УДК 538.958

*Е. П. Шарин***Структура и электронные свойства фторированного графена**

СВФУ им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

Аннотация. Графен обладает целым рядом уникальных свойств, чем и привлекает внимание многих исследователей. Кроме фундаментального интереса, связанного с «релятивистским» поведением носителей заряда, графен перспективен как материал для приборов нано-, оптоэлектроники и плазмоники. Когда мы говорим о достоинствах приборов на основе графена, в литературе везде упоминаются: высокая подвижность электронов, возможность эффективного управления электрическими и оптическими свойствами с помощью внешнего напряжения. Эффективность в данном случае обусловлена низкой плотностью электронных состояний, которая определяется линейной зависимостью энергетического спектра от волнового вектора. Основным препятствием к применению графена в электронике является отсутствие запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости. Химическая модификация графеновых слоев имеет большое значение для разработки новых материалов, поскольку она не только открывает щель между валентной зоной и зоной проводимости, но и позволяет контролировать ее ширину. Поэтому одной из областей исследований таких систем является химическая функционализация, а именно адсорбирование атомами фтора графена. В данной работе мы изучили структурные и электронные свойства фторированного графена в зависимости от концентрации атомов фтора и от их местоположения в кристаллической решетке, используя вычисления из первых принципов, основанные на теории функционала плотности. Результаты показывают, что электронные свойства фторированного графена сильно зависят от степени фторирования и местоположения атомов в кристаллической решетке.

Ключевые слова: теория функционала плотности, обобщенное градиентное приближение, обменно-корреляционный потенциал, графен, фторированный графен, структурная оптимизация, суперячейка, валентная зона, зона проводимости, запрещенная зона, зонная структура.

DOI

*E. P. Sharin***The structure and electronic properties of fluorinated graphene**

M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

Abstract. Graphene has a number of unique properties, which attracts the attention of many researchers. In addition to the fundamental interest associated with the “relativistic” behavior of charge carriers, graphene is promising as a material for nano-, optoelectronic and plasmonic devices. When we talk

ШАРИН Егор Петрович – к. ф.-м. н., доцент кафедры теоретической физики, СВФУ им. М.К. Аммосова.

E-mail: ep.sharin@s-vfu.ru

SHARIN Egor Petrovich – Docent of the Theoretical Physics Department M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

about the advantages of graphene-based devices in the literature, they everywhere mention: high electron mobility, the ability to effectively control electrical and optical properties using an external voltage. The efficiency in this case is due to the low density of electronic states arising from the linearity of the spectrum. The main obstacle to the use of graphene in electronics is the absence of a band gap between the valence and conduction bands. Chemical modification of graphene layers is of great importance for the development of new materials, since it not only opens the gap between the valence and conduction bands, but also makes it possible to control its width. Therefore, one of the areas of research for such systems is chemical functionalization, namely, the adsorption of one graphene layer by fluorine atoms. In this paper, we have studied the structural and electronic properties of fluorinated graphene depending on the concentration of adsorbed fluorine and on the location of the fluorine atom in the crystal lattice, using first principles calculations based on density functional theory. The results show that the electronic properties of a fluorinated graphene sheet strongly depend on the degree of fluorination and the location of atoms in the crystal lattice.

Keywords: density functional theory, generalized gradient approximation, exchange correlation potential, graphene, fluorinated graphene, structural optimization, supercell, valence band, conduction band, forbidden band, band structure.

Введение

Графен – это один атомный слой графита, который обладает исключительными структурными, механическими, электрическими и оптическими свойствами. Эти свойства графена делают его перспективным материалом для широкого спектра применений в гибкой электронике, нанoeлектронике, устройствах преобразования энергии и хранения [1–4]. Однако отсутствие запрещенной зоны в графене ограничивает ее применение в различных устройствах нанoeлектроники.

Химическая модификация графеновых слоев имеет большое значение для разработки новых материалов, поскольку она не только открывает щель между валентной зоной и зоной проводимости, но и позволяет контролировать ее ширину. Поэтому одной из областей исследований таких систем является химическая функционализация. Фторированный графен вызывает интерес с точки зрения получения гетероструктур с контролируемой запрещенной зоной, что может иметь большое значение для производства фотоприемников или устройств хранения. Экспериментально получен фторированный графен с различной концентрацией атома фтора и взаимного расположения атомов фтора в кристаллической решетке [5–8]. Структурные, механические и электронные свойства фторированного графена были исследованы как экспериментально, так и теоретически [8–14].

С недавних пор стало возможным контролировать ширину запрещенной зоны путем контролируемого изменения плотности фторирования. Проведены экспериментальные исследования селективного фторирования графеновых слоев путем удаления атомов фтора из графена с использованием электронного пучка [7] или локального осаждения атома фтора лазерным облучением фторополимерами [8].

В настоящей работе, используя вычисления из первых принципов, основанные на теории функционала плотности, мы исследуем кристаллическую структуру частично фторированного графена с различными концентрациями атомов фтора на его поверхности

и изучаем изменение его электронных свойств в зависимости от концентрации и взаимного расположения адсорбированных атомов на поверхности.

Метод вычисления

Все вычисления выполняются в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциала на основе плоских волн, реализованного в программном пакете Quantum Espresso [15]. В расчетах по структурной оптимизации и зонной структуры применяется обменно-корреляционный потенциал (GGA) в форме Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Влияние электронов атомных остовов учитывалось введением ультрамягкого псевдопотенциала Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos. В качестве базисных функций использовались плоские волны с энергией обрезания $E_{cut} = 540$ эВ. Была использована схема генерации k-точек по методу Монкхорста-Пака [16] с плоскими сетками размерностью 16x16. Для всех систем оптимизация базисных векторов и координат атомов выполняется путем минимизации полной энергии. Структурная оптимизация была проведена с использованием алгоритма Бройдена-Флетчера-Гольфарда-Шанно (Broyden-Fletcher-Golfard-Shanno, BFGS) до тех пор, пока остаточные силы на атомах не будут ниже 10^{-4} эВ/Å. Чтобы избежать взаимодействия между слоями соседних фторированных графеновых слоев, в суперячейке используется вакуумное пространство 15 Å в направлении z, перпендикулярной атомной плоскости. В этой работе мы исследуем фторированный графен при различных концентрациях атомов фтора, который обозначается как CH_x , где $x = \frac{n_F}{n_C}$. Здесь n_F – число атомов фтора, n_C – число атомов углерода. Величина x характеризует степень адсорбции графена атомами фтора. Чтобы моделировать свойства фторированного CH_x , мы используем суперячейки, размеры которых приведены в таблице.

Таблица

Фторированный графен, CH_x	Концентрация, $x = n_F/n_C$	Размер ячеек
$CH_{0.111}$	2/18	3x3
$CH_{0.125}$	1/8	3x3
$CH_{0.167}$	3/18	3x3
$CH_{0.222}$	4/18	3x3
$CH_{0.25}$	2/8	2x2

Результаты и обсуждение

В элементарной ячейке графена содержится два атома углерода, которые условно можно обозначить как А и В. При сдвиге на векторы трансляций образуются две подрешётки, состоящие из эквивалентных атомов. Как известно, в графене атомы углерода взаимодействуют друг с другом посредством sp^2 связей. Добавление атомов фтора к атомам углерода с sp^2 гибридизацией изменяет их состояние на sp^3 гибридизацию, которая существенно влияет на электронные свойства и локальную структуру материала. Однако при этом сохраняется двумерная гексагональная симметрия. Такие структурные изменения могут привести к открытию нулевой запрещенной зоны графена. Было показано [17], что подвижность носителей заряда для графена полностью адсорбированного атомами фтора (фтораграфен) на 3 порядка меньше по сравнению с графеном, и он ведет себя как изолятор с минимальной прямой запрещенной зоной в точке Г.

В этой работе мы изучаем однослойный графен, адсорбированный атомами фтора только с одной стороны, предполагая, что с другой стороны будет находиться подложка. Если атомы фтора связаны с атомами углерода, расположенными на одной и той же подрешетке, то такую конфигурацию называют АА-конфигурацией. Если атомы фтора связаны с атомами углерода из разных подрешеток, то такую конфигурацию называют АВ-конфигурацией. Когда для данной суперячейки рассматривается только один атом фтора, то все атомы фтора в кристаллической решетке связаны с атомами углерода, принадлежащими к одной и той же подрешетке. Такая система обозначается как CF_x^{AA} . Эффект симметрии подрешеток может быть исследован только тогда, когда рассматривается несколько F-атомов на элементарную ячейку и обозначение CF_x^{AB} используется для системы с атомами углерода из А и В подрешеток, химически связанными с атомами F. Устойчивость односторонне фторированного графена в зависимости от концентрации фтора и его положения относительно решетки графена подробно изучена в [10]. Наиболее устойчивая структура с односторонней адсорбцией наблюдается при $x = 0.25$, т. е. для структуры $CH_{0.25}$ [11, 12]. Функционализация графена атомами фтора деформирует плоскую структуру и модифицирует гибридизацию связей С-С атомов. Гибридизацию можно исследовать по структурным параметрам, таким как углы связи F-C и C-C (для атомов С, участвующих в связях С-F). Оптимизированная атомная структура системы $C_8F_2^{AA}$, содержащая два атома фтора, адсорбированных на атомах углерода, расположенных на одной подрешетке, изображена на рис. 1. Длины связей между двумя одинаковыми атомами углерода изменяются от 1.389 Å до 1.428 Å, а длины связей между атомом углерода и атомом, где адсорбирован атом фтора, – от 1.463 Å до 1.482 Å. Углы между атомами в соте, где находятся адсорбированные атомы фтора, изменяются от 115.3° до 119.9°.

На рис. 2 показана оптимизированная структура системы $C_8F_2^{AB}$, содержащая два атома фтора, адсорбированных на атомах углерода, расположенных на разных подрешетках. В этом случае длины связей между двумя одинаковыми атомами углерода меняются от 1.378 Å до 1.413 Å, а длины связей между атомом углерода и атомом, где адсорбирован атом фтора, не меняются и равны 1.492 Å. Углы между атомами в соте, где находятся адсорбированные атомы фтора, меняются от 113.7° до 119.4°.

Рис. 1. Оптимизированная атомная структура системы $C_8F_2^{AA}$, содержащая два атома фтора, адсорбированных на атомах углерода, расположенных на одной подрешетке. С и F атомы представлены черными и светлыми кругами (шарами). Расстояния между атомами даны в ангстремах

Рис. 2. Оптимизированная атомная структура системы $C_8F_2^{AB}$, содержащая два атома фтора, адсорбированных на атомах углерода, расположенных на разных подрешетках. С и F атомы представлены черными и светлыми кругами (шарами). Расстояния между атомами даны в ангстремах

Рис. 3. Зонные структуры (a) $CF_{0.125}$, (b) $CF_{0.111}^{AA}$, (c) $CF_{0.111}^{AB}$, (d) $CF_{0.167}^{AAA}$, (e) $CF_{0.167}^{AAB}$, (f) $CF_{0.222}^{AAAA}$, (g) $CF_{0.222}^{AABB}$, (h) $CF_{0.222}^{AABB}$, (i) $CF_{0.25}^{AA}$, (k) $CF_{0.25}^{AB}$

Перейдем теперь к анализу зонных структур CF систем. Электронное поведение сильно зависит от расположения атомов F в элементарной ячейке. На рис. 3 показаны

зонные структуры различных графеновых систем, адсорбированных атомами F: (a) – зонная структура для системы с одним адатомом F в суперячейке графена 3×3 $CF_{0.125}$, (b) и (c) – зонные структуры для систем с двумя F-адатомами в суперячейке графена 3×3 $CF_{0.111}^{AA}$, и $CF_{0.111}^{AB}$, соответственно; (d) и (e) – зонные структуры для систем с тремя адатомами F в суперячейке графена 3×3 $CF_{0.167}^{AAA}$, $CF_{0.167}^{AAB}$, соответственно; (f), (g) и (h) – зонные структуры для систем с четырьмя адатомами F в суперячейке графена 3×3 $CF_{0.222}^{AAAA}$, $CF_{0.222}^{AAAB}$ и $CF_{0.222}^{AABB}$, соответственно; (i) и (k) – зонные структуры для систем с двумя адатомами F в суперячейке графена 2×2 $CF_{0.25}^{AA}$ и $CF_{0.25}^{AB}$, соответственно.

Как видно из рис. 3, зонная структура зависит не только от концентрации адатома F, но и от подрешетки, к которой прикреплен адатом. Например, структуры $CF_{0.125}$, $CF_{0.111}^{AA}$, $CF_{0.111}^{AB}$, $CF_{0.167}^{AAA}$, $CF_{0.167}^{AAB}$, $CF_{0.222}^{AAAB}$ и $CF_{0.25}^{AA}$ имеют почти плоские зоны, пересекающие уровень Ферми. Эти системы являются системами с металлической проводимостью. Системы $CF_{0.222}^{AAAA}$, $CF_{0.222}^{AABB}$ и $CF_{0.25}^{AB}$ являются полупроводниками, с шириной запрещенной щели 0,06 эВ, 0,11 эВ и 2,7 эВ, соответственно.

Заключение

Мы использовали метод первых принципов в теории функционала плотности для изучения структурных и электронных свойств фторированных графенов с различным покрытием фтора. Установлено, что электронные свойства графена могут быть изменены путем поглощения различных количеств адатомов фтора. Графен – это немагнитный полуметалл, который может быть превращен либо в полупроводник, либо в металл в зависимости от концентрации адсорбированных атомов фтора. Настоящее исследование показывает, что адсорбция фтора на поверхности графена является многообещающим подходом к изменению свойств графена.

Л и т е р а т у р а

1. Geim, A. The rise of grapheme / A. Geim, K. Novoselov // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191. – URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.
2. Pendry, J. Negative Refraction for Electrons? // Science. – 2007. – Vol. 315. – P. 1226–1227.
3. Popinciuc, M. Electronic spin transport in graphene field-effect transistors / M. Popinciuc [et al.] // Physical Review B. – 2009. – Vol. 80. – №. 21. – P. 214427. – URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.214427>
4. Seol, J. H. Two-dimensional phonon transport in supported grapheme / J. H. Seol [et al.] // Science. – 2010. – Vol. 328. – №. 5975. – P. 213–216. – DOI: 10.1126/science.1184014.
5. Charlier, J. C. First-principles study of the electronic properties of graphite / J. C. Charlier, X. Gonze, J. Michenaud // Physical Review B. – 1991. – Vol. 43. – №. 6. – P. 4579. DOI: 10.1103/physrevb.47.16162.
6. Theoretical analysis of the chemical bonding and electronic structure of graphene interacting with group ia and group viia elements / M. Klinterbarg, S. Lebegue, M. Katsnelson, O. Eriksson // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81. – P. 085433–085438. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.085433.
7. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane / O. Leenaerts [et al.] // Physical Review B. – 2010. – Vol. 82. – №. 19. – P. 195436.
8. Markevich, A. Doping of fluorographene by surface adsorbates / A. Markevich, R. Jones, P. R. Briddon // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – №. 11. – P. 115439. – URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.115439>.
9. I. Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor / Cheng S. H. [et al.] // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81. – №. 20. – P. 205435. – URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205435>.
10. Selective-area fluorination of graphene with fluoropolymer and laser irradiation / Lee W. H. [et al.] // Nano letters. – 2012. – Vol. 12. – №. 5. – P. 2374–2378.
11. Withers F. [et al.] // Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation / F. Withers [et al.] // Nano letters. – 2011. – Vol. 11. – №. 9. – P. 3912–3916.
12. Santos, H. Fluorine adsorption on single and bilayer graphene: role of sublattice and layer decoupling / H. Santos, L. Henrard // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – №. 46. – P. 27074–27080.

13. Wang, Z. Fluorine adsorption on the graphene films: from metal to insulator / Z. Wang [et al.] // *Computational Materials Science*. – 2015. – Vol. 97. – P. 14-19.
14. Electronic and magnetic properties of fluorinated graphene with different coverage of fluorine / Liu H. Y. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – №. 34. – P. 18193-18201.
15. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // *Journal of physics: Condensed matter*. – 2009. – Vol. 21. – №. 39. – P. 395502.
16. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Physical review B*. – 1976. – Vol. 13. – №. 12. – P. 5188.
17. Karlický, F. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives / F. Karlický [et al.] // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – No. 8. – P. 6434–6464.

References

1. Geim, A. The rise of grapheme / A. Geim, K. Novoselov // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191. – URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.
2. Pendry, J. Negative Refraction for Electrons? // *Science*. – 2007. – Vol. 315. – P. 1226–1227.
3. Popinciuc, M. Electronic spin transport in graphene field-effect transistors / M. Popinciuc [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – №. 21. – P. 214427. – URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.214427>
4. Seol, J. H. Two-dimensional phonon transport in supported grapheme / J. H. Seol [et al.] // *Science*. – 2010. – Vol. 328. – №. 5975. – P. 213-216. – DOI: 10.1126/science.1184014.
5. Charlier, J. C. First-principles study of the electronic properties of graphite / J. C. Charlier, X. Gonze, J. Michenaud // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 43. – №. 6. – P. 4579. DOI: 10.1103/physrevb.47.16162.
6. Theoretical analysis of the chemical bonding and electronic structure of graphene interacting with group ia and group viia elements / M. Klinterbarg, S. Lebegue, M. Katsnelson, O. Eriksson // *Physical Review B*. – 2010. – Vol 81. – P. 085433–085438. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.085433.
7. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane / O. Leenaerts [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – №. 19. – P. 195436.
8. Markevich, A. Doping of fluorographene by surface adsorbates / A. Markevich, R. Jones, P. R. Briddon // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – №. 11. – P. 115439. – URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.115439>.
9. I. Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor / Cheng S. H. [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – №. 20. – P. 205435. – URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205435>.
10. Selective-area fluorination of graphene with fluoropolymer and laser irradiation / Lee W. H. [et al.] // *Nano letters*. – 2012. – Vol. 12. – №. 5. – P. 2374-2378.
11. Withers F. [et al.] // *Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation* / F. Withers [et al.] // *Nano letters*. – 2011. – Vol. 11. – №. 9. – P. 3912-3916.
12. Santos, H. Fluorine adsorption on single and bilayer graphene: role of sublattice and layer decoupling / H. Santos, L. Henrard // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – №. 46. – P. 27074-27080.
13. Wang, Z. Fluorine adsorption on the graphene films: from metal to insulator / Z. Wang [et al.] // *Computational Materials Science*. – 2015. – Vol. 97. – P. 14-19.
14. Electronic and magnetic properties of fluorinated graphene with different coverage of fluorine / Liu H. Y. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – №. 34. – P. 18193-18201.
15. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // *Journal of physics: Condensed matter*. – 2009. – Vol. 21. – №. 39. – P. 395502.
16. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Physical review B*. – 1976. – Vol. 13. – №. 12. – P. 5188.
17. Karlický, F. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives / F. Karlický [et al.] // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – No. 8. – P. 6434–6464.