

На правах рукописи

Беленков Максим Евгеньевич

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ
ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО
ГРАФЕНА

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2023

Работа выполнена на кафедре радиофизики и электроники физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет».

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, доцент Чернов Владимир Михайлович, профессор кафедры радиофизики и электроники

Официальные оппоненты:

Плотников Владимир Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», г. Барнаул

Созыкин Сергей Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики наноразмерных систем ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск

Ведущая организация: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа

Защита состоится 17 ноября 2023 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 в Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, ЧелГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного университета.

Автореферат разослан ____ _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.431.01
д-р физ.-мат. наук, доцент

М.А. Загребин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. После опубликования в 2004 году в журнале «Science» работы группы ученых из Англии и России во главе с А. Геймом и К. Новоселовым о получении двумерной формы углерода – графена, последний привлек к себе необычайный интерес исследователей и инженеров всего мира из-за совокупности уникальных свойств, таких как большие механическая прочность и жесткость, высокие электропроводность и теплопроводность, почти полная оптическая прозрачность, термическая стабильность и т.д. К настоящему времени продемонстрирована возможность использования графена в литиевых батареях, биосенсорах, сенсорных и гибких экранах, производственной смазке и др. Благодаря чрезвычайно высокой подвижности носителей заряда – электронов, графен может с успехом применяться в высокоскоростных транзисторах. Обладание графеном свойством дробного квантового эффект Холла может быть использовано в квантовых компьютерах и спинтронике.

Применение графена ограничено присущими ему свойствами, однако свойства графена можно изменять. Одним из способов направленного изменения свойств графена является функционализация – присоединение к нему различных атомов или молекулярных групп. Доказательством перспективности функционализации служит появление запрещенной зоны в графене при присоединении к нему атомов водорода или фтора, когда он приобретает полупроводниковые и диэлектрические свойства, необходимые в сфере производства электронных приборов. Отметим, что функционализированный графен уже нашел применение в производстве суперконденсаторов, антикоррозийных и самоочищающихся покрытий, фильтров для жидкостей и газов, материалов для доставки лекарств и замены тканей, гибкой электроники, элементов надежного хранения информации и микросхем производительных компьютеров.

С точки зрения направленного изменения свойств графена также представляет интерес вопрос функционализации его полиморфов с устойчивыми структурами L_{5-7} , L_{3-12} , L_{4-8} , L_{4-6-12} . Эти функционализированные полиморфы, в свою очередь, так же могут иметь полиморфы, различающиеся порядком (типом) присоединения неуглеродных атомов и молекулярных групп. Однако их структура и электронные свойства еще не были исследованы.

Свойства функционализированного графена существенно зависят от степени его функционализации, то есть от количества присоединенных к нему неуглеродных атомов. Однако детальных исследований в этом направлении, в частности, исследования зависимости структуры и электронных свойств графена L_6 от степени его функционализации атомами фтора до настоящего времени проведено не было.

Графит представляет собой трехмерный кристалл, состоящий из монослоев графена, связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Из монослоев функционализированного графена так же может быть получен трехмерный кристалл.

Очевидно, и свойства такого материала будут отличаться от свойств двумерного монослоевого функционализированного графена так же, как отличается графит от графена. Исследований по использованию функционализированных фтором монослоев полиморфов графена L_{5-7} , L_{3-12} , L_{4-8} , L_{4-6-12} для построения из них трехмерных кристаллов ранее проведено не было.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании влияния функционализации графена и его полиморфов различными неуглеродными атомами и молекулярными группами на их структуру и электронные свойства. **Задачами работы** являлось

1. Построение моделей монослоев функционализированных типов графена. Теоретический расчет оптимизированной структуры и электронных свойств монослоев графена, функционализированного фтором, водородом и гидроксильной группой;
2. Построение монослоев функционализированного графена с различным количеством присоединенных атомов фтора с целью поиска зависимости структурных характеристик и электронных свойств от степени фторирования;
3. Разработка и последующее применение методики расчета структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов, состоящих из монослоев функционализированных фтором полиморфов графена. Сравнение свойств полученных трехмерных кристаллов со свойствами двумерных.

Методы исследования. Для предварительной оптимизации графеновых слоев использовался метод молекулярной механики ММ+. Для нахождения межслоевых сдвигов и межслоевых расстояний в кристаллах, состоящих из монослоев фторографена, использовался метод атом-атомного потенциала с авторским алгоритмом. Для расчетов структур и электронных свойств всех исследованных материалов использовался метод теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении, реализованный в программе Quantum Espresso.

Научная новизна:

1. Впервые модельно построены структуры и получены энергетические характеристики функционализированных полиморфов графена: 14-ти фторографенов, 11-ти графанов и 14-ти гидроксиграфенов. Установлена взаимосвязь параметра деформации и энергии сублимации, величины энергии сублимации и типа присоединяемых атомов (групп), ширины запрещенной зоны и энергии сублимации. Установлена связь энергии сублимации и ширины запрещенной зоны с электроотрицательностью присоединяемых атомов (групп). Фторографены и гидроксиграфены являются полупроводниками или диэлектриками в зависимости от типа полиморфа, а графанов все являются диэлектриками.
2. Впервые рассчитаны структура и электронные свойства монослоя фторографена в зависимости от степени функционализации. Выявлены зависимости постоянной решетки, длины C-F-связи, энергии C-C-связи и ширины запрещенной зоны от

количества присоединяемых атомов фтора. Вид зависимости ширины запрещенной зоны от количества атомов фтора не зависит от направления присоединения атомов фтора.

3. Впервые с использованием авторского алгоритма модельно построены и рассчитаны структуры и электронные свойства 15 трехмерных кристаллов, составленных из монослоев функционализированных фтором полиморфов графена – фторографитов. Объемная плотность, межслоевое расстояние и энергия Ван-дер-Ваальса взаимосвязаны. Энергии сублимации фторографитов и фторографенов практически совпадают. Во фторографитах ширина запрещенной зоны меньше, чем во фторографенах. По ширине запрещенной зоны исследуемые фторографиты относятся к полупроводникам или диэлектрикам.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования результатов теоретических расчетов в технологиях изготовления функционализированных полиморфов графена и трехмерных кристаллов фторографена. Функционализированные фтором полиморфы графена могут найти применение в качестве материалов, обладающих высокой термической устойчивостью. Полиморфы графена, функционализированные водородом, могут быть использованы в водородной энергетике в качестве структур для хранения водорода и при создании элементной базы в нанoeлектронике.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием хорошо апробированных современных методов моделирования и согласием между результатами проведенных расчетов и результатами реального эксперимента. Авторская методика расчета межслоевых расстояний в трехмерном кристалле была предварительно апробирована на реальном эксперименте.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследований, в подборе инструментов и методов решения задач исследования, моделировании и расчете структуры и свойств функционализированных типов графена, разработке методики построения структуры трехмерных кристаллов функционализированных полиморфов графена, подборе потенциалов для расчета трехмерных кристаллов, подготовке материалов к опубликованию, апробации результатов исследования на научных конференциях и выставках.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты моделирования функционализации полиморфов графена. В графенах и фторографенах с увеличением параметра деформации энергия сублимации уменьшается, а постоянная решетки увеличивается. Энергия сублимации уменьшается в последовательности: гидроксиграфены, фторографены, графаны. Отнесение исследуемых материалов, ширина запрещенной зоны в которых изменяется от 1.93 эВ до 6.46 эВ, к полупроводникам и диэлектрикам. Ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении энергии сублимации. С увеличением

электроотрицательности присоединяемых атомов (групп) энергия сублимации увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Графаны имеют самую низкую энергию сублимации и самую большую ширину запрещенной зоны.

2. Структура и электронные характеристики L_6 -фторографена в зависимости от количества присоединяемых атомов фтора. С увеличением числа атомов фтора постоянная решетки увеличивается, длина C-F-связи уменьшается, энергия C-C-связи уменьшается, ширина запрещенной зоны увеличивается. Исследуемый материал изменяет свои свойства от проводниковых к полупроводниковым и диэлектрическим. Вид зависимости ширины запрещенной зоны от количества атомов фтора не зависит от направления присоединения атомов фтора.

3. Результаты компьютерного моделирование структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов – фторографитов, Межслоевые расстояния и объемные плотности при переходе от одного фторографита к другому варьируются в широких пределах. Взаимосвязь объемной плотности, межслоевого расстояния и энергии межслоевого взаимодействия. Энергия сублимации кристаллов фторографита практически не отличается от энергии сублимации монослоев фторографена. Ширина запрещенной зоны в кристаллах фторографита в среднем на 0.4 эВ меньше ширины запрещенной зоны в монослоях фторографена. Отнесение исследуемых фторографитов к полупроводникам и диэлектрикам.

Апробация работы. При выполнении квалификационной работы были получены результаты исследований, которые были представлены на следующих конференциях и научных семинарах: Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы - 2018» (г. Уфа, 2018); X Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Уфа, 2018); II Всероссийская заочная научно-практическая конференция «Современные информационные технологии в образовании и научных исследованиях: ИНФОТЕХ-2018» (г. Уфа, 2018); 6th International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2019» on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (г. Санкт-Петербург, 2019); VIII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» (г. Москва, 2019); II Всероссийская национальная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодёжь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований» (г. Комсомольск-на-Амуре, 2019); Международной семинар «Передовые технологии в материаловедении, машиностроении и автоматизации» (г. Красноярск, 2019); International Conference «Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering - APITECH-2019» (г. Красноярск, 2019); III Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 2019); VI межрегиональная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах»

(г. Уфа, 2020); VII Международная молодежная научно-практическая интернет-конференция «Актуальные вопросы современного материаловедения» (г. Уфа, 2020); XI Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 2020); II Всероссийская (национальная) научно-практическая конференция «Современные проблемы материаловедения» (г. Липецк, 2021); III Международная научная конференция «MIP: Engineering-III-2021: Modernization, Innovations, Progress: Advanced Technologies in Material Science, Mechanical and Automation Engineering» (г. Красноярск, 2021); Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2021» (ICMSSTE 2021) (г. Ялта, 2021); XI Международная научно-практическая конференция «Высокопроизводительные вычислительные системы и технологии в научных исследованиях, автоматизации управления и производства» (ВВСТ– 2021) (г. Барнаул, 2021); International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (г. Санкт-Петербург, 2021); «Физика и технологии перспективных материалов-2021» (ФТПМ- 2021) (г. Уфа, 2021); Научно-практическая сессия «Дни науки в г. Челябинске» (г. Челябинск, 2021); XII Международная школа-конференция «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании» (г. Уфа, 2021); VIII Международной молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современного материаловедения» (г. Уфа, 2021); IV Международная научная конференция «Наука будущего – наука молодых» (г. Москва, г. Калининград, 2021); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (г. Уфа, 2022); VII Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» (г. Новосибирск, 2022).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 21 статьях, из которых 17 статей в журналах и 2 статьи в материалах конференций, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 2 статьи в научных журналах, индексируемых в РИНЦ и/или входящих в текущий Перечень ВАК России, за исключением журналов, входящих в Web of Science и Scopus. Кроме того, 16 статей было опубликовано в прочих научных журналах и сборниках трудов научных конференций, 14 из которых в материалах конференций, индексируемых в РИНЦ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из общей характеристики работы, четырех глав, заключения, выводов, списка авторских публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 130 страниц, список цитированной литературы содержит 181 источник. Диссертация содержит 73 рисунка и 33 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

В общей характеристике работы показана актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, представлена новые научные результаты,

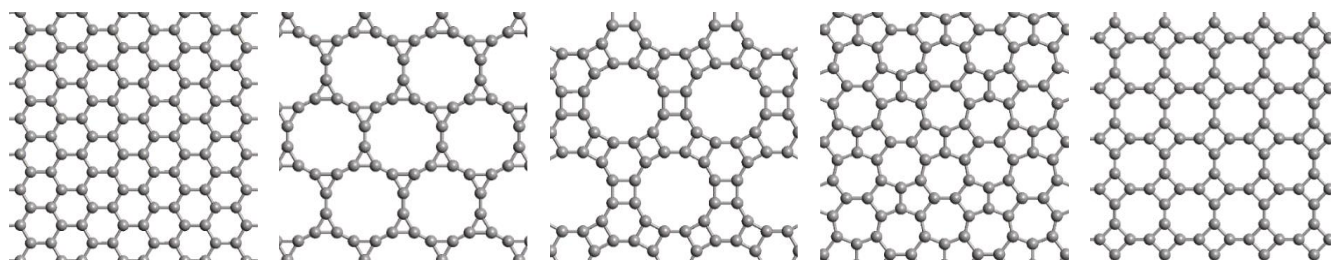
выносимые на защиту положения, практическая значимость работы, приводятся сведения о структуре диссертации, апробации работы и публикациях.

В первой главе проведен литературный обзор материалов по теме диссертации. Описана структурная классификация углеродных материалов. Представлены описание структуры и свойств графена и его полиморфов. Излагаются результаты функционализации графена и его типов, определяемых порядком присоединения неуглеродных атомов или групп. В конце главы сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе дается обоснование выбора методов исследования и описывается методика проведения расчетов структуры и электронных свойств исследованных в работе материалов. Вначале исследования структуры фторографена нами была предпринята попытка использования молекулярно-механический метода ММ+. Сравнение с результатами реального эксперимента показало неудовлетворительность этого метода расчета. Поэтому последующие расчеты структуры и энергетических характеристик монослоевых двумерных кристаллов выполнялись с использованием первопринципного метода теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (DFT-GGA). Расчеты были выполнены в программе с открытым исходным кодом Quantum Espresso.

Далее приводится методика расчета структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов, составленных из параллельно уложенных монослоев функционализированных фтором полиморфов графена. Расчет проводился в две стадии. На первой стадии проводился расчет структуры методом атом-атомного потенциала. Для описания углеродного потенциала был взят потенциал Бакингема, а для описания Ван-дер-Ваальсовых связей углерод-фтор и фтор-фтор – потенциал Леннарда-Джонса. В качестве исходных структур фторографеновых монослоев использовались найденная ранее методом DFT-GGA структуры. В ходе расчетов использовалась специально разработанная автором программа (на языке C++). В качестве потенциалов каждого из взаимодействий использовались потенциалы, имеющие наилучшее совпадение с экспериментальными данными. Варьированием положения соседних слоев друг относительно друга находилось положение с минимальной энергией Ван-дер-Ваальсовых связей. Процедура поиска глобального минимума энергии проходила в 3 этапа. На первом этапе соседние слои в кристаллах располагались точно друг над другом и варьировалось межслоевое расстояние. На втором этапе при фиксированном межслоевом расстоянии варьировался сдвиг одной монослоя относительно другого. На третьем этапе вновь варьировалось межслоевое расстояние и находился глобальный минимум энергии связей. На второй заключительной стадии методом DFT-GGA проводился расчет плотности электронных состояний, зонной структуры и энергетических характеристик.

Третья глава посвящена расчету методом теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении структуры и электронных свойств двумерных кристаллов – монослоев полиморфов графена L₄₋₆₋₁₂, L₃₋₁₂, L₄₋₈, L₆ и L₅₋₇, функционализированных неуглеродными атомами фтора (фторографена) и водорода (графана) и OH-группой (гидроксиграфена). Фторографены были обозначены как F-X, графаны как H-X, гидроксиграфены как OH-X, где X – обозначение полиморфа. На пример: F-L₆. На Рис. 1. приведены исходные полиморфы графена: L₆, L₄₋₈, L₄₋₆₋₁₂, L₅₋₇, L₃₋₁₂.



L₆ L₃₋₁₂ L₄₋₆₋₁₂ L₅₋₇ L₄₋₈
 Рис. 1. Исходные полиморфы графена: L₆, L₃₋₁₂, L₄₋₆₋₁₂, L₅₋₇, L₃₋₁₂, L₄₋₈

Из возможных структур были выбраны структуры с равным числом присоединяемых атомов с той и другой стороны графенового слоя, потому что только в этом случае после функционализации графеновые слои не сворачивались, а оставались плоскими. Порядок присоединения атомов подразделялся на типы: T1, T2 и т.д. На рисунке 2 приведены стартовые слои различных типов присоединения атомов. Красным цветом обозначены атомы, присоединенные с одной стороны слоя, а синим – с другой.

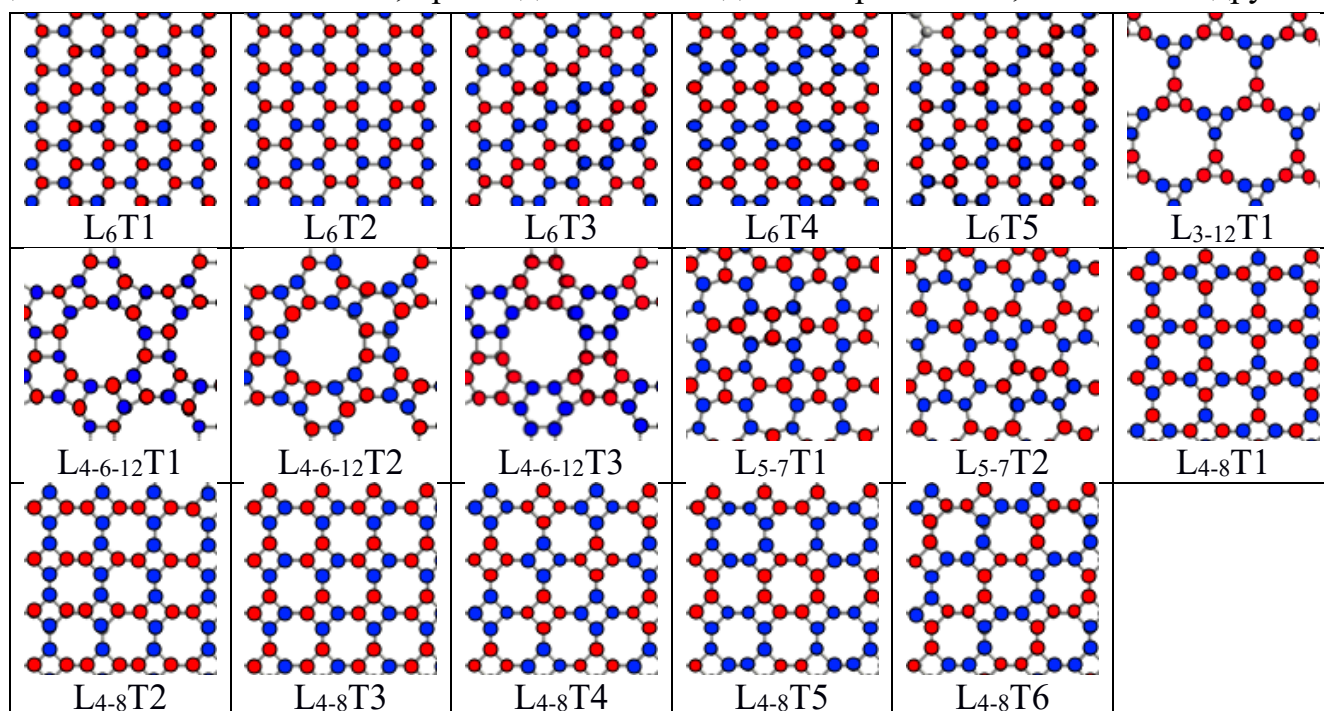


Рис. 2. Типы функционализированного графена и их условные обозначения. Красным цветом обозначены атомы, присоединенные с одной стороны слоя, а синим – с другой.

В работе были рассчитаны структуры 15 типов фторографена, из которых 14 впервые, 16 типов графана, из которых 11 впервые, и 14 типов гидроксиграфена, рассчитанных впервые.

Среди фторографенов устойчивыми оказались пять типов полиморфа L₆: F-L₆T1, F-L₆T2, F-L₆T3, F-L₆T4, F-L₆T5, один тип полиморфа L₃₋₁₂: F-L₃₋₁₂T1, два типа полиморфа L₅₋₇: F-L₅₋₇T1, F-L₅₋₇T2, пять типов полиморфа L₄₋₈: F-L₄₋₈T1, F-L₄₋₈T2, F-L₄₋₈T4, F-L₄₋₈T5, F-L₄₋₈T6, два типа полиморфа L₄₋₆₋₁₂: F-L₄₋₆₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T3. Среди графанов устойчивыми оказались пять типов полиморфа L₆: H-L₆T1, H-L₆T2, H-L₆T3, H-L₆T4, H-L₆T5, один тип полиморфа L₃₋₁₂: H-L₃₋₁₂T1, два типа полиморфа L₅₋₇: H-L₅₋₇T1, H-L₅₋₇T2, пять типов полиморфа L₄₋₈: H-L₄₋₈T1, H-L₄₋₈T2, H-L₄₋₈T4, H-L₄₋₈T5, H-L₄₋₈T6, три типа полиморфа L₄₋₆₋₁₂: H-L₄₋₆₋₁₂T1, H-L₄₋₆₋₁₂T2, H-L₄₋₆₋₁₂T3. Среди гидроксиграфенов устойчивыми оказались пять типов полиморфа L₆: OH-L₆T1, OH-L₆T2, OH-L₆T3, OH-L₆T4, OH-L₆T5, пять типов полиморфа L₄₋₈: OH-L₄₋₈T1, OH-L₄₋₈T2, OH-L₄₋₈T4, OH-L₄₋₈T5, OH-L₄₋₈T6, два типа полиморфа L₄₋₆₋₁₂: OH-L₄₋₆₋₁₂T1, OH-L₄₋₆₋₁₂T3, два типа полиморфа L₅₋₇: OH-L₅₋₇T1, OH-L₅₋₇T2. На Рис. 3 представлены элементарные ячейки некоторых монослоев функционализованного графена.

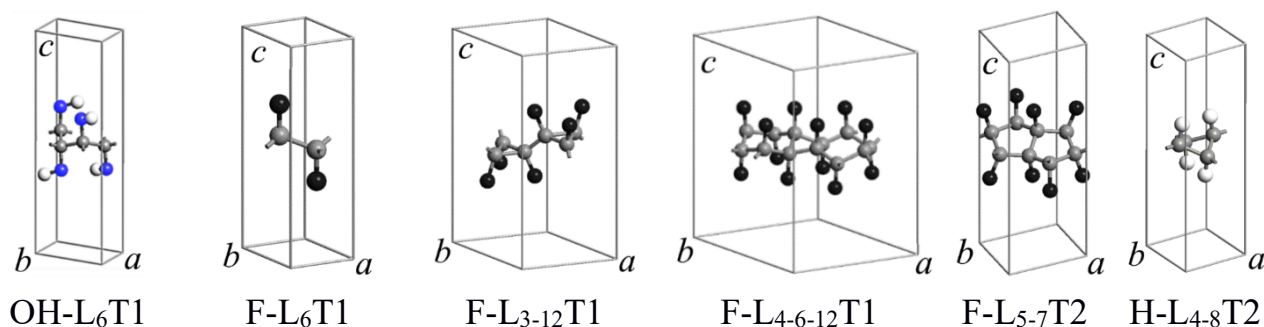


Рис. 3. Элементарные ячейки монослоев функционализованного графена: OH-L₆T1, F-L₆T1, F-L₃₋₁₂T1, F-L₄₋₆₋₁₂T1, F-L₅₋₇T2 и H-L₄₋₈T2. Серым цветом обозначены атомы углерода, белым – водорода, черным – фтора, синим – кислорода

Кристаллические структуры полученных соединений обладают гексагональными (Hex), орторомбическими (Ort), моноклинными (Mon) и тетрагональными (Tetr) сингониями. Были рассчитаны параметры элементарных ячеек a и b , слоевая плотность ρ , ширина запрещенной зоны Δ , энергия сублимации E_{sub} и полная энергия E_{total} . Для оценки степени деформации структуры функционализированных графеновых слоев по сравнению с равновесной структурой нами был рассчитан параметр деформации, определяемый формулой $\text{Def} = \sum_i^6 |\varphi_i - \varphi_D|$, где $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – углы между связью C-X и C-C-связями (X – присоединяемый атом), $\varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ – углы между C-C-связями в трехгранной пирамиде, в вершине которой находится атом углерода, к которому присоединен атом X, $\varphi_D = 109.47^\circ$ – угол между соседними C-C-связями в идеальном алмазе. К сожалению, для молекулярных групп, каковой является интересующая нас гидроксильная группа, расчет Def невозможен.

На Рис. 4 в качестве примера приведена зонная структура и функция плотности состояний функционализированного графена F-L₄₋₆₋₁₂T1.

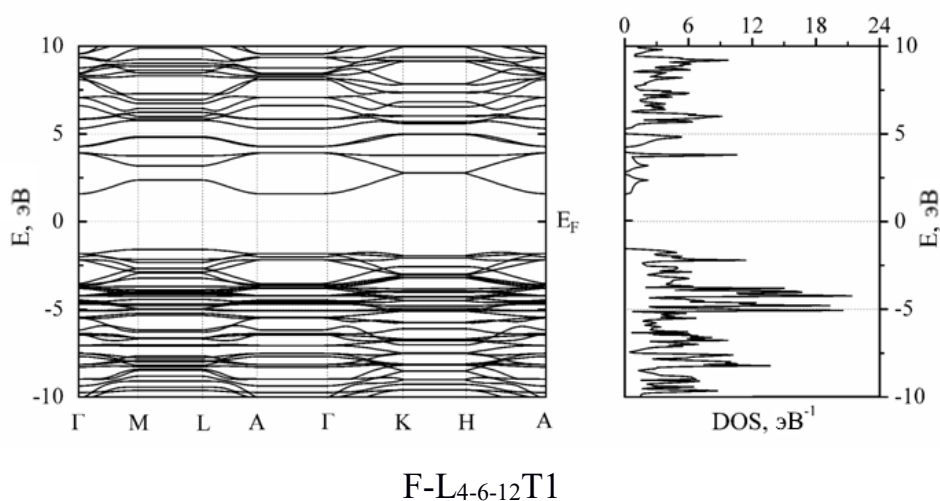


Рис. 4. Зонная структура и функция плотности состояний функционализированного графена F-L₄₋₆₋₁₂T1. E_F – энергия Ферми

В Таблицах 1 – 3 приведены структурные параметры и энергетические характеристики фторографенов (Табл. 1), графенов (Табл. 2) и гидроксиграфенов (Табл. 3). Энергии E_{sub} и E_{total} рассчитаны на одну молекулярную группу. N – число атомов в элементарной ячейке.

Таблица 1.

Тип слоя	Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	E _{total} , эВ	E _{sub} , эВ	Def, град	Δ, эВ	N	ρ, мг/м ²
F-L ₆ T1	Hex	2.602		1.712	800.6	14.32	13.71	3.32	4	1.71
F-L ₆ T2	Ort	2.581	4.570	1.717	800.5	14.19	24.00	3.39	8	1.70
F-L ₆ T3	Ort	2.607	4.214	1.657	800.6	14.31	30.90	3.56	8	1.82
F-L ₆ T4	Ort	4.877	4.575	1.670	800.4	14.08	32.33	4.20	16	1.79
F-L ₆ T5	Ort	5.056	4.620	1.709	800.5	14.20	22.12	3.04	16	1.56
F-L ₃₋₁₂ T1	Hex	5.046		1.917	–	13.77	90.55	3.43	12	
F-L ₄₋₆₋₁₂ T1	Hex	7.080		1.902	800.2	13.84	57.74	3.19	24	1.42
F-L ₄₋₆₋₁₂ T3	Hex	6.854		1.841	800.1	13.80	62.79	4.15	24	1.52
F-L ₅₋₇ T1	Mon	5.049	4.777	1.736	–	13.85	60.48	4.09	16	
F-L ₅₋₇ T2	Mon	4.835	4.765	1.697	–	14.17	31.51	3.32	16	
F-L ₄₋₈ T1	Tetr	5.067		1.792	800.3	13.98	60.9	3.21	16	1.56
F-L ₄₋₈ T2	Tetr	3.661		1.831	799.7	13.36	113.03	4.96	8	1.49
F-L ₄₋₈ T4	Tetr	4.876		1.724	800.4	14.05	55.18	3.95	16	1.68
F-L ₄₋₈ T5	Tetr	7.088		1.772	799.9	13.56	89.22	4.69	32	1.59
F-L ₄₋₈ T6	Ort	4.896	4.875	1.727	800.3	14.01	62.37	4.88	16	1.68

Таблица 2.

Тип слоя	Сингония	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$E_{\text{total}}, \text{эВ}$	$E_{\text{sub}}, \text{эВ}$	Def, град	$\Delta, \text{эВ}$	N	$\rho, \text{мг/м}^2$
H-L ₆ T1	Hex	2.570	2.570	1.691	173.4	11.48	11.59	5.66	4	0.76
H-L ₆ T2	Ort	2.541	4.314	1.655	173.3	11.38	13.24	5.51	8	0.79
H-L ₆ T3	Ort	2.566	3.862	1.574	173.3	11.43	15.62	5.62	8	0.87
H-L ₆ T4	Ort	4.604	4.346	1.581	173.3	11.36	16.31	5.53	16	0.86
H-L ₆ T5	Ort	5.007	4.433	1.666	173.2	11.33	22.43	5.63	16	0.78
H-L ₃₋₁₂ T1	Hex	4.683		1.779	172.9	11.03	88.65	5.20	12	0.68
H-L ₄₋₆₋₁₂ T1	Hex	6.990		1.878	172.9	11.03	54.16	6.04	24	0.61
H-L ₄₋₆₋₁₂ T2	Hex	7.070		1.899	172.6	10.75	69.81	5.90	24	0.60
H-L ₄₋₆₋₁₂ T3	Hex	6.298		1.692	173.0	11.10	46.87	5.20	24	0.76
H-L ₅₋₇ T1	Mon	4.937	4.771	1.716	173.0	11.14	39.38	5.73	16	0.76
H-L ₅₋₇ T2	Mon	4.659	4.754	1.664	173.2	11.30	25.14	6.12	16	0.80
H-L ₄₋₈ T1	Tetr	5.026		1.777	173.0	11.15	55.76	5.89	16	0.68
H-L ₄₋₈ T2	Tetr	3.648		1.824	172.6	10.70	92.51	6.46	8	0.65
H-L ₄₋₈ T4	Tetr	4.596		1.625	173.1	11.18	38.54	5.66	16	0.82
H-L ₄₋₈ T5	Tetr	6.821		1.705	172.7	10.85	68.95	4.76	32	0.74
H-L ₄₋₈ T6	Ort	4.895	4.875	1.727	173.1	11.17	44.30	6.15	16	0.72

Таблица 3.

Тип слоя	Сингония	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$E_{\text{total}}, \text{эВ}$	$E_{\text{sub}}, \text{эВ}$	$\Delta, \text{эВ}$	N	$\rho, \text{мг/м}^2$
OH-L ₆ T1	Ort	4.477	2.637	607.3	13,76	3.02	12	1.63
OH-L ₆ T2	Ort	2.623	4.526	607.2	13,58	3.93	12	1.62
OH-L ₆ T3	Ort	2.664	4.212	607.2	13,66	3.87	12	1.72
OH-L ₆ T4	Ort	5.003	4.540	607.1	13,52	4.56	24	1.70
OH-L ₆ T5	Ort	5.125	4.630	607.2	13,6	3.85	24	1.62
OH-L ₄₋₆₋₁₂ T1	Hex	7.080	7.080	606.6	12,99	3.33	36	1.34
OH-L ₄₋₆₋₁₂ T3	Hex	7.028	7.028	605.8	12,2	1.93	36	1.36
OH-L _{5-7-T1} T1	Mon	5.20	4.79	606.6	13,03	3.74	24	1.61
OH-L _{5-7-T1} T2	Mon	5.01	4.77	607.1	13,55	3.95	24	1.61
OH-L ₄₋₈ T1	Tetr	5.220	5.220	606.9	13,34	3.24	24	1.42
OH-L ₄₋₈ T2	Tetr	3.753	3.753	605.8	12,27	4.30	12	1.37
OH-L ₄₋₈ T4	Ort	4.941	4.957	606.9	13,35	4.26	24	1.58
OH-L ₄₋₈ T5	Tetr	7.088	7.088	606.2	12,67	4.38	48	1.54
OH-L ₄₋₈ T6	Mon	4.926	4.967	606.9	13,28	4.48	24	1.58

На Рис. 5 приведены зависимости энергии сублимации всех исследуемых образцов E_{sub} от деформационного параметра Def.

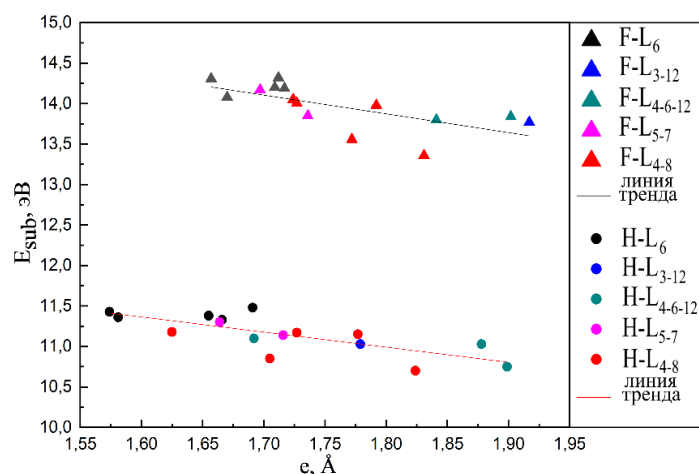


Рис. 5. Зависимость E_{sub} (Def) во фторографенах и графенах

Зависимости E_{sub} (Def) являются линейными, имеют одинаковый наклон и смещены друг относительно друга на 3 эВ. С увеличением параметра деформации, как это видно из Рис. 6, увеличивается удельный параметр решетки e , рассчитанный как квадратный корень из площади основания ячейки, деленной на количество углеродных атомов. Исходя из вышеизложенного мы пришли к заключению, что падение энергии сублимации является следствием роста постоянной решетки.

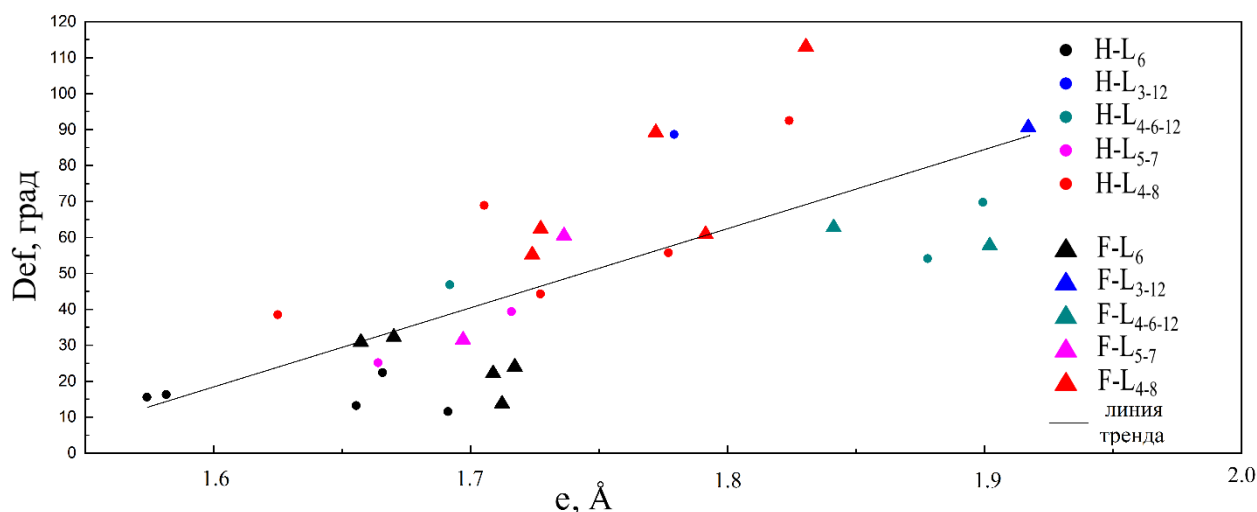


Рис. 6. Зависимость параметра деформации Def от постоянной решетки e во фторографенах и графенах

Ширина запрещенной зоны Δ в исследуемых образцах везде больше нуля и варьируется в достаточно широких пределах от 1.93 эВ в гидроксиграфене ОН- $L_{4-6-12}T3$ до 6.46 эВ в графене Н- $L_{4-8}T2$. Мы полагаем, что в исследуемых материалах фторографенах и графенах, зависимости E_{sub} и Δ от типа присоединенного атома или молекулярной группы определяются их электроотрицательностью. На рис. 7 энергия сублимации E_{sub} и ширина запрещенной зоны Δ представлены в зависимости от электроотрицательности χ присоединяемых атомов или групп. Из этого рисунка видно, что с увеличением электроотрицательности энергия сублимации увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается.

Рис. 8 демонстрирует связь между шириной запрещенной зоны и энергией сублимации, а именно, чем меньше энергия сублимации, тем больше ширина запрещенной зоны. Скопление точек в левой верхней части этого рисунка, где большая ширина запрещенной зоны и маленькая энергия сублимации, относится к графенам, а скопление точек в правой нижней части рисунка, где маленькая ширина запрещенной зоны и большая энергия сублимации, к фторографенам и гидроксиграфенам. Это означает, что графен имеет самую низкую энергию сублимации и самую большую ширину запрещенной зоны.

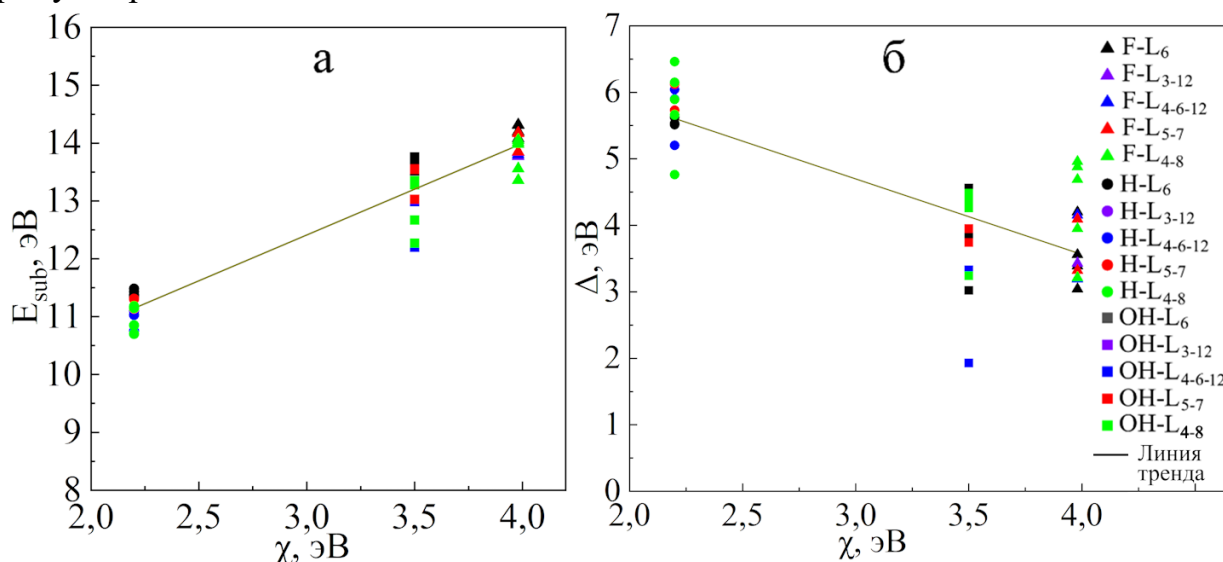


Рис. 7. Зависимости энергии сублимации E_{sub} (а) и ширины запрещенной зоны Δ (б) от электроотрицательности χ во фторографенах, графенах и гидроксиграфенах

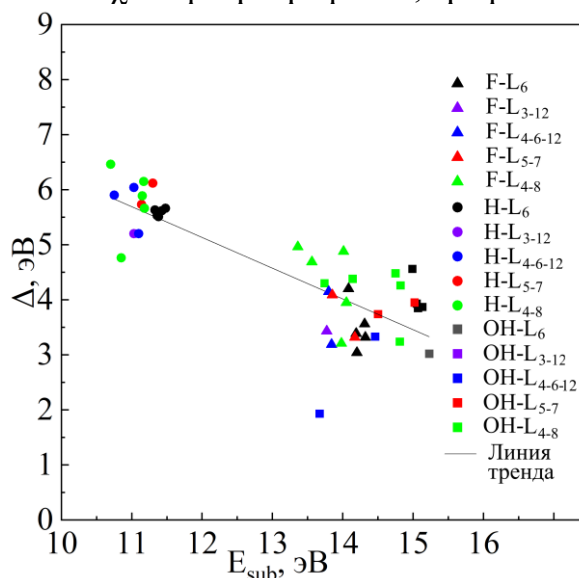


Рис. 8. Связь между шириной запрещенной зоны и энергией сублимации во фторографенах, графенах и гидроксиграфенах

Очевидно, большой интерес представляет вопрос исследования зависимости структуры и электронных свойств графенов от степени их функционализации, то есть, от количества (концентрации) присоединяемых атомов. Такое исследование мы провели на фторографене L₆. Расчеты проведены для расширенной элементарной ячейки из 18

атомов углерода. Присоединение атомов фтора производилось попарно: один атом с одной стороны слоя, другой с противоположной. На рис. 9 приведены элементарные ячейки и геометрически оптимизированные структуры графеновых слоев с различным количеством присоединяемых атомов фтора N_F . Видно, что с увеличением концентрации изначально плоский слой L_6 -графена становится все более деформированным, а атомы углерода смещаются относительно плоскости слоя в направлении атомов фтора.

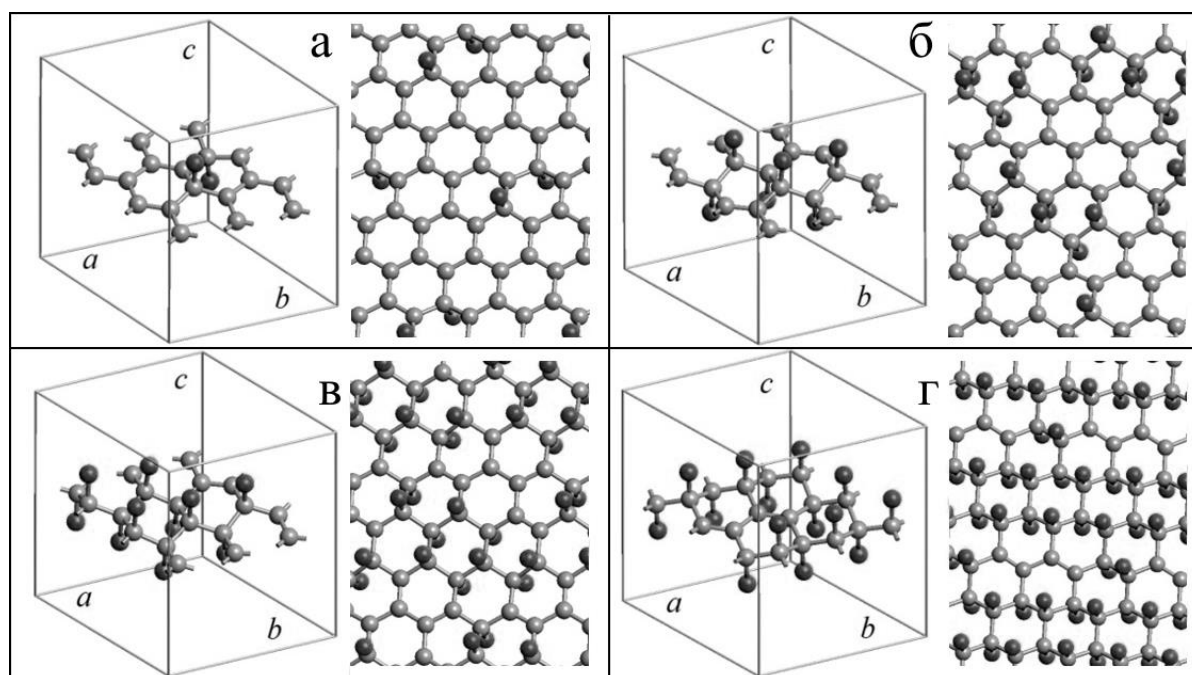


Рис. 9. Элементарные ячейки и геометрически оптимизированные структуры L_6 -графеновых слоев с различным количеством присоединяемых атомов фтора N_F : а – 2, б – 6, в – 10, г – 14. Серым цветом обозначены атомы углерода, черным – атомы фтора.

На Рис. 10 приведены зависимости параметра элементарной ячейки a (а), энергии С-С-связи E_{cc} (б), длины С-Ф-связи (в) от числа атомов фтора N_F . Как видно из рис. 10 а, с увеличением концентрации фтора происходит увеличение параметра решетки, несмотря на то, что при присоединении фтора изначально плоские слои деформируются, и, если бы даже длины С-С-связей оставались постоянными, должна была бы наблюдаться обратная зависимость. Рост параметра решетки с увеличением N_F , в свою очередь, коррелирует с уменьшением энергии E_{cc} (рис. 10 г), что, очевидно, обусловлено уменьшением порядка С-С-связей от 1.33 в исходном слое до 1 в слое, полностью заполненном фтором. С ростом N_F происходит укорочение длины С-Ф-связи L_{CF} от 1,63 Å при $N_F = 0$ до 1.44 Å при $N_F = 18$. Очевидно, укорочение С-Ф-связи происходит из-за увеличения энергии этой связи.

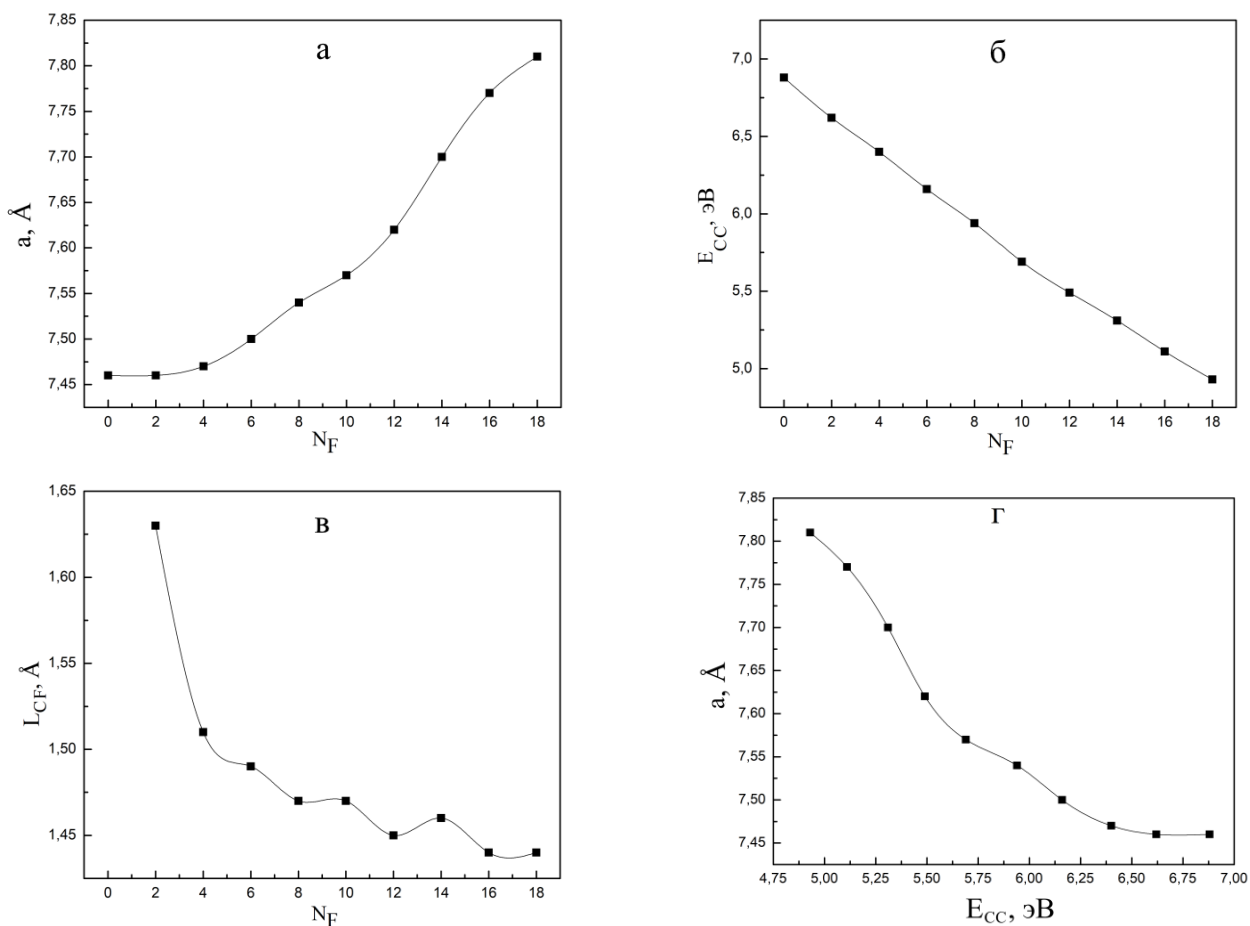


Рис. 10. Зависимости параметра элементарной ячейки a (а), энергии С-С-связи E_{CC} (б), длины С-Ф-связи L_{CF} (в) от количества присоединенных атомов фтора N_F в расширенной элементарной ячейке из 18 атомов углерода. Зависимость параметра элементарной ячейки a от энергии E_{CC} (г)

На рис. 11. приведена зависимость ширины запрещенной зоны Δ от количества присоединенных атомов фтора N_F . С ростом N_F ширина запрещенной зоны увеличением от 0 эВ при $N_F = 0$ до 3.09 эВ при $N_F = 18$.

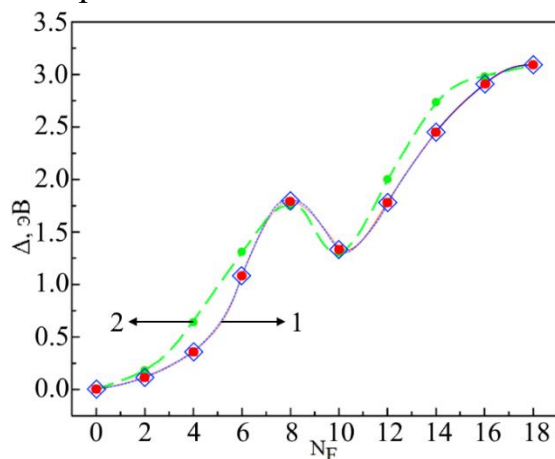


Рис. 11. 1 – зависимость ширины запрещенной зоны Δ от количества присоединенных атомов фтора N_F , построенная от центра к краям решетки (красные кружочки) и от краев к центру (синие ромбики). 2 – функция $\Delta(N_F)$ после ее поворота на 180° .

Мы установили, что вид функции $\Delta(N_F)$ не зависит от направления заполнения слоя атомами фтора: от центра к краям решетки (красные кружочки) или, наоборот, от краев решетки к ее центру (синие ромбики). Кроме то, мы обнаружили, что если кривую $\Delta(N_F)$ повернуть вокруг центра рисунка на 180° ($N_F = 9$, $\Delta = 1.54$), то получится зависимость ширины запрещенной зоны от количества свободных от фтора атомов углерода (кривая 2). Практическое совпадение полученной кривой с зависимостью $\Delta(N_F)$ свидетельствует об эквивалентности степени изменения ширины запрещенной зоны в результате увеличения числа присоединяемых атомов фтора в свободной решетке и в результате увеличения числа свободных от атомов фтора (освобождения от атомов фтора) в занятой решетке. Это свойство антисимметрии аналогично антисимметрии нахождения электрона у дна энергетической зоны и дырки у потолка этой же зоны, когда у дырки ось энергии направлена от потолка вглубь зоны.

Четвертая глава посвящена компьютерному моделированию структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов, составленных из параллельно уложенных монослоев функционализированных фтором полиморфов графена – фторографенов. Эти кристаллы мы назвали фторографитами. При расчетах использовались методы атом-атомного потенциала и DFT-GGA. Кристаллы фторографита были сформированы из монослоев фторографенов F-L₆, F-L₃₋₁₂, F-L₄₋₆₋₁₂, F-L₅₋₇ и F-L₄₋₈ (Рис. 12), описанных в главе 3.

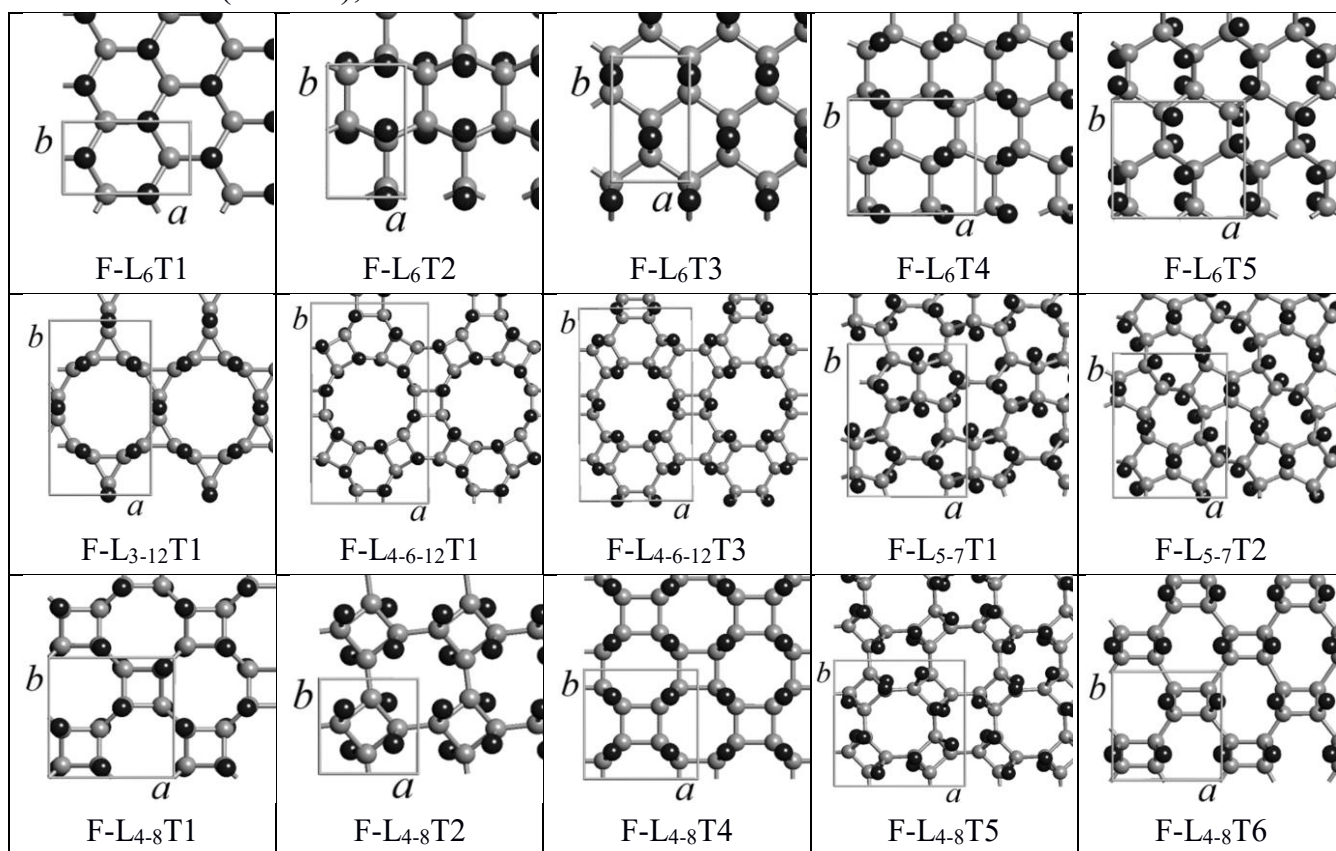


Рис. 12. Монослои фторографенов для построения трехмерных кристаллов: F-L₆, F-L₃₋₁₂, F-L₄₋₆₋₁₂, F-L₅₋₇ и F-L₄₋₈

Для определения относительного сдвига слоев S были использованы зависимости энергии межслоевой связи E_{vdw} от положения $(\Delta X, \Delta Y)$ на плоскости слоя. На Рис. 13 приведен пример зависимости $E_{vdw}(\Delta X, \Delta Y)$.

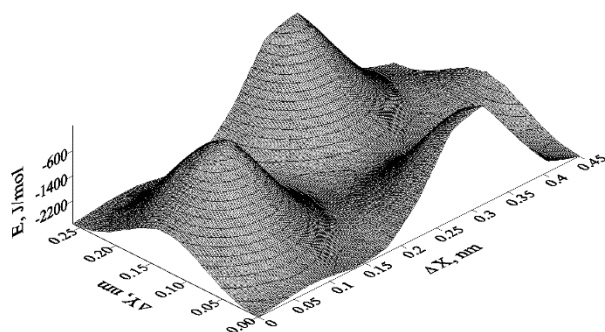


Рис. 13. Зависимость энергии межслоевой связи E_{vdw} от положения на плоскости слоя для трехмерного кристалла, полученного из монослоев фторографена F-L₆T1

В таблице 5. приведены параметры структуры, рассчитанные методом атомного потенциала, а в таблице 6 – энергетические характеристики, рассчитанные методом DFT-GGA полученных фторографитов.

Таблица 5. Параметры структуры полученных фторографитов: d_s – межслоевое расстояние, S – длина вектора сдвига, $\Delta X, \Delta Y$ – компоненты вектора S ; N – число атомов в элементарной ячейке; a, b, c – векторы элементарных трансляций; ρ – плотность.

Кристалл	$\Delta X, \text{Å}$	$\Delta Y, \text{Å}$	$S, \text{Å}$	$d_s, \text{Å}$	N	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$
F-L ₆ T1	0	0	0	5.39	16	4.51	2.60	10.79	3.26
F-L ₆ T2	0	1.09	1.09	4.73	16	2.54	4.31	9.45	3.98
F-L ₆ T3	0	1.52	1.52	5.75	16	2.61	4.21	11.49	3.26
F-L ₆ T4	1.23	1.14	1.68	5.60	32	4.88	4.58	11.21	3.30
F-L ₆ T5	1.06	0	1.06	5.46	32	5.06	4.62	10.91	3.23
F-L ₃₋₁₂ T1	1.27	0.73	1.47	5.76	48	5.05	8.74	11.52	2.43
F-L ₄₋₆₋₁₂ T1	0	0.05	0.05	5.49	96	7.08	12.26	10.98	2.59
F-L ₄₋₆₋₁₂ T3	2.14	2.72	3.46	5.77	96	6.85	11.87	11.53	2.64
F-L ₅₋₇ T1	3.66	0.61	3.71	5.50	64	6.00	7.78	11.00	3.21
F-L ₅₋₇ T2	2.63	2.09	3.36	5.57	64	5.90	7.57	11.11	3.39
F-L ₄₋₈ T1	1.11	2.55	2.78	5.46	32	5.09	5.09	10.92	2.91
F-L ₄₋₈ T2	0	0	0	5.18	16	3.66	3.66	10.37	2.97
F-L ₄₋₈ T4	1.23	1.23	1.74	5.55	32	4.88	4.88	11.09	3.12
F-L ₄₋₈ T5	1.95	2.46	3.14	5.96	64	7.09	7.09	11.92	2.75
F-L ₄₋₈ T6	1.22	1.23	1.74	5.57	32	4.90	4.90	11.13	3.09

Таблица 6. Энергетические характеристики полученных фторографитов: E_{total} – полная энергия, приходящаяся на элементарную ячейку или CF-молекулярную группу, E_{vdw} – энергия Ван-дер-Ваальсовых связей между слоями, приходящаяся на одну CF-молекулярную группу; E_{subC} – энергия сублимации кристаллов фторографита; E_{subL} – энергия сублимации монослоя фторографена; Δ_C и Δ_L – ширина запрещенной зоны для кристаллов фторографита и монослоев фторографенов, соответственно.

Кристалл	E_{total} , эВ/(CF)	$E_{vdw} \cdot 10^2$, эВ	E_{subC} , эВ	E_{subL} , эВ	$E_{subC} - E_{subL}$	Δ_C , эВ	Δ_L , эВ	$\Delta_L - \Delta_C$
F-L ₆ T1	800.7	3.04	14.37	14.32	0.05	2.727	3.321	0.594
F-L ₆ T2	800.2	4.81	13.94	14.19	-0.25	3.114	3.390	0.276
F-L ₆ T3	800.6	2.93	14.33	14.31	0.02	3.108	3.557	0.449
F-L ₆ T4	800.5	3.19	14.19	14.08	0.11	3.666	4.195	0.529
F-L ₆ T5	800.5	3.02	14.22	14.20	0.02	2.505	3.044	0.539
F-L ₃₋₁₂ T1	800.2	1.85	13.83	13.77	0.06	3.032	3.43	0.398
F-L ₄₋₆₋₁₂ T1	800.2	2.38	13.89	13.84	0.05	2.827	3.193	0.366
F-L ₄₋₆₋₁₂ T3	800.2	2.37	13.83	13.80	0.03	3.682	4.150	0.468
F-L ₅₋₇ T1	800.2	2.90	13.90	13.85	0.05	3.663	4.09	0.427
F-L ₅₋₇ T2	800.6	3.13	14.24	14.17	0.07	3.126	3.32	0.194
F-L ₄₋₈ T1	800.3	2.65	14.04	13.98	0.06	2.781	3.211	0.430
F-L ₄₋₈ T2	799.7	3.08	13.44	13.36	0.08	4.599	4.958	0.359
F-L ₄₋₈ T4	800.4	3.11	14.12	14.05	0.07	3.413	3.946	0.533
F-L ₄₋₈ T5	799.9	2.23	13.60	13.56	0.04	4.322	4.686	0.364
F-L ₄₋₈ T6	800.4	3.13	14.08	14.01	0.07	4.257	4.877	0.620

Межслоевое расстояние, рассчитанное методом DFT-GGA, равно половине параметра элементарной ячейки: $c/2$. На рис. 14 представлена зависимость между $c/2$ и межслоевым расстоянием d_s , рассчитанным методом атомно-атомного потенциала. Эта зависимость с хорошей точностью линейная с тангенсом угла наклона $\alpha = 0,99978 \pm 0,00003$. Практическое совпадение α с единицей свидетельствует о том, что межслоевые расстояния, получаемые методами DFT-GGA и атомно-атомного потенциала, с большой точностью совпадают, что свидетельствует о взаимной согласованности этих двух методов.

Межслоевое расстояние $d_s = 5.39 \text{ \AA}$ в фторографите F-L₆T1 практически совпадает с $d_s = 5.3 \text{ \AA}$, полученным в нашем эксперименте по рентгеноструктурному анализу в образце фторографенового кристалла. F-L₄₋₈T5. Разница между минимальным (4.73 \AA в F-L₆T2) и максимальным (5.96 \AA в F-L₄₋₈T5) значениями d_s довольно большая: 1.23 \AA (40%).

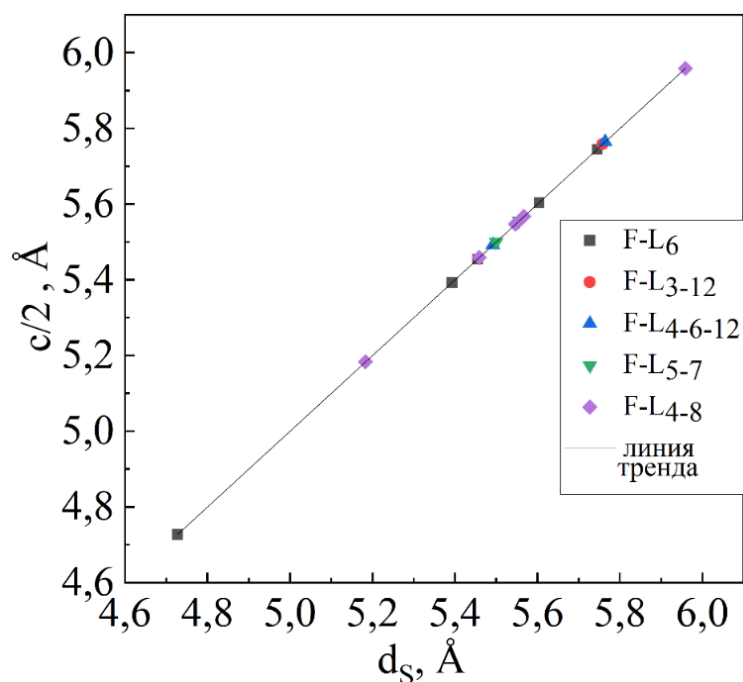


Рис 14. Связь между межслоевыми расстояниями, получаемыми методом DFT-GGA ($c/2$) и атомно-атомного потенциала (d_s)

Разница между минимальным и максимальным значениями объемной плотности тоже значительная: 1.55 г/см^3 (50%). Из рис. 15 видно, что между объемной плотностью и межслоевым расстоянием существует однозначное соответствие – чем больше d_s , тем меньше ρ .

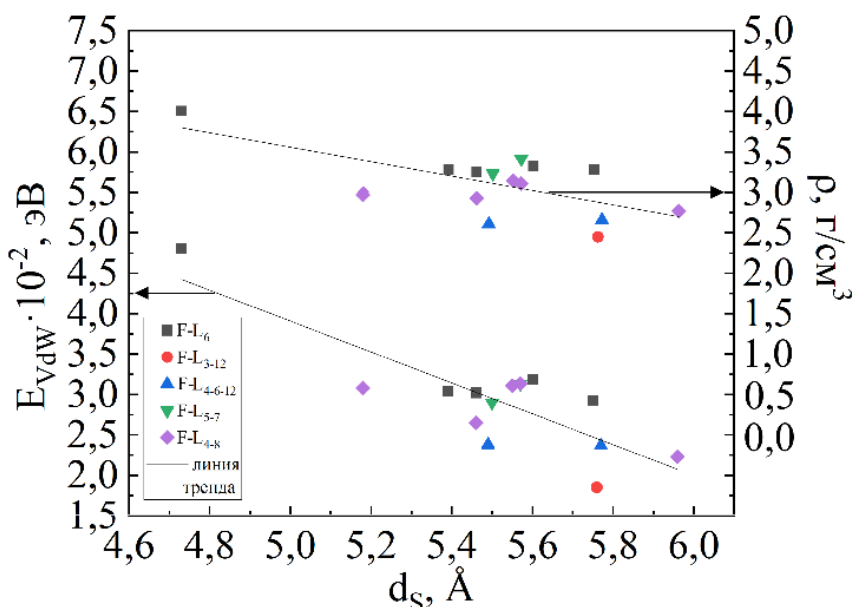


Рис.15. Зависимости объемной плотности ρ и энергии межслоевой связи E_{vdw} от межслоевого расстояния d_s

Энергия межслоевой связи E_{vdw} максимальна во фторографите F-L₆T₂ ($E_{vdw} = 4.81 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$) и более, чем в 1.5 раза превышает минимальное значение E_{vdw} во фторографите F-L₃₋₁₂T₁ ($E_{vdw} = 1.85 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$). Как видно из рис. 16, между E_{vdw} и межслоевым расстоянием d_s также существует связь – чем больше E_{vdw} , тем меньше d_s .

Связь существует так же и между энергией E_{vdw} и плотностью ρ (рис. 16) – чем больше энергия межслоевой связи, тем больше объемная плотность.

Энергия сублимации исследуемых кристаллов, за исключением фторографита F-L₆T₂, незначительно (на 0.5%) превышает энергию сублимации слоевых фторографенов. Фторографит F-L₆T₁ имеет наибольшую энергию сублимации, а F-L₄₋₈T₂ – наименьшую.

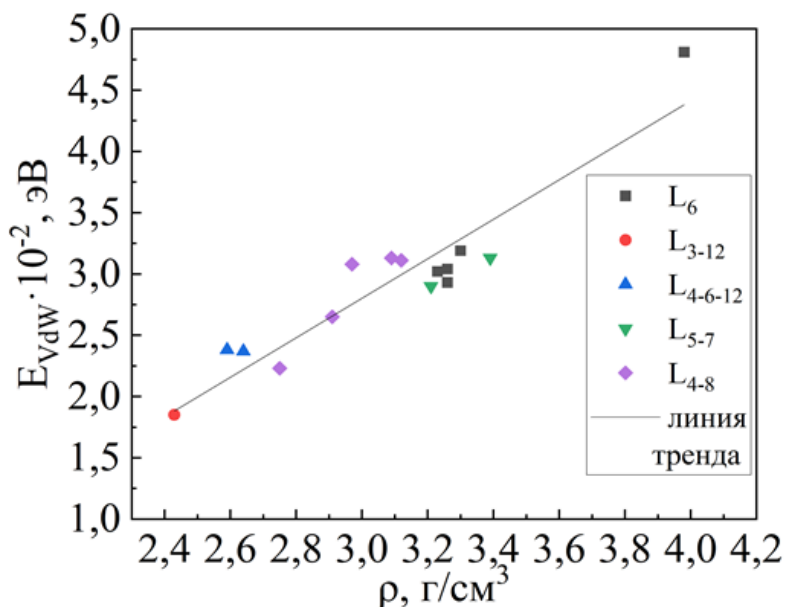


Рис.16. Зависимость энергии межслоевой связи E_{vdw} от объемной плотности ρ

Во фторографитах F-L₆T₁ и F-L₄₋₈T₂ сдвиг слоев $S = 0$ (тип упаковки слоев AA), а в остальных фторографитах сдвиг $S \neq 0$ (тип упаковки слоев AB) и изменяется в достаточно широких пределах (от 0 до 3.71 Å). Не смотря на одинаковый тип упаковки слоев, фторографиты F-L₆T₁ и F-L₄₋₈T₂ сильно различаются энергиями сублимации: у F-L₆T₁ $E_{sub} = 14.37$ эВ, а у F-L₄₋₈T₂ $E_{sub} = 13.44$ эВ. В графите (нефункционализированном) расстояние d_s в упаковке по типу AA больше d_s в упаковке по типу AB, однако в исследуемых нами фторографитах подобной корреляции не наблюдается.

Ширина запрещенной зоны Δ_C изменяется в пределах от 2.51 эВ у F-L₆T₅ до 4.60 эВ у F-L₄₋₈T₂. По величине Δ_C исследуемые нами фторографиты должны быть отнесены к полупроводникам или диэлектрикам. Ширина запрещенной зоны Δ_C в данных кристаллах фторографита в среднем на 0.4 эВ меньше ширины запрещенной зоны Δ_L в монослоях фторографена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структуры и электронных свойств функционализированных полиморфов графена с макроразмерами в двух и трех измерениях. В заключении работы можно сделать следующие выводы.

1. Найдены устойчивые структуры функционализированных полиморфов графена: 15 типов монослоев фторографена, 16 типов монослоев графана, и 14 типов монослоев гидроксиграфена. Установлено, что в графанах и фторографенах с увеличением параметра деформации энергия сублимации уменьшается, а постоянная решетки увеличивается. Энергия сублимации уменьшается в последовательности: гидроксиграфены, фторографены, графаны. Ширина запрещенной зоны изменяется от 1.93 эВ до 6.46 эВ, что позволяет их отнести к полупроводникам и диэлектрикам. Ширина запрещенной зоны уменьшается при увеличении энергии сублимации. Найдена связь энергии сублимации и ширины запрещенной зоны с электроотрицательностью присоединяемых атомов (групп) – с увеличением электроотрицательности энергия сублимации увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Графаны имеет самую низкую энергию сублимации и самую большую ширину запрещенной зоны.

2. Рассчитаны структуры и электронные характеристики L_6 -фторографена в зависимости от количества присоединяемых атомов фтора. Установлено, что с увеличением числа атомов фтора постоянная решетки увеличивается, длина C-F-связи уменьшается, энергия C-C-связи уменьшается, а ширина запрещенной зоны увеличивается. Факт увеличения постоянной решетки и уменьшения энергии C-C-связи означает, что с увеличением количества присоединяемых атомов фтора механические свойства фторографена ухудшаются. Обнаружено, что вид зависимости ширины запрещенной зоны от количества атомов фтора не зависит от направления присоединения атомов фтора.

3. Произведено компьютерное моделирование структуры и электронных свойств трехмерных кристаллов – фторографитов, составленных из параллельно уложенных монослоев фторографенов F-L₆, F-L₃₋₁₂, F-L₄₋₆₋₁₂, F-L₅₋₇ и F-L₄₋₈ различных типов. Установлено, что в фторографите F-L₆T1 межслоевые расстояния, полученные в результате расчетов и в эксперименте по рентгеноструктурному анализу, совпадают. Межслоевые расстояния и объемные плотности от слоя к слою варьируются в широких пределах. Объемная плотность, межслоевое расстояние и энергия межслоевого взаимодействия связаны между собой линейными зависимостями, в которых: 1) чем больше межслоевое расстояние, тем меньше объемная плотность и больше энергия межслоевой связи и 2) чем больше энергия межслоевой связи, тем больше объемная плотность. Энергия сублимации кристаллов фторографита практически не отличается от энергии сублимации монослоев фторографена. Ширина запрещенной зоны в кристаллах фторографита в среднем на 0.4 эВ меньше ширины запрещенной зоны в монослоях фторографена. По ширине запрещенной зоны исследуемые фторографиты могут быть отнесены к полупроводникам или диэлектрикам.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук и приравненных к ним:

A1. Belenkov, M.E. Computer simulation of the three-dimensional structure of fluorinated graphene crystals / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – P. 1-7.

A2. Belenkov, M.E. Modeling the structure and interlayer interactions of twisted bilayer graphene / M.E. Belenkov, M. Brzhezinskaya, V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – P. 1-4.

A3. Belenkov, M.E. Dependence of the electronic and crystal structure of a functionalized graphene on the concentration of chemically adsorbed fluorine / M.E. Belenkov, V.M. Chernov // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2020. – V. 11, № 6. – P. 685–689.

A4. 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. – V. 10, № 3. – P. 254–259.

A5. Belenkov, M.E. Modeling the structure and electronic properties of new polymorphic L4-8 hydroxygraphene varieties / M.E. Belenkov, V.A. Greshnyakov, V.M. Chernov // Letters on Materials. – 2022. – V. 12, № 4. – P. 404–408.

A6. Беленков, М.Е. Структура и электронные свойства полиморфных разновидностей фторографена / М.Е. Беленков, В.М. Чернов, Е.А. Беленков // Челябинский физико-математический журнал. – 2018. – Т. 3, № 2. – С. 202–211.

A7. Беленков, М.Е. Трёхмерная структура и электронные свойства кристаллов, сформированных из слоев гексагонального графена функционализированного фтором / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // Челябинский физико-математический журнал. – 2021. – Т. 6, № 3. – С. 363–374.

A8. Беленков, М.Е. Исследование адсорбции гидроксильных групп на слоях графена 5-7 и 3-12 / М.Е. Беленков, В.М. Чернов // Челябинский физико-математический журнал. – 2023. – Т. 8, № 1. – С. 83–91.

A9. 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.

A10. Беленков, М.Е. Структура и электронные свойства кристаллов 3-12 фторографена / М.Е. Беленков, В.М. Чернов, А.В. Бутаков, Е.А. Беленков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 41–51.

A11. Беленков, М.Е. Моделирование полиморфных разновидностей функционализированного гидроксильной группой L4-6-12 графена / М.Е. Беленков,

В.А. Грешняков, В.М. Чернов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2022. – Т. 14, № 4. – С. 52–58.

Патенты и свидетельства

A12. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023665084. Программа для теоретического вычисления межслоевого расстояния и межслоевых сдвигов в трехмерных кристаллах, составленных из фторографеновых монослоев / М.Е. Беленков, Э.И. Беленкова, Т.Е. Гарифьянова. – Заявка №2023660108. Дата поступления 15 мая 2023 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 12 июля 2023 г.