

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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

3. ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 538.911; 548.33; 620.3

Оригинальная статья

AB INITIO РАСЧЕТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФОВ 5-7 ФТОРОГРАФЕНА

М.Е. Беленков, В.М. Чернов

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

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

me.belenkov@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.326

Аннотация: Первопринципные расчеты структуры и электронных свойств двух новых полиморфных разновидностей фторографена были выполнены методом теории функционала плотности. Новые слои фторографена могут формироваться при химической адсорбции фтора на поверхности 5–7 графеновых слоев. Структура слоя первого типа более деформирована по сравнению со структурой второго типа (деформационные параметры $Def_{T1} = 60,48^\circ$ и $Def_{T2} = 31,51^\circ$). Энергии сублимации и ширины запрещенных зон составляют 13,85, 14,17 эВ/(CF), и 4,09, 3,32 эВ для CF – L_{5-7} слоев T1, T2 типов соответственно.

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

1. Введение

Углеродные наноструктуры – фуллерены, нанотрубки, моноатомные слои имеют различную кристаллографическую размерность ($0D_c$, $1D_c$ или $2D_c$ соответственно), при этом углеродные атомы в этих наноструктурах находятся в трехкоординированных (sp^2 -гибридизированных) состояниях [1]. Кристаллографическая размерность наноструктур, определяющая число декартовых осей координат, вдоль которых размеры структуры макроскопические, в значительной мере определяет свойства соединений. Кроме того, свойства углеродных соединений могут изменяться для различных полиморфных разновидностей [2]. Понимание фундаментальных закономерностей изменения свойств углеродных соединений в зависимости от вариаций их структуры необходимо для практических приложений. В электронике перспективными являются практические применения двумерных углеродных наноструктур – графена и функционализированного графена. Гексагональный графен проявляет металлические свойства, для его использования в электронике необходимо, чтобы свойства стали полупроводниковыми [3,4]. Добиться этого возможно изменяя структуру слоев гексагонального графена – получая узкие ленты гексагонального графена, механически деформируя слои графена или формируя в графеновых слоях систему пор различного размера и конфигурации [5-8]. Сложность этого способа модификации

свойств графена заключается в необходимости иметь возможность очень точно манипулировать структурой на атомном уровне, фактически нужны устройства для точной по-атомной сборки. Изменить свойства графена возможно также за счет формирования негексагональных полиморфных разновидностей графена, таких как 4–8, 3–12, 4–6–12 и других [9–12]. Теоретические расчеты показали, что некоторые из этих структурных разновидностей могут обладать полупроводниковыми свойствами, однако ширина запрещенной зоны в таких слоях невелика [11,12]. Добиться формирования графеновых слоев с достаточно широкими запрещенными зонами возможно за счет функционализации графена при химической адсорбции различными атомами или молекулярными группами. Наиболее перспективной является функционализация фтором из-за высокой термической устойчивости фторографеновых соединений [13,14]. В этом случае, возможно получить фторографеновые слои различных полиморфных разновидностей с варьирующей шириной запрещенной зоны, за счет различного порядка присоединения неуглеродных атомов к слоям графена [15,16]. Кроме того, диапазон изменения электронных свойств фторированного графена возможно увеличить за счет фторирования не только гексагонального графена, но и полиморфных разновидностей графена. Ранее были теоретически исследованы полиморфы фторографена получающиеся при функционализации фтором слоев 6, 4–8, 3–12 и 4–6–12 графена [15–20], которые являются основными наиболее устойчивыми полиморфами. Однако как показали расчеты, выполненные в работах [10,11], слои 5–7 графена имеют энергию сублимацию и соответственно устойчивость выше, чем все основные разновидности графена кроме гексагонального графена. Поэтому в данной работе выполнены теоретические *ab initio* расчеты структуры и электронных свойств полиморфных разновидностей фторографена формирующихся на основе 5–7 графеновых слоев.

2. Методика модельных расчетов

В качестве основного исходного 5–7 графенового слоя для фторирования был выбрана наиболее устойчивая структурная разновидность первого типа [10,11] (см. рис. 1 а). Теоретический анализ полиморфных разновидностей 5–7 фторографеновых слоев был выполнен при рассмотрении различных способов присоединения атомов фтора в элементарной ячейке 5–7 графена, содержащей восемь атомов (см. рис. 1 б). Были рассмотрены только варианты присоединения атомов фтора, при которых число атомов фтора адсорбированных с одной стороны слоя было таким же, как число атомов присоединенных с другой (при несоблюдении этого требования функционализированный слой графена деформируется – теряет плоскую структуру и скручивается в

рулон [21]). В результате анализа было установлено, что возможно существование только двух уникальных структурных вариантов фторирования 5–7 графенового слоя (см. рис. 1 в, г). Особенностью структуры новых полиморфов фторографена, отличающей их от изученных ранее разновидностей, формирующихся на основе графеновых слоев 6, 4–8, 3–13 и 4–6–12, является наличие в слое $CF-L_{5-7}-T1$ трех различных структурных позиций углеродных атомов, а в слое $CF-L_{5-7}-T2$ – четырёх структурных позиций (см. рис. 1 в, г).

Геометрически оптимизированная структура, зонная структура и плотности электронных состояний новых полиморфных разновидностей 5–7 фторографена были выполнены методом теории функционала плотности (DFT) в градиентном приближении (GGA) [22,23]. При расчетах использовался программный пакет Quantum ESPRESSO [24]. Рассчитывались стопки фторографеновых слоев, с расстоянием между соседними слоями 12 ангстрем. При таком расстоянии между слоями соседние слои не оказывают влияния на соседние слои и при расчетах фактически получаются характеристики соответствующие отдельным изолированным слоям фторографена. При расчетах использовался $12 \times 12 \times 12$ набор k -точек. Волновые функции разлагали при помощи усеченного базисного набора плоских волн, размерность базисных функций ограничивалась значением равным 70 Ридберг.

Энергии сублимации 5–7 фторографеновых слоев были вычислены в расчете на молекулярную группу CF как разницы удельной энергии каждого CF -слоя и энергий изолированных атомов углерода и фтора.

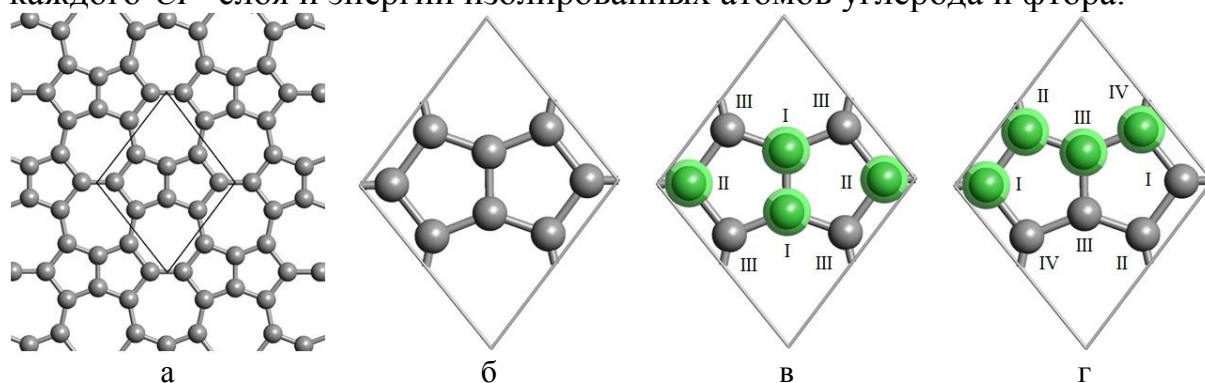


Рис. 1. Структура исходного 5–7 графенового слоя (а), элементарная ячейка 5–7 графенового слоя (б), первый (в) и второй (г) типы присоединения атомов фтора в элементарной ячейке 5–7 графенового слоя (к выделенным атомам фтор присоединяется с одной стороны слоя, к остальным с противоположной стороны слоя). Римскими цифрами обозначены структурные позиции углеродных атомов в элементарных ячейках слоев фторированного 5–7 графена.

3. Результаты и обсуждение

Изображения геометрически оптимизированной структуры слоев

5–7 фторографена, найденные в результате DFT-GGA расчетов приведены на рис. 2. Кристаллические решетки рассчитанных структур относятся к моноклинной сингонии. Длины векторов элементарных трансляций в плоскости слоя $T1$ составляют $a=5,049\text{\AA}$ и $c=4,777\text{\AA}$, для $T2$ слоя – $a=4,835\text{\AA}$ и $c=4,765\text{\AA}$. Вектор $b=12\text{\AA}$, задающий межслоевое расстояние при оптимизации, оставался постоянным. Углы между векторами a и c составляют $104,73^\circ$ для слоя $T1$ и $104,13^\circ$ для слоя $T2$. В исходном графеновом слое 5–7 длины векторов a и c были одинаковы и равнялись $4,776\text{\AA}$, а угол между векторами составлял $104,0^\circ$ [11]. Фторирование привело к некоторому увеличению значений векторов элементарных трансляций за счет увеличения длины углерод-углеродных связей, кроме того длины векторов a и c стали различными, то есть симметрия слоев понизилась. Координаты атомов в элементарных ячейках 5–7 фторографеновых слоев приведены в Таблице 1. Нумерация атомов приведена на изображениях элементарных ячеек слоев (см. рис. 1 а, г).

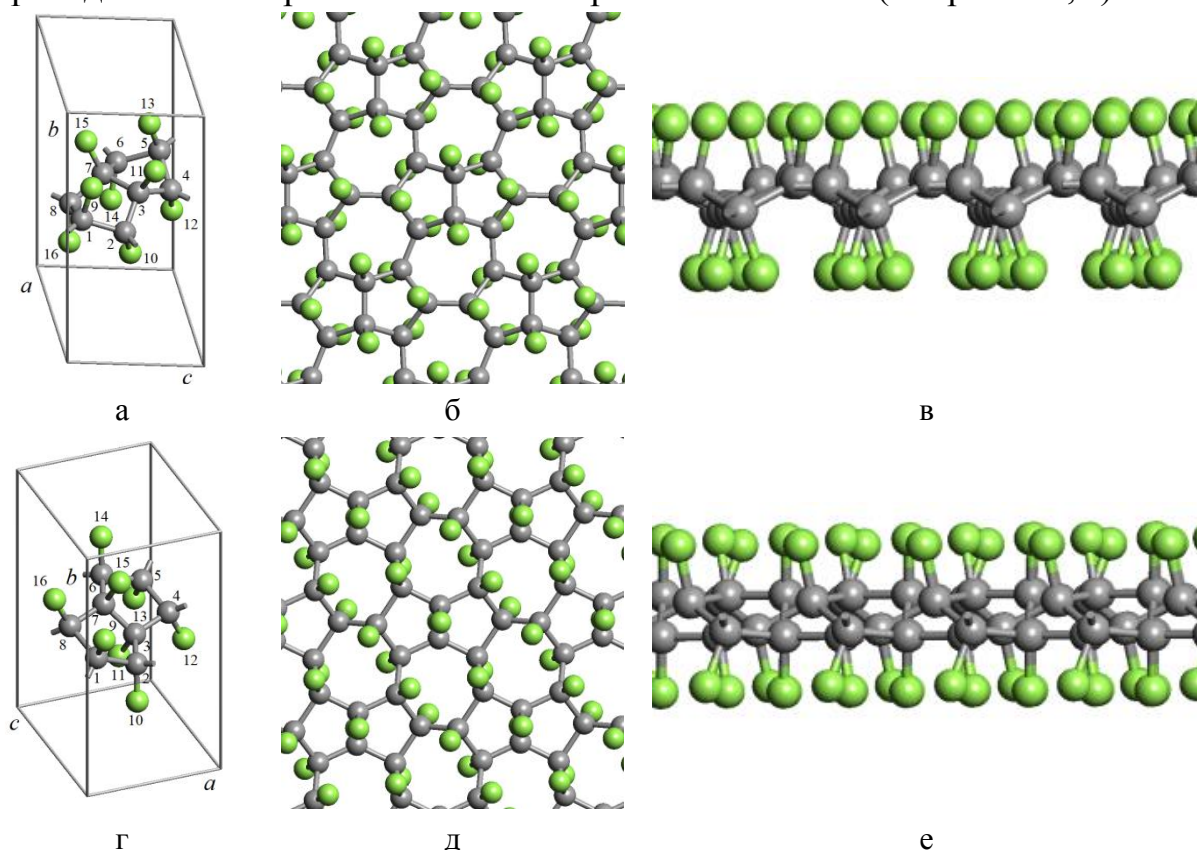


Рис. 2. Элементарная ячейка и кристаллическая структура фторографеновых слоев $T1$ (а, б, в) и $T2$ (г, д, е) типов, сформированных при химической адсорбции фтора на слое 5–7 графена: а, г – элементарные ячейки; б, д – структуры слоев, вид сверху; в, е – структуры слоев, вид сбоку.

Таблица 1. Координаты атомов в элементарных ячейках слоев 5–7 графена, функционализированного фтором.

№	Атом	$CF-L_{5-7}-T1$			$CF-L_{5-7}-T2$		
		X, Å	Y, Å	Z, Å	X, Å	Y, Å	Z, Å
1	C	0,4800	6,2764	0,6075	0,3698	6,3387	0,5701
2	C	0,1407	5,6951	2,0726	-0,0032	5,6427	1,9435
3	C	1,3141	6,3726	2,8137	1,3583	5,5048	2,6522
4	C	1,8773	5,7173	4,0957	1,6671	5,5129	4,1627
5	C	3,3538	6,2764	4,0138	3,3023	5,6614	4,0505
6	C	3,6933	5,6951	2,5487	3,6747	6,3575	2,6770
7	C	2,5199	6,3723	1,8074	2,3132	6,4952	1,9685
8	C	1,9564	5,7171	0,5253	2,0051	6,4865	0,4580
9	F	0,5160	7,6839	0,9732	-0,1295	7,6806	0,5961
10	F	0,5121	4,3162	2,3548	-0,4740	4,3199	1,7041
11	F	0,9164	7,6587	3,3231	1,8113	4,1810	2,2831
12	F	2,3345	4,3303	4,2358	1,3909	4,1919	4,6189
13	F	3,3181	7,6839	3,6481	3,8030	4,3197	4,0246
14	F	3,3214	4,3161	2,2662	4,1459	7,6800	2,9164
15	F	2,9176	7,6584	1,2974	1,8596	7,8190	2,3368
16	F	1,4989	4,3303	0,3845	2,2824	7,8073	0,0014

Структурные состояния углеродных атомов в $CF-L_{5-7}$ слоях не эквивалентные, следствием этого является существенное отличие длин углерод-углеродных связей, значения которых приведены в Таблице 2. Значения длин связей между соседними атомами углерода варьируются в диапазоне от 1,518Å до 1,646Å. При этом диапазон изменения длин связей между атомами фтора и углерода существенно меньше – от 1,424Å до 1,462Å. Изменение длин связей обусловлено изменением их порядка, то есть количеством электронных пар формирующих соответствующую связь. Порядок же связи в свою очередь определяет прочность связи – чем связь короче, тем она прочнее. Формально порядок всех углерод-углеродных связей должен быть одинаковым и единичным, однако, как показали расчеты, происходит существенное перераспределение электронной плотности и некоторые связи в слоях ослабляются, а другие становятся прочнее. Очевидно, что механическая прочность всей структуры определяется прочностью самого слабого звена, поэтому наблюдаемое изменение длин связей и их прочностей должно приводить к снижению прочности CF слоев при растяжении. Для объяснения причин изменения длины и порядка C–C связей в CF -слоях была проанализирована возможность того что это обусловлено различным порядком присоединения атомов фтора к соседним углеродным атомам. Возможны два случая – когда атомы присоединены с одной стороны слоя $\uparrow\uparrow$ или с противоположных сторон $\uparrow\downarrow$. Однако анализ данных в Таблице 2 не выявил закономерности, обосновывающей эту гипотезу. Кроме длин связей структура фторографеновых слоев характеризуется значительным

отклонением углов между связями от равновесного значения в $109,27^\circ$, характерного для ковалентных связей формируемых атомами в четырехкоординированных (sp^3 гибридизированных) состояниях. Значения углов между связями для углеродных атомов в различных структурных позициях приведены в Таблице 3. Значения этих углов также существенно отличаются от углов, которые могли бы наблюдаться для плоских пяти- или семиугольников (108° и $128,57^\circ$ соответственно).

Таблица 2. Длины межатомных связей L_{i-j} в слоях 5–7 графена, функционализированного фтором.

$CF - L_{5-7} - T1$					$CF - L_{5-7} - T2$							
L_{I-I}	$\uparrow\uparrow$	1,570	$L_{C-F(I)}$	1,439	L_{I-I}	$\uparrow\downarrow$	1,518	$L_{III-III}$	$\uparrow\downarrow$	1,536	$L_{C-F(I)}$	1,432
L_{II-II}	$\uparrow\uparrow$	1,548	$L_{C-F(II)}$	1,455	L_{I-II}	$\uparrow\uparrow$	1,646	L_{III-IV}	$\uparrow\uparrow$	1,541	$L_{C-F(II)}$	1,425
L_{I-III}	$\uparrow\downarrow$	1,545	$L_{C-F(III)}$	1,462	L_{I-IV}	$\uparrow\downarrow$	1,584	L_{IV-IV}	$\uparrow\downarrow$	1,584	$L_{C-F(III)}$	1,447
L_{II-III}	$\uparrow\downarrow$	1,597			L_{II-II}	$\uparrow\downarrow$	1,571				$L_{C-F(IV)}$	1,424
$L_{III-III}$	$\uparrow\uparrow$	1,558			L_{II-III}	$\uparrow\uparrow$	1,542					

Таблица 3. Углы между ковалентными связями φ_{i-j} в слоях 5–7 графена, функционализированного фтором.

Слой	Атомная позиция	$\varphi_{12}, ^\circ$	$\varphi_{13}, ^\circ$	$\varphi_{14}, ^\circ$	$\varphi_{23}, ^\circ$	$\varphi_{24}, ^\circ$	$\varphi_{34}, ^\circ$	$Def, ^\circ$
T1	I	116,04	100,70	110,60	104,57 ⁽⁵⁾	106,01 ⁽⁷⁾	119,27 ⁽⁷⁾	34,63
	II	102,27	109,41	97,21	122,59 ⁽⁷⁾	125,60 ⁽⁷⁾	96,68 ⁽⁵⁾	61,56
	III	95,06	100,04	122,04	130,74 ⁽⁷⁾	97,62 ⁽⁵⁾	112,80 ⁽⁷⁾	72,86
T2	I	105,16	105,29	108,29	118,22 ⁽⁷⁾	109,90 ⁽⁷⁾	109,41 ⁽⁵⁾	18,91
	II	107,365	106,59	105,66	120,41 ⁽⁷⁾	97,61 ⁽⁵⁾	118,01 ⁽⁷⁾	40,14
	III	101,06	103,99	106,36	128,80 ⁽⁷⁾	107,95 ⁽⁵⁾	106,68 ⁽⁵⁾	40,64
	IV	109,88	106,65	105,16	103,31 ⁽⁵⁾	112,60 ⁽⁷⁾	119,00 ⁽⁷⁾	26,36

Отклонения значений углов между связями в структуре можно характеризовать деформационными параметрами (Def), которые вычисляют как сумму модулей разностей наблюдаемых углов между связями и равновесным значением угла в структуре алмаза ($109,47^\circ$). Значения параметров Def изменяются в зависимости от номера структурной позиции атома (см. Таблицу 2). Можно рассчитать среднее значение для каждого из слоев с учетом весового вклада разных позиций, тогда для слоя T1 значение параметра будет $Def_{T1} = 60,48^\circ$, а для слоя T2 $Def_{T2} = 31,51^\circ$. Получается, что структура слоя T1 сильнее деформирована, чем структура слоя T2. Как было установлено ранее для других разновидностей фторографена, высокое значение параметра деформации должно быть причиной меньшей энергии сублимации и устойчивости соответствующего слоя [15,18,20]. Действительно, расчеты энергий

сублимации подтверждают эти закономерности установленные ранее – для менее деформированного слоя $T2$ энергия сублимации составляет 14,17 эВ/(CF), а для более деформированного слоя $T1$ энергия сублимации меньше 13,85 эВ/(CF). При этом энергия сублимации обеих разновидностей $CF-L_{5-7}$ выше энергий сублимаций фторографеновых слоев, которые могут быть сформированы на основе слоев 4–8, 3–12 и 4–6–12 графена [18–20], и только немного уступает энергии сублимации 14,32 эВ/(CF) для $CF-L_6-T1$ фторографена, получающегося на основе гексагонального графена [15,17].

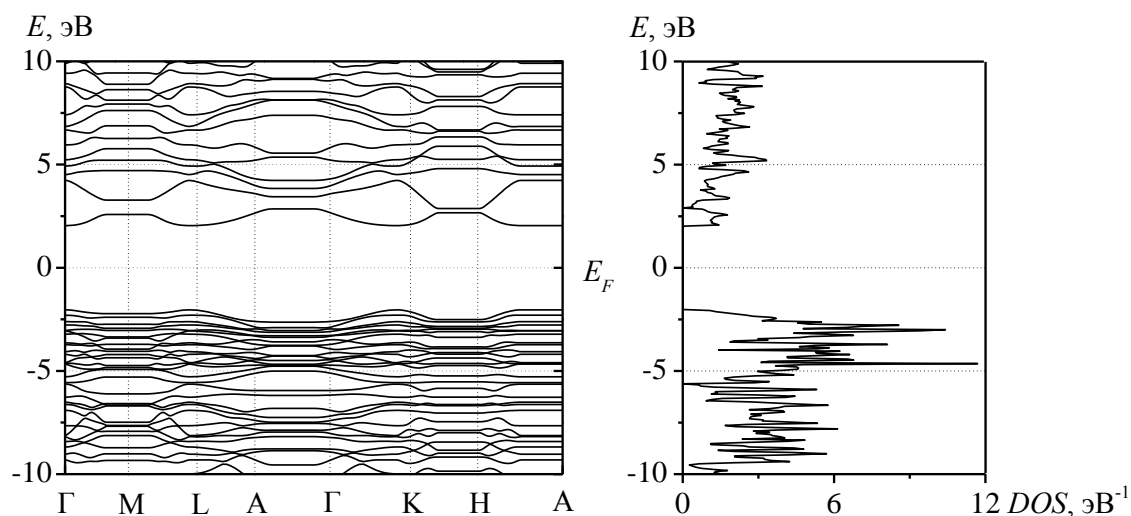


Рис. 3. Зонная структура и плотность электронных состояний $T1$ полиморфной разновидности фторографена, сформированной при фторировании L_{5-7} графена.

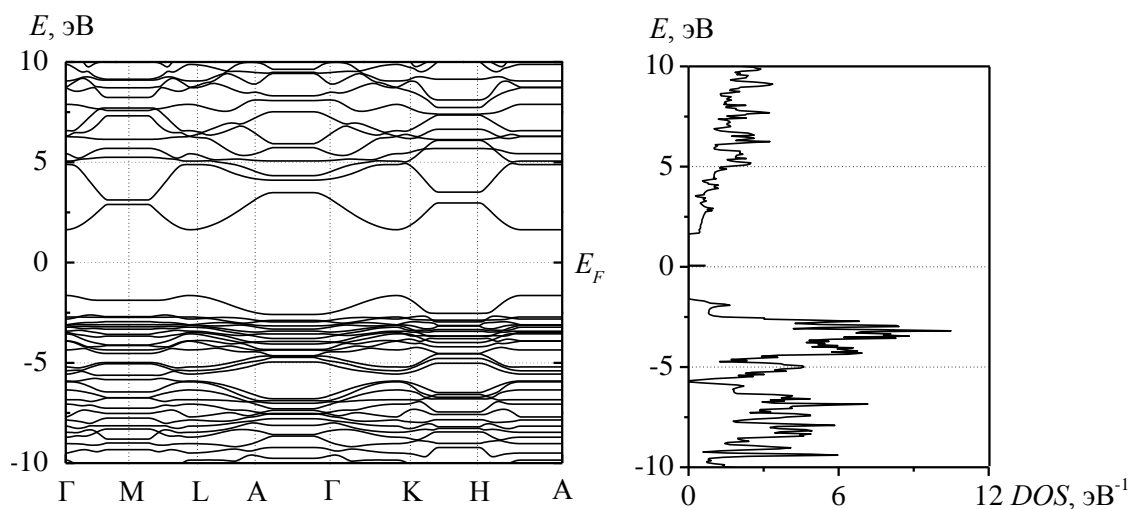


Рис. 4. Зонная структура и плотность электронных состояний $T2$ полиморфной разновидности фторографена, сформированной при фторировании L_{5-7} графена.

Результаты DFT-GGA расчетов зонной структуры и плотностей электронных состояний $CF-L_{5-7}$ слоев приведены на рис. 3 и 4. Ширина запрещенной зоны для слоя $CF-L_{5-7}-T1$ составляет 4,09 эВ, а для слоя

$CF-L_{5-7}-T2$ – 3,32 эВ. Это указывает на то, что новые полиморфные разновидности фторографена должны обладать полупроводниковыми свойствами.

4. Заключение

Ab initio DFT-GGA расчеты позволили установить возможность устойчивого существования двух новых полиморфных разновидностей фторографена, которые могут быть получены при функционализации слоев 5–7 графена фтором. Энергия сублимации $CF-L_{5-7}$ слоев близка к значению характерному для энергии сублимации экспериментально синтезированного фторографенового слоя $CF-L_{5-7}-T1$. Это указывает на то, что $CF-L_{5-7}$ разновидности фторографена должны быть устойчивыми при нормальных условиях и их возможно экспериментально синтезировать. Свойства новых полиморфов фторографена должны быть полупроводниковыми, и они могут найти практическое применение при создании перспективных гетероструктур для нанoeлектронных устройств [25].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90002. Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-32-90002.

Библиографический список:

1. **Belenkov, E.A.** Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // New Carbon Materials. – 2013. – V. 28. – I. 4. – P. 273-282. DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60081-5.
2. **Беленков, Е.А.** Структура, свойства и возможные механизмы формирования алмазоподобных фаз / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып.10. – С. 2069-2078.
3. **Freitag, M.** Nanoelectronics goes flat out / M. Freitag // Nature nanotechnology. – 2008. – V. 3. – I. 8. – P. 455-457. DOI: 10.1038/nnano.2008.219.
4. **Omar, G.** Electronic applications of functionalized graphene nanocomposites / G. Omar, M.A. Salim, B.R. Mizah, A.A. Kamarolzaman, R. Nadlene // In: Functionalized graphene nanocomposites and their derivatives. Synthesis, processing and applications micro and nano technologies; ed. by M. Jawaid, R. Bouhfid, A.K. Qaiss. – Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2019. – Ch. 12. – P. 245-263. DOI: 10.1016/b978-0-12-814548-7.00012-x.
5. **Wakabayashi, K.** Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons / K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – I. 12. – P. 8271-8282. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271.
6. **Чернозатонский, Л.А.** Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения / Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.А. Артюх // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – Вып. 3. – С. 251-279. DOI:

10.1070/RC2014v083n03ABEH004367.

7. **Dmitriev, S.V.** Ultimate strength, ripples, sound velocities, and density of phonon states of strained graphene / S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *Computational Materials Science*. – 2012. – V. 53. – I. 1. – P. 194-203. DOI: 10.1016/j.commatsci.2011.08.019.

8. **Lee, J.** Electronic properties of a graphene/periodic porous graphene heterostructure / J. Lee, G. Kim // *Carbon*. – 2017. – V. 122. – P. 281-286. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.049.

9. **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.

10. **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: Open School-Conference of NIS Countries Ultrafine Grained and Nanostructured Materials 1–5 October 2018, Ufa, Russian Federation. – Art. № 012005 – 4 p. DOI: 10.1088/1757-899X/447/1/012005.

11. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, A.E. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // *IOP Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1399. – I. 2. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.

12. **Коченгин, А.Е.** Новые полиморфные разновидности графена, сформированные из карбиновых цепочек / А.Е. Коченгин, Е.А. Беленков // *Перспективные материалы*. – 2017. – № 2. – С. 5-13.

13. **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. DOI: 10.1002/sml.201001555.

14. **Robinson, J.T.** Properties of fluorinated graphene films / J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, et al. // *Nano Letters*. – 2010. – V. 10. – I. 8. – P. 3001-3005. DOI: 10.1021/nl101437p.

15. **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. – I. 2. – Art. № 022010. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1124/2/022010.

16. **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. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.044.

17. **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. DOI: 10.21741/9781644900017-28.

18. **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. – I. 2. – Art. № 022058. – 5 p. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022058.

19. **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. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.406.

20. **Беленков, М.Е.** Структура и электронные свойства 4–6–12 графеновых слоев функционализированных фтором / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // *Письма о материалах*. – 2020. – Т. 10. – № 3. – С. 254-259. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-3-254-259.

21. **Беленков, Е.А.** Структура свиткообразных углеродных нанотрубок, полученных в результате гидротермального синтеза / Е.А. Беленков, Ф.К. Шабиев // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5. – № 4. – С. 459-462 DOI: 10.22226/2410-3535-2015-4-459-462.
22. **Koch, W.** A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – 2nd ed. – Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Totonto: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001 – 313 p. DOI: 10.1002/3527600043.
23. **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. – V. 28. – I. 4. – P. 1809-1834. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1809.
24. **Giannozzi, P.** 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 – V. 21. – № 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
25. **Ho, K.I.** Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics / K.I. Ho, C.H. Huang, J.H. Liao, et al. // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – Art. № 5893. – 7 p. DOI: 10.1038/srep05893.

References:

1. **Belenkov, E.A.** Classification scheme of carbon phases and nanostructures / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // New Carbon Materials. – 2013. – V. 28. – I. 4. – P. 273-282. DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60081-5.
2. **Belenkov, E.A.** Structure, properties, and possible mechanisms of formation of diamond-like phases / E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov // Physics of the Solid State. – 2016. – V. 58. – I. 10. – P. 2145-2154. DOI: 10.1134/S1063783416100073.
3. **Freitag, M.** Nanoelectronics goes flat out / M. Freitag // Nature nanotechnology. – 2008. – V. 3. – I. 8. – P. 455-457. DOI: 10.1038/nnano.2008.219.
4. **Omar, G.** Electronic applications of functionalized graphene nanocomposites / G. Omar, M.A. Salim, B.R. Mizah, A.A. Kamarolzaman, R. Nadlene // In: Functionalized graphene nanocomposites and their derivatives. Synthesis, processing and applications micro and nano technologies; ed. by M. Jawaid, R. Bouhfid, A.K. Qaiss. – Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2019. – Ch. 12. – P. 245-263. DOI: 10.1016/b978-0-12-814548-7.00012-x.
5. **Wakabayashi, K.** Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons / K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – I. 12. – P. 8271-8282. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271.
6. **Chernozatonskii, L.A.** Novel graphene-based nanostructures: physicochemical properties and applications / L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.A. Artukh // Russian Chemical Reviews – 2014. – V. 83. – I. 3. – P. 251-279. DOI: 10.1070/RC2014v083n03ABEH004367.
7. **Dmitriev, S.V.** Ultimate strength, ripples, sound velocities, and density of phonon states of strained graphene / S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // Computational Materials Science. – 2012 – V. 53. – I. 1. – P. 194-203. DOI: 10.1016/j.commatsci.2011.08.019.
8. **Lee, J.** Electronic properties of a graphene/periodic porous graphene heterostructure / J. Lee, G. Kim // Carbon. – 2017. – V. 122. – P. 281-286. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.049.
9. **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. DOI: 10.1134/S1063783415100030.

10. **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: Open School-Conference of NIS Countries Ultrafine Grained and Nanostructured Materials 1–5 October 2018, Ufa, Russian Federation. – Art. № 012005 – 4 p. DOI: 10.1088/1757-899X/447/1/012005.
11. **Belenkov, M.E.** Graphene polymorphs / M.E. Belenkov, A.E. Kochengin, V.M. Chernov, E.A. Belenkov // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1399. – I. 2. – Art. № 022024. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/2/022024.
12. **Kochengin, A.E.** Novye polimorfnye raznovidnosti grafena, sformirovannye iz karbinovykh tsepochek [New polymorphous types of graphene formed from carbyne chains] / A.E. Kochengin, E.A. Belenkov // Perspektivnye materialy. – 2017. – № 2. – P. 5-13. (In Russian).
13. **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. DOI: 10.1002/sml.201001555.
14. **Robinson, J.T.** Properties of fluorinated graphene films / J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, et al. // Nano Letters. – 2010. – V. 10. – I. 8. – P. 3001-3005. DOI: 10.1021/nl101437p.
15. **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. – I. 2. – Art. № 022010. – 6 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1124/2/022010.
16. **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. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.044.
17. **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. DOI: 10.21741/9781644900017-28.
18. **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. – I. 2. – Art. № 022058. – 5 p. DOI: 10.1088/1757-899X/537/2/022058.
19. **Belenkov, M.E.** Kristallicheskaya i ehlektronnaya struktura 3–12 grafena, funktsionalizirovannogo ftorom [Crystal and electronic structure of 3–12 graphene functionalized by fluorine] / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – I. 11. – P. 406-413. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.406. (In Russian).
20. **Belenkov, M.E.** Struktura i ehlektronnye svoistva 4–6–12 grafenovykh sloev funktsionalizirovannykh ftorom [Structure and electronic properties of 4–6–12 graphene layers functionalized by fluorine] / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // Letters on Materials. – 2020. – V. 10. – I. 3. – P. 254-259. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-3-254-259. (In Russian).
21. **Belenkov, E.A.** Scroll structure of carbon nanotubes obtained by the hydrothermal synthesis / E.A. Belenkov, F.K. Shabiev // Letters on Materials. – 2015. – V. 5. – I. 4. – P. 459-462. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-4-459-462. (In Russian).
22. **Koch, W.** A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – 2nd ed. – Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001 – 313 p. DOI: 10.1002/3527600043.
23. **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. – V. 28. – I. 4. – P. 1809-1834. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1809.

24. **Giannozzi, P.** 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 – V. 21. – № 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

25. **Ho, K.I.** Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics / K.I. Ho, C.H. Huang, J.H. Liao, et al. // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – Art. № 5893. – 7 p. DOI: 10.1038/srep05893.

Original paper

AB INITIO CALCULATIONS OF THE CRYSTALLINE AND ELECTRONIC STRUCTURE OF 5-7 FLUOROGRAPHENE VARIETIES

M.E. Belenkov, V.M. Chernov

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.326

Abstract: First-principle calculations of the structural and electronic properties of two new polymorphic varieties of fluorographene were performed using the density functional theory method. New layers of fluorographene can be formed during chemical adsorption of fluorine on the surface of 5–7 graphene layers. The structure of the layer of the first type is more deformed in comparison with the structure of the second type (deformation parameters $Def_{T1} = 60,48^\circ$ and $Def_{T2} = 31,51^\circ$). Sublimation energies and band gaps are 13,85, 14,17 eV/(CF), and 4,09, 3,32 eV for CF– L_{5-7} layers of T1, T2 types, respectively.

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: 5.08.2020; после рецензирования/revised: 31.08.2020; принята/accepted 2.09.2020.