

## Ограничения фторирования графена на подложке

А. А. Артюх<sup>+</sup>, И. А. Михайлов\*, Л. А. Чернозатонский<sup>+\*1)</sup>

<sup>+</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

\*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова. Научная школа: Химия и технология полимерных материалов, 117997 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 ноября 2017 г.

После переработки 15 ноября 2017 г.

Дано объяснение экспериментально наблюдаемого неполного фторирования графена ( $\text{CF}_x$ ,  $x \leq 0.2-0.3$ ), помещенного на гладкую подложку. Показано, что атомы фтора ковалентно присоединяются преимущественно к малочисленным складкам или к дефектам графена с одной его свободной стороны.

DOI: 10.7868/S0370274X18010137

Свойства пленок из фторированного графена привлекают внимание исследователей, поскольку такой материал, во-первых, является полупроводником, а во-вторых, в отличие от графита, обладает высокой пористостью, что важно при использовании его в суперконденсаторах [1]. Недавно контролируемое фторирование однослойного графена (SLG) на  $\text{SiO}_2$ -подложке провели путем облучения ионами меди сэндвича из слоев  $\text{LiF}/\text{SLG}/\text{Cu}$  с дальнейшим перемещением  $\text{SLG-F}_x$  слоя ( $\text{F:C} = 0.06 \div 0.2$ ) на гладкую поверхность  $\text{SiO}_2$  [2]. В работе [3] путем экспозиции графена на подложке в потоке  $\text{XeF}_2$  был получен высокофторированный графен ( $\text{F:C} = 0.7$ ), который теряет F-атомы и спустя некоторое время становится устойчивым материалом с содержанием фтора около 20%. Но в этих работах не было объяснения неполного фторирования графена. Нашей задачей было найти причину формирования такой малофторированной структуры  $\text{SLG-F}_x$  на подложке.

Отметим, что фторирование объемного графита и графеновых пленок отличаются между собой по получаемой концентрации атомов фтора. Так, для интекалированного графита стехиометрическое соотношение F:C достигает величины 1.12 при длительном процессе фторирования с использованием газообразного фтора [4]. Концентрация фтора больше и для пористых графитов (расстояние между слоями в которых варьируется от 5.85 до 7.43 Å), за счет адсорбции с двух сторон отдельного монослоя и наличия пустот, где происходит скопление фтора [5]. Для тонких пленок при фторировании с обеих сторон соотношение варьируется от 0.2 до 0.5 [6], для мо-

нослоя графена на подложке это соотношение  $< 0.25$  [1, 7].

В данной работе нами предложено объяснение неполного фторирования графена, положенного на гладкую подложку. Показано, что при фторировании внешней стороны монослоя графена с небольшим количеством складок на подложке [2, 8] присоединение фтора происходит преимущественно только на изогнутые области или к дефектам графена (рис. 1). Косвенным подтверждением этому служит работа [9], в которой при фторировании размещенной на подложке дефектной графеновой пленки стехиометрическое соотношение F:C достигло 1.1 за счет появления вставок  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  на краях большого количества дефектов, но бездефектные области, как было отмечено авторами, остались непокрытыми атомами фтора.

При переносе графена на подложку за счет действия сил Ван-дер-Ваальса происходит его прилипание к гладкой подложке, обычно используемой в экспериментах. На большей площади графена наблюдается рябь высотой до 6 Å, а остальная часть представляет собою складки высотой до нескольких десятков нанометров (см. рис. 1).

Для количественных оценок процентного соотношения площади листа, более благоприятной для посадки и долгосрочного сохранения адсорбированных атомов области (на складках графена), к полной площади графенового слоя были взяты данные работ [8–13]. В них приведены полученные в атомно-силовых и сканирующих электронных микроскопах изображения графеновых тонких пленок и монослоев графена как на подложке, так и свободно расположенных. На всех рисунках видно, что на графене присутствуют явно выраженные складки (см., например,

<sup>1)</sup>e-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

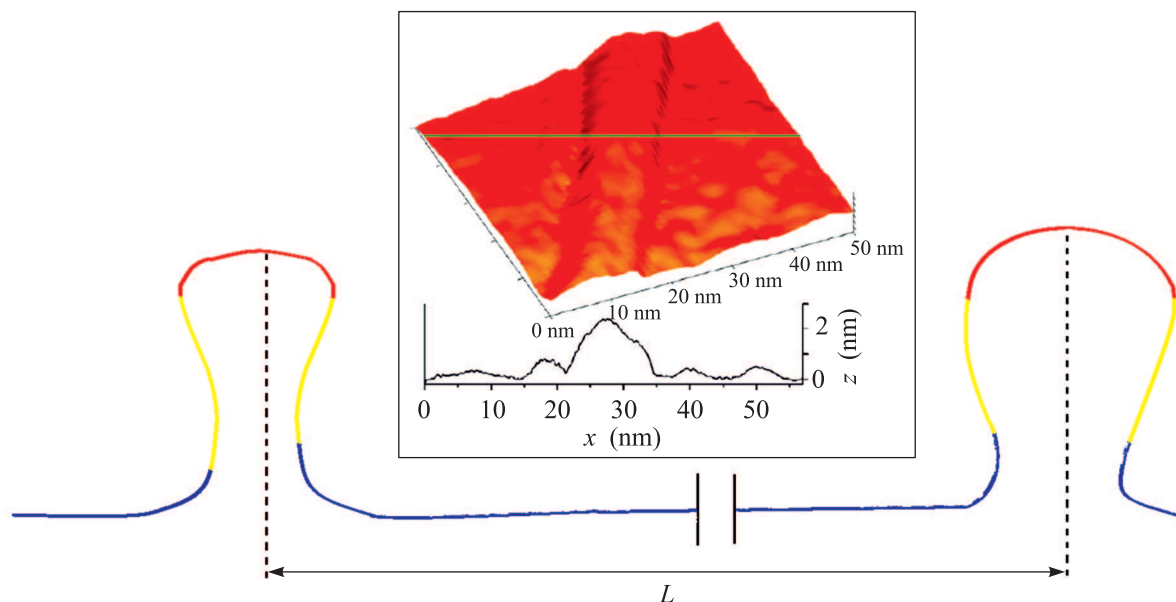


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема моно слоя графена со складками, размещенного на подложке: вершины складок, наиболее благоприятные для адсорбции фтора, выделены красным (темным) цветом, предвершинные – желтые (светлые) и синие (серые) – невыгодные области (пример СТМ-микрографии складки графена <sup>10</sup> приведен на вставке)

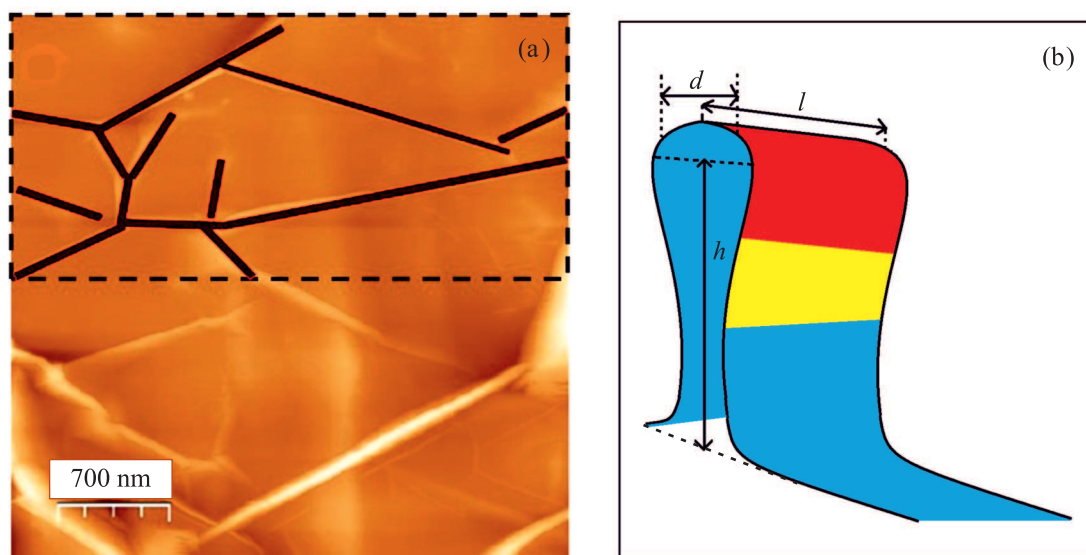


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Изображение сканирующего электронного микроскопа графеновой пленки, перемещенной на гладкую подложку [14] (в области, ограниченной штриховой линией, черными полосами показаны вершины «больших» складок, выгодные для адсорбции F-атомов; параметры складок: ширина 5–10 нм, длина > 1 мкм, высота 10–40 нм, также видно небольшое количество «малых» складок высотой  $\leq 1$  нм). (b) – Схема складки, цветами обозначены области, энергетически выгодные (красные, Red) и невыгодные (желтые, Yellow и голубые, Blue) для адсорбции фтора  $d$ ,  $l$ ,  $h$  – ширина вершины складки, ее длина и высота соответственно

рис. 2а) . Схема характерного вида складки приведена на рис. 2b. Синим выделена неблагоприятная область для адсорбции: это плоская часть листа и внутренняя поверхность графена, куда фтору трудно проникнуть. Желтым цветом обозначена

область со сменой кривизны, также невыгодная для адсорбции. Красная область – верх перегиба, наиболее благоприятная для адсорбции. Нами были оценены площади вершин складок на микрографиях, приведенных в работах [2, 8, 12, 13].

Полная площадь графенового листа на каждой микрографии была нами представлена в виде суммы:

$$S = S_p + S_r + S_f, \quad (1)$$

где  $S_p$  – площадь плоских участков листа графена и  $S_r = 2 \sum_i h_i l_i$  – площадь областей складок, неблагоприятных для адсорбции ( $h$  – высота, а  $l$  – длина  $i$ -ой складки);  $S_f = \sum_i \frac{\pi d_i}{2}$  – площадь, благоприятная для адсорбции по всем  $i$ -ым перегибам, площадь каждого из них примерно равна площади образующего сегмента углеродной нанотрубки (УНТ) диаметра  $d_i$ .

Процентное соотношение площади, благоприятной для адсорбции  $S_a$ , к полной площади поверхности листа будет выглядеть как

$$S_{\%} = S_a/S. \quad (2)$$

Складки на графене и графеновой пленке наблюдались и при их непосредственном приготовлении на поверхности кристалла никеля [13].

В табл. 1 сведены данные по расчетам процентного соотношения площади, благоприятной для адсорбции, к общей площади (по нескольким экспериментальным статьям с различными структурами). Видно, что для образцов на подложке площадь складок меньше, чем для свободно подвешенного графена, для которого эта величина достигает 40 % [8]. Обычно в свободно подвешенном графене с рябью процент адсорбированного фтора больше из-за более свободного доступа F-атомами двух его сторон. Таким образом, реальная площадь поверхности, благоприятной для адсорбции, будет больше, чем в случае с подложкой. В последнем варианте благоприятная для адсорбции площадь составляет около 20–25 % от общей площади графена, что соответствует адсорбции фтора в таком же соотношении F:C = 0.20 ÷ 0.25.

Чтобы убедиться в верности нашего объяснения, мы рассмотрели три случая модели:

- (i) присоединение одного атома фтора к плоскому листу графена;
- (ii) присоединение одного атома фтора к месту перегиба листа графена с шириной складки  $d > 1$  нм;
- (iii) присоединение одного атома фтора в районе дефекта-вакансии на плоском листе графена. Ожидалось, что данное присоединение будет наиболее энергетически выгодным за счет наличия оборванных связей на C-атомах вблизи вакансии.

Для описания взаимодействия фтор-углерод на исследуемой пленке был выбран метод сильной связи с самосогласованным расчетом функционала плотности заряда (SCC DFTB self-consistent-charge density

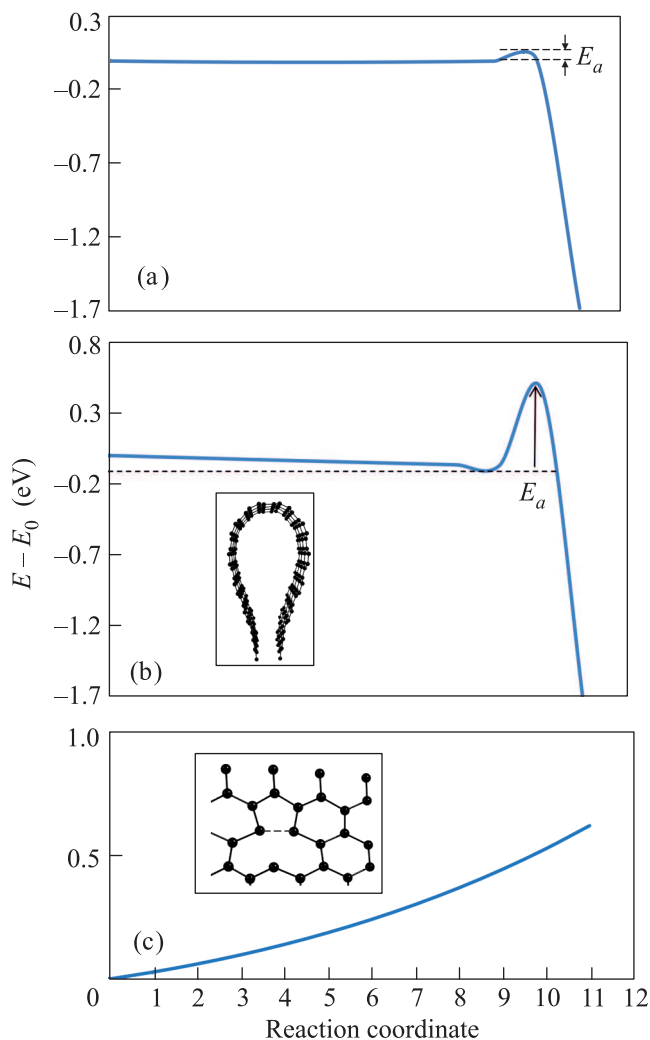


Рис. 3. (Цветной онлайн) Графики хода реакции: (а) – присоединение одного атома фтора к плоскому листу графена (в условиях периодических граничных условий); (б) – присоединение одного атома фтора к области перегиба листа графена с кривизной  $1 \text{ нм}^{-1}$ ; (с) – присоединение одного атома фтора в районе дефекта-вакансии на плоском листе графена. На вставках показаны атомные структуры используемых моделей

functional tight-binding [15]) с учетом взаимодействия Ван-дер-Ваальса [14]. При этом был использован набор параметров из работы [16]. Этот метод представляет собой комбинацию метода сильной связи и теории функциональной плотности, сохраняя основные особенности последнего, где используется приближенная схема решения уравнения Кона-Шема с линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО). Расчеты выполнялись в программном пакете DFTB+ [17].

При невозможности прямого временного моделирования (большой разницы временных мас-

**Таблица 1.** Данные по процентному отношению площади вершин складок к общей площади поверхности (расчет по схеме рис. 2, вставка)

Система	Отношение суммы площадей вершин складок к общей площади, $S\%$ (%)	Средняя ширина вершины складки, $d$ (нм)
Графеновая пленка на $\text{SiO}_2$ подложке [2]	6	20
Графен на подложке Ti/стекло [12]	8	10
Подвешенный графен [8]	24	1.3
Графеновая пленка, выращенная на Ni подложке (рис. 4 [13])	4	300

штабов между реальным временем установления стационарной картины адсорбции и молекулярно-динамического моделирования) был использован обычно применяемый подход теории переходного состояния, оценивающий вероятности перехода между состояниями из формы минимального энергетического пути (MEP) между начальным и конечным состояниями на поверхности потенциальной энергии системы [18]. Энергетические барьеры разрыва/образования C-F-связи рассчитаны методом эластичной ленты (NEB) [19], для этого определяется путь наименьшей энергии между начальным и конечным состояниями системы.

Графики полной энергии каждой системы как функции координат реакции приведены на рис. 3. Точка “0” – начальное состояние системы, где фтор находится на расстоянии  $3.5 \text{ \AA}$  от графена, точка “11” – конечное состояние – фтор ковалентно прикреплен к графену. Точки с “1” по “10” – промежуточные состояния (шаги) между молекулярно- и ковалентно-связанными системами;  $E_a$  – энергия активации или энергетический барьер, который надо преодолеть для присоединения атома фтора к поверхности графена. Как следует из графиков, энергетические барьеры уменьшаются. Так, при посадке F-атома на перегиб барьер присоединения равен  $0.44 \text{ эВ}$ , а барьер диссоциации  $2.34 \text{ эВ}$ , тогда как при адсорбции фтора на плоский лист они соответственно равны  $0.01$  и  $1.67 \text{ эВ}$ . Таким образом, области перегибов более благоприятны для такой адсорбции.

Тот факт, что химическая адсорбция легких атомов, включая водород, на искривленные углеродные поверхности (фуллерены [20], графитовые поверхности и углеродные нанотрубки [21–27]) энергетически выгодна, был установлен уже не раз теоретически и экспериментально. После присоединения первого легкого атома адсорбция последующих атомов

на выпуклую поверхность происходит сначала безбарьерно, но завершается вблизи границы смены кривизны, после которой происходит увеличение барьера реакции ковалентного присоединения, т.е. аналогично процессу адсорбции атомов водорода [24–27].

Обычно дефекты на графене (Стоун–Уоллеса топологического дефекта – SW или вакансии – V) составляют менее  $0.01\%$  его площади [28]. Для того, чтобы убедиться, что адсорбция небольшого количества фтора на “гладкую” часть графена, положенного на подложку, не приводит к его отслоению, была проведена оптимизация модельной структуры – адсорбированные атомы фтора на фрагменте графена площадью  $2.1 \times 2.2 \text{ нм}$  на кристаллическом слое кремния ( $S_{758}$  из шести рядов атомов – рис. 4а, б). Восемь атомов фтора, закрепленных на невысоких неровностях графена ( $< 0.3 \text{ нм}$ , см. рис. 4d [8]) наравне с двумя F-атомами на SW дефекте – рис. 4а (либо с тремя F-атомами на вакансии V – рис. 4б), не приводили к его отсоединению от подложки при соотношении C:F  $\approx 1:0.04$ . Однако то же количество фтора, присоединенного с одной стороны свободно подвешенного графенового фрагмента, приводит к его вспучиванию (рис. 4с), что отмечалось ранее при аналогичной адсорбции атомов водорода к одной стороне свободного графена [29].

Мы методом молекулярной динамики (МД) промоделировали также процесс осаждения фтора на графеновую полосу с различными по высоте и по форме наноскладками, стоящими на расстоянии друг от друга. Причем одна из складок с высотой  $0.5 \text{ нм}$  имела меньшую кривизну вершины, чем две других – высотой  $0.7$  и  $1 \text{ нм}$ , осаждение фтора на которые приводило к увеличению их кривизны и высоты, а в первой складке они уменьшались (рис. 5). Сила из-за возникшего напряжения на них подтягивала графен в областях между складками, выпрямляя ма-

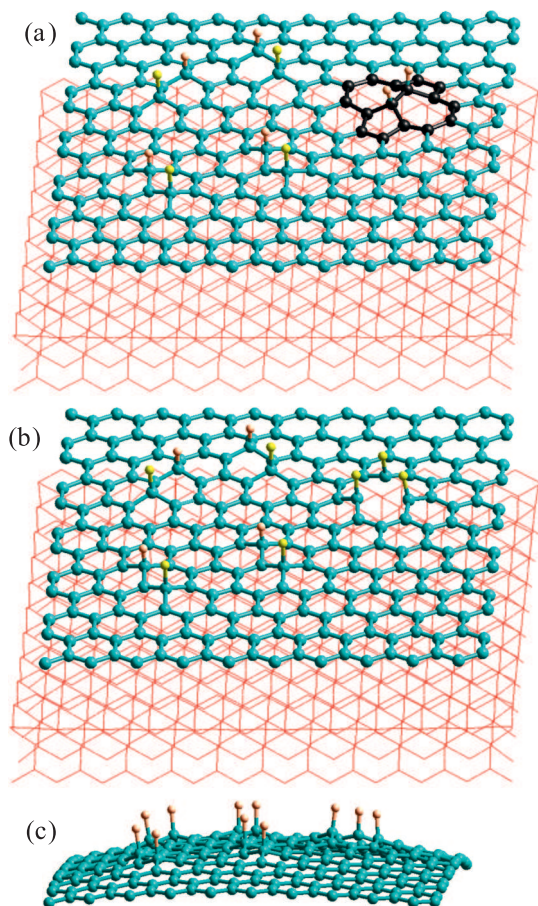


Рис. 4. (Цветной онлайн) Схемы оптимизированных фрагментов графена ( $2.1 \times 2.2$  нм) с адсорбированными атомами фтора (желтые – светлые) на поверхности кристалла кремния: (a) – структура  $C_{240}F_{10}(2SW) \approx CF_{0.042}$  с SW 5775 дефектом (черные атомы) (b) – структура  $C_{239}F_{11}(3V) \approx CF_{0.046}$  с вакансией. Восемь атомов фтора закрепились на невысоких неровностях графена ( $< 0.3$  нм). Кристаллический слой кремния из 758 атомов в 6 рядах показан в виде сетки, (c) – тот же фрагмент  $C_{239}F_{11}(3V)$  в свободном состоянии

лую складку. Этот эффект косвенно подтверждается фактом увеличения высот складок после фторирования в работе [2]. Он позволил нам ранее не принимать во внимание малозаметные складки (высотой  $< 0.5$  нм) при подсчете энергетически выгодной для фторирования площади графена.

Таким образом, мы показали, что образование не полностью фторированного графена, положенного на гладкую подложку, происходит по следующей схеме: атомы фтора адсорбируются с одной его стороны преимущественно на C-атомах на вершинах складок, поскольку именно на них энергетически выгодно ковалентно закрепиться F-атомом. При этом долж-

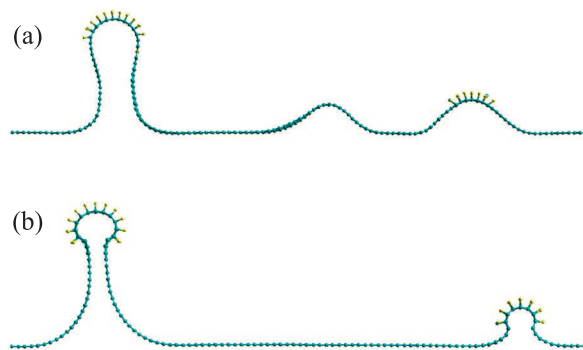


Рис. 5. (Цветной онлайн) Схема разрезов ленты графена (длиной 14 нм, шириной 2.5 нм) с адсорбированными атомами фтора (поверхность кристалла кремния не показана): (a) – перед оптимизацией – с тремя складками, (b) – после оптимизации структура становится с двумя складками, на вершинах которых первоначально был адсорбирован фтор, третья складка выполаживается

ны оставаться незаполненными относительно большие плоские области графена, прикрепленные к подложке силами Ван-дер-Ваальса. На этих областях фтор может удерживаться только слабыми молекулярными силами, что в продолжительном эксперименте абсорбирования в обычных условиях (атмосферное давление и комнатная температура) не приводит к его удержанию. Площадь поверхности, благоприятная для адсорбции, будет составлять не более 25% от общей площади, что соответствует соотношению F:C =  $0.2 \div 0.3$ . Представленные выводы объясняют экспериментальные данные о неполном заполнении фтором листа графена на подложке [2, 6]. Такая же ситуация должна возникать и при гидрировании графена, перемещенного на подложку [1–3, 7, 8], или синтезированного на ней [13]. Логично также спроецировать на процесс фторирования графена на подложке результаты работы [30]. Там МД-методом гидрирования графеновой мембраны на поверхности подложки  $15 \times 15$  нм ( $\approx 10^4$  атомов графена) было показано, что даже при высоких температурах до 600 К не происходит полного одностороннего гидрирования графена – превращения его в графон, поскольку этот процесс происходит путем образования некоррелированных кластерных доменов, как и следовало ожидать, возвышающихся над участками графена, прилипшими к подложке.

Полученные результаты особенно важно учитывать при создании планарных нанoeлектронных схем на основе  $GF_x$ -пленок на гладких подложках, а также при фторировании слоистых композитов, в которых графеновые слои покрывают плоские компоненты композита. Отметим, что эксперимент [13], где были получены изгибом подложки периодиче-

ски расположенные складки на графене, открывает возможность создания сверхрешеток на графене с периодически чередующимися нанополосами графен/графен с ковалентно присоединенными F- или H-атомами, ранее теоретически рассмотренные в [31].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ офи-м # 16-29-062тов 01. Авторы благодарны за обсуждение В.А. Демину и С.Д. Варфоломееву.

1. W. Feng, P. Long, and Y. Feng, *Advanced Science* **3**, 1500413 (2016).
2. S. Entani, M. Mizuguchi, H. Watanabe, L. Yu. Antipina, P.B. Sorokin, P.V. Avramov, H. Naramoto, and S. Sakai, *RSC Advances* **6**, 68525 (2016).
3. R. Stine, W.-K. Lee, K.E. Whitener Jr., J.T. Robinson, and P.E. Sheehan, *Nano Lett.* **13**, 4311 (2013).
4. J.L. Margrave, R.B. Badachape, J.L. Wood, and R.J. Lagow, *Superstoichiometrical carbon monofluoride and methods of preparing stable carbon monofluorides of various stoichiometries*, U.S. Patent No. 3674432, C01B 7/00, publ. 07.04.72.
5. В.Н. Митькин, *Журнал структурной химии* **44**, 99 (2003).
6. A.V. Okotrub, K.S. Babin, A.V. Gusel'nikov, I.P. Asanov, and L.G. Bulusheva, *Phys. Stat. Solidi B* **247**, 3039 (2010).
7. W.H. Lee, J.W. Suk, H. Chou, J. Lee, Y. Hao, Y. Wu, R. Piner, D. Akinwande, K.S. Kim, and R.S. Ruoff, *Nano Lett.* **12**, 2374 (2012).
8. R. Zan, C. Muryn, and U. Bangert, *Nanoscale* **4**, 3065 (2012).
9. R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil et al. (Collaboration), *Small* **6**, 2877 (2010).
10. H. Cao, Q. Yu, R. Colby, D. Pandey, C.S. Park, J. Lian, D. Zemlyanov, I. Childres, V. Drachev, E.A. Stach, M. Hussain, H. Li, S.S. Pei, and Y.P. Chen, *J. Appl. Phys.* **107**, 044310 (2010).
11. K. Hu, P. Cao, and J.R. Heath, *Nano Lett.* **9**, 4446 (2009).
12. B.-J. Park, J.-S. Choi, H.-S. Kim, J.R. Jeong, H.J. Choi, H.J. Jung, M.W. Jung, K.S. An, and S.G. Yoon, *Sci. Rep.* **5**, 9610 (2015).
13. T.V. Tyurnina, R.R. Ismagilov, A.V. Chuvilin, and A.N. Obraztsov, *Phys. Stat. Solidi B* **247**, 3010 (2010).
14. M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
15. M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, and E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **114**, 5149 (2001).
16. C. Koehler and Th. Frauenheim, *Surf. Sci.* **600**, 453 (2006).
17. B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5678 (2007).
18. D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **128**, 134106 (2008).
19. G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, *Progress on Theoretical Chemistry and Physics*, ed. by S. D. Schwartz, Kluwer Academic Publishers (2000), p. 269-300.
20. Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, *Фуллерены: учебное пособие*, Экзамен, М. (2005).
21. R. C. Haddon *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1797 (1997).
22. Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх, Д.Г. Квашнин, *Письма в ЖЭТФ* **9**, 290 (2012).
23. M. Marchand, C. Journet, D. Guillot, J.-M. Benoit, B.I. Yakobson, and S.T. Purcell, *Nano Lett.* **9**, 2961 (2009).
24. Т.Ю. Астахова, Г.А. Виноградов, О.Д. Гурин, М. Менон, *Изв. АН. Серия хим.* **5**, 704 (2002).
25. И.В. Запороцкова, А.О. Литинский, Л.А. Чернозатонский, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 799 (1997).
26. N.G. Lebedev, L.V. Zaporotskova, and L.A. Chernozatonskii, *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 548 (2004).
27. M. Adamska and U. Narkiewicz, *J. Fluorine Chem.* **200**, 179 (2017).
28. A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, and C. Casiraghi, *Nano Lett.* **12**, 3925 (2012).
29. D. Yu and F. Liu, *Nano Lett.* **7**, 3046 (2007).
30. C.F. Woellner, P.A.S. Autreto, and D.S. Galvaeo, *MRS Advances* **1**, 1429 (2016).
31. Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, Е. Белова, J. Brüning, А.С. Федоров, *Письма в ЖЭТФ* **85**, 84 (2007).