ФИЗИКА

Челябинский физико-математический журнал. 2021. Т. 6, вып. 3. С. 363–374.

УДК 538.911+538.915 DOI: 10.47475/2500-0101-2021-16310

ТРЁХМЕРНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ СЛОЁВ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ГРАФЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ФТОРОМ

М. Е. Беленков[a], **В. М. Чернов**[b]

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
[a]*me.belenkov@gmail.com*, [b]*chernov@csu.ru*

Расчёт трёхмерной структуры кристаллов фторографена был выполнен методом атом-атомного потенциала. Кристаллы фторированного графена были сформированы из пяти различных полиморфных разновидностей гексагонального графена, функционализированного фтором. В результате расчётов установлено, что межслоевое расстояние в кристаллах варьируется в диапазоне от 0.4727 до 0.5745 нм. Относительный сдвиг соседних слоёв, при котором наблюдается минимум энергии межслоевых связей, изменяется от нуля для кристаллов T1-типа до максимального значения, равного 0.1683 нм, в кристаллах T4-типа. Рассчитанная плотность кристаллов фторографена варьируется от 3.233 до 3.975 г/см^3. В результате расчётов электронной структуры, выполненных методом теории функционала плотности, установлено, что ширина запрещённой зоны изменяется от 2.505 эВ в кристаллах CF T1-структурного типа до 3.666 эВ в кристаллах T4-типа. Значение ширины запрещённой зоны в трёхмерных кристаллах фторографена на 0.276–0.594 эВ меньше ширины запрещённой зоны для соответствующих изолированных монослоёв фторированного гексагонального графена.

Ключевые слова: *графен, функционализированный графен, метод атом-атомного потенциала, ab initio расчёты, полиморфизм, кристаллическая структура, электронная структура.*

Введение

Графен и функционализированный графен привлекают интерес исследователей из-за возможности создавать на их основе электронные устройства [1–4]. Ряд новых полиморфных разновидностей графена и функционализированного графена был предсказан и исследован теоретически в последние годы [5–12]. Структура и свойства таких соединений, как правило, рассчитываются для изолированных монослоёв. Однако в природе графеновые слои существуют упакованными в трёхмерные кристаллы графита, и свойства их из-за этого изменяются. Например, если для отдельного слоя гексагонального графена зона проводимости касается валентной зоны в точке K зоны Бриллюэна [13], то в кристаллах графена из-за межслоевых взаимодействий наблюдается перекрытие валентной зоны и зоны проводимости в

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90002.

области шириной примерно 0.04 эВ [14]. Также свойства монослоёв графена изменяются в зависимости от того, свободновисящий ли это слой или же слой, взаимодействующий с подложкой [15]. По-видимому, аналогичное изменение свойств должно происходить со слоями функционализированного графена, которые формируют трёхмерные кристаллы. Поэтому для корректного теоретического расчёта и предсказания свойств таких соединений необходимо исследование влияния межслоевых взаимодействий на их структуру и свойства при упаковке слоёв в кристаллы.

Из разнообразных соединений функционализированного графена, которые получаются в результате химической адсорбции различных неуглеродных атомов и молекулярных групп на поверхности графеновых слоёв, наибольший интерес представляют фторографеновые соединения, так как именно они обладают высокой термической стабильностью [16; 17]. Слои фторографена могут быть получены на основе разных полиморфов графена [9; 12; 18–22]. Кроме того, даже в случае фторирования одних и тех же слоёв графена могут формироваться различные полиморфные разновидности за счёт различного порядка присоединения атомов фтора к углеродному слою. Ранее в ряде работ были теоретически предсказаны новые полиморфные разновидности фторографена, формирующиеся на основе гексагонального графена [9; 18]. Структура и свойства этих соединений были определены в результате теоретических расчётов отдельных монослоёв. В данной работе выполнены расчёты трёхмерной структуры кристаллов, которые формируются из фторографеновых слоёв различных структурных типов в результате их упаковки в стопки.

Методическая часть

При расчётах структуры кристаллов фторографена было принято допущение, что структура слоёв формируется в результате образования ковалентных связей между атомами, а за упаковку слоёв в трёхмерные кристаллы отвечают силы Ван-дер-Ваальса. Ab initio квантово-механические методы позволяют хорошо рассчитывать структуру соединений на основе ковалентных связей, однако для молекулярных кристаллов, трёхмерная структура которых формируется силами Ван-дер-Ваальса, значения структурных параметров, рассчитанных этими методами, значительно отличаются от экспериментально измеренных величин. Более корректные результаты получаются при расчётах молекулярно-механическими методами. Поэтому в данной работе для расчёта межслоевых взаимодействий в кристаллах фторографена использовался метод атом-атомного потенциала [23; 24].

В качестве исходной структуры слоёв были взяты структуры, рассчитанные ранее первопринципными методами для изолированных слоёв гексагонального графена, функционализированного фтором [9; 18] (рис. 1). Исследование было выполнено для пяти основных полиморфных разновидностей гексагонального фторографена T1–T5-структурных типов. Координаты атомов в слоях соответствуют значениям, рассчитанным ранее методами теории функционала плотности в работе [9]. Так как в кристаллах фторографена присутствуют атомы фтора и углерода, для описания межатомных вандерваальсовых взаимодействий необходимы три потенциала — C-C, C-F и F-F. В качестве потенциала, описывающего углерод-углеродные взаимодействия был взят потенциал Букингема $E_{C-C} = -AR^{-6} + B\exp(-\alpha R)$, где R — межатомное расстояние, а значения коэффициентов A, B и α взяты из работы [23]. Этот потенциал хорошо апробирован при расчётах вандерваальсовых взаимодействий в различных углеродных соединениях. Для описания вандерваальсовых связей C-F и F-F был выбран потенциал Леннарда — Джонса $E_{C-F} = -A_1R^{-6}+B_1R^{-12}$,

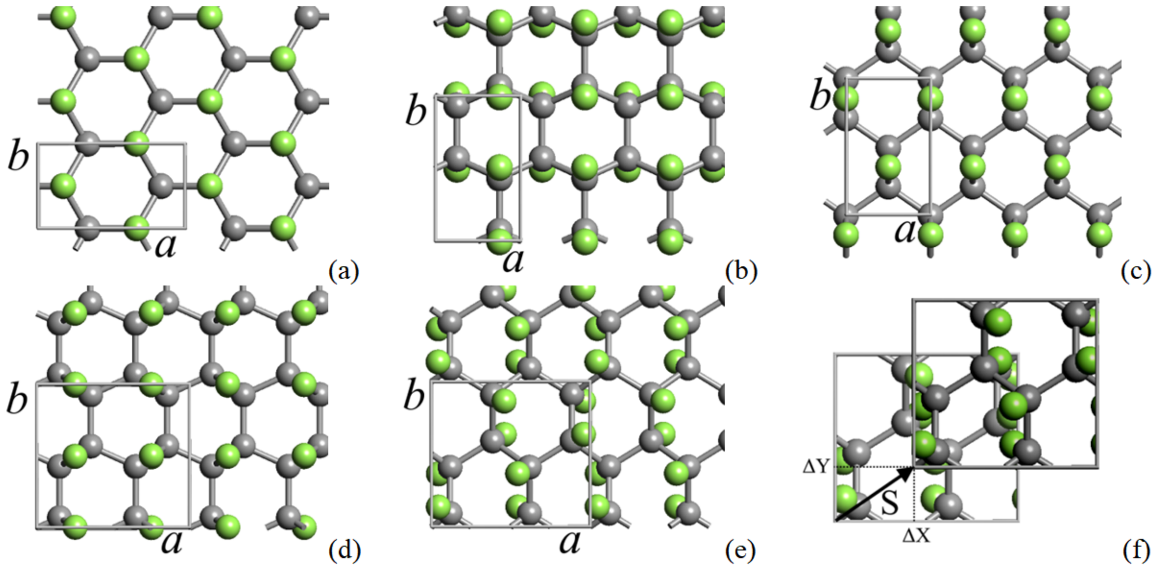

Рис. 1. Элементарные ячейки полиморфных разновидностей CF-L_6 слоёв, выбранные для моделирования трёхмерной структуры кристаллов: (a) T1-типа; (b) T2-типа (c) T3-типа; (d) T4-типа; (e) T5-типа; (f) схема задания относительного расположения соседних фторографеновых слоёв в кристаллах T5-типа при моделировании трёхмерной структуры

$E_{F-F} = -A_2R^{-6} + B_2R^{-12}$. Расчёт коэффициентов A_1, A_2, B_1, B_2 в этих потенциалах был выполнен по набору эмпирических данных о длинах межатомных связей и энергиях связей в различных CF-молекулярных соединениях [25]. При варьируемых значениях коэффициентов выполнялись расчёты трёхмерной структуры молекулярных кристаллов из различных CF-молекул. В качестве значений коэффициентов были взяты те, при которых вычисленные при моделировании межатомные расстояния в кристаллах и энергии сублимации наилучшим образом соответствовали экспериментальным данным. Найденные значения констант для C-F-взаимодействия составляют: $A_1 = 0.6413$ Дж·нм^6 и $B_1 = 0.4582$ мДж·нм^{12}, а для F-F взаимодействия — $A_2 = 0.2085$ Дж·нм^6 и $B_2 = 0.0646$ мДж·нм^{12}.

При расчётах структуры CF-кристаллов в качестве элементарной ячейки фторографеновых слоёв T1–T5-структурных типов были выбраны прямоугольные элементарные ячейки, содержащие от 4 до 8 молекулярных CF-групп (рис. 1).

Кристаллы CF представляли собой стопки слоёв фторированного графена, располагающиеся параллельно друг другу. При расчётах находили полную энергию межатомных связей как сумму всех возможных межатомных взаимодействий, описываемых соответствующими потенциалами. Изменяя относительное расположение соседних слоёв, вычисляли полные энергии связей и находили такое положение, при котором полная энергия вандерваальсовых связей (E_{VdW}) была минимальна. Поиск глобального минимума энергии связей был выполнен в три этапа. На первом этапе положение соседних слоёв в кристаллах принимали таким, что атомы одного слоя располагались точно над атомами соседнего слоя (координаты одинаковых атомов в плоскости XY у разных слоёв были одинаковыми). Структура кристаллов на этом этапе изменялась только за счёт варьирования межслоевых расстояний (d_0). На втором этапе соседние слои сдвигали относительно друг друга на величину вектора относительного сдвига S, которая варьировалась в пределах элементарной ячейки слоя (рис. 1, (f)). При этом межплоскостное расстояние между слоями оставалось постоянным и равным значению, найденному на первом этапе. В результате второго этапа находили значение относительного сдвига, соответствующее минимуму энергии межслоевых связей. На третьем этапе при найденном значении сдвига вновь варьировали межслоевое расстояние и находили его значение (d_S), соответствующее глобальному минимуму энергии вандерваальсовых связей между слоями.

Расчёт электронной структуры кристаллов фторографена был выполнен при помощи программного пакета Quantum ESPRESSO [26] методом теории функционала плотности (DFT) [27] в обобщённом градиентном приближении (GGA) [28]. В качестве исходной структуры брали орторомбические элементарные ячейки фторографеновых слоёв, координаты атомов в которых были найдены по итогам расчётов методом атом-атомного потенциала. В каждой ячейке содержалось два фторографеновых слоя. При оптимизации структуры методом DFT-GGA межслоевое расстояние (d_S) и параметр $c = 2d_S$ были приняты постоянными. При оптимизации структуры варьировались только координаты атомов в элементарной ячейке и вектора трансляций a и b. При расчётах использовался набор из k-точек 12x12x12. Для разложения волновых функций использовался усечённый базисный набор плоских волн. Размерность набора базисных функций была ограничена значением, равным 70 Ридберг.

Результаты вычислений и обсуждение

В результате расчётов на первом этапе было установлено, что межплоскостные расстояния d_0 при нулевом относительном сдвиге, соответствующем локальному минимуму удельной энергии связей на одну CF-группу, варьируются для кристаллов фторографена в диапазоне от 0.4727 до 0.5745 нм (таблица).

Параметры структуры, энергетические и электронные характеристики CF-L_6 кристаллов фторографена (N — число атомов в элементарной ячейке; a, b, c — векторы элементарных трансляций; d_0, d_S — межслоевые расстояния при нулевом и оптимальном векторах сдвига; S — оптимальный вектор сдвига, при котором наблюдается минимум энергии межслоевых связей; $\Delta X, \Delta Y$ — компоненты вектора сдвига S; E_{VdW} — удельная энергия межслоевых вандерваальсовых связей, приходящаяся на одну молекулярную группу CF; ρ — плотность фторографеновых кристаллов; R — среднее значение длин межатомных связей; E_{total} — полная энергия, приходящаяся на элементарную ячейку или CF-молекулярную группу; E_{sub} — энергия сублимации; Δ — ширина запрещённой зоны на уровне энергии Ферми (E_F); * — значения параметров, вычисленные в работе [18], для изолированных монослоёв фторографена).

Структурный тип	T1	T2	T3	T4	T5
N, атом	16	16	16	32	32
a, нм	0.4506	0.2541	0.2607	0.4877	0.5056
b, нм	0.2602	0.4314	0.4214	0.4575	0.4620
c, нм	1.0786	0.9454	1.1489	1.1207	1.0909
d_0, нм	0.5393	0.4908	0.6089	0.6080	0.5624
ΔX, нм	0	0	0	0.1234	0.1057
ΔY, нм	0	0.1087	0.1517	0.1144	0
S, нм	0	0.1087	0.1517	0.1683	0.1057
d_S, нм	0.5393	0.4727	0.5745	0.5604	0.5455
E_{VdW}, Дж/моль	-2936.03	-4637.00	-2831.03	-3080.90	-2916.54
ρ, г/см^3	3.257	3.975	3.264	3.295	3.233
$R(C-F)$, нм	0.1432	0.1399	0.1436	0.1427	0.1434
$R(C-C)$, нм	0.1572	0.1632	0.1575	0.1604	0.1597
E_{total}, эВ/э.я.	-6405.49	-6401.95	-6405.00	-12808.1	-12808.7
E_{total}, эВ/(CF)	-800.69	-800.24	-800.63	-800.51	-800.54
E_{sub}, эВ/(CF)	14.37	13.94	14.33	14.19	14.22
E_{sub_L}, эВ/(CF)	14.32*	14.19*	14.31*	14.08*	14.20*
Δ, эВ	2.727	3.114	3.108	3.666	2.505
ΔL, эВ	3.321*	3.390*	3.557*	4.195*	3.044*
E_F, эВ	-5.060	-4.587	-5.112	-5.242	-4.981

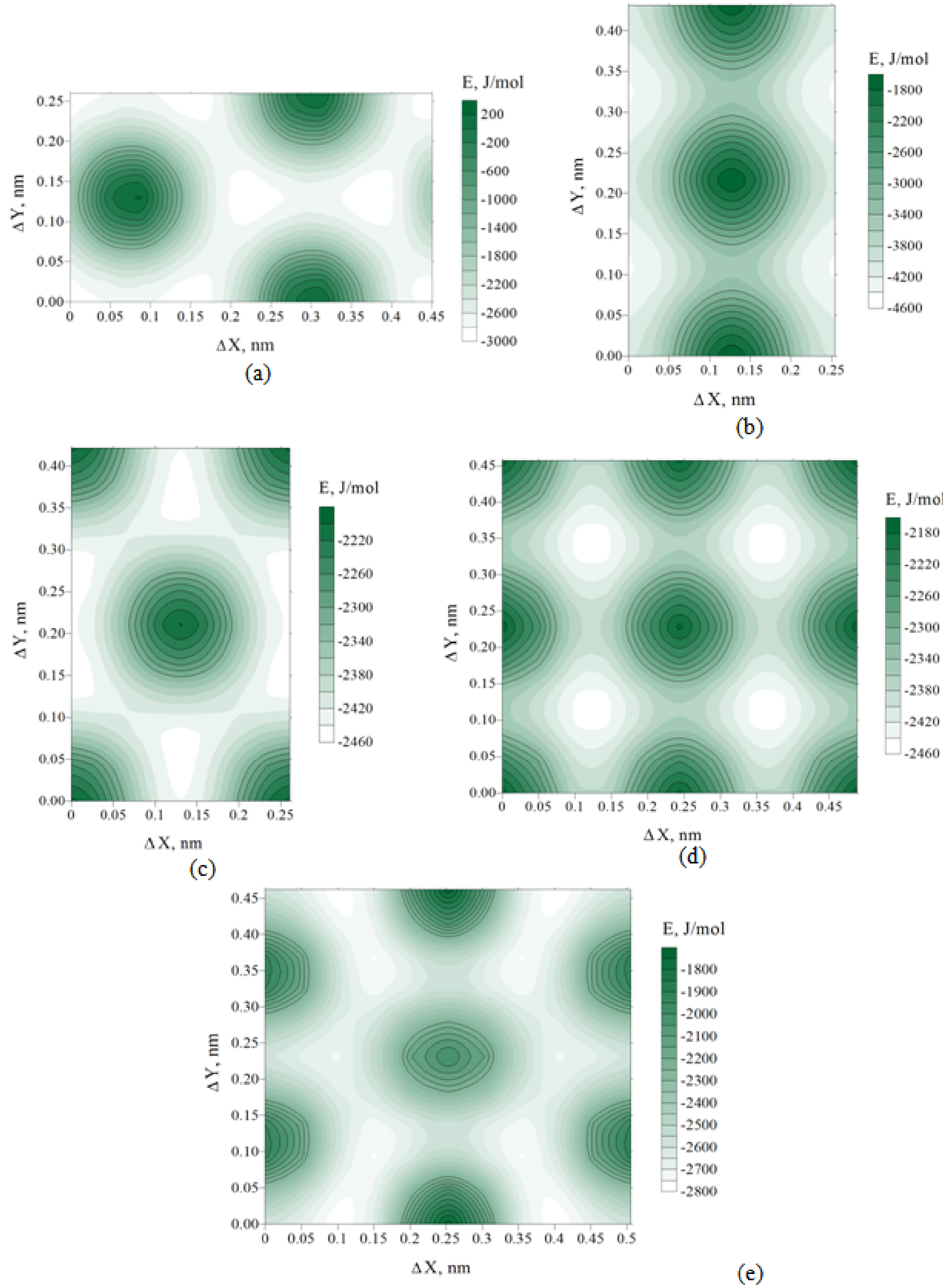

Рис. 2. Зависимость удельной энергии межслоевых связей (E_{VdW}) от вектора относительного сдвига слоёв $S(\Delta X, \Delta Y)$ в CF-L_6 кристаллах фторографена (a) T1-типа; (b) T2-типа; (c) T3-типа; (d) T4-типа; (e) T5-типа. Двумерные графики изоэнергетических линий поверхностей $E_{VdW} = f(\Delta X, \Delta Y)$, спроецированных на плоскость сдвига — вектор сдвига изменяется в пределах элементарной ячейки

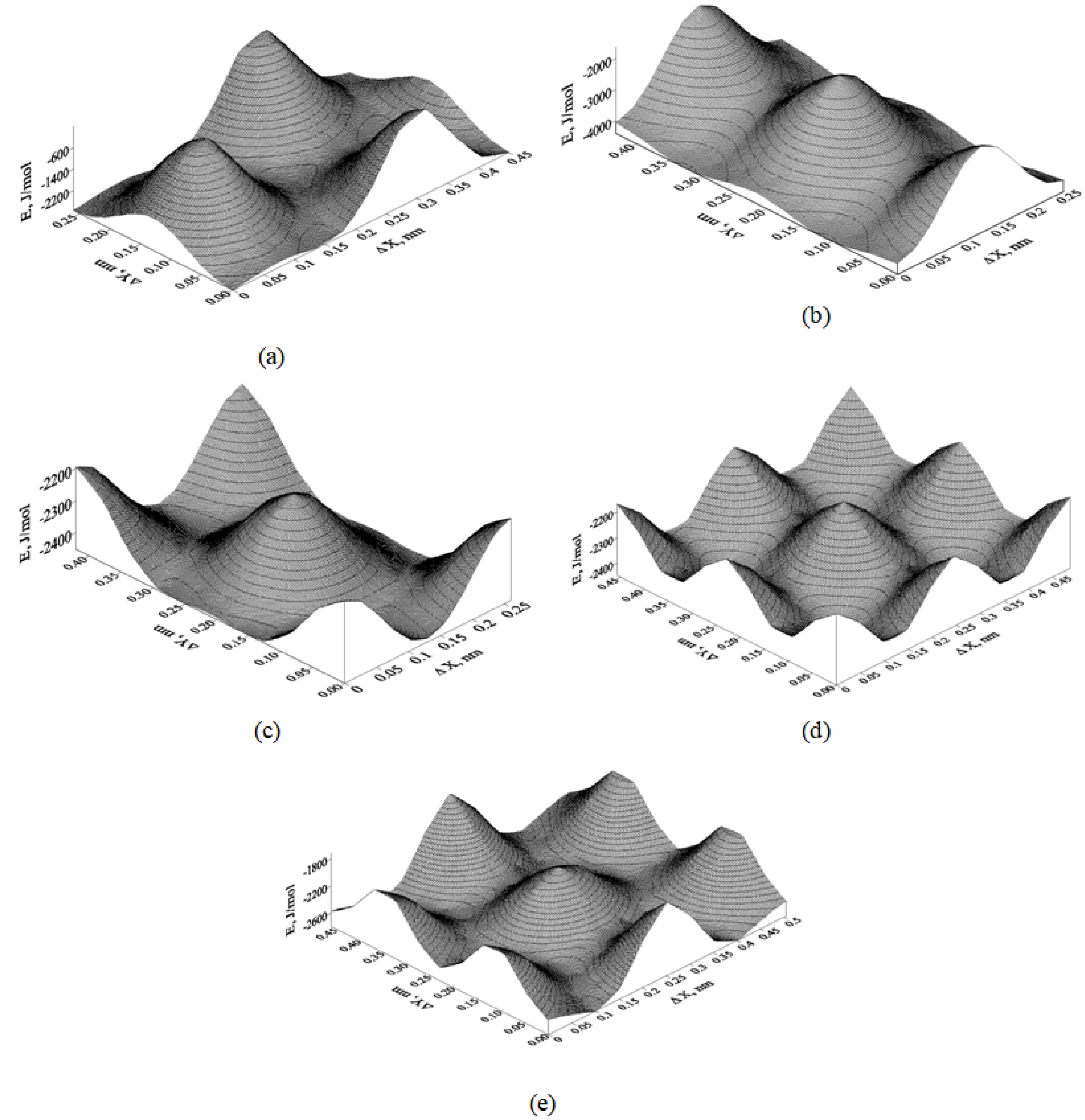

Рис. 3. Зависимость удельной энергии межслоевых связей (E_{VdW}) от вектора относительного сдвига слоёв $S = (\Delta X, \Delta Y)$ в CF-L_6 кристаллах фторографена (a) T1-типа; (b) T2-типа; (c) T3-типа; (d) T4-типа; (e) T5-типа. Трёхмерные графики поверхностей $E_{VdW} = f(\Delta X, \Delta Y)$ — компоненты вектора сдвига $S = (\Delta X, \Delta Y)$ изменяются в пределах элементарной ячейки

Результаты расчётов изменения энергии связей при различных относительных сдвигах соседних слоёв в CF-кристалле приведены на рис. 2 и 3. Графики построены по результатам расчётов энергии межслоевых связей при 441 различном значении векторов сдвига, задаваемых в пределах элементарной ячейки фторографенового слоя. Шаг изменения компонент вектора сдвига ΔX и ΔY составлял 0.05 от длин векторов элементарных трансляций a и b вдоль соответствующей оси координат. На графиках зависимости удельной энергии межслоевых связей от относительного вектора сдвига видны точки, при которых энергия межслоевых связей достигает минимальных значений. Для кристалла T1-типа минимум энергии наблюдается при нулевом сдвиге (рис. 2, (a), 3, (a)). В остальных кристаллах длина вектора сдвига изменяется в диапазоне от 0.1057 до 0.1683 нм (таблица, рис. 2, 3).

Удельная энергия межслоевых связей, приходящаяся на одну молекулярную группу CF, максимальна для кристаллов T3-типа и составляет −2831.03 Дж/моль. Минимальное значение энергии межслоевых связей, равное −4637.00 Дж/моль, наблюдается для кристаллов T2. Межплоскостные расстояния, соответствующие оптимальным векторам сдвига соседних слоёв, изменяются от 0.4727 до 0.5745 нм (таблица). Найденное расчётное значение межслоевых расстояний в кристаллах фторографена T1-типа хорошо соответствует значению этого параметра (0.53 нм), экспериментально измеренного для фторографеновых кристаллов по данным рентгеноструктурного анализа [18].

Итоговые результаты расчётов кристаллической структуры, выполненных методом DFT-GGA, приведены на рис. 4. При заключительной оптимизации ab initio методом структура кристаллов практически не изменилась по сравнению с рассчитанной методом атом-атомного потенциала.

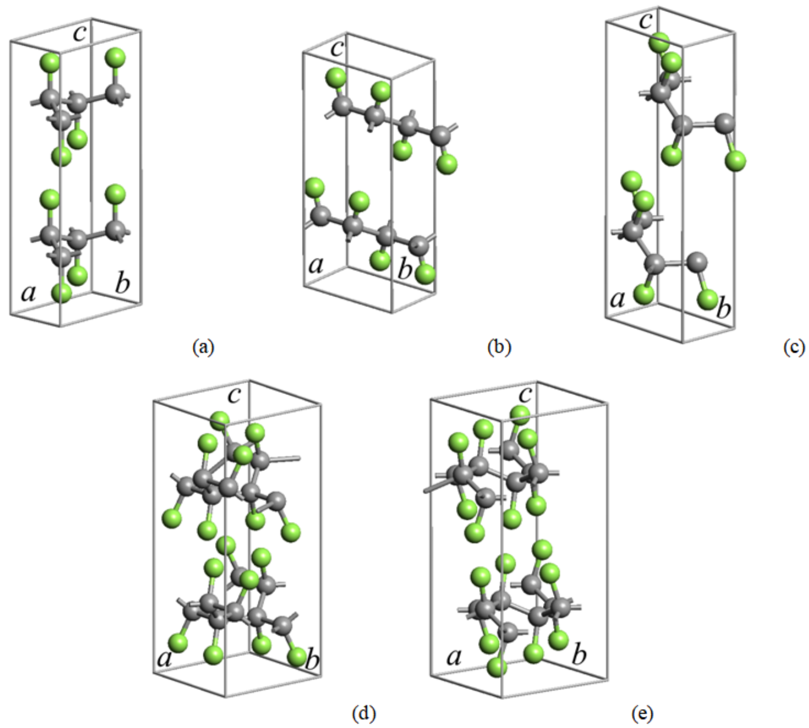

Рис. 4. Оптимизированная структура элементарных ячеек CF-L_6 кристаллов фторографена: (a) T1-типа; (b) T2-типа; (c) T3-типа; (d) T4-типа; (e) T5-типа

Результаты DFT-GGA-расчётов зонной структуры и плотности электронных состояний полиморфных разновидностей кристаллов фторографена, сформированных на основе гексагонального графена, представлены на рис. 5. Анализ результатов показывает, что ширина запрещённой зоны изменяется от 2.505 эВ в кристаллах CF T1-структурного типа до 3.666 эВ в кристаллах T4-типа. Значение ширины запрещённой зоны в трёхмерных кристаллах фторографена на 0.276–0.594 эВ меньше ширины запрещённой зоны для соответствующих изолированных монослоёв фторированного гексагонального графена [2].

Заключение

Таким образом, в работе методом атом-атомного потенциала выполнены расчёты трёхмерной структуры пяти полиморфных разновидностей кристаллов фторографена, сформированных на основе гексагонального графена. Установлено, что минимальные энергии межслоевых связей наблюдаются при межслоевых расстояниях, изменяющихся от 0.4727 до 0.5745 нм, и векторах сдвига, варьирующихся от 0 до 0.1683 нм. Плотность кристаллов фторографена составляет 3.233–3.975 г/см^3. При расчётах электронной структуры фторографеновых кристаллов методом DFT-

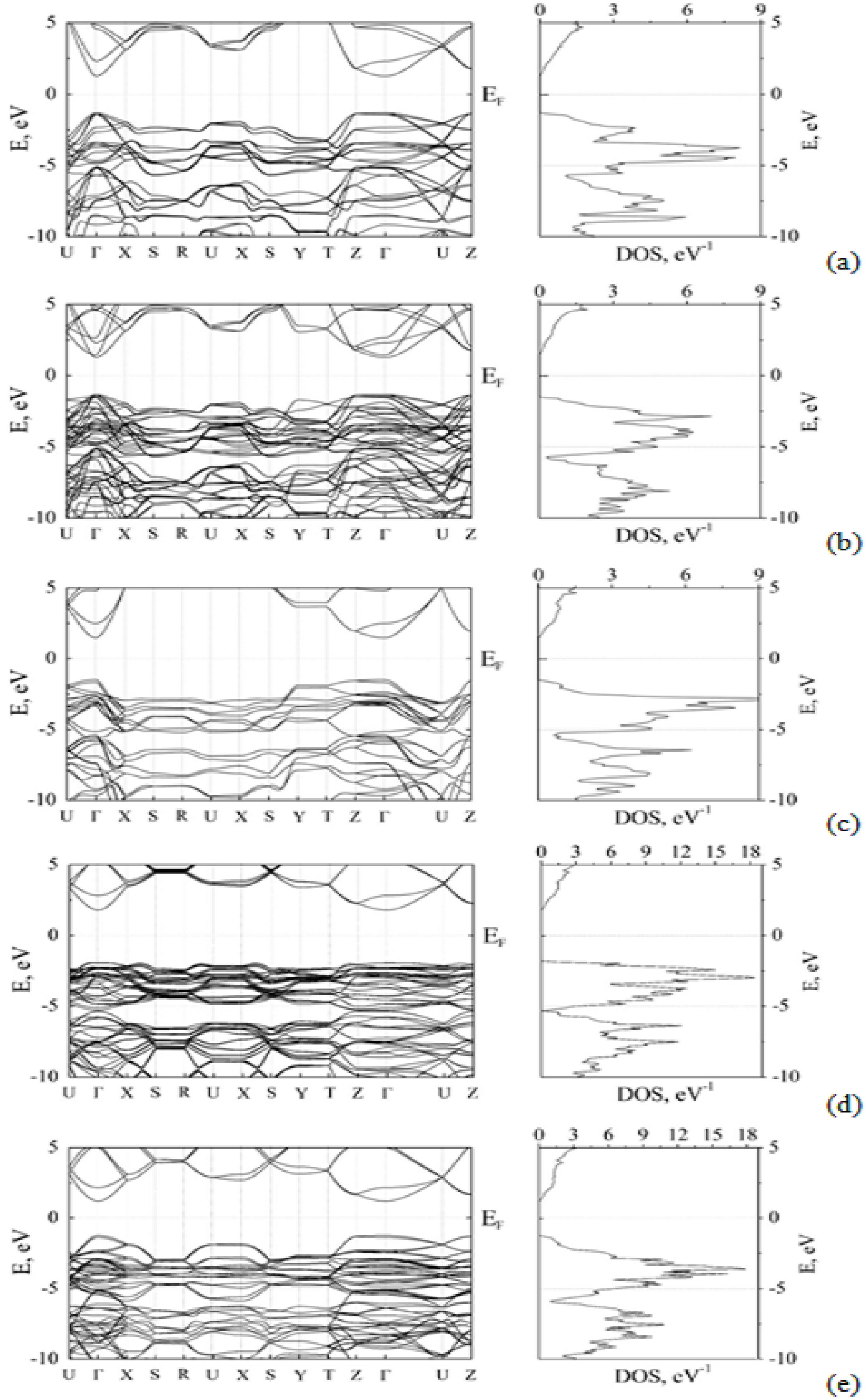

Рис. 5. Зонная структура и плотность электронных состояний CF-L_6 кристаллов фторографена: (a) T1-типа; (b) T2-типа; (c) T3-типа; (d) T4-типа; (e) T5-типа (за начало отсчёта по оси энергий принята энергия Ферми)

GGA установлено, что все они должны проявлять полупроводниковые свойства. Ширина запрещённой зоны для кристаллов изменяется в диапазоне от 2.505 до 3.666 эВ. Ширина запрещённой зоны в трёхмерных кристаллах на 0.276–0.594 эВ меньше ширины запрещённой зоны для соответствующих изолированных монослоёв фторированного гексагонального графена [9; 18]. Полиморфные разновидности фторированного графена могут найти практическое применение в электронике [1–4].

Список литературы

1. **Freitag M.** Nanoelectronics goes flat out // Nature nanotechnologys. 2008. Vol. 3. P. 455–457.
2. **Ho K.-I., Huang C.-H., Liao J.-H. et al.** Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics // Scientific Reports. 2014. Vol. 4. P. 5893.
3. **Chang K.-P., Ho K.-I., Boutchich M. et al.** Graphene/fluorographene heterostructure for nano ribbon transistor channel // Semiconductor Science and Technology. 2019. Vol. 35, no. 1. P. 015005.
4. **Omar G., Salim M. A., Mizah B. R. et al.** Electronic applications of functionalized graphene nanocomposites. In: Functionalized graphene nanocomposites and their derivatives. Ed.: M. Jawaid, R. Bouhfid, A. K. Qaiss. Amsterdam : Elsevier, 2019. P. 245–263.
5. **Enyashin A. N., Ivanovskii A. L.** Graphene allotropes // Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2011. Vol. 248. P. 1879–1883.
6. **Wen X.-D., Hand L., Labet V. et al.** Graphane sheets and crystals under pressure // PNAS. 2011. Vol. 108, no 17. P. 6833–6837.
7. **Беленков Е. А., Коченгин А. Е.** Структура и электронные свойства кристаллов, состоящих из графеновых слоёв L_6, L_{4-8}, L_{3-12} и L_{4-6-12} // Физика твёрдого тела. 2015. Т. 57. С. 2071–2078.
8. **Belenkova T. E., Greshnyakov V. A., Chernov V. M., Belenkov E. A.** Structure of graphane polymorphs // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 917. P. 032015.
9. **Беленков М. Е., Чернов В. М., Беленков Е. А.** Структура и электронные свойства полиморфных разновидностей фторографена // Челяб. физ.-мат. журн. 2018. Т. 3, вып. 2. С. 202–211.
10. **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.
11. **Belenkov M. E., Kochengin A. E., Chernov V. M., Belenkov E. A.** Graphene polymorphs // IOP Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1399. P. 022024.
12. **Grishakov K. S., Katin K. P., Maslov M. M., Prudkovskiy V. S.** Relative stabilities of various fully functionalized graphene polymorphs under mechanical strain and electric field // Applied Surface Science. 2019. - Vol. 463. P. 1051–1057.
13. **Wallace P. R.** The band theory of graphite // Physical Review. 1947. Vol. 71, no. 9. P. 622–634.
14. **Slonczewski J. C., Weiss P. R.** Band structure of graphite // Physical Review. 1958. Vol. 109, no. 2. P. 272–279.
15. **Hwang E. H., Adam S., Das Sarma S.** Carrier transport in two-dimensional graphene layers // Physical Review Letter. 2007. Vol. 98, no. 18. P. 186806.
16. **Nair R. R., Ren W., Jalil R. et al.** Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon // Small. 2010. Vol. 6, no. 24. P. 2877–2884.

17. **Zboril R., Karlicky F., Bourlinos A. B. et al.** Graphene fluoride: a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to grapheme // Small. 2010. Vol. 6, no. 24. P. 2885–2891.
18. **Belenkov M. E., Chernov V. M., Belenkov E. A.** Structure of fluorographene and its polymorphous varieties // IOP Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1124. P. 022010.
19. **Беленков М. Е., Чернов В. М.** Кристаллическая и электронная структура 3-12 графена, функционализированного фтором // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Т. 11. С. 406–413.
20. **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. P. 022058.
21. **Беленков М. Е., Чернов В. М.** Структура и электронные свойства 4-6-12 графеновых слоёв, функционализированных фтором // Письма о материалах. 2020. Т. 10, № 3. С. 254–259.
22. **Беленков М. Е., Чернов В. М.** Ab initio расчёты кристаллической и электронной структуры полиморфов 5-7 фторографена // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Т. 12. С. 326–337.
23. **Китайгородский А. И.** Молекулярные кристаллы. М. : Наука, 1971.
24. **Pertsin A., Kitaigorodsky A. I.** The Atom-Atom Potential Method. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1987. P. 69–148.
25. **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. P. 379.
26. **Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.** 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.
27. **Koch W. A., Holthausen M. C.** Chemist's Guide to Density Functional Theory. Weinheim : Wiley-VCH, 2002.
28. **Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H. et al.** Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Physical Review B. 1992. Vol. 46. P. 6671–6687.

Поступила в редакцию 11.03.2021.
После переработки 24.06.2021.

Сведения об авторах

Беленков Максим Евгеньевич, младший научный сотрудник, аспирант кафедры радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия; e-mail: me.belenkov@gmail.com.

Чернов Владимир Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия; e-mail: chernov@csu.ru.

Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal. 2021. Vol. 6, iss. 3. P. 363–374.

DOI: 10.47475/2500-0101-2021-16310

THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF CRYSTALS FORMED FROM LAYERS OF FLUORINE FUNCTIONALIZED HEXAGONAL GRAPHENE

M.E. Belenkov[a], **V.M. Chernov**[b]

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia
[a]*me.belenkov@gmail.com*, [b]*chernov@csu.ru*

The simulation of the three-dimensional structure of fluorographene crystals was carried out by the method of atom-atomic potential. Fluorinated graphene crystals were formed from five different polymorphic varieties of fluorine functionalized hexagonal graphene. As a result of calculations, it was found that the interlayer distance in crystals varies in the range from 0.4727 to 0.5745 nm. The relative shift of adjacent layers, at which the minimum of the interlayer bond energy is observed, varies from zero, for T1 type crystals, to a maximum value equal to 0.1683 nm in T4 type crystals. The calculated density of fluorographene crystals varies from 3.233 to 3.975 g/cm^3. As a result of calculations of the electronic structure performed by the density functional theory method, it was established that the band gap varies from 2.505 eV in CF crystals of the T1 structural type to 3.666 eV in T4 crystals. The band gap for different structure types in three-dimensional fluorographene crystals is 0.276–0.594 eV less than the band gap for the corresponding isolated monolayers of fluorinated hexagonal graphene.

Keywords: *graphene, functionalized graphene, atom-atomic potential method, ab initio calculations, polymorphism, crystal structure, electronic structure.*

References

1. **Freitag M.** Nanoelectronics goes flat out. *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, pp. 455–457.
2. **Ho K.-I., Huang C.-H., Liao J.-H. et al.** Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics. *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, p. 5893.
3. **Chang K.-P., Ho K.-I., Boutchich M. et al.** Graphene/fluorographene heterostructure for nano ribbon transistor channel. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, vol. 35, no. 1, p. 015005.
4. **Omar G., Salim M.A., Mizah B.R. et al.** Electronic applications of functionalized graphene nanocomposites. In: *Functionalized Graphene Nanocomposites and Their Derivatives.* Ed.: M. Jawaid, R. Bouhfid, A.K. Qaiss. Amsterdam, Elsevier, 2019. Pp. 245–263.
5. **Enyashin A., Ivanovskii A.L.** Graphene allotropes. *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, 2011, vol. 248, no. 8, pp. 1879–1883.
6. **Wen X.-D., Hand L., Labet V. et al.** Graphane sheets and crystals under pressure. *PNAS*, 2011, vol. 108, no. 17, pp. 6833–6837.
7. **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, no. 10, pp. 2126–2133.
8. **Belenkova T.E., Greshnyakov V.A., Chernov V.M., Belenkov E.A.** Structure of graphane polymorphs. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 917, p. 032015.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-32-90002.

9. **Belenkov M.E., Chernov V.M., Belenkov E.A.** Structure and electronic properties of polymorphic types of fluorographene. *Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal*, 2018, vol. 3, no. 2, pp. 202–211.
10. **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.
11. **Belenkov M.E., Kochengin A.E., Chernov V.M., Belenkov E.A.** Graphene polymorphs. *IOP Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1399. p. 022024.
12. **Grishakov K.S., Katin K.P., Maslov M.M., Prudkovskiy V.S.** Relative stabilities of various fully functionalized graphene polymorphs under mechanical strain and electric field. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 463, pp. 1051–1057.
13. **Wallace P.R.** The band theory of graphite. *Physical Review*, 1947, vol. 71, no. 9, pp. 622–634.
14. **Slonczewski J.C., Weiss P.R.** Band structure of graphite. *Physical Review*, 1958, vol. 109, no. 2, pp. 272–279.
15. **Hwang E.H., Adam S., Das Sarma S.** Carrier transport in two-dimensional graphene layers. Physical Review Letter, 2007, vol. 98, no. 18, p. 186806.
16. **Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al.** Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon. *Small*, 2010, vol. 6, no. 24, pp. 2877–2884.
17. **Zboril R., Karlicky F., Bourlinos A.B. et al.** Graphene fluoride: a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to grapheme. *Small*, 2010, vol. 6, no. 24, pp. 2885–2891.
18. **Belenkov M.E., Chernov V.M., Belenkov E.A.** Structure of fluorographene and its polymorphous varieties. *IOP Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1124, p. 022010.
19. **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, vol. 11, pp. 406–413.
20. **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, p. 022058.
21. **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.
22. **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, vol. 12, pp. 326–337.
23. **Kitaygorodskiy A.I.** *Molekulyarnye kristally* [Molecular crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1971.
24. **Pertsin A., Kitaigorodsky A.I.** *The Atom-Atom Potential Method.* Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1987. Pp. 69–148.
25. **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, p. 379.
26. **Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.** 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.
27. **Koch W.A., Holthausen M.C.** *Chemist's Guide to Density Functional Theory.* 2nd edition. Weinhein, Wiley-VCH, 2001.
28. **Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al.** Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, pp. 6671–6687.

Accepted article received 11.03.2021.
Corrections received 24.06.2021.