https://doi.org/10.15350/17270529.2022.1.6

УДК 544.022.34

Особенности адсорбции фтора и водорода на поверхности турбостратного графена

Н. Г. Бобенко, Ю. А. Чумаков, А. А. Белослудцева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4

Аннотация. На основе метода имитационного моделирования проведено исследование структуры идеального и дефектного турбостратного графена для большого числа атомов. Разработан и реализован алгоритм выделения сверхструктур с AA-, AB- и BA-укладками на поверхности турбостратного графена. Исследована зависимость концентрации фтора и водорода от угла поворота между слоями для четырех типов центров адсорбции. Определена максимальная концентрация атомов адсорбата при полном покрытии исследуемых центров адсорбции и углы поворота между слоями, при которых она достигается. Рассчитаны параметры ближнего порядка, на основе анализа которых для двух конфигураций сделаны выводы о возможности формирования ближнего и дальнего порядка различного типа на интервале углов от 2° до 58° при фторировании и гидрировании турбостратного графена. Полученные результаты могут быть полезны при изучении функционализации материалов с гексагональной структурой с такими же типами центров адсорбции, что и в турбостратного графена.

Ключевые слова: турбостратный графен, структура, моделирование, слои, ближний порядок, дальний порядок.

✉ *Надежда Бобенко, e-mail: nbobenko@ispms.ru*

The Features of Fluorine and Hydrogen Adsorption on the Surface of Twisted Bilayer Graphene

Nadezhda G. Bobenko, Yuriy A. Chumakov, Anna A. Belosludtseva

Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS (2/4, Academichesky Ave., Tomsk, 634021, Russian Federation)

Summary. In the present paper, the simulation method is used to study the structure of the original and defective twisted graphene with a large number of atoms. An algorithm for determining AA-, AB-, and BA-superstructures on a twisted graphene surface has been developed and implemented. The dependence of the concentration of fluorine and hydrogen on the twist angle has been studied for four adsorption centers (AA, AB, and fullerene-like structures C_{48} and C_{72}). The maximum concentration of adsorbate atoms for complete coverage of the studied adsorption centers and the corresponding twist angles are found. Cowley's short-range order parameters are calculated. An analysis of these parameters shows that short- and long-range order is possible in fluorinated and hydrogenated twisted graphene at angles from 2° to 58°. The concentrations and rotation angles, at which foreign atoms are an impurity or form areas with short-range and long-range order, are determined from the calculated concentration dependences of the short-range order parameters. The results can be useful for determining the optimal rotation angles for layers in twisted graphene, which are more or less subject to surface functionalization by fluorine and hydrogen. The investigation carried out is important for studying the functionalization of materials with a hexagonal structure and similar adsorption centers. The obtained qualitative agreement between the experimental and theoretical data on the study of the processes of hydrogenation and fluorination of twisted bigraphene confirms the applicability of the proposed approach to solving the problems.

Keywords: twisted graphene, structure, simulation, adsorption centres, short-range and long-range order.

✉ *Nadezhda Bobenko, e-mail: nbobenko@ispms.ru*

ВВЕДЕНИЕ

Изучение уникальных свойств турбостратного биграфена (ТБГ), привлекает внимание исследователей по всему миру. Прогнозируется, что использование ТБГ может произвести революцию в целых отраслях промышленности: производство и хранение энергии, датчиков и др [1].

Структура идеального ТБГ состоит из двух графитовых листов, повернутых друг относительно друга [1]. Возможные углы поворота ТБГ ограничены условием симметрии гексагональной решетки ($0° < \theta < 60°$) и образуют дискретный набор [2]. Вращательное смещение листов в ТБГ приводит к образованию дальнодействующей муаровой сверхструктуры с элементарной ячейкой, содержащей от нескольких десятков атомов для больших углов $\theta > 10°$ до нескольких тысяч атомов при $\theta < 10°$[3].

Физико-химические свойства ТБГ могут быть настроены углом поворота [4]. Два слоя ТБГ демонстрируют линейную дисперсию электронных полос вблизи уровня Ферми, аналогичную многослойному графену и скорость Ферми, близкую к однослойному графену при $10° < \theta < 50°$ [5]. Малые углы вращения ($\theta < 10°$ и $\theta > 50°$) индуцируют сильно коррелированные электроны, что порождает новый набор необычных физических свойств: угловую зависимость сингулярностей Ван Хова, проявление сверхпроводимости или свойств топологического изолятора для определенных углов, уменьшение скорости Ферми для углов ниже критического значения и др. [3 – 5].

Проведенные исследования показали, что помимо угла поворота, свойства ТБГ можно настраивать типом подложки, тепловой постобработкой, функционализацией и др. [1, 6 – 13]. Отметим, что под функционализацией графена подразумевается присоединение атомов или групп атомов к верхнему слою ковалентным или нековалентным образом с целью придания материалу новых свойств. Экспериментальные и теоретические исследования ТБГ позволили обнаружить, что функциональные группы на его поверхности распределены неравномерно, а фторирование ТБГ эффективнее двухслойного AB-графена при одинаковых экспериментальных условиях [10, 11]. Исследователи [2, 11] связывают это с тем, что в суперячейках ТБГ присутствуют области высокой симметрии (AA, AB(BA) и фуллереноподобные каркасные структуры), являющиеся центрами адсорбции. Для углов закручивания θ в диапазоне от 0° до 16° (или от 44° до 60°) имеют место домены со стэкингом AA или AB(BA); вне этого диапазона центры адсорбции аналогичны возникающим при $\theta = 30°$ каркасным фуллереноподобным структурам. Проведенные методом функционала плотности расчеты [11] показали, что в зависимости от типа укладки атомы адсорбата располагаются по-разному. Проведенное экспериментальное исследование адсорбции водорода в зависимости от времени показало, что максимальная концентрация атомов адсорбата в ТБГ определяется углом закрутки [13].

Присутствие в структуре ТБГ сверхструктур из-за различного максимального расстояния между слоями для разной укладки ($d_{AA} = 3.61$ Å и $d_{AB} = 3.34$ Å) приводит к гофрировке его поверхности [2]. Гофрировка отсутствует при $20º < \theta < 40º$ и появляется при $\theta < 20º$ и $\theta > 40º$. Зависимость степени гофрированности поверхности от угла определяет взаимодействие между слоями ТБГ и допирование ТБГ подложкой, которые обусловливают его прочностные, электронные и другие свойства [1, 14].

В зависимости от концентрации адсорбированных при функционализации атомов и допированнии ТБГ подложкой, структурные дефекты материала могут быть точечными или образовывать области ближнего и дальнего порядка. Это подтверждается SEM-, TEM-изображениями, а также изменением интенсивностей, размытия и положения D пика исследованного методами Рамановской спектроскопии по-разному обработанного ТБГ [15 – 16]. Существующие на настоящий момент теоретические методы не позволяют определить концентрационные границы типов дефектов из-за больших размеров суперячейки ТБГ при малых углах, а экспериментальное решение данной задачи затруднено многообразием углов закрутки и видов подложки и функционализации материала.

В настоящей работе с использованием методов имитационного моделирования будет изучена структура чистого и функционализированного ТБГ. Будет представлен разработанный алгоритм определения доли областей с разной укладкой в ТБГ. Создана на основе этого алгоритма модель, позволяющая рассчитать зависимость доли площадей сверхструктур и максимальной концентрации адсорбированных F и H от угла поворота между слоями ТБГ. С использованием компьютерного моделирования будут определены границы концентраций и углов, при которых в следствие функционализации фтором и водородом поверхности может формироваться ближний и дальний порядок в ТБГ.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

С момента начала исследования кристаллической структуры различных материалов использование методов имитационного моделирования в последние десятилетия стало почти обязательным [17 – 19]. Это в значительной степени связано с тем, что методология такого подхода позволяет численно решать ряд задач с графическими приложениями, избегая при этом больших энерго- и временных затрат, которые требуются при использовании других подходов для проведения исследований структурных и других особенностей, когда необходимо учитывать большое число атомов. Насколько известно авторам, приложения (как бесплатные, так и платные), которые позволяют исследовать структурные свойства двухслойного графена в широком диапазоне углов поворота слоев, отсутствуют. Поэтому нами был разработан оригинальный программный комплекс.

Программное обеспечение (ПО) создано с использованием C++ в среде разработки Code:Blocks. Использование библиотек OpenGL 4.3 позволило визуализировать структуру и реализовать возможность выбора атома углерода, добавления атомов другого сорта, менять расстояние между атомами примеси и решеткой графена, строить различные связи. На рис. 1 приведена структура ТБГ с отмеченными обсуждаемыми ниже параметрами и областями.

Размер прямоугольных слоев графена задавался независимо в двух перпендикулярных направлениях (P – число атомов вдоль оси Ox, Q – вдоль оси Oy, рис. 1). Сетка слоя графена размером P на Q строилась в виде правильных шестиугольников с шагом решетки, согласованным с экспериментальным значением $a_0 = 0.146$ нм [11]. В соответствии с правилами, выведенными путем наложения условий соизмеримости [3], однозначная взаимосвязь между (m, n) и θ имеет вид:

$$\cos\theta = \frac{n^2 + 4nm + m^2}{2\left(n^2 + nm + m^2\right)}, \tag{1}$$

где m, n – индексы, которые позволяют описать любой соразмерный ТБГ.

Размер суперячейки определяется согласно [3]:

$$L = a_0\sqrt{3\left(n^2 + mn + n^2\right)}. \tag{2}$$

При решении поставленных в настоящем исследовании задач можно допустить, что оба слоя графена плоскопараллельны независимо от угла скручивания, поэтому при расчетах положений атомов одного слоя относительно другого обработка координаты z опускалась, а расстояние между слоями $h = 0.34$ нм [2] фиксировано и выбрано в соответствие с рассчитанным для углов $20° < \theta < 40°$, когда гофрировка поверхности ТБГ отсутствует.

Каждому атому нижнего слоя присваивались координаты $\left(x_i, y_i, z_i\right)$, а верхнему слою $\left(x_i', y_i', z_i'\right)$, соответственно. Для преобразования координат верхнего слоя графена при повороте на заданный угол θ использовали матрицу поворота:

$$M(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}, \tag{3}$$

а преобразование координат проводилось согласно выражению:

$$\begin{pmatrix} x_i' \\ y_i' \end{pmatrix} = M(\theta)\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Поворот одного слоя двухслойного графена относительного другого осуществляется относительно оси, перпендикулярной слоям (параллельно оси Oz), проходящей через центральные атомы верхнего и нижнего слоев по часовой стрелке для $\theta > 0$. Полученные таким образом структуры ТБГ при $\theta_{min} = 0$ совпадают с двухслойным АА-графеном, а при $\theta_{max} = 60$ переходят в АВ-графен.

Определение долей от общей площади поверхности, соответствующих областям высокой симметрии АА, АВ и ВА в структуре ТБГ, производилось с выбранной точностью ε и реализовалось в несколько этапов по описанному ниже алгоритму. На первом этапе рассчитывалось число шестиугольников S_0, попадающих в область расчета – область наложения двух графеновых слоев. Далее определялось число шестиугольников каждого типа структур S_i. На последнем этапе считались доля i-й структуры в площади поверхности $\chi_i = \frac{S_i}{S_0}$.

Выявление в структуре ТБГ областей с укладкой АА (рис. 1, розовые шестиугольники) реализовано в два этапа: на первом этапе производился поиск шестиугольников, расстояние между центрами которых в проекции на плоскость одного из слоев, было меньше заданной точности ε; на втором этапе из сопоставления соответствующих атомов решетки выбранных шестиугольников находили максимальное отклонение этих атомов в плоскости одного из слоев. Если максимальное отклонение было меньше заданной точности, то полагали, что структура, состоящая из этих двух шестиугольников, относится к области с АА-симметрией. Математически эти условия могут быть записаны в виде системы:

$$\begin{cases} \sqrt{\left(x_{ci} - x_{cj}^{'}\right)^2 + \left(y_{ci} - y_{cj}^{'}\right)^2} < \varepsilon, i = 0..P,\ j = 0..Q \\ \max\left(\sqrt{\left(x_i - x_j^{'}\right)^2 + \left(y_i - y_j^{'}\right)^2}\right) < \varepsilon, \quad i = 1..6,\ j = 1..6 \end{cases} \quad (5)$$

Здесь (x_c, y_c) и (x'_c, y'_c) – координаты центров шестиугольников в верхнем и нижнем слое, соответственно. Если хотя бы одно из условий этой системы не выполнялось, то такая структура не учитывалась в расчетах.

Для определения АВ-областей (рис. 1, зеленые шестиугольники) выявляли шестиугольники *нижнего слоя*, центры которых удовлетворяли условию:

$$\sqrt{\left(x_i - x_{cj}^{'}\right)^2 + \left(y_i - y_{cj}^{'}\right)^2} < \varepsilon,\ i = 0..P,\ j = 0..Q. \quad (6)$$

Критерием соответствия ВА-структур (рис. 1, оранжевые гексагоны) было выявление шестиугольников, у которых центры *верхнего слоя* удовлетворяли условию:

$$\sqrt{\left(x_{ci} - x_j^{'}\right)^2 + \left(y_{ci} - y_j^{'}\right)^2} < \varepsilon,\ i = 0..P,\ j = 0..Q. \quad (7)$$

Определенные из вышеописанных условий области высокой симметрии выделялись различными цветами в структуре ТБГ. Минимальные значения ε позволяют определить наиболее предпочтительные положения адсорбционных центров для сверхструктур АА и АВ(ВА). Увеличение ε иллюстрирует эволюцию адсорбции вблизи этих центров с увеличением концентрации чужеродных атомов. Примеры идентификации сверхструктур для разных ε при фиксированном угле поворота показаны на рис. 2. Возможность прослеживания эволюции адсорбции важно как для изучения функционализации поверхности ТБГ, так и для образования структур диамана, образующегося при ковалентном связывании атомов водорода, адсорбированных на поверхности материала [20].

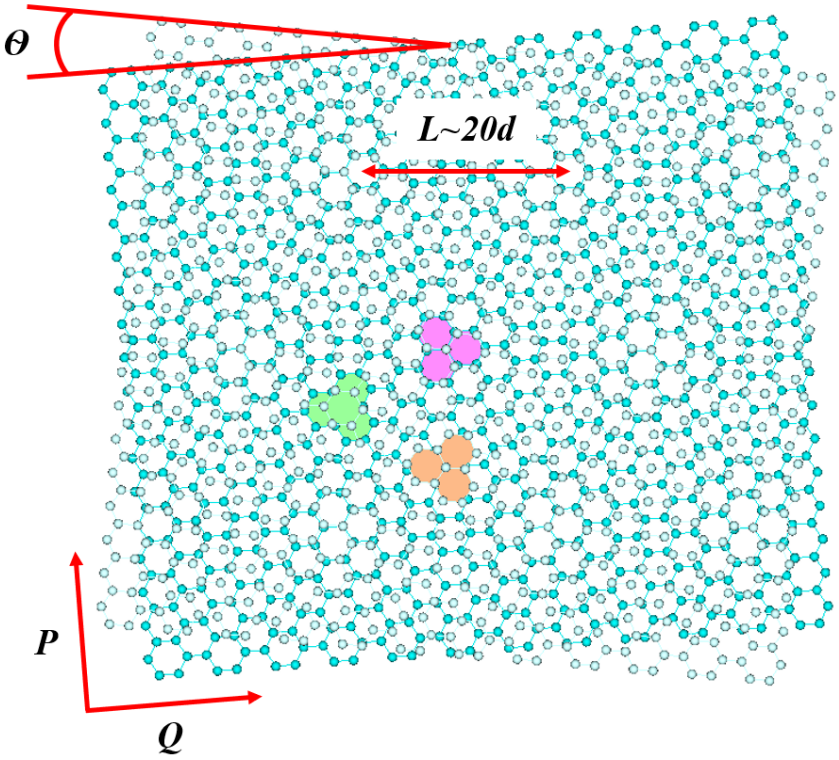

Рис. 1. Структура ТБГ с отмеченными основными параметрами: нижний слой графена (голубые атомы), верхний слой графена (светло-голубые атомы), области с AB- (зеленые шестиугольники), BA- (оранжевые шестиугольники), AA-укладками (розовые шестиугольники)

Fig. 1. Structure of tBLG with the main parameters: lower graphene layer (dark blue atoms), upper graphene layers (light blue atoms), domains with AB- (green hexagons), BA- (orange hexagons), and AA-stacking (pink hexagons)

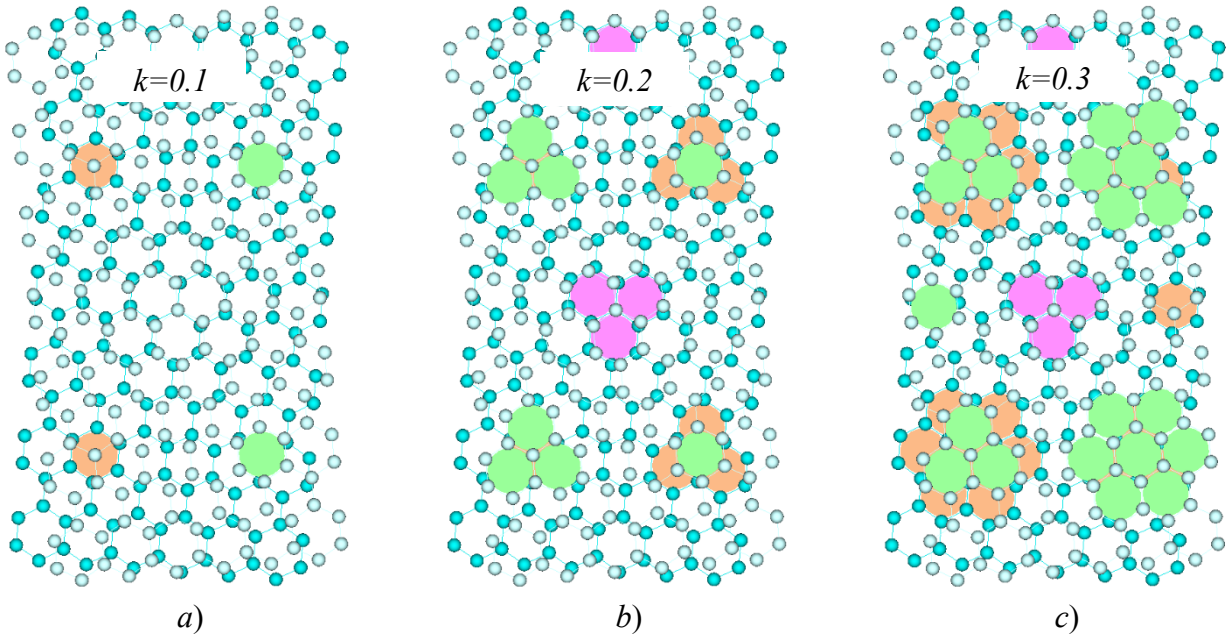

Рис. 2. Суперструктуры ТБГ при *k = 0.1* (*a*), *k=0.2* (*b*), *k=0.3* (*c*) и *θ* = 9.43°

Fig. 2. Superstructures of tBLG at k=0.1 (a), k=0.2 (b), k=0.3 (c) and θ=9.43°

Проведенные ранее расчеты [21] показывают, что в графене существует четыре различных положения атома адсорбата: top site – непосредственно над атомом углерода; bridge site – в центре двух последовательных атомов углерода (ближайших соседей); hallow site – полая конфигурация в центре шестиугольника, bridge site 2 – между двумя непоследовательными атомами углерода (вторыми соседями).Чужеродные атомы могут находиться на разном расстоянии от слоя, в слое и между слоями ТБГ. При моделировании структуры с дефектами реализована возможность добавлять атомы во все вышеуказанные положения. Пример четырех основных положений представлен на рис. 3.

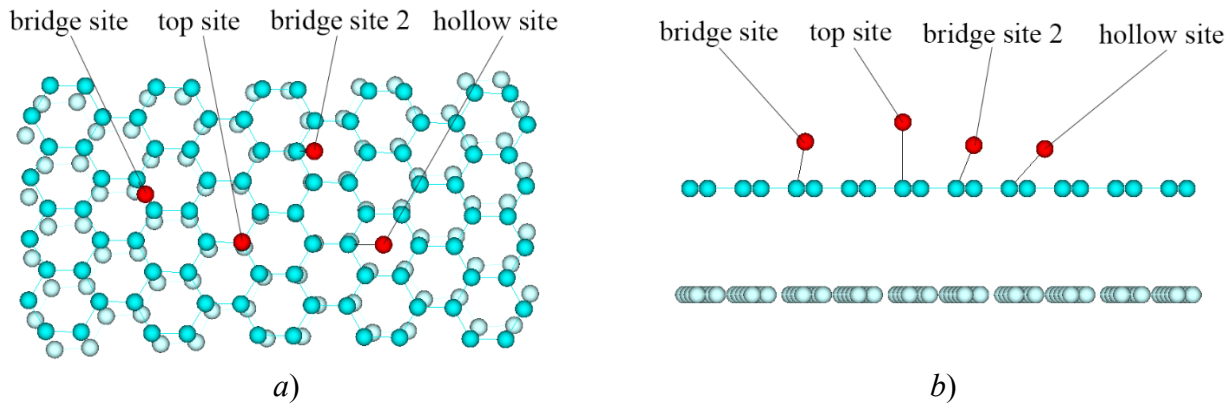

Рис. 3. Примеры возможных положений атома адсорбата в структуре ТБГ. Вид сверху (*a*) и вид сбоку (*b*)

Fig. 3. Possible positions of adsorbate atoms in tBLG. Top view (a), and side view (b)

В ТБГ вращение верхнего и нижнего слоя нарушает высокую симметрию AA и AB двухслойного графена. Это приводит к тому, что положения атома адсорбата зависит от угла поворота между слоями и типа центра адсорбции, к которому прикрепляется [11 – 13].

Различия энергий взаимодействия между атомами одного и разных типов в областях с различной укладкой (AA, AB и т. д.) может быть достаточно для того, чтобы вблизи каждого из атомов находились преимущественно соседи того или иного типа. В этих случаях говорят о корреляции во взаимном расположении атомов. Такое перераспределение атомов может привести к формированию локальных областей ближнего порядка. Мерой ближнего порядка является отношение $\frac{N_i^{AB}}{Nc_Ac_Bz_i}$, где N_i^{AB} – число пар атомов A и B (где A и B – атомы двух сортов), находящихся на расстоянии r_i друг от друга, $Nc_Ac_Bz_i$ – число пар атомов A и B, которые находились бы на этом расстоянии при совершенно случайном расположении узлов решетки. Здесь N – общее число атомов в сфере, z_i – число узлов на i-й координационной сфере, c_A и c_B – концентрации атомов двух типов ($c_B = 1 - c_A$). В связи с этим параметр ближнего порядка в ТБГ вблизи однотипных адсорбционных центров для i-й координационной сферы можно рассчитать следующим образом [22, 23]:

$$\alpha_i = 1 - \frac{N_i^{AB}}{Nc_Ac_Bz_i}.$$

Ниже мы представим результаты расчетов на примере фторированного и гидрированного ТБГ, так как для этих материалов существуют данные о конфигурациях атомов фтора и водорода для разных типов сверхструктур, а также экспериментальные данные, позволяющие провести верификацию предлагаемого подхода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для проведения расчетов на первом этапе был определен оптимальный размер решетки ТБГ. Расчеты показали, что при фиксированных ε, θ, $P > 100$ и $Q > 100$, $\chi_i = const$. Поэтому, для определения θ использовали значения m и n от 0 до 50.

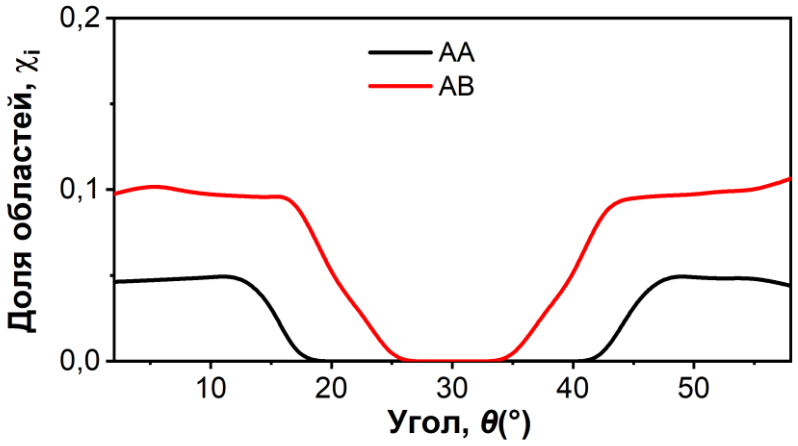

Рис. 4. Зависимость долей структур AA (черная кривая) и AB (красная кривая)

Fig. 4. Fraction of AA- (black line) and AB-structures (red line)

Точность расчетов ε в настоящей работе подбиралась на основе предыдущих теоретических исследований функционализированного ТБГ [11, 24]. В [11] исследована адсорбция фтора и водорода на ТБГ. Показано, что слои, повернутые друг относительно друга на углы 9.43° и 13.17°, приводят к идеально соизмеримым бислоям, но при $\theta = 30°$ слои становятся соизмеримыми только при небольшом напряжении относительно равновесного параметра решетки однослойного графена. Гидрирование и фторирование также приводит к увеличению длин С-С связей на 10 % по сравнению со структурами при $\theta = 0$ и $\theta = 60°$. Учет деформации листа графена и подбор параметров, приводящих к совпадению с [11] форм и частоты появления структур AA и AB при разных углах поворота, позволили получить оптимальное значение $\varepsilon \approx 0.2a_0$. С выбранным значением точности далее было проведено исследование структуры ТБГ при варьировании θ в широком диапазоне.

Результаты расчетов долей структур с AA- и AB-укладкой приведены на рис. 4. Области с укладкой AA отсутствуют при $17 < \theta < 42$, а с укладкой AB при $25 < \theta < 35$ для выбранного значения ε, что качественно согласуется с данными [2]. Доля областей с укладкой AA меньше, чем для областей AB на всем интервале углов за исключением приближения к AA-структуре, то есть $\theta \to 0$. Доля областей AA постоянная при $5 < \theta < 12$ и $45 < \theta < 52$, а AB при $7 < \theta < 15$ и $42 < \theta < 53$. При этом области высокой симметрии различны по форме и формируются разным числом шестиугольников: от 1 до 42 с максимальными значениями при углах $\to 0$ и $\theta \to 60$, а значит, способны адсорбировать на поверхности разное число чужеродных атомов. Примеры структур и изменение периодичности суперячейки для четырех значений углов представлено на рис. 5.

Зависимость концентрации фтора и водорода $c(\theta)$ при покрытии различных центров адсорбции от θ была исследована на следующем этапе. В [10] было показано, что длины плоскостных связей С-С меняются в зависимости от угла поворота и составляют до 0.153 нм для гидрированной поверхности и до 0.156 нм – для фторированной. Чтобы учесть возможное растяжение ячейки при повороте и гидрировании, фторировании, расчет $c(\theta)$ проводился для всех четырех возможных центров адсорбции (AA- и AB-структур, C48 и C72 фуллереноподобных каркасных структур).

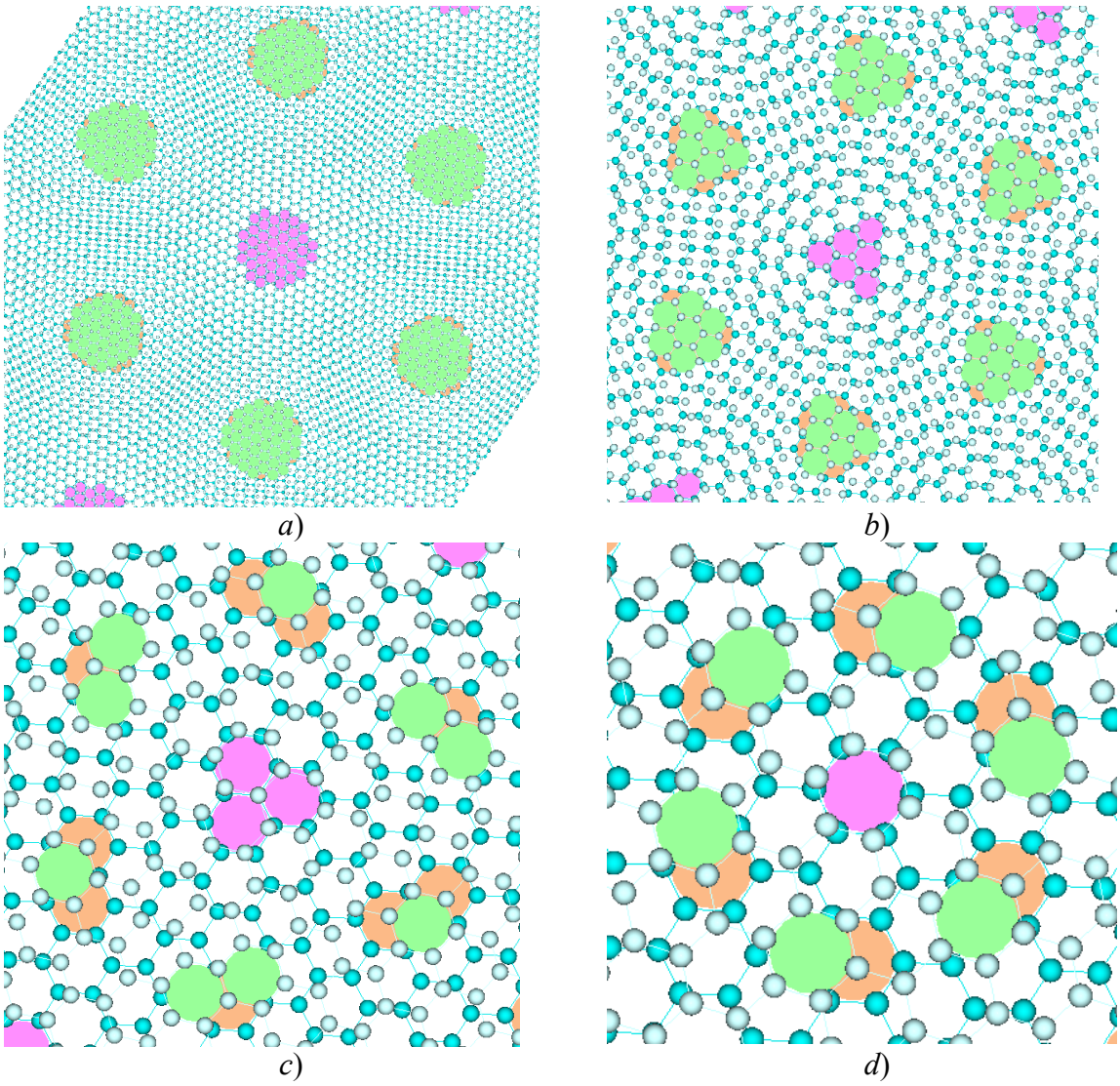

Рис. 5. Размер и форма областей с укладками AA (розовые шестиугольники) и AB/BA (зеленые/оранжевые шестиугольники): 42 шестиугольника при $\theta = 2°$ (*a*), 6 шестиугольников при $\theta = 5°$ (*b*), 2–3 шестиугольника при $\theta = 10°$ (*c*), и одинарные шестиугольники при $\theta = 15°$ (*d*)

Fig. 5. Size of domains with AA (pink hexagons) and AB/BA (green/orange hexagons) superstructures: 42 hexagons at θ = 2° (a), 6 hexagons at θ = 5° (b), 2–3 hexagons at θ = 10° (c), and individual hexagons at θ = 15° (d)

Расчет проводился в предположении, что положение чужеродных атомов в каждом типе адсорбционных центров не зависит от угла поворота, что подтверждается предыдущими теоретическими исследованиями [11 – 12, 24]. Поэтому положение атомов газа для разных типов адсорбционных центров было выбрано в соответствии с расчетами [11, 24] без дополнительной минимизации энергии: top-site для областей AA и AB, bridge-2 site для фуллереноподобных структур C48 и C72 (рис. 3).

Результаты расчетов приведены на рис. 6 $c(\theta)$ имеет 3 пика, обусловленных осаждением газов на разные сверхструктуры. Пики вблизи $\theta \approx 12°$ и $\theta \approx 50°$ обусловлены центрами адсорбции типа AA или AB, а вблизи $\theta \approx 30°$ – формирование C48 и C72 каркасных фуллереноподобных структур. Мы предполагаем, что ТБГ с углами закручивания, при которых достигается максимальная концентрация, должны лучше поддаваться сорбции различных газов.

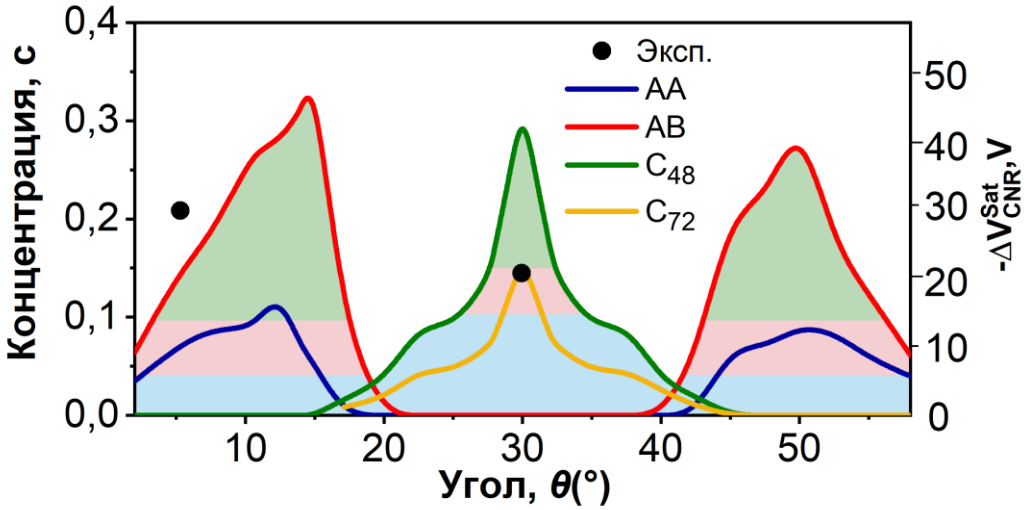

Рис.6. Зависимость концентрации чужеродных атомов от угла поворота в ТБГ. Концентрационные границы областей, образующих различный структурный беспорядок, закрашены разными цветами: синяя область – область концентрации примеси, розовая – области ближнего порядка, зеленая – области дальнего порядка

Fig. 6. Dependence of the concentration of foreign atoms on the twist angle in tBLG. The concentration boundaries of the regions forming different structural disorder filled with different colors: blue area is impurity regions, pink is short-range order regions, and green is long-range order regions

Проведенные расчеты $c(\theta)$ качественно согласуются с экспериментальными данным [8], где исследована адсорбция водорода на поверхности ТБГ для различных углов закручивания (0, 5 и 30). Согласно полученным результатам, величина $-\Delta V_{CNR}^{Sat}(V)$ (параметр, пропорциональный количеству адсорбата) при $\theta = 5^{\circ}$ в 1.5 раза выше, чем при $\theta = 30^{\circ}$ (черные круги на рис. 6). В [25] показано, что энергия адсорбции E_{ads} водорода на AA- и AB-суперструктурах различается на 0.07 эВ в ТБГ при $\theta = 9.43^{\circ}$ и величина E_{ads} увеличивается на 0.02 эВ при достижении $\theta = 6^{\circ}$. Энергии адсорбции водорода при $\theta = 30^{\circ}$ в литературе нами обнаружены не были. Однако, рассчитанные в [25] энергии связи для конфигураций C48 в два раза ниже, чем для C72, а для AA и AB так же, как и E_{ads}, различаются мало. Согласно этому гидрированные области в местах с AB- и AA-укладкой при $\theta = 5^{\circ}$ одинаково стабильны, а конфигурации C72 при $\theta = 30^{\circ}$ более стабильны, чем C48. Сопоставив полученные в настоящей работе значения концентраций c(AA)+c(AB) при 5 градусах и (C72) при 30 с экспериментальными данными, мы получили, что отношение рассчитанных концентраций количественно совпадают с отношениями $-\Delta V_{CNR}^{Sat}(V)$ из эксперимента [8], то есть:

$$\frac{c_{AA}(5^{\circ}) + c_{BA}(5^{\circ})}{c_{C72}(30^{\circ})} \approx \frac{-\Delta V_{CNR}^{Sat}(5^{\circ})}{-\Delta V_{CNR}^{Sat}(30^{\circ})} \qquad (9)$$

Возможность формирования структур ближнего и дальнего порядка была исследована на следующем этапе. Расчет параметров ближнего порядка был ограничен только первой координационной сферой, так как согласно расчетам [26] длины связи $d_{C\text{-}H} = 0.11$ нм и $d_{C\text{-}F} = 0.14/0.16$ нм, то есть $\approx a_0$. Конфигурации фтора и водорода для рассматриваемых сверхструктур определены в [11, 24], где показано, что атомы H и F в AA- и AB-сверхструктурах располагаются в top site, а в C48 и C72 – bridge site 2. Поэтому при расчетах параметров ближнего порядка мы ограничились этими двумя конфигурациями. Полученные зависимости $a(c)$ приведены на рис. 7. Согласно [24], в двумерных материалах $a_1 < 0$, что соответствует упорядочению. Видно, что для AA- и AB-структур области ближнего порядка формируются в диапазоне концентраций $0.05 < c < 0.09$, а для C48 и C72 $0.09 < c < 0.15$ (рис. 7). Дальний порядок при адсорбции H и F формируется при $c > 0.15$.

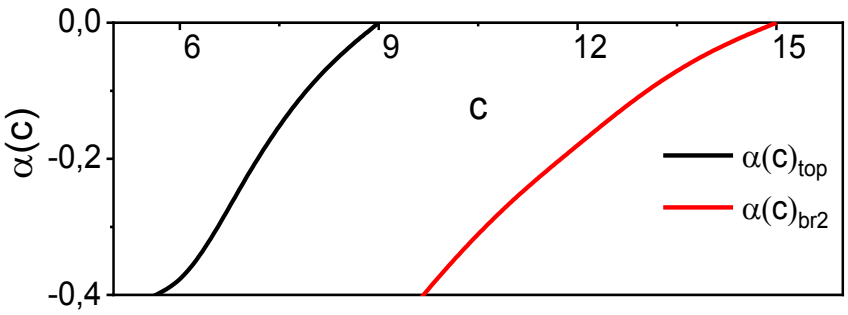

Рис. 7. Зависимость параметров порядка α от концентраций для двух положений атомов адсорбата: черная кривая - топ site, красная кривая - bridge site 2

Fig. 7. Dependence of order parameters α on the concentration for the two positions of adsorbate atoms: top site (black line) and bridge 2 site (red line)

На рис. 6 обозначены концентрационные границы областей на основе рассчитанных $\alpha(c)$: синий цвет соответствует примесным областям, розовый – областям ближнего порядка, зеленый – областям дальнего порядка. Как можно видеть из рис. 6, формирование областей ближнего и дальнего порядка при адсорбции водорода на один из типов сверхструктур возможно не во всем диапазоне углов, так как необходимая концентрация недостижима. Мы предполагаем, что неравномерный "островковый" или "дорожковый" механизм покрытия фтором биграфена может определяться функционализацией различных областей, преобладание которых определяется углом поворота слоев ТБГ [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе, на основе предложенной модели, проведено исследование структуры ТБГ с точечными дефектами и структурами ближнего и дальнего порядка. Разработан алгоритм определения сверхструктур типа AA, AB, BA в ТБГ при различных углах закручивания с заданной точностью. Проведен расчет параметров ближнего порядка для всевозможных положений чужеродных атомов в структуре ТБГ. Рассчитаны концентрации чужеродных атомов для четырех центров адсорбции в зависимости от угла между слоями ТБГ. Определены структуры ТБГ, в которых концентрации чужеродных атомов максимальны. Найдены концентрационные границы формирования областей ближнего и дальнего порядка, выявлены углы, при которых атомы адсорбата могут быть только примесями. Получено качественное согласие с экспериментальными и теоретическими данными по исследованию гидрирования и фторирования ТБГ.

Результаты проведенного исследования имеют практическую пользу для определения углов с наилучшей функционализацией поверхности ТБГ, а также, могут быть полезны при исследовании материалов, в которых свойства определяются функционализацией поверхности или имеют подобные ТБГ центры адсорбции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-72-00138).

The study was performed within the Russian Science Foundation grant (project No. 20-72-00138).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mogera U., Kulkarni G. U. A new twist in graphene research: Twisted graphene // Carbon, 2020, vol. 156, pp. 470-487. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.053

2. Uchida K., Furuya Sh., Iwata J.-I., Oshiyama A. Atomic corrugation and electron localization due to Moiré patterns in twisted bilayer graphenes // Physical Review B, 2014, vol. 90, pp. 155451(1-9). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.155451

3. Zheng S., Cao Q., Liu S., Peng Q. Atomic Structure and Mechanical Properties of Twisted Bilayer Graphene // Journal of Composites Science, 2019, vol. 3, no. 1, pp. 2(1-8). https://doi.org/10.3390/jcs3010002

4. Rozhkov A. V., Sboychakov A. O., Rakhmanov A. L., Nori F. Electronic properties of graphene-based bilayer systems // Physics Reports, 2016, vol. 648, pp. 1-104. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.003

5. Shallcross S., Sharma S., Kandelaki E., Pankratov O. A. Electronic structure of turbostratic graphene // Physical Review B, 2010, vol. 81, 165105, pp. 1(1-16). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.165105

6. Nimbalkar A., Kim H. Opportunities and Challenges in Twisted Bilayer Graphene: A Review // Nano-Micro Letters, 2020, vol. 12, pp. 126(1-20). https://doi.org/10.1007/s40820-020-00464-8

7. Cress C. D., Schmucker S. W., Friedman A. L., Dev P., Culbertson J. C., Lyding J. W., Robinson J. T. Nitrogen-Doped Graphene and Twisted Bilayer Graphene via Hyperthermal Ion Implantation with Depth Control // ACS Nano, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 3714-3722. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00252

8. Hong S. J., Park M., Kang H., Lee M., Soler-Delgado D., Jeong D. H., Park Y. W., Kim B. H. Manipulation of electrical properties in CVD-grown twisted bilayer graphene induced by dissociative hydrogen adsorption // Current Applied Physics, 2016, vol. 16, no. 12, pp. 1637-1641. https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.09.019

9. Abdullah H. M., Bahlouli H. Substrate effects on transport properties of a biased AA-stacked bilayer graphene // Journal of Computational Science, 2018, vol. 26, pp. 135-140. https://doi.org/10.1016/j.jocs.2018.04.011

10. Mahapatra P. S., Ghawri B., Garg M., Mandal S., Watanabe K., Taniguchi T., Jain M., Mukerjee S., Ghosh A. Misorientation-Controlled Cross-Plane Thermoelectricity in Twisted Bilayer Graphene // Physical Review Letters, 2020, vol. 125, pp. 226802(1-6). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.226802

11. Muniz A. R., Maroudas D. Superlattices of Fluorinated Interlayer-Bonded Domains in Twisted Bilayer Graphene // Journal of Physical Chemistry C, 2013, vol. 117, no. 14, pp. 7315-7325. https://doi.org/10.1021/jp310184c

REFERENCES

1. Mogera U., Kulkarni G. U. A new twist in graphene research: Twisted grapheme. *Carbon*, 2020, vol. 156, pp. 470-487. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.053

2. Uchida K., Furuya Sh., Iwata J.-I., Oshiyama A. Atomic corrugation and electron localization due to Moiré patterns in twisted bilayer graphenes. *Physical Review B*, 2014, vol. 90, pp. 155451(1-9). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.155451

3. Zheng S., Cao Q., Liu S., Peng Q. Atomic Structure and Mechanical Properties of Twisted Bilayer Graphene. *Journal of Composites Science*, 2019, vol. 3, no. 1, pp. 2(1-8). https://doi.org/10.3390/jcs3010002

4. Rozhkov A. V., Sboychakov A. O., Rakhmanov A. L., Nori F. Electronic properties of graphene-based bilayer systems. *Physics Reports*, 2016, vol. 648, pp. 1-104. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.003

5. Shallcross S., Sharma S., Kandelaki E., Pankratov O. A. Electronic structure of turbostratic grapheme. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, 165105, pp. 1(1-16). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.165105

6. Nimbalkar A., Kim H. Opportunities and Challenges in Twisted Bilayer Graphene: A Review. *Nano-Micro Letters*, 2020, vol. 12, pp. 126(1-20). https://doi.org/10.1007/s40820-020-00464-8

7. Cress C. D., Schmucker S. W., Friedman A. L., Dev P., Culbertson J. C., Lyding J. W., Robinson J. T. Nitrogen-Doped Graphene and Twisted Bilayer Graphene via Hyperthermal Ion Implantation with Depth Control. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 3714-3722. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00252

8. Hong S. J., Park M., Kang H., Lee M., Soler-Delgado D., Jeong D. H., Park Y. W., Kim B. H. Manipulation of electrical properties in CVD-grown twisted bilayer graphene induced by dissociative hydrogen adsorption. *Current Applied Physics*, 2016, vol. 16, no. 12, pp. 1637-1641. https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.09.019

9. Abdullah H. M., Bahlouli H. Substrate effects on transport properties of a biased AA-stacked bilayer grapheme. *Journal of Computational Science*, 2018, vol. 26, pp. 135-140. https://doi.org/10.1016/j.jocs.2018.04.011

10. Mahapatra P. S., Ghawri B., Garg M., Mandal S., Watanabe K., Taniguchi T., Jain M., Mukerjee S., Ghosh A. Misorientation-Controlled Cross-Plane Thermoelectricity in Twisted Bilayer Graphene. *Physical Review Letters*, 2020, vol. 125, pp. 226802(1-6). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.226802

11. Muniz A. R., Maroudas D. Superlattices of Fluorinated Interlayer-Bonded Domains in Twisted Bilayer Graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, no. 14, pp. 7315-7325. https://doi.org/10.1021/jp310184c

12. Weis J. E., Costa S. D., Frank O., Bastl Z., Kalbac M. Fluorination of Isotopically Labeled Turbostratic and Bernal Stacked Bilayer Graphene // Chemistry a European Journal, 2015, vol. 21, pp. 1081-1087. https://doi.org/10.1002/chem.201404813

13. Trana T.-H., Rodriguez R. D., Salerno M., Matković A., Teichert C., Sheremet E. Twisted graphene in graphite: Impact on surface potential and chemical stability // Carbon, 2021, vol. 176, pp. 431-439. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.152

14. Othmen R., Arezki H., Ajlani H., Cavanna A., Boutchich M., Oueslati M., Madouri A. Direct transfer and Raman characterization of twisted graphene bilayer // Applied Physics Letters, 2015, vol. 106, pp. 103107(1-5). https://doi.org/10.1063/1.4914309

15. Kulothungan J., Muruganathana M., Mizuta H. Modulation of twisted bilayer CVD graphene interlayer resistivity by an order of magnitude based on in-situ annealing // Carbon, 2019, vol. 153, pp. 3585-363. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.036

16. Schmucker S. W., Cress C. D., Culbertson J. C., Beeman J. W., Dubon O. D., Robinson J. T. Raman signature of defected twisted bilayer graphene // Carbon, 2015, vol. 93, pp. 250-257. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015. 05.076

17. Narjabadifam A., Vakili-Tahami F., Zehsaz M. Elastic and failure properties of carbon nanocones using molecular dynamics simulation // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2018, vol. 26, pp. 777-789. https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1500462

18. Tomilin O. B., Rodionova E. V., Rodin E. A., Soldatova V. I., Koscheeva T. S. Simulations of emission properties of carbon nanobelts // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, vol. 28, no. 2, pp. 129-134. https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680979

19. Novikov P. V., Osipova I. V., Churilov G. N., Dudnik A. I. Simulation of fullerene formation in a carbon-helium plasma // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2021, vol. 29, no. 5, pp. 337-342. https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1842738

20. Chernozatonskii L. A., Katin K. P., Demin V. A., Maslov M. M. Moiré diamanes based on the hydrogenated or fluorinated twisted bigraphene: The features of atomic and electronic structures, Raman and infrared spectra // Applied Surface Science, 2021, vol. 537, pp. 148011. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148011

21. Hidalgo F., Rubio-Ponce A., Noguez C. Tuning Adsorption of Methylamine and Methanethiol on Twisted-Bilayer Graphene // Journal of Physical Chemistry C, 2019, vol. 123, no. 24, pp. 15273-15283. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02577

22. Belosludtseva A., Barkalov L., Bobenko N., Melnikova N. Concentration and configurational dependence of the short-range order parameter in two-layer graphene // AIP Conference Proceeding, 2019, vol. 2167, pp. 020033(1-4). https://doi.org/10.1063/1.5131900

12. Weis J. E., Costa S. D., Frank O., Bastl Z., Kalbac M. Fluorination of Isotopically Labeled Turbostratic and Bernal Stacked Bilayer Graphene. *Chemistry a European Journal*, 2015, vol. 21, pp. 1081-1087. https://doi.org/10.1002/chem.201404813

13. Trana T.-H., Rodriguez R. D., Salerno M., Matković A., Teichert C., Sheremet E. Twisted graphene in graphite: Impact on surface potential and chemical stability. *Carbon*, 2021, vol. 176, pp. 431-439. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.152

14. Othmen R., Arezki H., Ajlani H., Cavanna A., Boutchich M., Oueslati M., Madouri A. Direct transfer and Raman characterization of twisted graphene bilayer. *Applied Physics Letters*, 2015, vol. 106, pp. 103107(1-5). https://doi.org/10.1063/1.4914309

15. Kulothungan J., Muruganathana M., Mizuta H. Modulation of twisted bilayer CVD graphene interlayer resistivity by an order of magnitude based on in-situ annealing. *Carbon*, 2019, vol. 153, pp. 3585-363. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.036

16. Schmucker S. W., Cress C. D., Culbertson J. C., Beeman J. W., Dubon O. D., Robinson J. T. Raman signature of defected twisted bilayer graphene. *Carbon*, 2015, vol. 93, pp. 250-257. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.076

17. Narjabadifam A., Vakili-Tahami F., Zehsaz M. Elastic and failure properties of carbon nanocones using molecular dynamics simulation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018, vol. 26, pp. 777-789. https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1500462

18. Tomilin O. B., Rodionova E. V., Rodin E. A., Soldatova V. I., Koscheeva T. S. Simulations of emission properties of carbon nanobelts. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, vol. 28, no. 2, pp. 129-134. https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680979

19. Novikov P. V., Osipova I. V., Churilov G. N., Dudnik A. I. Simulation of fullerene formation in a carbon-helium plasma. Fullerenes, *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2021, vol. 29, no. 5, pp. 337-342. https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1842738

20. Chernozatonskii L. A., Katin K. P., Demin V. A., Maslov M. M. Moiré diamanes based on the hydrogenated or fluorinated twisted bigraphene: The features of atomic and electronic structures, Raman and infrared spectra. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 537, pp. 148011. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148011

21. Hidalgo F., Rubio-Ponce A., Noguez C. Tuning Adsorption of Methylamine and Methanethiol on Twisted-Bilayer Graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, vol. 123, no. 24, pp.15273-15283. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02577

22. Belosludtseva A., Barkalov L., Bobenko N., Melnikova N. Concentration and configurational dependence of the short-range order parameter in two-layer grapheme. *AIP Conference Proceeding*, 2019, vol. 2167, pp. 020033(1-4). https://doi.org/10.1063/1.5131900

23. Iveronova V. I., Katsnelson A. A. Modern Problems of Short-Range Order // Proceedings of the International Symposium on Order-Disorder Transformations in Alloys. Ed. H. Warlimont. Springer: Berlin Heidelberg, Germany, 1973, vol. 197. pp. 306-331. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80840-1

24. Muniz R., Maroudas D. Formation of fullerene superlattices by interlayer bonding in twisted bilayer graphene // Journal of Applied Physics, 2012, vol. 111, pp. 043513(1-6). https://doi.org/10.1063/1.3682475

25. Brihuega I., Yndurain F. Selective Hydrogen Adsorption in Graphene Rotated Bilayers // Journal of Physical Chemistry B, 2018, vol. 122, no. 2, pp. 595-600. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b05085

26. Lvova N. A., Ananina O. Yu. Theoretical study of graphene functionalization by F- and FHF-ions from associates with water molecules // Computational Materials Science, 2015, vol. 101, pp. 287-292. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.02.007

23. Iveronova V. I., Katsnelson A. A. Modern Problems of Short-Range Order. *Proceedings of the International Symposium on Order-Disorder Transformations in Alloys*. Ed. H. Warlimont. Springer: Berlin Heidelberg, Germany, 1973, vol. 197. pp. 306-331. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80840-1

24. Muniz R., Maroudas D. Formation of fullerene superlattices by interlayer bonding in twisted bilayer grapheme. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, pp. 043513(1-6). https://doi.org/10.1063/1.3682475

25. Brihuega I., Yndurain F. Selective Hydrogen Adsorption in Graphene Rotated Bilayers. *Journal of Physical Chemistry B*, 2018, vol. 122, no. 2, pp. 595-600. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b05085

26. Lvova N. A., Ananina O. Yu. Theoretical study of graphene functionalization by F- and FHF-ions from associates with water molecules. *Computational Materials Science*, 2015, vol. 101, pp. 287-292. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.02.007

Поступила 17.03.2022; после доработки 04.04.2022; принята к опубликованию 07.04.2022
Received 17 March 2022; received in revised form 04 April 2022; accepted 07 April 2022

Информация об авторах

Бобенко Надежда Георгиевна, *кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, ИФПМ СО РАН, Томск, Российская Федерация, e-mail: nbobenko@ispms.ru*

Чумаков Юрий Александрович, *кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, ИФПМ СО РАН, Томск, Российская Федерация*

Белослудцева Анна Алексеевна, *младший научный сотрудник, ИФПМ СО РАН, Томск, Российская Федерация*

Information about the authors

Nadezhda G. Bobenko, *Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Tomsk, Russian Federation, e-mail: tskartapova@udman.ru*

Yuriy A. Chumakov, *Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Tomsk, Russian Federation*

Anna A. Belosludtseva, *Junior Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Tomsk, Russian Federation*