

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ L4-6-12 ГРАФЕНА

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

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

E-mail: me.belenkov@gmail.com

Аннотация. Методом теории функционала плотности при использовании приближения обобщенного градиента выполнено моделирование трех новых полиморфных разновидностей функционализированного гидроксильной группой графена, состоящего только из парных топологических дефектов 4-6-12. Моделирование слоев проведено для примитивных гексагональных элементарных ячеек с типами присоединения гидроксильной группы T1, T2, T3. Каждая из рассматриваемых элементарных ячеек содержала 36 атомов. В результате проведенных расчетов установлено, что углеродный каркас исходного слоя остается устойчивым при функционализации по типам T1 и T3, а функционализированный слой T2 претерпевает разрушение. Слоевая плотность в гидроксиграфеновых слоях L4-6-12 с типами присоединения T1 и T3 составляет 1,34 и 1,36 мг/м², соответственно, которая меньше слоевой плотности для аналогичных фторографеновых слоев на 0,08-0,16 мг/м². Энергии сублимации устойчивых слоев T1 и T3 составили 18,16 и 17,37 эВ/(СОН), соответственно. Для определения запрещенной зоны были рассчитаны плотности электронных состояний и зонные структуры. Величина ширины запрещенной зоны оказалась равной 3,33 эВ для слоя T1 и 1,93 эВ для слоя T3, что позволило отнести полученные слои к полупроводникам.

Ключевые слова: графен; гидроксильная группа; *ab initio* расчеты; электронные свойства; полиморфизм; кристаллическая структура; функционализация.

Введение

Графен является двумерной слоевой наноструктурой с толщиной слоя в один атом [1]. Благодаря своим свойствам, таким как большая прочность, высокие теплопроводность и электропроводность, эластичность, оптическая прозрачность и др. [1–6], графен оказался перспективным материалом для практического использования, в частности, в наноэлектронике. Тем не менее, для графеновой наноэлектроники необходимо иметь возможность изменять проводящие свойства графена от проводниковых до полупроводниковых и диэлектрических [7].

Проведенные ранее исследования основанных на гексагональном графене углеродных материалов с модифицированной структурой при неизменном химическом составе, таких как скрученный двухслойный графен, многослойные графены с магическими углами, графин, пористый графен [8–10], показали, что их свойства могут значительно отличаться от свойств чистого однослойного гексагонального графена. Кроме того, создание полиморфных графеновых разновидностей, структура которых образована топологическими дефектами, также позволяет изменять свойства по сравнению с гексагональным графеном [11].

Свойства графена также можно изменять путем присоединения к его поверхности различных неуглеродных атомов или молекулярных групп [12, 13]. Одним из атомов для функционализации графенового слоя может служить кислород, благодаря высокой прочности углерод-кислородных связей [14]. Однако из-за стремления кислорода образовывать с ближайшими атомами углерода две связи, равномерная функционализация слоя сильно затрудняется. Решением этой проблемы может служить присоединение гидроксильной (-ОН) группы, которая образует лишь одну связь с углеродным атомом слоя. Присоединяя гидроксильную группу к различным полиморфным раз-

новидностям графена, можно получить материалы с новыми свойствами. Возможность получения слоев полиморфов графена с адсорбированными атомами или молекулярными группами позволяет варьировать свойства функционализированных слоев при неизменном химическом составе. В данной работе были теоретически изучены полиморфы L4-6-12 графена с присоединенными к ним -ОН молекулярными группами (СОН-L₄₋₆₋₁₂).

Методика расчетов

Моделирование присоединения -ОН групп к поверхности L4-6-12 графена, состоящего из топологических дефектов 4-6-12, производилось ранее в работах [15] для L4-6-12 фторографена и графана для двух структурных типов, соответствующих позициям присоединения неуглеродных атомов с каждой из сторон слоя. Начальная кристаллическая структура слоев представляла собой оптимизированный слой L4-6-12 с присоединенной в соответствии с типом присоединения -ОН группой с каждой из сторон слоя в равной пропорции. В качестве обозначения типов присоединения использовалось сокращение «Тх», где х – номер, соответствующий способу сшивки гидроксильных групп со слоем.

Моделирование геометрически оптимизированной структуры слоев СОН-L₄₋₆₋₁₂ и их свойств было произведено с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO [16], в котором реализован *ab initio* метод теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT-GGA) [17]. Расчеты производились для трехмерных кристаллических структур, представлявших собой слои функционализированных -ОН группой графеновых слоев. Расстояние между слоями было взято настолько большим (14 Å), чтобы обеспечить отсутствие взаимодействия между соседними слоями. Расчеты были выполнены для *k*-точечных сеток 12×12×12. Расчет энергии сублимации был выполнен как разность между полной удельной энергией молекулярной группы СОН в слое и суммой полных энергий изолированных атомов углерода, кислорода и водорода.

Результаты и обсуждение

При геометрической оптимизации слоев СОН-L₄₋₆₋₁₂ два слоя Т1 и Т3 оказались устойчивыми, а слой Т2 распался на отдельные молекулярные группы. Изображения элементарных ячеек геометрически оптимизированных слоев гидроксиграфена приведены на рис. 1. Структурная конфигурация примитивной элементарной ячейки Т2 гидроксиграфена за шаг до полного распада на отдельные молекулярные группы приведена на рис. 1, б.

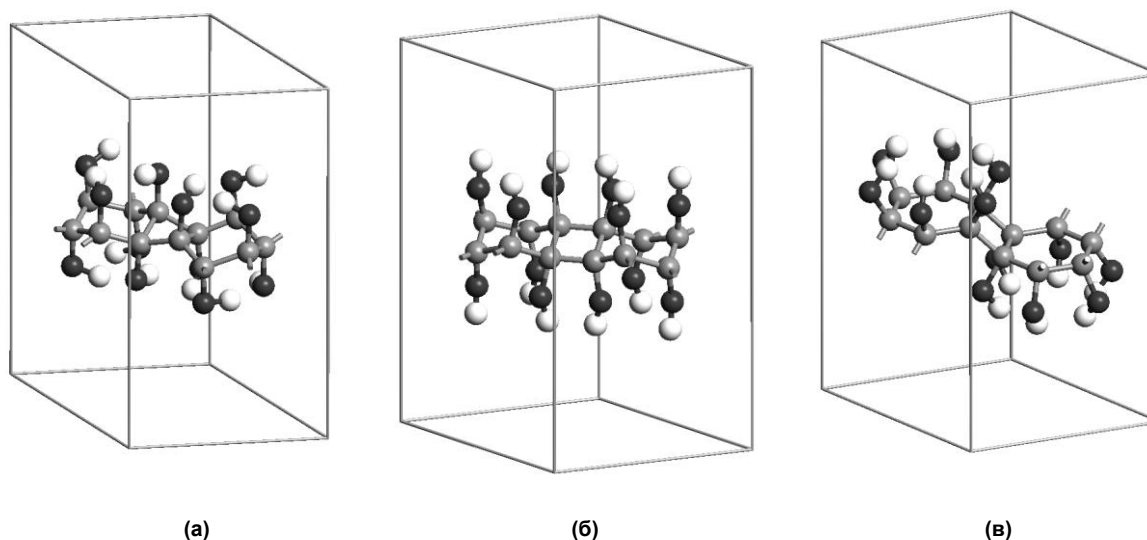


Рис. 1. Изображения элементарных ячеек функционализованного гидроксильной группой L4-6-12 графена: (а) структурный тип Т1; (б) структурный тип Т2 за шаг до распада на отдельные молекулярные группы; (в) структурный тип Т3

Значения длин векторов элементарных трансляций и типов кристаллических решеток приведены в таблице. Элементарные ячейки слоев СОН-L₄₋₆₋₁₂ типов Т1-Т3 являлись гексагональными.

Во всех элементарных ячейках содержалось 36 атомов. Слоевая плотность гидроксиграфена для первого типа присоединения составила $1,34 \text{ мг/м}^2$, в то время как в слое Т3 она оказалась равной $1,36 \text{ мг/м}^2$. Сравнительный анализ полученных результатов с результатами функционализации слоев L4-6-12 графена атомами фтора [15] показал, что L4-6-12 гидроксиграфен обладает слоевой плотностью, на $0,08\text{--}0,16 \text{ мг/м}^2$ меньшей плотности фторографена. Это обусловлено тем, что в L4-6-12 гидроксиграфене происходит удлинение углерод-углеродных связей и увеличение длин векторов элементарных трансляций элементарной ячейки. Удельная полная энергия, которая приходится на молекулярную группу СОН, варьируется в диапазоне от $-605,8 \text{ эВ/}(\text{СОН})$ до $-606,6 \text{ эВ/}(\text{СОН})$ для слоев Т3 и Т1 соответственно. Значения энергий сублимации изменяются от $17,37 \text{ эВ/}(\text{СОН})$ в слое Т3 до $18,16 \text{ эВ/}(\text{СОН})$ в слое Т1. Очевидно, слой Т1 обладает большей устойчивостью, чем слой Т3. Энергия сублимации исследованных слоев гидроксиграфена L4-6-12 меньше энергии сублимации функционализированного гексагонального гидроксиграфена на $1,56\text{--}1,32 \text{ эВ}$ [18], что указывает на их меньшую устойчивость по сравнению со слоями функционализированного гексагонального графена.

Структурные параметры и свойства полиморфных разновидностей L4-6-12 графена функционализированного гидроксильными группами (a, c – длины векторов элементарных трансляций; N – число атомов в элементарной ячейке; ρ – слоевая плотность; E_{total} – полная энергия; E_{sub} – энергия сублимации; Δ – ширина запрещенной зоны)

Слой	Tun 1	Tun 2	Tun 3
Тип решетки	Гексагональная	Гексагональная	Гексагональная
$a, \text{ \AA}$	7,080	7,080	7,028
$c, \text{ \AA}$	7,080	7,080	7,028
N , атом	36	36	36
ρ , мг/м^2	1,34		1,36
E_{total} , эВ/э.я.	-7279		-7269
E_{total} , эВ/(СОН)	-606,6		-605,8
E_{sub} , эВ/(СОН)	18,16		17,37
Δ , эВ	3,33		1,93

Для устойчивых полиморфов функционализированного гидроксильной группой графена L4-6-12 рассчитаны электронные структуры. Результаты расчетов плотности электронных состояний приведены на рисунке 2. Ширина запрещенной зоны в слоях в окрестности уровня энергии Ферми составляет $1,93 \text{ эВ}$ для слоя Т3 и $3,33 \text{ эВ}$ для слоя Т1. Данные значения ширины запрещенной зоны указывают на принадлежность устойчивых гидроксиграфеновых слоев к полупроводникам. Величина запрещенной зоны для функционализированного гидроксильной группой слоя Т3 значительно отличается от соответствующей величины для аналогичного слоя, функционализированного фтором [15], на $2,22 \text{ эВ}$, что указывает на возможность получения гидроксиграфена с более узкой шириной запрещенной зоны.

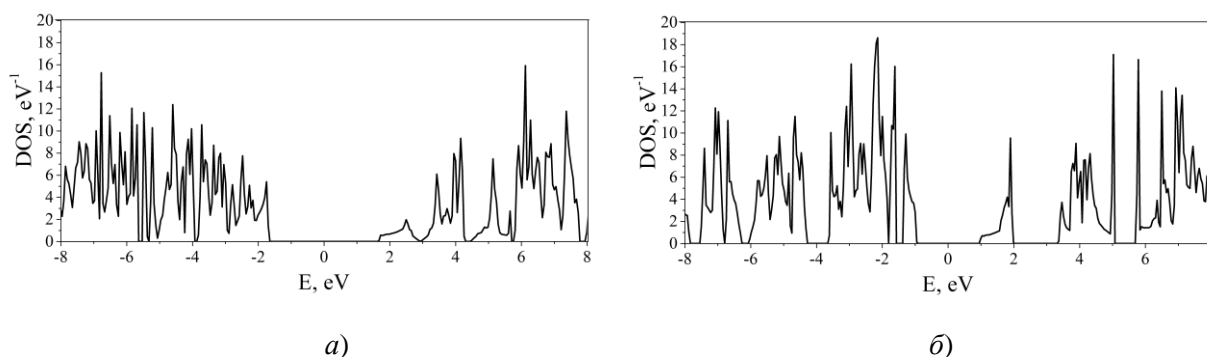


Рис. 2. Плотность электронных состояний функционализированного гидроксильной группой L4-6-12 графена: а) Т1; б) Т3

Рассчитанные зонные структуры для двух устойчивых полиморфов гидроксиграфена L4-6-12 приведены на рис. 3. В результате проведенного анализа было обнаружено, что ширины запре-

ценных зон, определенные по зонным картинкам, равны соответствующим значениям ширины запрещенных зон, вычисленным из графиков плотности электронных состояний.

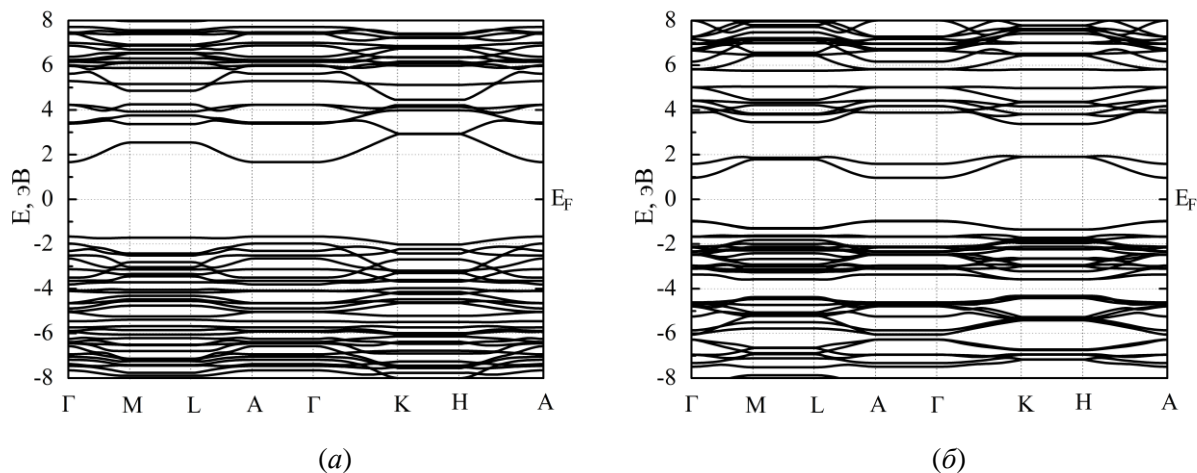


Рис. 3. Зонная структура функционализованного гидроксильной группой L4-6-12 графена: (а) T1; (б) T3

Заключение

Ab initio моделирование методом теории функционала плотности с использованием обобщенного градиентного приближения позволило установить возможность устойчивого существования двух новых полиморфных разновидностей COH-L_{4-6-12} , получаемых функционализацией графена L4-6-12 гидроксильной $-\text{OH}$ группой. Слой T1 с наибольшей энергией сублимации 18,158 эВ/(COH) должен иметь наибольшую термическую устойчивость. Ширина запрещенной зоны оказалась равной 1,93 и 3,33 эВ для слоев типов T3 и T1, соответственно, что соответствует отнесению исследованных материалов к полупроводникам. Изученные в данной работе полиморфные разновидности COH-L_{4-6-12} могут найти практическое применение в производстве нанoeлектронных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-32-90002).

Литература

1. Novoselov, K.S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland / K.S. Novoselov // *Reviews of Modern Physics*. – 2011. – Vol. 83, Iss. 3. – P. 837–849.
2. Shen, C. The Processing and Analysis of Graphene and the Strength Enhancement Effect of Graphene-Based Filler Materials: A Review / C. Shen, S.O. Oyadiji // *Materials Today Physics*. – 2020. – Vol. 15. – P. 100257
3. Heat conduction in graphene: experimental study and theoretical interpretation / S. Ghosh, D.L. Nika, E.P. Pokatilov, A.A. Balandin // *New Journal of Physics*. – 2009. – Vol. 11, no. 9. – P. 095012.
4. Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications / M. Sang, J. Shin, K. Kim, K. Yu // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, no. 3. – P. 374.
5. Stress-Controlled Poisson Ratio of a Crystalline Membrane: Application to Graphene / I.S. Burmistrov, I.V. Gornyi, V.Y. Kachorovskii *et al.* // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 97, Iss. 12. – P. 125402.
6. Sheehy, D.E. Optical Transparency of Graphene as Determined by the fine-Structure Constant / D.E. Sheehy, J. Schmalian // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80, Iss. 19. – P. 193411.
7. Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives / G. Omar, M.A. Salim, B.R. Mizah *et al.* // *Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives*. – 2019. – P. 245–263.
8. Magic angle Hierarchy in Twisted Graphene Multilayers / E. Khalaf, A.J. Kruchkov, G. Tarnopolsky, A. Vishwanath // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 100, no. 8. – P. 085109.

9. Mavrinskii, V.V. Structure and Electronic Properties of 5-7c Graphyne Polymorphs / V.V. Mavrinskii, E.A. Belenkov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – Vol. 2533. – P. 020021.
10. Zhang, Y. Recent Advances of Porous Graphene: Synthesis, Functionalization, and Electrochemical Applications / Y. Zhang, Q. Wan, N. Yang // Small. – 2019. – Vol. 15, no. 48. – P. 1903780.
11. Грешняков, В.А. Теоретическое исследование фазового превращения тетрагонального графена L_{4-8} в полиморфную разновидность алмаза LA7 / Грешняков В.А., Беленков Е.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2017. – Vol. 9, no. 3. – С. 51–57.
12. 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, no. 5914. – P. 610–613.
13. Puri, S. External-strain-induced semimetallic and metallic phase of chlorographene / S. Puri, S. Bhowmick // Physical Review Materials. – 2018. – Vol. 2, Iss. 4. – P. 044001.
14. Regiochemically Oxo-functionalized Graphene, Guided by Defect Sites, as Catalyst for Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide / Y. Wang, F. Grote, Q. Cao, S. Eigler // J. Phys. Chem. Lett. – 2021. – Vol. 12, Iss. 41. – P. 10009–10014.
15. Belenkov, M.E. Structure and electronic properties of 4-6-12 graphene layers functionalized by fluorine / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // Letters on Materials, 2020. – Vol. 10, no. 3. – P. 254–259.
16. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme *et al.* // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – Vol. 29, no. 46. – P. 465901.
17. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77, Iss. 18. – P. 3865–3868.
18. Беленков, М.Е. Моделирование полиморфных разновидностей гексагонального графена, функционализированного гидроксильными группами / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 541–551.

Поступила в редакцию 15 октября 2022 г.

Сведения об авторах

Беленков Максим Евгеньевич – аспирант кафедры радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: me.belenkov@gmail.com

Грешняков Владимир Андреевич – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация.

Чернов Владимир Михайлович – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация.

MODELING THE POLYMORPHIC VARIETIES OF L4-6-12 GRAPHENE FUNCTIONALIZED BY HYDROXYL GROUP

M.E. Belenkov, V.A. Greshnyakov, V.M. Chernov

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: me.belenkov@gmail.com

Abstract. Density functional theory in the generalized gradient approximation was used to model three new polymorphic varieties of graphene functionalized by the hydroxyl group, consisting only of paired topological defects 4-6-12. Layer modeling was carried out for primitive hexagonal elementary cells with the types of addition of the hydroxyl group T1, T2, T3. Each of the elementary cells contained 36 atoms. As a result of the calculations, it was established that the carbon frame of the initial layer remains stable during functionalization for the T1 and T3 types, while the functionalized layer T2 undergoes destruction. The layer density in hydroxygraphene layers L4-6-12 with attachment types T1 and T3 is 1,34 and 1,36 mg/m², respectively. This is less than the layer density for similar fluorographene layers by 0,08-0,16 mg/m². The sublimation energies of stable layers T1 and T3 were 18,16 and 17,37 eV/(COH), respectively. Densities of electronic states and band structures were calculated, in order to determine the band gaps. The value of the band gap width was determined as equal to 3.33 eV for the T1 layer and 1,93 eV for the T3 layer. This enabled the layers thus obtained to be identified as semiconductors.

Keywords: graphene; hydroxyl group; ab initio calculations; electronic properties; polymorphism; crystal structure; functionalization.

References

1. Novoselov K.S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, 2011, Vol. 83, Iss. 3, pp. 837–849. DOI: 10.1103/revmodphys.83.837
2. Shen C., Oyadiji S.O. The Processing and Analysis of GRAPHENE and the Strength Enhancement Effect of Graphene-Based Filler Materials: A Review. *Materials Today Physics*, 2020, Vol. 15, p. 100257. DOI: 10.1016/j.mtphys.2020.100257
3. Ghosh S., Nika D.L., Pokatilov E.P., Balandin A.A. Heat Conduction in Graphene: Experimental Study and Theoretical Interpretation. *New Journal of Physics*, 2009, Vol. 11, Iss. 9, p. 095012. DOI: 10.1088/1367-2630/11/9/095012
4. Sang M., Shin J., Kim K., Yu K. Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications. *Nanomaterials*, 2019, Vol. 9, no. 3, p. 374. DOI: 10.3390/nano9030374
5. Burmistrov I.S., Gornyi I.V., Kachorovskii V.Y., Katsnelson M.I., Los J.H., Mirlin A.D. Stress-Controlled Poisson Ratio of a Crystalline Membrane: Application to graphene. *Physical Review B*, 2018, Vol. 97, Iss. 12, p. 125402. DOI: 10.1103/physrevb.97.125402
6. Sheehy D.E., Schmalian J. Optical Transparency of Graphene as Determined by the Fine-Structure Constant. *Physical Review B*, 2009, Vol. 80, Iss. 19, p. 193411. DOI: 10.1103/physrevb.80.193411
7. Omar G., Salim M.A., Mizah B.R., Kamarolzaman A.A., Nadlene R. Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives. *Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives*, 2019, pp. 245–263. DOI: 10.1016/B978-0-12-814548-7.00012-X
8. Khalaf E., Kruchkov A.J., Tarnopolsky G., Vishwanath A. Magic Angle Hierarchy in Twisted Graphene Multilayers. *Physical Review B*, 2019, Vol. 100, Iss. 8, p. 085109. DOI: 10.1103/physrevb.100.085109

9. Mavrinskii V.V., Belenkov E.A. Structure and Electronic Properties of 5-7c Graphyne Polymorphs. *AIP Conference Proceedings*, 2022, Vol. 2533, p. 020021. DOI: 10.1063/5.0103475
10. Zhang Y., Wan Q., Yang N. Recent Advances of Porous Graphene: Synthesis, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Small*, 2019, Vol. 15, no. 48, p. 1903780. DOI: 10.1002/sml.201903780
11. Greshnyakov V.A., Belenkov E.A. Theoretical Study of the Phase Transformation of Tetragonal Grapheme L_{4-8} into a Polymorphic Variety of Diamond LA7. *Bulletin of SUSU. Series of "Mathematics. Mechanics. Physics"*, 2017, Vol. 9, no. 3, pp. 51–57. DOI: 10.14529/mmph170307
12. 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, no. 5914, pp. 610–613. DOI: 10.1126/science.1167130
13. Puri S., Bhowmick S. External-Strain-Induced Semimetallic and Metallic Phase of Chlorographene. *Physical Review Materials*, 2018, Vol. 2, Iss. 4, pp. 044001. DOI: 10.1103/physrevmaterials.2.044001
14. Wang Y., Grote F., Cao Q., Eigler S. Regiochemically Oxo-functionalized Graphene, Guided by Defect Sites, as Catalyst for Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, Vol. 12, Iss. 41, pp. 10009–10014. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c02957
15. 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. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-3-254-259
16. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Baroni S. Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, Vol. 29, no. 46, p. 465901. DOI: 10.1088/1361-648x/aa8f79
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996, Vol. 77, Iss. 18, pp. 3865–3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865
18. Belenkov M.E., Chernov V.M. Modeling of Polymorphic Varieties of Hexagonal Graphene Functionalized with Hydroxyl Groups. *Physics-chemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials*, 2021, Vol. 13, pp. 541–551. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.541

Received Октябрь 15, 2021

Information about the authors

Belenkov Maxim Evgenyevich is Post-graduate Student, Department of Radiophysics and Electronics, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: me.belenkov@gmail.com

Greshnyakov Vladimir Andreevich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Senior Lecturer of the Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

Chernov Vladimir Mikhailovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor of the Radiophysics and Electronics Department, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation.