомных связей и энергиях связей в различных C-F соединениях [25, 26]. При расчетах вычисляли полную энергию межатомных связей в кристаллах фторографена с варьируемыми параметрами структуры, в результате чего находили такую структурную конфигурацию, которая соответствует минимуму полной энергии межатомных связей. Так как энергия ван-дер-ваальсовых связей быстро уменьшается с увеличением расстояния между атомами ($1/R^6$), то рассматривалось относительное расположение только пары соседних слоев в кристаллах фторографена. Вклад в полную энергию связи взаимодействия со слоями, расположенными на больших расстояниях относительно соседнего слоя, пренебрежимо мал. Так как слои имеют совершенную кристаллическую структуру, то расчеты выполняли для одной элементарной ячейки первого слоя, взаимодействующей с соседним слоем большого размера. В качестве величины, характеризующей энергию связи, вычисляли удельную энергию связи, приходящуюся на один атом. Размер соседнего слоя, хорошо описывающего слой бесконечного размера, был найден в результате предварительных расчетов, в ходе которых задавали различные размеры второго слоя: 0,4, 2, 4, 6, 8, 10, 20 и 30 нм. При слоях различного размера рассчитывали энергию межслоевых связей, в результате чего было установлено, что начиная с диаметра 10 нм, полная энергия связей практически не изменялась, поэтому в дальнейших расчетах диаметр слоя, с которым взаимодействовала элементарная ячейка, был принят равным 10 нм.

Примитивная элементарная ячейка 3-12 фторографенового слоя является гексагональной, однако для расчетов трехмерной структуры кристаллов в качестве элементарной ячейки была выбрана прямоугольная элементарная ячейка (рис. 1, а), содержащая 24 атома (12 атомов фтора, 12 атомов углерода). При расчетах методом атом-атомного потенциала было принято допущение, что структура слоев в кристаллах остается неизменной и возможно только изменение относительного расположения слоев. Координаты атомов в слоях были приняты равными соответствующим координатам, рассчитанным ранее для монослоев CF-L₃₋₁₂ [17]. Расчеты методом атом-атомного потенциала были выполнены в 3 этапа. На первом этапе находили межслоевое расстояние, соответствующее минимуму энергии связи при нулевом относительном сдвиге соседних слоев. На втором этапе межслоевое расстояние оставалось постоянным, при этом относительный сдвиг слоев варьировался (рис. 1, б). Относительный сдвиг задавался вектором \mathbf{S} , проекции которого на оси X и Y задавали в долях от векторов элементарных трансляций. Шаг изменения составлял 1/20 от вектора трансляции. Поэтому энергию связей вычисляли при 441 различном значении векторов сдвига. По полученным данным строили трехмерные и двумерные графики изменения энергии связи в зависимости от сдвига. Для нахождения значения вектора сдвига, соответствующего минимуму энергии связей, проводили ряд последовательных расчетов (4 шага) при

уменьшающихся в 10 раз на каждом шаге изменениях вектора сдвига. На третьем этапе при найденном значении вектора сдвига, соответствующем минимуму энергии связи, варьировалось межслоевое расстояние, в результате чего была вычислена окончательная структура трехмерных кристаллов.

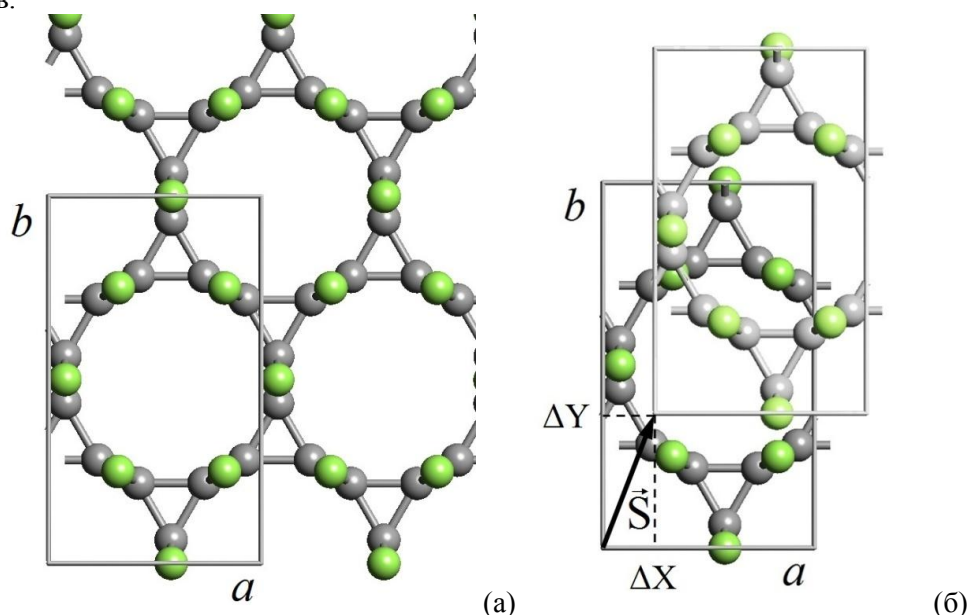


Рис. 1. Элементарная ячейка 3-12 фторографенового слоя (а) и схема задания относительного сдвига соседних слоев в кристаллах 3-12 фторографена (a , b – векторы элементарных трансляций; S – вектор сдвига; ΔX , ΔY – проекции вектора S на координатные оси X и Y соответственно; атомы углерода темно-серого цвета, атомы фтора светло-серого цвета)

Расчет электронной структуры и окончательные расчеты геометрически оптимизированной структуры кристаллов 3-12 фторографена были выполнены при помощи программного пакета Quantum ESPRESSO методом теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA) [27–29]. В качестве исходной структуры брали орторомбическую элементарную ячейку 3-12 фторографенового слоя, координаты атомов в которой были найдены по итогам расчетов методом атом-атомного потенциала. При оптимизации структуры методом DFT-GGA межслоевое расстояние и параметр c были приняты постоянными. Варьировались только координаты атомов в элементарной ячейке и вектора трансляций a и b . При расчетах использовался набор из k -точек $12 \times 12 \times 12$. Для разложения волновых функций использовался усеченный базисный набор плоских волн. Размерность набора базисных функций было ограничено значением равным 70 Ридберг.

Результаты и обсуждение

В результате расчетов методом атом-атомного потенциала было найдено значение межплоскостного расстояния при нулевом относительном сдвиге соседних слоев CF. Численное значение этого параметра составило 6,1411 Å. Удельная энергия ван-дер-ваальсовых связей, приходящаяся на одну молекулярную группу CF, составила –1613,94 Дж/моль. При найденном значении межплоскостного расстояния были рассчитаны энергии связей при различных значениях вектора относительного сдвига S соседних слоев. Графики изменения энергии межслоевых связей в зависимости от вектора сдвига приведены на рис. 2. Анализ рисунка показывает, что при сдвиге слоев энергия связи изменяется в широком диапазоне от –1613,80 до –1788,62 Дж/моль. Поиск относительного сдвига, соответствующего минимуму энергии связей, показал, что численное значение длины вектора сдвига составляет 1,4656 Å. Проекция вектора сдвига на ось X равна 1,2690 Å, а проекция на ось Y равна 0,7332 Å. Эти значения вектора сдвига были найдены при последовательном поиске с уменьшающимся шагом варьирования вектора сдвига, этапы которого изображены на рис. 2, в.

Структура кристаллов 3-12 фторографена была подвергнута дополнительной оптимизации методом DFT-GGA. Результаты выполненных расчетов приведены на рис. 3. Кристаллическая решетка кристалла относится к орторомбической сингонии. Расчетные значения длин векторов элементарных трансляций составляют: $a = 5,046$ Å, $b = 8,739$ Å, $c = 11,516$ Å. В элементарной

ячейке содержится 48 атомов (см. рис. 3, а). Координаты атомов в элементарной ячейке приведены в табл. 1. Порядок нумерации атомов задан на изображении элементарной ячейки слоя (см. рис. 3, а). В элементарной ячейке кристалла содержится 2 монослоя CF-L₃₋₁₂. Структура этих слоев остается подобной структуре изолированного слоя фторографена, и межслоевые взаимодействия ее не деформируют.

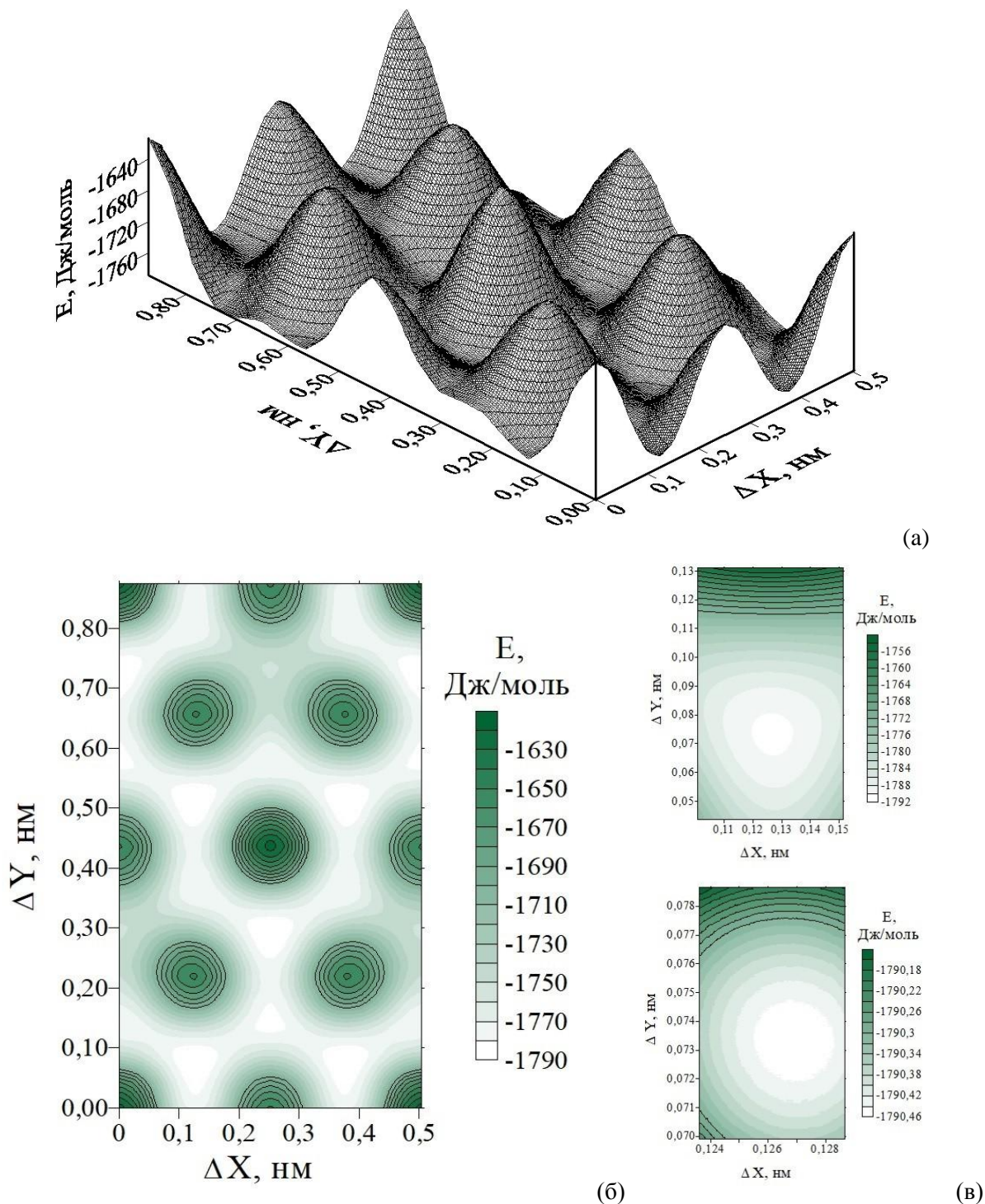


Рис. 2. Изменение удельной энергии E межслоевой связи, приходящейся на молекулярную группу CF при различных векторах относительного сдвига S (ΔX , ΔY) соседних слоев в кристаллах 3-12 фторографена: (а) трехмерный график поверхности $E = f(\Delta X, \Delta Y)$; (б) двумерный график изоэнергетических линий поверхности E спроецированных на плоскость сдвига (вектор сдвига изменяется в пределах элементарной ячейки)

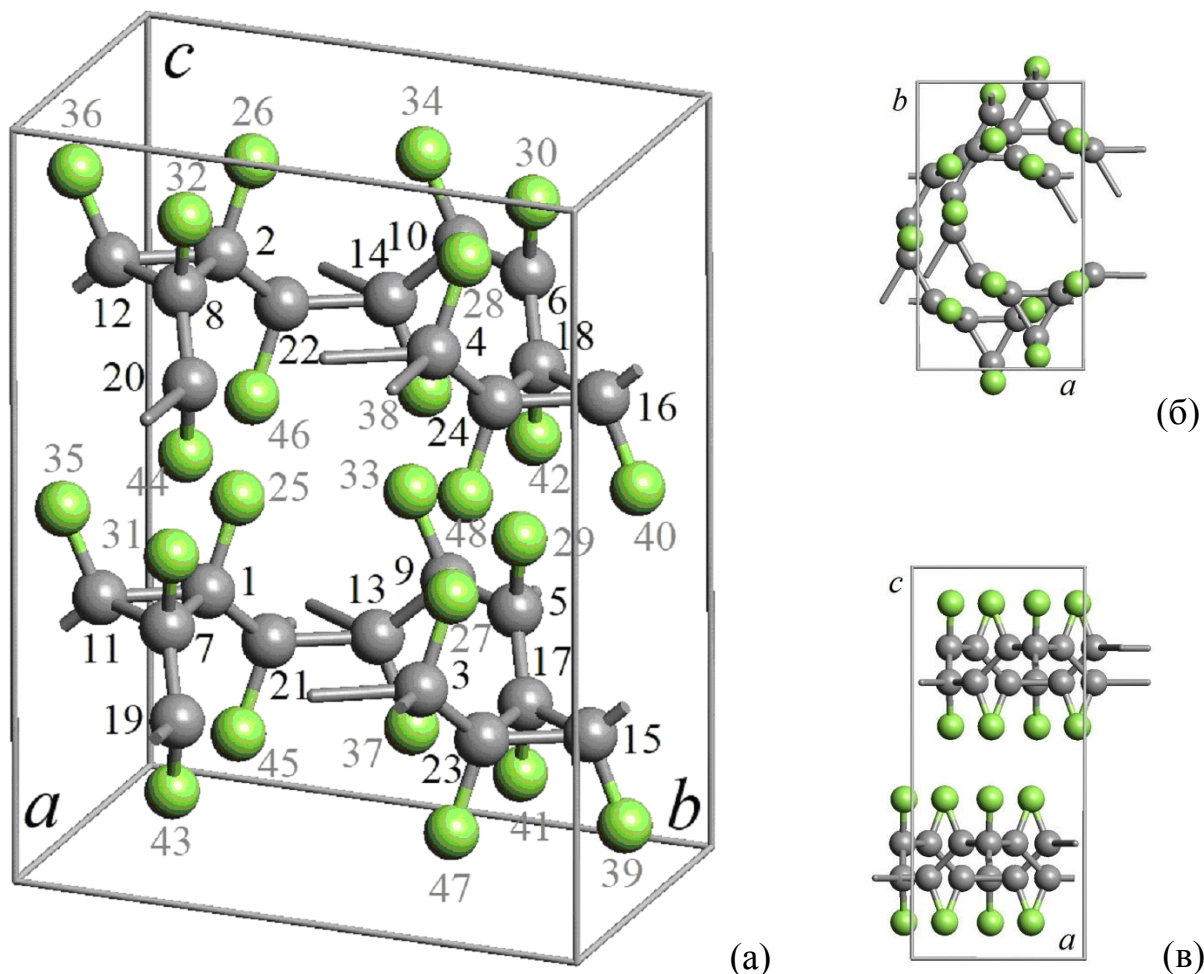


Рис. 3. Геометрически оптимизированная методом DFT-GGA структура элементарной ячейки кристалла 3-12 фторографена: (а) – нумерация атомов в элементарной ячейке; (б) – проекция на плоскость XY; (в) – проекция на плоскость XZ (атомы углерода темно-серого цвета, атомы фтора светло-серого цвета)

Соседние слои фторографена в элементарной ячейке кристалла сдвинуты друг относительно друга – рис. 3, б иллюстрирует относительный сдвиг слоев в плоскости XY. Слои сдвинуты так, что атомы фтора одного слоя располагаются напротив центра треугольной структуры из углеродных атомов. На рис. 3, в, изображающем сдвиг слоев в плоскости XZ видно, что атомы фтора соседних слоев располагаются достаточно далеко и между слоями нет зацепления, поэтому, вероятно, соседние слои в кристаллах фторографена должны свободно скользить друг относительно друга.

Структурные позиции атомов углерода и фтора в кристалле эквивалентные, поэтому структура кристалла характеризуется ограниченным числом различных длин межатомных связей и углов между ними. Эти параметры структуры приведены в табл. 2. Длины ковалентных связей L_{C-F} между атомами углерода и фтора изменяются в диапазоне от 1,4083 до 1,4111 Å. Углерод-углеродные связи формируются двух типов: между атомами углерода в треугольных структурных группах L_{C-C-1} и межатомные связи, формирующиеся между треугольными группами L_{C-C-2} . Углерод-углеродные связи первого типа варьируются от 1,5591 до 1,5630 Å, а второго типа – от 1,5094 до 1,5108 Å. Углы между C-F связями и соседними C-C связями близки к 109° (табл. 2). Углы между углерод-углеродными связями в треугольных структурных группах примерно равны 60° . Углы между C-C связями в треугольных структурных группах и связями соединяющими эти группы приблизительно равны 130° .

Координаты атомов в элементарной ячейке кристалла 3-12 фторографена (нумерация атомов приведена на рис. 2, а).

Атомы углерода				Атомы фтора			
№	X, Å	Y, Å	Z, Å	№	X, Å	Y, Å	Z, Å
1	1,4465	1,5055	3,3963	25	0,9535	1,7781	4,6884
2	2,7989	2,2861	9,1494	26	2,3110	2,5739	10,4419
3	3,9693	5,8752	3,3963	27	3,4764	6,1478	4,6884
4	5,3217	6,6558	9,1494	28	4,8338	6,9436	10,4419
5	0,4849	5,8958	3,3917	29	0,9596	6,1674	4,6893
6	1,8369	6,6772	9,1385	30	2,3133	6,9585	10,4337
7	3,0077	1,5261	3,3917	31	3,4825	1,7977	4,6893
8	4,3597	2,3076	9,1385	32	4,8362	2,5889	10,4337
9	-0,2756	4,5347	3,3887	33	-0,2388	3,9763	4,6833
10	1,0785	5,3145	9,1487	34	1,1273	4,7606	10,4446
11	2,2473	0,1650	3,3887	35	2,2840	-0,3934	4,6833
12	3,6014	0,9448	9,1487	36	3,6502	0,3910	10,4446
13	-0,2761	3,4213	2,3674	37	-0,2396	3,9751	1,0713
14	1,0770	4,2032	8,1253	38	1,1219	4,7631	6,8316
15	2,2468	7,7910	2,3674	39	2,2833	8,3447	1,0713
16	3,5998	8,5729	8,1253	40	3,6447	9,1328	6,8316
17	1,4460	6,4507	2,3694	41	0,9529	6,1643	1,0817
18	2,7988	7,2321	8,1163	42	2,3088	6,9552	6,8253
19	3,9689	2,0810	2,3694	43	3,4758	1,7946	1,0817
20	5,3216	2,8624	8,1163	44	4,8317	2,5855	6,8253
21	0,4848	2,0595	2,3725	45	0,9558	1,7749	1,0733
22	1,8370	2,8410	8,1252	46	2,3131	2,5722	6,8265
23	3,0077	6,4292	2,3725	47	3,4786	6,1446	1,0733
24	4,3598	7,2107	8,1252	48	4,8359	6,9419	6,8265

Таблица 2

Рассчитанные (DFT-GGA) значения длин векторов элементарных трансляций (a, b, c), длин межатомных связей (L_i) и углов между ними (φ_{ij}) (* – минимальные значения, ** – максимальные значения)

a, Å	b, Å	c, Å	L _{C-F} , Å	L _{C-C-1} , Å	L _{C-C-2} , Å
5,046	8,739	11,516	1,40833*	1,55914*	1,50935*
			1,4111**	1,56304**	1,51075**
φ _{F-C-C-1} , °		φ _{F-C-C-2} , °	φ _{C-C-C-1} , °		φ _{C-C-C-2} , °
109,335*		109,141*	59,895**		128,926*
110,757**		109,791**	60,1171**		130,21**

Зонная структура кристаллов 3-12 фторографена изображена на рис. 4. На уровне энергии Ферми наблюдается прямая запрещенная зона. Минимальное значение ширины запрещенной зоны наблюдается в точке Г, то есть в центре зоны Бриллюэна. Для отдельного слоя фторографена 3-12 наблюдалась аналогичная картина, то есть минимальная ширина запрещенной зоны наблюдалась также в точке Г. Однако ширина запрещенной зоны для кристалла и отдельного слоя существенно отличаются. В кристалле ширина запрещенной зоны составляет 3,03 эВ, что меньше примерно на 12 % чем в отдельном слое [18]. Кроме того, методом DFT-GGA была рассчитана полная энергия связей элементарной ячейки фторографенового слоя равная -19 203,58 эВ. На основе этой энергии была рассчитана удельная энергия сублимации как разница удельной энергии фторографенового слоя и энергий изолированных атомов углерода и фтора. Численное значение этой энергии составляет 13,83 эВ/(CF), что на 0,04 эВ больше энергии сублимации для отдельного слоя 3-12 фторографена [18].

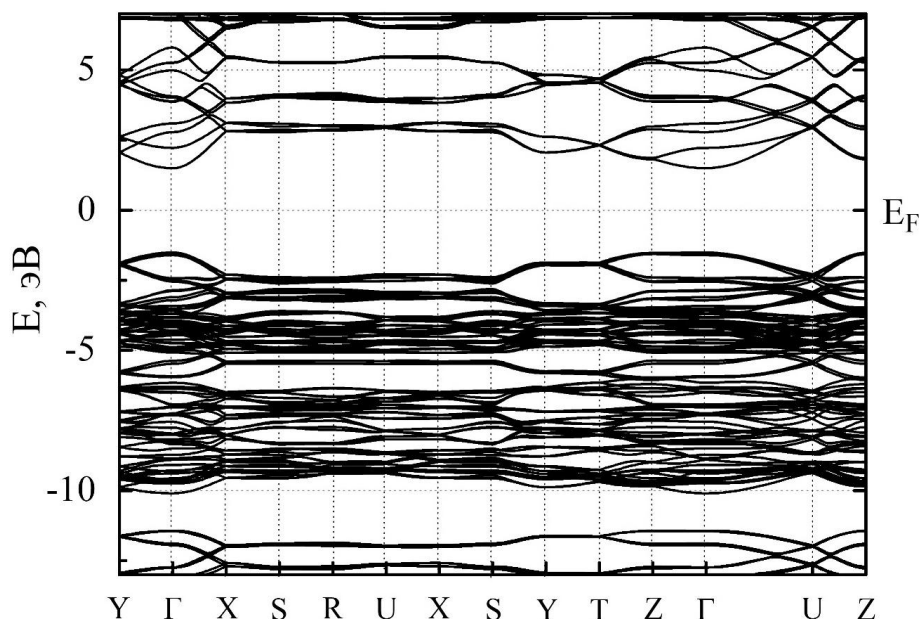


Рис. 4. Зонная структура кристалла 3-12 фторографена (за начало отсчета на оси энергий E принята энергия Ферми E_F , ее расчетное абсолютное значение составляет $-4,91$ эВ)

Заключение

Таким образом, в работе методом атом-атомного потенциала рассчитана трехмерная кристаллическая структура кристаллов фторографена, сформированных из 3-12 фторографеновых слоев. Окончательная оптимизация структуры кристаллов $CF-L_{3-12}$ и расчеты их электронной структуры были выполнены методом DFT-GGA. В результате расчетов установлено, что соседние слои в кристаллах фторографена должны быть сдвинуты на вектор S , компоненты которого равны $\Delta X = 1,2690 \text{ \AA}$ и $\Delta Y = 0,7332 \text{ \AA}$. Межслоевое расстояние, при котором наблюдается минимум энергии межатомных связей, составляет $6,1411 \text{ \AA}$. Величина удельной энергии ван-дер-ваальсовых межслоевых взаимодействий, приходящейся на одной CF молекулярную группу, составляет $-1613,94$ Дж/моль. Энергия сублимации кристаллов 3-13 фторографена $13,83$ эВ/(CF), а ширина запрещенной зоны $3,03$ эВ. Численные значения этих параметров на несколько процентов отличаются от значений аналогичных характеристик для изолированных слоев $CF-L_{3-12}$. Изменения свойств графеновых слоев функционализированных фтором при формировании трехмерных молекулярных кристаллов необходимо учитывать при создании многослойных гетероструктур, используемых в качестве элементной базы наноэлектронных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-43-740015.

Литература

1. Theory of 2D crystals: Graphene and Beyond / R. Roldan, L. Chirulli, E. Prada, *et al.* // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46. – P. 4387–4399.
2. Graphene and beyond-Graphene 2D Crystals for Next-Generation Green Electronics / J. Kang, W. Cao, X. Xie *et al.* // Proc. SPIE 9083, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VI. – 2014. – P. 908305.
3. Chapter 12 – Electronic Applications of Functionalized Graphene Nanocomposites / G. Omar, M.A. Salim, B.R. Mizah *et al.* // Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives. Synthesis, Processing and Applications Micro and Nano Technologies. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – P. 245–263.
4. Kawai, S. Atomically Controlled Substitutional Boron-Doping of Graphene Nanoribbons / S. Kawai, S. Saito, S. Osumi *et al.* // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 8098.
5. Semiconducting Graphene: Converting Graphene from Semimetal to Semiconductor / G. Lu, K. Yu, Z. Wena, J. Chen // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5, Iss. 4. – P. 1353–1368.

6. Graphene Polymorphs / M.E. Belenkov, A.E. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1399, Iss. 2. – P. 022024 (1–5).
7. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane / D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin *et al.* // *Science*. – 2009. – Vol. 323, Iss. 5914. – P. 610–613.
8. Properties of Fluorinated Graphene Films / J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier *et al.* // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10. – P. 3001–3005.
9. Photochemical Chlorination of graphene / B. Li, L. Zhou, D. Wu *et al.* // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – P. 5957–5961.
10. Chen, D. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications / D. Chen, H. Feng, J. Li // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112, no. 11. – P. 6027–6053.
11. Fluorographene: a Two-Dimensional Counterpart of Teflon / R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil *et al.* // *Small*. – 2010. – Vol. 6, Iss. 24. – P. 2877–2884.
12. Bulusheva, L.G. 8 – Electronic Structure of Fluorinated Graphene / L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub // *New fluorinated carbons: fundamentals and applications*. – 2017. – P.177–213.
13. Belenkov, M.E. Structure of Fluorographene and its Polymorphous Varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1124, Iss. 2. – P. 022010 (1–6).
14. 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. – Vol. 537, Iss. 2. – P. 022058 (1–5).
15. 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. – Vol. 463. – P. 1051–1057.
16. Belenkov, M.E. Martensitic Structural Transformations of Fluorographene Polymorphic Varieties / M.E. Belenkov, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // *Materials Research Proceedings*. – 2018. – Vol. 9. – P. 148–151.
17. Беленков, М.Е. Кристаллическая и электронная структура 3-12 графена, функционализированного фтором / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 406–413.
18. Беленков, М.Е. *Ab initio* расчеты кристаллической и электронной структуры полиморфов 5-7 фторографена / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // *Письма о материалах*. – 2020. – Т. 10, № 3. – С. 254–259.
19. Беленков, М.Е. *Ab initio* расчеты кристаллической и электронной структуры полиморфов 5-7 фторографена / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 326–337.
20. 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. – Vol. 447. – P. 012005 (1–4).
21. 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.
22. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov *et al.* // *Science*. – 2004. – Vol. 306, Iss. 5696. – P. 666–669.
23. Беленков, Е.А. Формирование структуры графита в мелкокристаллическом углероде / Е.А. Беленков // *Неорганические материалы*. – 2001. – Т. 37, № 9. – С. 1094–1101.
24. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
25. Alvarez, S. A Cartography of the van der Waals Territories / S. Alvarez // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42, Iss. 24. – P. 8617–8636.
26. Varadwaj, A. Is the Fluorine in Molecules Dispersive? Is Molecular Electrostatic Potential a valid Property to Explore Fluorine-Centered non-Covalent Interactions? / A. Varadwaj, H.M. Marques, P.R. Varadwaj // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – P. 379 (1–29).

27. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – Weinheim–New York–Chichester–Brisbane–Singapore–Totonto: Wiley VCH Verlag GmbH, 2001. – 313 p.

28. Langreth, D.C. Beyond the Local-Density Approximation in Calculations of Ground-State Electronic Properties / D.C. Langreth, M.J. Mehl // *Physical Review B*. – 1983. – Vol. 28, Iss. 4. – P. 1809–1834.

29. QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini *et al.* // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21, № 39. – P. 395502 (1–19).

Поступила в редакцию 18 января 2021 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2021, vol. 13, no. 1, pp. 41–51

DOI: 10.14529/mmph210105

STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF 3-12 FLUOROGRAPHENE CRYSTALS

M.E. Belenkov, V.M. Chernov, V.A. Butakov, E.A. Belenkov
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation
E-mail: belenkov@csu.ru

The three-dimensional structure of crystals formed from 3-12 fluorinated graphene layers packed in stacks was found using the atom-atom potential method. Calculations of the electronic properties of CF-L₃₋₁₂ crystals were conducted using the method of density functional theory in the generalized gradient approximation. As a result of the calculations, it was established that the distance between the layers in crystals corresponding to the minimum energy of interlayer bonds is 5,7578 Å, and the absolute value of the shift vector of the adjacent layers is 1,4656 Å. The electronic structure of three-dimensional crystals differs from the electronic structure of 3-12 isolated fluorographene layers. The obtained value of the band gap in bulk crystals is 3,03 eV, which is about 12 % less than in a separated CF-L₃₋₁₂ layer (3,43 eV). The calculated value of the specific sublimation energy of 3-12 fluorographene crystal is 13,83 eV / (CF), which is 0,06 eV higher than the sublimation energy of the isolated fluorographene layer.

Keywords: graphene; fluorinated graphene; crystal structure; band structure; computer modeling.

References

1. Roldan R., Chirulli L., Prada E., Silva-Guillien J.A., San-Jose P., Guinea F. Theory of 2D Crystals: Graphene and beyond. *Chemical Society Reviews*, 2017, Vol. 46, p. 4387–4399. DOI: 10.1039/C7CS00210F

2. Kang J., Cao W., Xie X., Sarkar D., Liu W., Banerjee K. Graphene and beyond-Graphene 2D Crystals for Next-Generation Green Electronics. *Proc. SPIE 9083, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VI*, 2014, p. 908305. DOI: 10.1117/12.2051198

3. Omar G., Salim M.A., Mizah B.R., Kamarolzman A.A., Nadlene R. Chapter 12 – Electronic Applications of Functionalized Graphene Nanocomposites. *Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives. Synthesis, Processing and Applications Micro and Nano Technologies*, 2019, pp. 245–263. DOI: 10.1016/b978-0-12-814548-7.00012-x

4. Kawai S., Saito S., Osumi S., Yamaguchi S., Foster A.S., Spijker P., Meyer E. Atomically Controlled Substitutional Boron-Doping of Graphene Nanoribbons. *Nature Communications*, 2015, Vol. 6, Iss. 1, p. 8098. DOI: 10.1038/ncomms9098

5. Lu G, Yu K., Wen Z, Chen J. Semiconducting Graphene: Converting Graphene from Semimetal to Semiconductor. *Nanoscale*, 2013, Vol. 5, Iss. 4, p. 1353–1368. DOI: 10.1039/C2NR32453A

6. Belenkov M.E., Kochengin A.E., Chernov V.M., Belenkov E.A. Graphene Polymorphs. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, Vol. 1399, Iss. 2, p. 022024 (1–5). DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024
7. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science*, 2009, Vol. 323, Iss. 5914, pp. 610–613. DOI: 10.1126/science.1167130
8. Robinson J.T., Burgess J.S., Junkermeier C.E., Badescu S.C., Reinecke T.L., Keith Perkins F., Zalalutdniov M.K., Baldwin J.W., Culbertson J.C., Sheehan P.E., Snow E.S. Properties of Fluorinated Graphene Films. *Nano Letters*, 2010, Vol. 10, pp. 3001–3005. DOI: 10.1021/nl101437p
9. Li B., Zhou L., Wu D., Peng H., Yan K., Zhou Y., Liu Z. Photochemical Chlorination of Graphene. *ACS Nano*, 2011, Vol. 5, pp. 5957–5961. DOI: 10.1021/nn201731t
10. Chen D., Feng H., Li J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.*, 2012, Vol. 112, no. 11, pp. 6027–6053. DOI: 10.1021/cr300115g
11. Nair R.R., Ren W., Jalil R., Riaz I., Kravets V.G., Britnell L., Blake P., Schedin F., Mayorov A.S., Yuan S., Katsnelson M.I., Cheng H.M., Strupinski W., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Grigorieva I.V., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Geim A.K. Fluorographene: a Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*, 2010, Vol. 6, Iss. 24, pp. 2877–2884. DOI: 10.1002/sml.201001555
12. Bulusheva L.G., Okotrub A.V. 8 – Electronic Structure of Fluorinated Graphene. *New fluorinated carbons: fundamentals and applications*, 2017, pp. 177–213. DOI: 10.1016/B978-0-12-803479-8.00008-5
13. Belenkov M.E., Chernov V.M., Belenkov E.A. Structure of Fluorographene and its Polymorphous Varieties. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, Vol. 1124, Iss. 2, p. 022010 (1–6). DOI: 10.1088/1742-6596/1124/2/022010
14. Belenkov M.E., Chernov V.M., Belenkov E.A. Simulation of the Structure and Electronic Properties of Fluorographene Polymorphs Formed on the Basis of 4-8 Graphene. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, Vol. 537, Iss. 2, p. 022058 (1–5). DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022058
15. Grishakov K.S., Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. Relative Stabilities of Various fully Functionalized Graphene Polymorphs under Mechanical Strain and Electric Field. *Applied Surface Science*, 2019, Vol. 463, pp. 1051–1057. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.044
16. Belenkov M.E., Chernov V.M., Belenkov E.A. Martensitic Structural Transformations of Fluorographene Polymorphic Varieties. *Materials Research Proceedings*, 2018, Vol. 9, p. 148–151. DOI: 10.21741/9781644900017-28
17. Belenkov M.E., Chernov V.M. Crystal and Electronic Structure of 3-12 Graphene Functionalized by Fluorine. *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 2019, Iss. 11, pp. 406–413. (in Russ.). DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.406
18. Belenkov M.E., Chernov V.M. Structure and Electronic Properties of 4-6-12 Graphene Layers Functionalized by Fluorine. *Letters on Materials*, 2020, Vol. 10, no. 3, pp. 254–259. (in Russ.). DOI: 10.22226/2410-3535-2020-3-254-259
19. Belenkov M.E., Chernov V.M. Ab initio Calculations of the Crystalline and Electronic Structure of 5-7 Fluorographene Varieties. *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 2020, Iss. 12, pp. 326–337. (in Russ.). DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.326
20. Belenkov M.E., Chernov V.M., Belenkov E.A., Morilova V.M. Structure and Electronic Properties of 5-7 Graphene. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, Vol. 447, p. 012005 (1–4). DOI: 10.1088/1757-899X/447/1/012005
21. Belenkov E.A., Kochengin A.E. Structure and electronic properties of crystals consisting of graphene layers L_6 , L_{4-8} , L_{3-12} and L_{4-6-12} . *Physics of the Solid State*, 2015, Vol. 57, Iss. 10, pp. 2126–2133. DOI: 10.1134/S1063783415100030
22. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, Vol. 306, Iss. 5696, P. 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896
23. Belenkov E.A. Formation of Graphite Structure in Carbon Crystallites. *Inorganic Materials*, 2001, Vol. 37, no. 9, pp. 928–934. DOI: 10.1023/A:1011601915600

24. Kitaigorodskii A.I. *Molekulyarnye kristally* (Molecular Crystals) Moscow, Nauka Publ., 1971, 424 p. (in Russ.).

25. Alvarez, S. A Cartography of the van der Waals Territories. *Dalton Transactions*, 2013, Vol. 42, Iss. 24, pp. 8617–8636. DOI: 10.1039/C3DT50599E

26. Varadwaj A., Marques H.M., Varadwaj P.R. Is the Fluorine in Molecules Dispersive? Is Molecular Electrostatic Potential a Valid Property to Explore Fluorine-Centered non-Covalent Interactions? *Molecules*, 2019, Vol. 24, no. 3, p. 379 (1–29). DOI: 10.3390/molecules24030379

27. Koch W., Holthausen M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim–New York–Chichester–Brisbane–Singapore–Totonto: Wiley VCH Verlag GmbH, 2001, 313 p. DOI: 10.1002/3527600043

28. Langreth D.C., Mehl M.J. Beyond the Local-Density Approximation in Calculations of Ground-state Electronic Properties. *Physical Review B*, 1983, Vol. 28, Iss. 4, pp. 1809–1834. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1809

29. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, Vol. 21, no. 39, p. 395502 (1–19). DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502

Received January 18, 2021