

Dynamics of fluorine atoms in a single-sided fluorination process on graphene: a molecular dynamics study

Sarina Yousefbeigi, Farah Marsusi*, Yalda Pedram

Department of Physical and Energy Engineering, of Amirkabir university of technology of Tehran, Iran

Received: 09.03.2020 Final revised: 29.06.2021 Accepted: 23.11.2021

 [10.22055/JRMBS.2021.17274](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17274)

Abstract

The absorption of fluorine on the graphene surface controls the energy gap. As a result, fluorinated graphene can be a valuable material for electronic applications. Based on molecular dynamics (MD) simulations, the effect of concentration and temperature on the absorption process of fluorine atoms on the graphene surface is investigated. Results show that the number of fluorine atoms absorbed on the graphene surface increases to a certain amount with the concentration of atomic fluorine gas. Further increases in atomic concentration show no effect. The number of C-F bonds increases by temperature so that the structure of the graphene is not disturbed. The adsorbed-fluorine atoms are arranged in a manner that compensates for the imbalance between the two sublattices.

Keywords: Molecular dynamics, Graphene, Fluorinated Graphene, Single-sided adsorption

* Corresponding Author: marsusi@aut.ac.ir

بررسی جذب یک سویه فلئور بر روی گرافن به روش دینامیک مولکولی

سارینا یوسف‌بیگی، فرح مرصوصی*، یلدا پدram

گروه فیزیک، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: 1398/12/19 ویرایش نهایی: 1400/04/08 پذیرش: 1400/09/02

doi [10.22055/JRMBS.2021.17274](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17274)

چکیده

جذب فلئور بر گرافن سبب تنظیم شکاف انرژی و در نتیجه گرافن آلاییده به فلئور یکی از ترکیباتی است که موجب کاربردی شدن گرافن در صنایع الکترونیک می‌شود. در این مقاله نقش دما و غلظت اتم‌های فلئور بر فرآیند جذب یک سویه صفحه گرافن و دو سویه آن بررسی شده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهند که تعداد اتم‌های فلئور که جذب صفحه گرافن می‌شوند با افزایش غلظت گاز فلئور تا مقدار معینی افزایش می‌یابند و سپس با افزایش بیشتر غلظت ثابت باقی می‌مانند. همچنین با افزایش دما تا حدی که ساختار گرافن مختل نشود، سبب افزایش تعداد پیوندهای C-F می‌شود. همچنین مشاهده شد که چیدمان فلئورهای جذب شده چنان است که از افزایش اختلال در توازن بین دو زیر شبکه گرافن جلوگیری شود.

کلیدواژگان: دینامیک مولکولی، گرافن، فلئور و گرافن، جذب یک سویه

مقدمه

اتم‌های مختلفی مانند هیدروژن، اکسیژن، کلر و فلئور برای جذب بر سطح گرافن استفاده می‌شود [3-7]. فلئور بالاترین میزان الکترونگاتیوی را بر اساس مقیاس پائولینگ¹ دارد. بنابراین پیوند کووالانسی بین کربن و فلئور تا حدی خصلت یونی می‌گیرد. بر طبق مطالعات پیشین، گرافن آلاییده به فلئور، عایق قدرتمندی است که ویژگی‌های الکتریکی آن نسبت به دیگر ساختارهایی مانند اکسید گرافن و هیدروگرافن به دلیل گسترده‌تر بودن گاف انرژی مطلوب‌تر است [7].

فلئور و گرافن کامل² به ساختاری گفته می‌شود که در آن به هر یک از اتم‌های کربن یک اتم فلئور در آرایش صندلی‌شکل³ جذب شده است. در مقابل در

گرافن به دلیل خصوصیات فیزیکی منحصر به فردی که دارد در صنعت الکترونیک مورد توجه قرار گرفته است، اما وجود گاف انرژی صفر، موجب عدم استفاده مستقیم از این ساختار در سیستم‌های الکترونیکی است [2و1].

پیوند بین اتم‌های کربن در گرافن همراه با تشکیل هیبرید sp^2 است و هر اتم شامل یک اوربیتال p_z در جهت عمود بر صفحه است. پیوند کووالانسی بین اوربیتال p_z با اتم‌های خارجی، می‌تواند سبب تغییر هیبریداسیون اتم کربن به سمت sp^3 شود که ممکن است همراه با افزایش گاف انرژی باشد. بدین منظور از

* نویسنده مسئول: marsusi@aut.ac.ir

¹ Pauling scale

² FFG (Fully Fluorinated Graphene)

³ chair



از هر دو سو باعث به وجود آمدن اعوجاجاتی در ساختار می‌شود. اعوجاجات ایجاد شده در فرآیند جذب فلئور در مقایسه با هیدروژن بیشتر است. همچنین در دماهای بالا جذب فلئور باعث جدا شدن کربن از ساختار می‌گردد که منجر به ایجاد نقص‌های چشمگیری در ساختار می‌شود. در فرآیند جذب فلئور به صورت خالص بر روی گرافن نیز تعداد پیوند C-F بعد از گذشت زمان حدود 200 ps تقریباً ثابت باقی می‌ماند. همچنین در هنگامی که گاز هیدروژن با غلظت کم و گاز فلئور، هم‌زمان وارد جعبه می‌شوند، هیدروژن جذب فلئورها را بسیار کاهش می‌دهد. در هر سه ساختار هنگامی که اتم‌ها بر سطح گرافن به صورت صندلی شکل قرار گیرند، انرژی پتانسیل کمتر و در نتیجه ساختار پایدارتر است [12].

در پژوهش دیگر، با استفاده از نظریه تابعی چگالی، انرژی را در چندمان‌های متفاوت دو سویه از فلئور بر روی گرافن، محاسبه و به مقایسه آنها با هم پرداختند. در این پژوهش دریافته‌اند که انرژی ساختارها با توجه به نحوه آرایش اتم‌های فلئور بر روی گرافن کاملاً متفاوت است که در نتیجه برخی از آرایش‌ها نسبت به دیگر آرایش‌ها حالت پایدارتری دارند. این قرارگیری‌ها نیز مستقیماً بر خواص الکترونیکی و مغناطیسی و فرآیند ذوب اثرگذار است. در این ساختارها، فرآیند ذوب، از مسیری که ضعیف‌ترین پیوند را دارد، آغاز می‌گردد [13].

با وجود پژوهش‌هایی که به نوعی جذب فلئور بر روی گرافن را بررسی کرده‌اند اما تاکنون پژوهشی به روش دینامیک مولکولی به منظور بررسی کامل دینامیک جذب (همانند شرایط آزمایشگاه) و همچنین آرایش اتم‌های فلئور بر روی گرافن از یک سو انجام نشده است. در حالی که به صورت تجربی، گرافن معمولاً بر روی زیر

فلئوروگرافن پاره‌ای¹ تعدادی اتم فلئور به برخی از اتم‌های کربن به صورت یک سویه و دو سویه جذب شده‌اند. دو روش اصلی برای سنتز فلئوروگرافن وجود دارد: روش شیمیایی و روش برش مکانیکی². رابینسون و همکاران موفق شدند با استفاده از رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار³، بر روی بستری از Si، به کمک عامل قدرتمند XeF_2 ، فلئوروگرافن کامل (CF) را در دمای اتاق ایجاد کنند. همچنین آنها نشان دادند که XeF_2 یک عامل مهم در فرآیند فلوریداسیون یک سویه گرافن در دمای اتاق است که منجر به پیکربندی C_4F می‌شود. در تحقیقات آنها، گرافن روی زیرلایه‌ای از مس (Cu foils) قرار داده شد زیرا مس با XeF_2 واکنش نشان نمی‌دهد [8].

رفتار گرافن برحسب اینکه از یک یا از هر دو سو با فلئور آلوده شود متفاوت است. هنگامی که گرافن بر روی یک زیر لایه قرار گیرد، فقط از یک سمت می‌تواند در معرض گاز اتمی فلئور قرار گیرد و فلئوروگرافن یک سویه تشکیل می‌شود. همچنین بر طبق بررسی‌های پیشین، تعداد و آرایش اتم‌های فلئور بر روی صفحه گرافن در تغییر گاف انرژی و خواص مغناطیسی آن نقش تعیین کننده‌ای دارند [9] و می‌توانند آن را به فلز و یا به نیم‌رسانایی با خاصیت مغناطیسی تبدیل کنند [10,11].

در پژوهشی با استفاده از روش دینامیک مولکولی و نرم‌افزار LAMMPS و با استفاده از توابع پتانسیل میدان نیروی واکنشی ReaxFF، جذب دو سویه فلئور و هیدروژن بر روی گرافن به صورت جداگانه و هم‌زمان (فلئوروگرافن، هیدروگرافن یا گرافین و فلئوروگرافین) را مورد مطالعه قرار دادند. آنها مشاهده کردند که در فرآیند جذب، جذب اتم‌ها بر سطح گرافن

³ CVD (Chemical Vapor Deposition)

¹ PFG (Partially Fluorinated Graphene)

² chemical or mechanical exfoliation

که ساختارهای پیوندی و بار هر یک از اتم‌ها در محیط و همسایگی‌های مختلف را توصیف می‌کنند. همچنین، این پتانسیل وابسته به مرتبه پیوند است که با استفاده از رابطه بین مرتبه پیوند و انرژی پیوند می‌تواند توضیح دقیقی از تشکیل و شکسته شدن پیوند طی واکنش شیمیایی را ارائه دهد [15]. این پتانسیل به‌طور دقیق طول پیوند تعادلی C-F و انرژی آن را پیش‌بینی می‌کند که بسیار نزدیک به محاسبات DFT است. در این پتانسیل، انرژی کل سیستم شامل مجموع انرژی‌های زیر است:

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{under}} + E_{\text{over}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}}$$

که در آن E_{bond} انرژی پیوند، E_{tors} انرژی پیچش، E_{val} انرژی زاویه، E_{vdW} انرژی غیرپیوندی واندروالس، E_{Coulomb} انرژی کولنی و جملات E_{pen} ، E_{over} ، E_{under} و E_{conj} تصحیحاتی برای رفع خطاهای ممکن در محاسبه انرژی هستند به این دلیل که نتایج با نتایج گرفته شده در آزمایشگاه و محاسبه شده با نظریه تابعی چگالی همخوانی داشته باشد [15].

در فرآیند جذب ما ناحیه مربعی شکلی را به‌عنوان یاخته گرافن با اندازه 21×24 ، 15×20 و 10×10 یاخته یک‌ه (هر یاخته شامل 2 اتم کربن است) با تعداد اتم‌های کربن 1008، 600، 200 $N_C =$ تشکیل دادیم. به این دلیل که با توجه به شرایط مرزی دوره‌ای در راستای X و Y، برای اطمینان از اینکه این نتایج تحت تأثیر اندازه جعبه شبیه‌سازی قرار ندارد، گرافن را با سه اندازه مختلف در نظر می‌گیریم. سپس اتم‌های گاز فلوئور را به‌صورت کاتوره‌ای، در جذب از یک سو در سمت بالا و در جذب از دو سو در هر دو سمت گرافن و در فاصله‌ای بین 2 \AA تا 30 \AA توزیع کردیم.

به‌منظور چشم‌پوشی از اثرات لبه، شرایط مرزی دوره‌ای را در راستای X و Y اعمال کردیم و در راستای Z طول

لایه‌ای از SiO_2 و در معرض گاز اتمی فلوئور تنها از یک سو قرار می‌گیرد که کاملاً پایدار است [21 و 14]. منظور از دینامیک جذب، بررسی تأثیر عواملی مانند دما و غلظت گاز در فرآیند جذب است.

در این مقاله دینامیک جذب فلوئور از یک سو بر گرافن مطالعه می‌شود و در برخی موارد ویژگی‌های آن با فلوئوروگرافن دوسویه مقایسه می‌شود. همچنین به‌دنبال پاسخ این سوال هستیم که در فرآیند جذب، فلوئورها چگونه بر سطح گرافن پخش می‌شوند. مبنای پژوهش ما بر اساس شبیه‌سازی فرآیند جذب به‌روش تبخیر در یک مخزن است و گرافن از یک سو مستقیماً در معرض گاز فلوئور قرار داده شده و مکانیزم جذب دنبال می‌شود. غلظت گاز و دما در فرآیندهای ترمودینامیکی پارامترهای تعیین‌کننده‌ای هستند. بنابراین تأثیر این پارامترها بر دینامیک جذب بررسی خواهد شد. نتایج حاصل از دینامیک مولکولی پیش‌بینی‌های به‌دست آمده از نظریه تابعی چگالی را تأیید می‌کند.

همچنین نتایج حاصل از پژوهش ما نشان می‌دهد که غلظت گاز اتمی و همچنین دما، تأثیر به‌سزایی در فرآیند جذب دارد. نحوه آرایش اتم‌های فلوئور بر روی گرافن نیز چنان است که ساختار در پایدارترین حالت خود قرار می‌گیرد و همچنین عدم توازن بین دو زیر شبکه حاکی از مغناطیسی بودن ساختار دارد.

روش شبیه‌سازی

در این مطالعه شبیه‌سازی دینامیک فرآیند جذب فلوئور بر روی گرافن با روش دینامیک مولکولی (MD) و به‌کمک نرم‌افزار LAMMPS انجام می‌شود. توابع پتانسیل استفاده شده، میدان نیروی واکنشی ReaxFF است [9-11]. میدان نیروی ReaxFF علاوه بر توابع پتانسیل عمومی موجود در میدان نیروهای غیرواکنشی شامل تعدادی توابع پتانسیل خاص است

می‌شود. برای مثال در فلوتوروگرافن 20٪، فلوتور با 20٪ کربن‌های گرافن پیوند C-F برقرار می‌کند. همچنین غلظت گاز اتمی فلوتور را با کمیت $\eta = N_F/N_C$ (نسبت تعداد اتم‌های گازی فلوتور N_F به تعداد اتم‌های کربن در گرافن N_C) توضیح می‌دهیم.

عوامل مؤثر در فرآیند جذب

دینامیک جذب فلوتور بر روی گرافن

در این قسمت از مقاله دینامیک آلائیدگی گرافن در فرآیند جذب از یک سو و از دو سو با گاز اتمی فلوتور بررسی می‌شود. در حالی که برخی از خواص به دست آمده با فلوتوروگرافن دو سویه مقایسه خواهند شد. برای شبیه‌سازی از فرآیند جذب یک‌سویه و دو سویه به روش رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار، ابتدا اتم‌های فلوتور را به صورت کاتوره‌ای (گاز اتمی فلوتور) مطابق شکل 1b بر روی گرافن پخش کردیم. به دلیل اختلاف الکترونگاتیوی بسیار بالا نیروی جاذبه قابل توجهی بین اتم‌های فلوتور و کربن به وجود می‌آید که همراه با آشفته‌گی جدی در محل جذب روی سطح گرافن است. همان‌طور که در شکل 1a مشاهده می‌شود کربن‌هایی که با فلوتور پیوند برقرار می‌کنند سعی دارند خود را به فلوتور نزدیک کنند و در نتیجه به‌طور میانگین در حدود 0.4 \AA از صفحه گرافن خارج و به سمت فلوتور کشیده می‌شوند. در این حالت طول پیوند C-F 1.52 \AA بود که با نتایج DFT (1.55 \AA) در تطابق است [20]. این رفتار امکان تغییر هیبریداسیون sp^2 در گرافن را به sp^3 در محل پیوند فراهم می‌کند. اتم‌های کربن در اطراف اتم‌های کربن مرکزی نیز به ناچار تا حدی از صفحه به سمت بالا منحرف می‌شوند و اعوجاجی به شعاع میانگین تقریباً 2 \AA (شکل 1a) در اطراف هر اتم کربن مرکزی ایجاد

جعبه را در حدود 60 \AA ثابت نگه‌داشتیم. هنگامی که اتم فلوتوری از یک سمت جعبه خارج می‌شد آن را از فرآیند شبیه‌سازی حذف کردیم تا از برگشت دوباره آن به جعبه و اختلال در آلائیدگی از یک سو جلوگیری کنیم. با توجه به اینکه طول جعبه شبیه‌سازی در راستای Z بسیار بزرگ در نظر گرفته شده، بنابراین تعداد اتم‌های فلوتور که از جعبه خارج می‌شوند بسیار اندک است. اگر اتم فلوتوری در حین شبیه‌سازی از جعبه خارج شود و شرایط مرزی دوره‌ای باشد ممکن است از قسمت پایین گرافن وارد محیط شبیه‌سازی شود، بنابراین آن را حذف کردیم که در نتایج تأثیر منفی نداشت. این کار به دلیل افزایش سرعت شبیه‌سازی انجام می‌شود. همچنین طول جعبه در راستای Z را تا جایی قرار دادیم که اگر طول جعبه از آن بیشتر باشد تأثیری در نتایج شبیه‌سازی نگذارد زیرا اگر طول جعبه از این مقدار بیشتر باشد به دلیل بزرگ شدن جعبه سرعت شبیه‌سازی بسیار کند می‌شود و اگر کمتر از این مقدار باشد، اتم فلوتوری حذف می‌شود که احتمال پیوند با گرافن را دارد.

ساختار را در ابتدا با کمینه‌سازی انرژی با روش گرادیان مزدوج¹ به حالت تعادل اولیه رساندیم. در تمامی مراحل بعدی دمای سیستم را با استفاده از ترموستات نوز-هوور² بالا می‌بریم که دمای سیستم را ثابت نگه می‌دارد. فشار سیستم را نیز با آنسامبل NPT کنترل کردیم. ثابت تعدیل³ برای دما 1fs و فشار 1ps و همچنین گام زمانی برای بررسی فرآیند جذب 1fs در نظر گرفته شد. ثابت تعدیل نشان می‌دهد که دما در هر 1fs و فشار در هر 1ps کنترل می‌شود. نقش دما و غلظت گاز را در دینامیک جذب و تعادل سیستم بررسی کردیم. غلظت فلوتوروگرافن پاره‌ای با نسبت تعداد فلوتورهای جذب شده توسط کربن‌ها بر تعداد کربن‌های گرافن تعیین

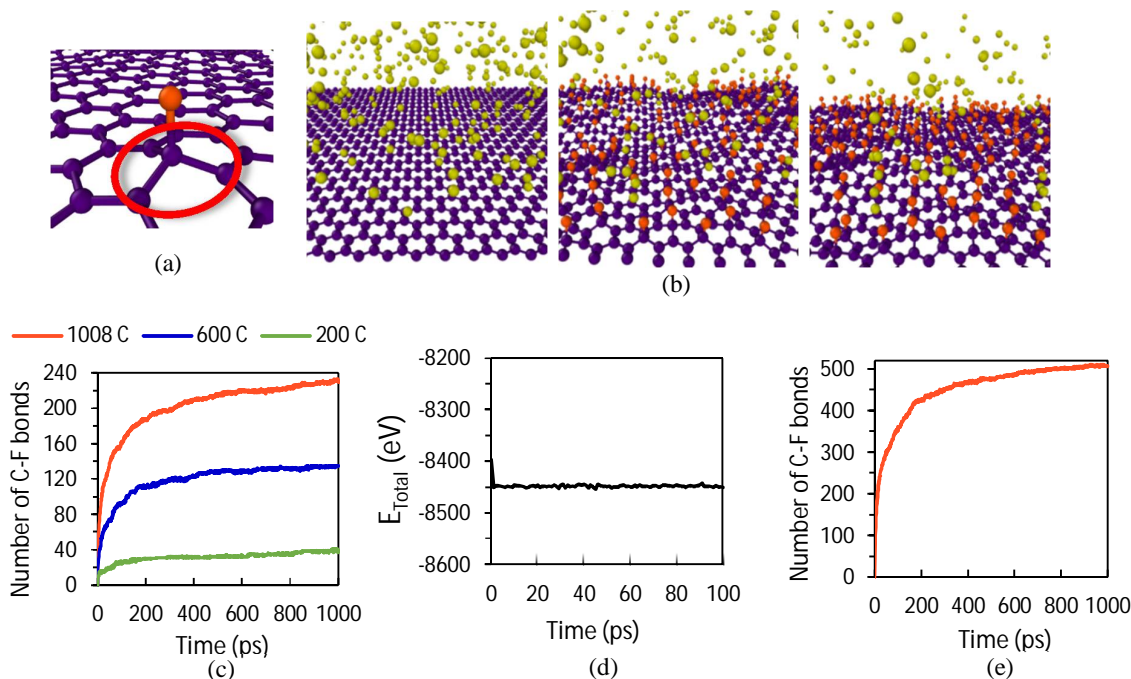
³ Damping constant

¹ Conjugated gradient

² Nose-Hoover

ما با میدان نیروی ReaxFF از تطابق خوبی برخوردار است [18-20].

می‌شود. انحراف اتم مرکزی از صفحه گرافن در حدود 0.3 \AA - 0.45 \AA از روش‌های آغازین¹ تخمین زده شده است که با نتیجه حاصل از محاسبات دینامیک مولکولی



شکل 1. a: در هنگام جذب یک سویه فلونئور بر روی گرافن، فلونئور کربنی که با آن پیوند برقرار کرده، را به سمت خود می‌کشد و اعوجاجاتی به شعاع دایره قرمز رنگ ایجاد می‌کند. b: روند رشد یک سویه فلونئور بر روی گرافن به ترتیب از چپ به راست: ابتدای شبیه‌سازی، نیمه شبیه‌سازی (500ps) و انتهای شبیه‌سازی (1ns). اتم‌های کربن با رنگ بنفش، اتم‌های فلونئوری که بر سطح گرافن جذب شده‌اند با رنگ نارنجی و اتم‌های فلونئور گازی با رنگ زرد نشان داده شده است. c: نمودار تعداد پیوندهای C-F تشکیل شده برحسب زمان (ps) در جذب یک سویه، برای گرافن با سه اندازه متفاوت که شامل 200، 600 و 1008 اتم کربن است. d: نمودار انرژی کل برحسب زمان در 100ps بعد از تشکیل فلونئورگرافن پاره‌ای یک سویه. در این نمودار نوسانات انرژی بسیار کم است (در حد 0.9meV) که نشان دهنده پایداری انرژی کل است. e: نمودار تعداد پیوندهای C-F تشکیل شده برحسب زمان (ps) در جذب دو سویه.

مانند. در واقع فرآیند جذب در این لحظه به حالت اشباع خود رسیده است و مقاومت شبکه sp^2 مانع جذب بیشتر اتم‌های فلونئور می‌شود و در برابر افزایش اختلال گسترده در ساختار و کاهش پایداری مقاومت می‌کند. پس از گذشت 1ns از قرار گرفتن گرافن در معرض بخار گاز فلونئور، ساختار تشکیل شده را از مخزن خارج و به مدت 100ps در دمای 300K با آنسامبل NPT قرار دادیم تا پایداری آن را در شرایط آزمایشگاهی بررسی

ما فرآیند شبیه‌سازی رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (جذب گاز اتمی فلونئور بر گرافن) را در غلظت ثابت و دمای ثابت 300K آغاز کردیم و تحول سیستم را تا مدت زمان 1ns دنبال کردیم. همان‌طور که در شکل 1c مشاهده می‌شود سرعت فرآیند جذب در زمان‌های ابتدایی شبیه‌سازی (2000 گام اول) بسیار زیاد بود اما بعد از گذشت زمان 200ps، سرعت جذب فلونئور بسیار کند شد و تعداد پیوندهای C-F، تقریباً ثابت باقی

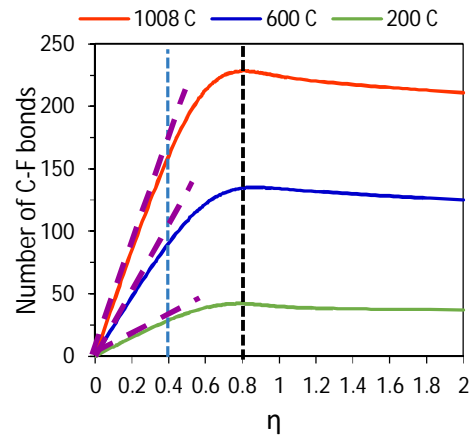
¹ Abinitio

فلوئور، تا $\eta=0,8$ به صورت غیرخطی افزایش می‌یابد. ناحیه سوم نمودار نشان می‌دهد که با افزایش بیشتر گاز فلوئور در مخزن، جذب فلوئور نه تنها افزایش نمی‌یابد بلکه اندکی نیز کاهش می‌یابد. علت این کاهش جزئی، تشکیل مولکول F_2 در نزدیکی صفحه گرافن است که مانع جذب اتم فلوئور بیشتر می‌شوند. همچنین با افزایش تعداد فلوئورهای گازی موجود در جعبه، به دلیل وجود بار الکتریکی هم‌نام بر روی فلوئورها، نیروی دافعه کولنی بین فلوئورها افزایش می‌یابد و در نتیجه به فلوئورهایی که با کربن پیوند برقرار کردند نیروی دافعه کولنی وارد می‌کنند. بنابراین فلوئورها برای حفظ پایداری پیوند C-F از جذب بیشتر فلوئور جلوگیری می‌کنند. عامل دیگر این کاهش نیز مقاومت شبکه sp^2 است که اگر فلوئور جدید به ساختار اضافه شود اعوجاجات ساختار زیاد شده و ساختار گرافن از حالت طبیعی خود فاصله می‌گیرد که باعث ناپایداری ساختار می‌شود. مرز بین ناحیه دو و سه در شکل 2 دقیقاً در نقطه‌ای است که بیشترین تعداد پیوند C-F در آن غلظت از گاز فلوئور تشکیل می‌شود و این بدین معنی است که یک همبستگی بین غلظت گاز فلوئور پخش شده و بیشترین تعداد پیوند C-F تشکیل شده وجود دارد. ما برای اطمینان از اینکه نتیجه به دست آمده تحت تأثیر اندازه جعبه شبیه‌سازی و شرایط مرزی دوره‌ای و خطایی که از شرایط مرزی دوره‌ای در امتداد x و y اعمال می‌شود، قرار ندارد، این فرآیند را برای سه اندازه مختلف از سلول گرافن تکرار و نتایج آن را در شکل 2 نشان دادیم. مشاهده می‌کنیم که در هر سه نمودار در نقطه‌ای که $\eta=0,8$ باشد بیشترین پیوند C-F تشکیل می‌شود. بنابراین این نتیجه مستقل از اندازه جعبه شبیه‌سازی است.

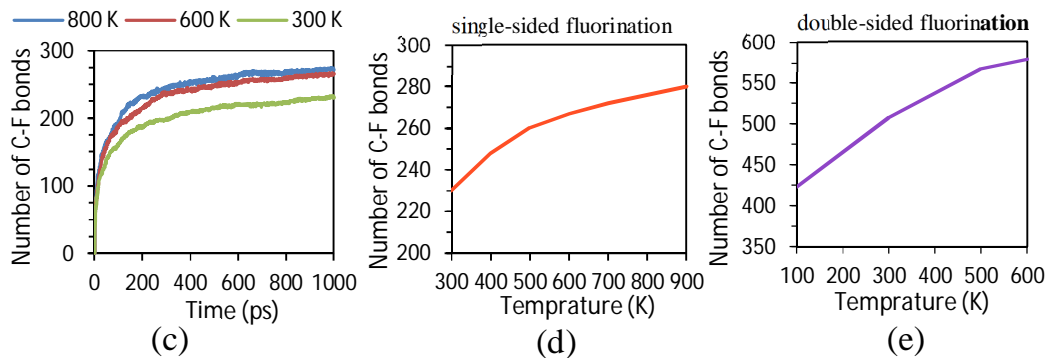
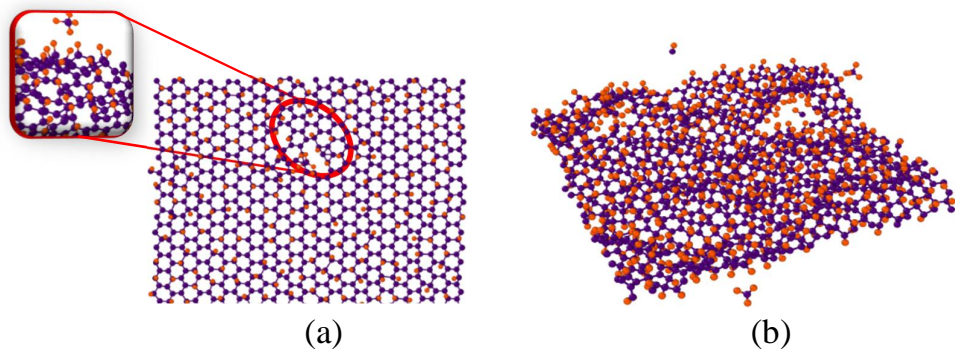
در طول این زمان تغییری در ساختار مشاهده نکردیم و نمودار انرژی کل برحسب زمان نیز چنانچه در شکل 1d مشاهده می‌شود تقریباً ثابت باقی ماند. با بررسی این موضوع در جذب دو سویه دریافتیم که در رفتاری مشابه با جذب یک سویه در فرآیند جذب دو سویه هم با گذشت زمان تعداد پیوندهای C-F تقریباً ثابت می‌ماند که کاملاً با نتایج پایتیز و همکاران در تطابق است [12]. شکل 1e تعداد پیوندهای C-F را در جذب دو سویه در مدت زمان $1ns$ نشان می‌دهد. حال به بررسی چگونگی تأثیر دو عامل غلظت گاز فلوئور و دما بر میزان جذب و تعداد پیوندهای C-F تشکیل شده، می‌پردازیم.

اثر غلظت بر فرآیند جذب

در این مطالعه ابتدا در یک دمای ثابت، اثر غلظت و سپس در غلظت ثابت، اثر دما را بررسی می‌کنیم. نتایج بررسی ما می‌تواند بهبود قابل ملاحظه‌ای را در کنترل غلظت فلوئور و گرافن دو سویه و یا یک سویه به روش رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار ایجاد کند. اما برای ساخت فلوئور و گرافن یک سویه با غلظت مشخص به روش رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار، چه مقدار گاز اتمی فلوئور و با چه نسبت غلظتی (η) از فلوئور به کربن مورد نیاز است. در ابتدا شاید به نظر برسد که هر چه غلظت گاز فلوئوری که بر سطح پخش می‌شود، بیشتر باشد تعداد پیوندهای C-F تشکیل شده بر سطح گرافن نیز بیشتر خواهد شد. اما نتایج مطالعه ما خلاف این موضوع را نشان می‌دهد. شکل 2 نمودار تعداد پیوندهای C-F را برحسب η در دمای $300K$ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود این نمودار شامل سه ناحیه است. در ناحیه اول تا $\eta = 0,4$ تعداد پیوندهای C-F تشکیل شده به صورت خطی افزایش می‌یابد. در ناحیه دوم با افزایش غلظت گاز، جذب



شکل 2. نمودار تعداد پیوندهای C-F برحسب η . در نسبت 0.8 بیشترین تعداد پیوند C-F تشکیل شده است.



شکل 3. تأثیر دما بر تعداد پیوندهای C-F تشکیل شده در فلئوئوروگرافن پاره‌ای یک سویه و دو سویه. a: ساختار ایجاد شده در فرآیند جذب یک سویه در دمای 1000K دچار نقص شده و با جداشدن اتم‌های کربن از ساختار، مولکول‌های CF_4 در اطراف آن ایجاد می‌شوند. b: ساختار ایجاد شده در فرآیند جذب دو سویه در دمای 650K نیز دچار نقص شده و با جداشدن اتم‌های کربن از ساختار، مولکول‌های CF_4 در اطراف آن ایجاد می‌شوند. c: نمودار تعداد پیوندهای C-F برحسب زمان برای فلئوئوروگرافن پاره‌ای یک سویه با غلظت گاز فلئوئور یکسان، در سه دمای متفاوت 300K، 600K و 800K. d: نمودار تعداد پیوندهای C-F برحسب دما در جذب یک سویه. e: نمودار تعداد پیوندهای C-F برحسب دما در جذب دو سویه.

اثر دما بر فرآیند جذب

دما پارامتر دیگری است که می‌تواند بر دینامیک فرآیند جذب فلئوئور بر روی گرافن تأثیرگذار باشد. برای بررسی تأثیر دما بر فرآیند جذب، دمای محیط را تا دمایی که ساختار دچار نقص نشود افزایش دادیم. در جذب یک سوپه با افزایش دما تا دمای 900K ساختار پایدار ماند. اما با افزایش بیشتر دما تا 1000K احتمالی در ساختار رخ داد که منجر به تخریب شش ضلعی‌های گرافن شد. در نهایت با جدا شدن کربن از گرافن، مولکول‌های CF₄ در اطراف ساختار تشکیل شدند که در شکل 3a مشاهده می‌شوند. بنابراین ما تأثیر دما بر فرآیند جذب را تا دمای 900K در فلئوئورگرافن پاره‌ای یک سوپه بررسی خواهیم کرد.

در قسمت قبل مشاهده کردیم که در دمای 300K سرعت فرآیند جذب در ابتدا زیاد است اما پس از گذشت زمان فرآیند جذب به‌حالت اشباع می‌رسد و تعداد پیوندهای C-F تقریباً ثابت می‌ماند. اکنون این موضوع را در در دماهای 600K و 800K نیز مطالعه می‌کنیم. مشاهده می‌کنیم که مشابه آنچه که در دمای 300K رخ داد، در دماهای 600K و 800K نیز در ابتدا سرعت فرآیند جذب زیاد است و پس از گذشت زمان 200ps تقریباً به‌حالت اشباع می‌رسد. همچنین در هر سه دما مقیاس زمانی رسیدن به‌حالت اشباع جذب از مرتبه 10²ps است.

حال تأثیر دما را بر میزان جذب یک سوپه فلئوئور بر روی گرافن بررسی می‌کنیم. شکل 3d نمودار تعداد پیوندهای C-F را برحسب دما نمایش می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش دما از 300K تا 600K تعداد پیوندهای C-F نیز افزایش پیدا می‌کند اما از دمای 600K تا 900K تعداد پیوندهای C-F افزایش قابل توجه‌ای ندارند و فرآیند جذب

به‌حالت اشباع می‌رسد. بنابراین افزایش دما تنها تا دمای 600K باعث افزایش میزان جذب می‌شود و افزایش بیشتر دما تغییر محسوسی را در میزان جذب فلئوئور بر روی گرافن ایجاد نمی‌کند.

شکل 3e نمودار تعداد پیوندهای C-F برحسب دما را در فلئوئورگرافن دو سوپه، نمایش می‌دهد. در فرآیند جذب دو سوپه نیز دما را تا اندازه‌ای افزایش می‌دهیم که ساختار پایداری خود را حفظ کند. نتایج پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که در فرآیند جذب دو سوپه در دماهای بیشتر از 500K - 650K نقص‌هایی در ساختار ایجاد می‌شود [۲۱، ۱۲]. ما نیز مشاهده کردیم که ساختار در دماهای بالاتر از 600K پایدار نبوده و مشابه آنچه در جذب یک سوپه رخ داد، افزایش دما منجر به تخریب شش ضلعی‌های گرافن شد. با جدا شدن کربن از گرافن، مولکول CF₄ در اطراف ساختار تشکیل شد که در شکل 3b نشان داده شده است. بنابراین پایداری ساختار در فرآیند جذب دو سوپه تنها تا دمای 600K حفظ می‌شود که با نتایج پژوهش‌های پیشین در تطابق است.

حال تأثیر دما را بر فرآیند جذب دو سوپه بررسی می‌کنیم. با افزایش دما تا دمای 500K تعداد پیوندهای C-F تشکیل شده، افزایش می‌یابد. اما بعد از دمای 600K میزان جذب افزایش قابل توجه‌ای نداشته و فرآیند جذب به‌حالت اشباع می‌رسد. بنابراین همانند نتیجه‌ای که در جذب یک‌سوپه حاصل شد، در جذب دو سوپه نیز افزایش دما تا حدی می‌تواند موجب افزایش میزان جذب شود و پس از آن جذب به نقطه اشباع می‌رسد و با افزایش بیشتر دما، ساختار دچار نقص می‌شود.

آرایش و چیدمان ممکن اتم‌های فلئوئور در فرآیند جذب

در این قسمت خواهیم دید که در فرآیند جذب به‌روش رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار، فلئوئورها در چه آرایشی جذب اتم‌های کربن روی سطح گرافن می‌شوند.

آرایش اتم‌های فلئوئور بر روی صفحه گرافن ممکن است خاصیت مغناطیسی به گرافن (طبق رابطه لیب [22]) القا کرده و یا گاف الکترونی آن را تغییر دهد [۹،۱۳].

این موضوع قبلاً اساس بحث چندین پژوهش به‌روش نظریه تابعی چگالی بوده است. اما محاسبه با روش نظریه تابعی چگالی دارای محدودیت‌هایی است. از جمله این محدودیت‌ها آن است که در این روش به دلیل سنگینی محاسبات کوآنتومی، سرعت بسیار کم‌تر از روش دینامیک مولکولی است. بنابراین تعداد اتم‌ها در سیستم تحت مطالعه محدود است و محاسبات در مقیاس‌های کوچکی انجام می‌شود.

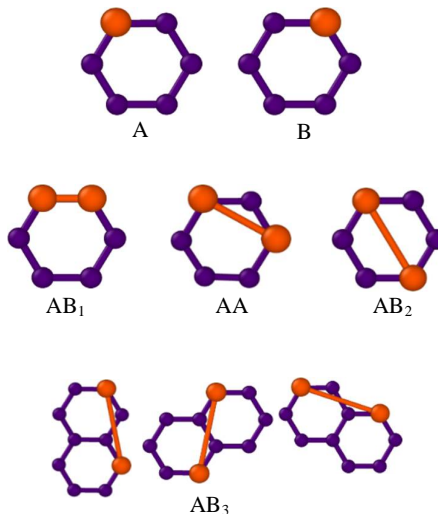
ما در این پژوهش برای نمونه تعداد 2000 اتم فلئوئور را بر روی صفحه گرافن شامل 24×21 یاخته یک‌ه پخش می‌کنیم و روند جذب و رشد فلئوئور را در طول زمان دنبال می‌کنیم. در نتیجه ما آرایشی را بررسی خواهیم کرد که ساختار به‌طور طبیعی تحت تأثیر نیروهای داخلی در طول فرآیند جذب انتخاب می‌کند، در حالی که در پژوهش‌هایی که با استفاده از نظریه تابعی چگالی انجام شده اند، چیدمان ممکن نهایی از مقایسه انرژی بستگی تعداد حالت‌های انتخاب شده محدودی پیش‌بینی می‌شود [۹،۱۳].

با وجود امتیاز روش دینامیک مولکولی در پیشبرد طبیعی جذب اتم‌های فلئوئور روی صفحه گرافن نسبت به روش‌های آغازین، ولی در این روش امکان محاسبه گاف الکترونی وجود ندارد و در نتیجه این دو روش می‌توانند مکمل یکدیگر باشند.

در شروع فرآیند جذب، اولین اتم فلئوئور به‌صورت تصادفی جذب یک اتم کربن بر صفحه گرافن می‌شود. اما برای اتم فلئوئور دوم موقعیت‌های مختلفی محتمل است. اگر اتم فلئوئور دوم به‌اندازه کافی دور از اتم فلئوئور اول بر روی گرافن قرار گیرد به‌طوری که اتم فلئوئور اول حضور آن را حس نکند (در واقع با اتم اول برهم‌کنش نداشته باشد)، موقعیت آن می‌تواند کاملاً تصادفی باشد. اما اگر اتم فلئوئور دوم در نزدیکی اتم فلئوئور اول قرار گیرد، موقعیت آن نسبت به اتم فلئوئور اول می‌تواند مستقیماً بر انرژی سیستم و پایداری آن تأثیر بگذارد.

در پیروی از مرجع [9] دو زیر شبکه گرافن را A و B می‌نامیم و از نمایش AB برای جذب دو اتم فلئوئور بر روی دو زیر شبکه متفاوت و نمایش AA برای جذب دو اتم فلئوئور بر روی یک زیر شبکه استفاده می‌کنیم. اینک فرض می‌کنیم اولین اتم فلئوئور جذب کربنی از زیر شبکه A شده است. مطابق شکل 4، برای اتم فلئوئور دوم چیدمان‌های متفاوتی در نزدیکی اتم اول ممکن است، از جمله مهم‌ترین آنها: جذب اولین کربن همسایه در زیر شبکه B شود (آرایش AB_1)، جذب دومین کربن همسایه در زیر شبکه A شود (آرایش AA)، جذب سومین کربن همسایه در زیر شبکه B شود (آرایش AB_2)، جذب کربنی در حلقه شش ضلعی بعدی و در نزدیک‌ترین فاصله از اولین پیوند شود (آرایش AB_3).

میان از لحاظ انرژی است. ما در این مطالعه انرژی کل آرایش‌های مختلف بر روی گرافن با اندازه 6×4 یاخته یک‌ه را با استفاده از میدان نیروی Reaxff محاسبه و در جدول 1 نشان دادیم. جدول 1 انرژی پیوند محاسبه شده به روش نظریه تابعی چگالی توسط پژوهش [9] را نیز نشان می‌دهد. پژوهش [9] پایداری سیستم را وابسته به تقارن دو موقعیت فلوتور جذب شده می‌داند بدین ترتیب که اگر جذب دو اتم فلوتور باعث جفت‌شدگی پیوند π شود سیستم پایدارتر از حالتی است که پیوند π جفت نشده باقی بماند بنابراین علت ناپایداری آرایش AA جفت‌نشده π در این نوع آرایش است در حالی که در آرایش‌های AB پیوند π جفت شده است بنابراین ساختار در آن حالت پایدار است [9]. جدول 1 نشان می‌دهد که دینامیک مولکولی بر پایه میدان نیروی Reaxff در تطابق کامل با نتایج نظریه تابعی چگالی پیش‌بینی می‌کند که آرایش AA ناپایدارترین و AB_2 پایدارترین چیدمان ممکن در این مقایسه است و در نتیجه میدان نیروی Reaxff پتانسیل قابل اعتماد برای ادامه محاسبات است.



شکل 4. نام‌گذاری آرایش‌های مختلف اتم فلوتور بر روی گرافن.

براساس [9] و بر پایه نظریه تابعی چگالی هنگامی که دو اتم فلوتور در حالت AB_1 و AB_2 و یا AB_3 قرار دارند، ساختار خاصیت مغناطیسی نشان نمی‌دهد و یک نیم‌رسانا است اما هنگامی که دو اتم فلوتور در حالت AA قرار دارند ساختار خاصیت مغناطیسی بروز می‌دهد. همچنین انرژی پیوند در حالت‌های مختلف نشان می‌دهد که حالت AA ناپایدارترین حالت در این

جدول 1. اختلاف انرژی کل آرایش‌های مختلف فلوتور بر روی گرافن نسبت به آرایش AA به روش دینامیک مولکولی و میدان نیروی Reaxff همچنین اختلاف انرژی پیوند آرایش‌های مختلف با آرایش AA به روش تابعی چگالی که در پژوهش [9] محاسبه شده است. همچنین دو ستون آخر درصد فراوانی آرایش‌های مختلف در دو مسیر بسته و باز، نشان می‌دهد که در مسیرهای باز آرایش غالب AB_3 و در مسیرهای بسته AB_2 است.

	DFT $\Delta E_B^{[9]}$ (eV)	MD ΔE_{Total} (eV)	Number of configurations	Frequency	
				Open	Closed
AA	0	0	56	8.3%	21.6%
AB_1	0.32	-0.91	38	16.7%	5.4%
AB_2	0.4	-1.25	101	16.7%	43.2%
AB_3	0.24	-0.22	102	58.3%	29.7%

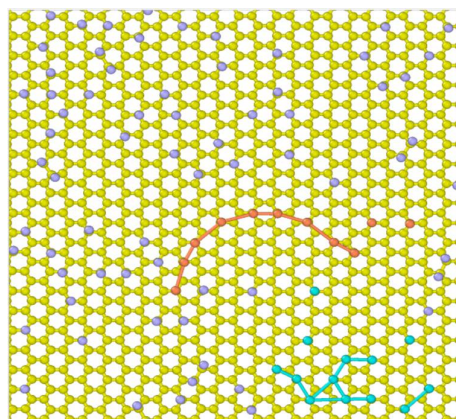
پیش‌بینی نظریه تابعی چگالی و همچنین MD جذب اتم‌های فلوتور روی گرافن در آرایش آرمچیر (AB_3)

با توجه به جدول 1 آرایش‌های AB_1 و AB_2 حالت‌های پایدارتری نسبت به AA و AB_3 هستند. بنابراین طبق

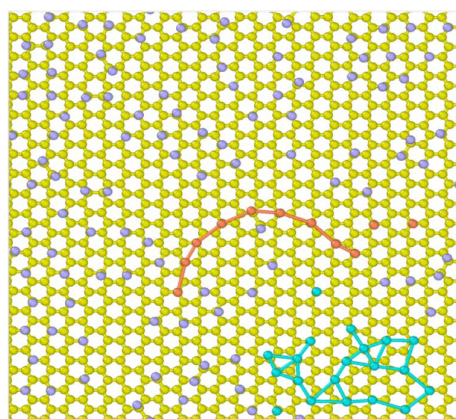
فلوتوری که از قبل جذب شده‌اند قرار گیرد. به این ترتیب فرآیند جذب تمایل به تشکیل مسیر دارد. ما یک مسیر مشخص از رشد فرآیند را انتخاب و چیدمان فلوتورها را در آن در طول زمان 200ps بررسی می‌کنیم زیرا در دینامیک جذب مشاهده کردیم که در این مدت زمان، فرآیند جذب به حالت اشباع می‌رسد. شکل 5 مسیرها و تحول چیدمان اتم‌های فلوتور بر روی گرافن را در طول زمان 200ps نشان می‌دهد.

پایدارتر از جذب آنها در آرایش زیگزاگ (AA) است. همچنین با توجه به جدول 1 تعداد حالت‌های ممکن در آرایش AB_3 بیشتر از AB_1 و AB_2 است و این موضوع شانس قرارگیری اتم‌های فلوتور در آرایش AB_3 را افزایش می‌دهد.

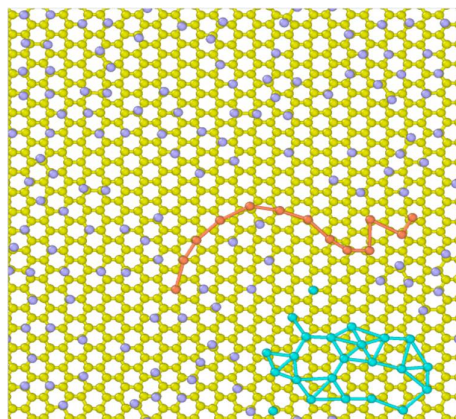
اتم‌های فلوتور در حین شبیه‌سازی در ابتدا به آرامی به صورت پراکنده جذب گرافن می‌شوند (شکل 5a). فلوتور جدیدی که مایل است بر روی گرافن قرار گیرد، باید موقعیتی را انتخاب کند که نسبت به تمامی فلوتورهای همسایه در حالت پایدارتری باشد. در ادامه مشاهده می‌کنیم که اتم فلوتور جدیدی که جذب گرافن می‌شود اغلب مایل است که در نزدیکی اتم‌های



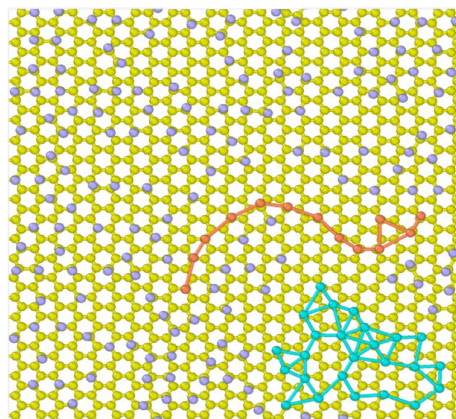
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل 5. نحوه رشد فلوتور بر روی گرافن در طول زمان 200ps و انتخاب دو نوع مسیر. رنگ آبی مسیر بسته و رنگ قرمز مسیر پلیمری همچنین اتم‌های زرد کربن و اتم‌های بنفش فلوتور را نشان می‌دهد. a: 4 ps, b: 20 ps, c: 50 ps, d: 200 ps

یافته‌های ما از دینامیک فرآیند جذب نشان می‌دهد که آرایش و چیدمان ممکن اتم‌های فلئوئور بر روی گرافن به تشکیل دو مسیر در جذب منجر می‌شود. در طول هر دو مسیر اکثراً اتم‌های فلئوئور به صورت یک در میان، در زیر شبکه مخالف A و B از گرافن قرار گرفتند. مشاهده شد بسته به آرایش جذب یکی از مسیرها باز و به صورت رشته‌ای و مسیر دیگر بسته و به شکل چند ضلعی است. در مسیر باز آرایش موقعیت اتم فلئوئور تازه جذب شده نسبت به اتم جذب شده قبلی غالباً از چیدمان AB_3 پیروی می‌کند. در مسیر بسته آرایش موقعیت اتم فلئوئور تازه جذب شده نسبت به اتم جذب شده قبلی غالباً از چیدمان AB_2 پیروی می‌کند و تعداد مسیرهای بسته بیش از تعداد مسیرهای باز تشکیل شده است.

نتایج حاصل از این پژوهش و تأثیر عواملی همچون غلظت گاز فلئوئور و دما در فرآیند جذب، برای ساخت فلئوئورگرافن یک سویه و دو سویه به روش رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار، در آزمایشگاه و همچنین اطلاعات اولیه برای پژوهش‌های بعدی می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. همچنین نتایج حاصل از بررسی نحوه آرایش و چیدمان فلئوئورها و مسیرهایی که فلئوئورها بر روی گرافن تشکیل دادند، می‌تواند برای پژوهش‌های آتی و همچنین پیش‌بینی رفتار الکترونی و مغناطیسی فلئوئور بر گرافن نیز قابل استفاده باشد.

مرجع‌ها

- [1] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, B.H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes *Nature* **457** (2009) 706-710. <https://doi.org/10.1038/nature07719>
- [2] W. Jin. Electronic Structure and Surface Physics of Two-dimensional Material Molybdenum Disulfide. Doctoral dissertation, Columbia University (2017). <https://doi.org/10.7916/D8BC4047>

باتوجه به شکل 5، دو نوع مسیر غالب در جذب مشاهده می‌شود: 1- جذب در مسیرهای باز (رنگ قرمز) و رشته‌های مشابه پلیمر با امتناع از تجمع کلوخه‌ای و با آرایش غالب AB_3 ، 2- جذب در مسیرهای بسته (رنگ آبی) به شکل چند ضلعی و در نزدیکی یکدیگر با آرایش غالب AB_2 . در هر دو مسیر اتم فلئوئوری که در طول زمان به آن مسیر اضافه می‌شود غالباً در زیر شبکه مخالف اتم فلئوئور قبلی و در نزدیکی اتم جذب شده قبلی قرار می‌گیرد. همچنین مشاهده می‌شود که در مسیرهای بسته تعداد فلئوئورهای جذب شده بیشتری مسیرهای پلیمری است زیرا اعوجاج ساختاری بیشتری به وجود آمده و امکان ایجاد پیوندهای sp^3 اتم‌های کربن با فلئوئورها افزایش می‌یابد که به حفظ پایداری سیستم کمک می‌کند. همچنین در این شکل مشاهده می‌کنیم که تعداد آرایش‌های AA بسیار کمتر از آرایش‌های AB است. در جدول 1 درصد فراوانی آرایش‌های مختلف را در دو نوع مسیر مشخص شده، نشان دادیم. همان‌طور که مشاهده می‌شود در مسیرهای پلیمری، آرایش غالب AB_3 و در مسیرهای بسته AB_2 است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از روش دینامیک مولکولی ابتدا عوامل مؤثر از جمله دما و غلظت گاز فلئوئور را در دینامیک جذب فلئوئور بر روی گرافن بررسی کردیم. مشاهده کردیم که هر دو عامل افزایش غلظت گاز فلئوئور و دما تا حدی منجر به افزایش میزان جذب می‌شوند. با افزایش بیشتر غلظت گاز فلئوئور از درصد معین $\eta = 0.8$ افزایش جذب رخ نداده و اندکی کاهش می‌یابد. با افزایش دما تا 1000K در جذب یک سویه و 650K در جذب دوسویه، مشاهده کردیم که ساختار دچار نقص شد و مولکول‌های CF_4 از ساختار جدا و وارد محیط سلول شد.

- a theoretical study, *Nano-technology* **24** (2012) 035706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/3/035706>
- [13] R. Langer, D. Zaoralova, M. Medved', P. Banáš, P. Błoński, M. Otyepka. Variability of C–F Bonds Governs the Formation of Specific Structural Motifs in Fluorinated Graphenes, *The Journal of Physical Chemistry C* **123** (2019) 27896-27903. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07552>
- [14] S.H. Cheng, K. Zou, F. Okino, H.R. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, J. Zhu. Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semi-conductor, *Physical Review B* **81** (2010) 205435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205435>
- [15] A.C.T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons, *The Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001) 9396-9409. <https://doi.org/10.1021/jp004368u>
- [16] A.C. Van Duin, S.J.S. Damsté. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation, *Organic Geochemistry* **34** (2003) 515-526. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00247-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00247-4)
- [17] K. Chenoweth, A.C.T. Van Duin, W.A. Goddard. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation, *The Journal of Physical Chemistry A* **112** (2008) 1040-1053. <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
- [18] A. Sadeghi, M. Neek-Amal, G.R. Berdiyrov, F.M. Peeters. Diffusion of fluorine on and between graphene layers, *Physical Review B* **91** (2015) 014304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014304>
- [19] R.M. Guzmán-Arellano, A.D. Hernández-Nieves, C.A. Balseiro, G. Usaj. Diffusion of fluorine adatoms on doped grapheme, *Applied Physics Letters* **105** (2014) 121606. <https://doi.org/10.1063/1.4896511>
- [20] F. Marsusi, M.J. Verstraete. Localization of electrons and magnetization in fluoro-graphene: A DFT+ U study, *ArXiv* (2017) 1709.09363. <http://arxiv-export-lb.library.cornell.edu/abs/1709.09363>
- [21] W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li. Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis,
- [3] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, K.S. Novoselov. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for grapheme, *Science* **323** (2009) 610-613. <https://doi.org/10.1126/science.1167130>
- [4] L.A. Openov, A.I. Podlivaev. Thermal desorption of hydrogen from graphene, *Technical Physics Letters* **36** (2010) 31-33. <https://doi.org/10.1134/S1063785010010104>
- [5] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H. Dommett, G. Evmenenko, R.S. Ruoff. Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature* **448** (2007) 457-460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>
- [6] B. Li, L. Zhou, D. Wu, H. Peng, K. Yan, Y. Zhou, Z. Liu. Photochemical chlorination of grapheme, *ACS nano* **5** (2011) 5957-5961. <https://doi.org/10.1021/nn201731t>
- [7] R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, M.I. Katsnelson. Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon, *Small* **6** (2010) 2877-2884. <https://doi.org/10.1002/sml.201001555>
- [8] J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, E.S. Snow. Properties of fluorinated graphene films, *Nano letters* **10** (2010) 3001-3005. <https://doi.org/10.1021/nl101437p>
- [9] F. Marsusi, N.D. Drummond, M.J. Verstraete. The physics of single-side fluorination of graphene: DFT and DFT+ U studies, *Carbon* **144** (2019) 615-627. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.089>
- [10] H.Y. Liu, Z.F. Hou, C.H. Hu, Y. Yang, Z.Z. Zhu. Electronic and magnetic properties of fluorinated graphene with different coverage of fluorine, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 18193-18201. <https://doi.org/10.1021/jp303279r>
- [11] T.L. Makarova, A.L. Shelankov, A.A. Zyrianova, A.I. Veinger, T.V. Tisnek, E. Lähderanta, D.V. Pinakov. Edge state magnetism in zigzag-interfaced graphene via spin susceptibility measurements, *Scientific reports* **5** (2015) 13382. <https://doi.org/10.1038/srep13382>
- [12] R. Paupitz, P.A.S. Autreto, S.B. Legoas, S.G. Srinivasan, A.C.T. van Duin, D.S. Galvao. Graphene to fluorographene and fluorographene:

structures, properties and applications, *Advanced Science* **3** (2016) 1500413.
<https://doi.org/10.1002/advs.201500413>

[22] E.H. Lieb. Two theorems on the Hubbard model, *Physical Review Letter* **62** (1989) 1201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1201>

[23] Y. Pedram, F. marsusi, S. Yousefbeigi. The study of melting and desorption process of single-sided and both-sided fluorinated graphene using molecular dynamics, *Journal of reaserch on many body systems* **11** 3 (2021) 142-164.
<https://dx.doi.org/10.22055/jrmb.2021.17015>

[24] S. Behzad, R. Chegel. Investigation of the electro-optical properties of graphene with BC3 substrate, *Journal of reaserch on many body systems* **8** 16 (2018) 21-27.
<https://dx.doi.org/10.22055/jrmb.2018.13633>

[25] A. Behrouzikia, A. Shafiekhani. Theoretical study of effect of nickel and gold impurities on electronic properties of graphene using Density functional theory, *Journal of reaserch on many body systems* **9** 1 (2019) 25-32.
<https://dx.doi.org/10.22055/jrmb.2019.14584>