

ORIGINAL ARTICLE

Investigation of Structural and Electronic Properties of Iron Oxide Nano Clusters between Two Layers of Graphene

Maryam Goudarzi^{1*}, Sara sadat Parhizgar², Javad Beheshtian³

1 Assistant Profesor, Department of Physics, Borujerd Branch, Islamic Azad University, Borujerd, Iran.

2 Assistant Profesor, Plasma Physics Center, Sience and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3 Associate Professor, Department of Chemistry, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran.

Correspondence

Maryam Goudarzi

Email: maryam_Goudarzi@yahoo.com

How to cite

Goudarzi, M. Parhizgar, S.S. Beheshtian, J. (2024). Investigation of Structural and Electronic Properties of Iron Oxide Nano Clusters between Two Layers of Graphene, Optoelectronic, 6(2), 29-36.

ABSTRACT

In this article, the structural and electronic properties of Iron oxide clusters Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe₄O₆ and Fe₆O₉ (which are among the most stable iron oxide clusters) and by placing these clusters between two layers of graphene and optimizing the resulting structure, change this properties in bilayer graphene have been investigated computationally using density functional theory (DFT) have been investigated. The findings indicate that upon the placement of these clusters between two layers of graphene, graphene layers and clusters, initially neutral, become electrically charged, and their charges are equal but opposite sign. Also by placing the clusters between the two graphene layers, the resulting structures are magnetic, and total spin is equal to the cluster spin between the two graphene layers. By placing Fe₂O₃, Fe₃O₄ and Fe₄O₆ clusters between two graphene layers, a chemical bond forms between these clusters and graphene layers, whereas the adsorption of the Fe₆O₉ cluster between two graphene layers is a physical adsorption.

KEYWORDS

Density Functional Theory, Bilayer Graphene, Iron Oxide Clusters, Structural and Electronic Properties.

فصلنامه علمی
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

بررسی خواص الکترونی و ساختاری نانوخوشه‌های اکسید آهن بین دو لایه گرافن

مریم گودرزی^{1*}، سارا سادات پرهیزگار²، جواد بهشتیان³

چکیده

در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT¹)، ابتدا خواص الکترونی و ساختاری کلاسترهای آهن² Fe₂O₃، Fe₃O₄، Fe₄O₆ و Fe₆O₉ (که از پایدارترین کلاسترهای اکسید آهن هستند) بررسی شده و سپس با قرار دادن این کلاسترها بین دو لایه گرافن و بهینه کردن ساختار حاصل، تغییر در خواص الکترونی و مغناطیسی دو لایه گرافن بررسی شده است. یافته‌ها نشان می‌دهند که با جایگذاری این کلاسترها بین دو لایه گرافن، لایه‌های گرافن و همچنین کلاسترها که در ابتدا خنثی هستند، دارای بار الکتریکی می‌شوند؛ به طوری که اندازه بارها با یکدیگر برابر ولی علامت آنها مخالف یکدیگر است. همچنین ساختارهای حاصل در اثر جایگذاری این کلاسترها مغناطیسی می‌شوند و اسپین آنها با اسپین کلاستر جایگذاری شده بین دو لایه گرافن برابر است. با جایگذاری کلاسترهای Fe₂O₃، Fe₃O₄ و Fe₄O₆ میان دو لایه گرافن، بین این کلاسترها و لایه گرافن پیوند به وجود آمده از نوع شیمیایی و برای کلاستر Fe₆O₉، پیوند فیزیکی است.

واژه‌های کلیدی

نظریه تابعی چگالی، گرافن دولایه، کلاسترهای اکسید آهن، خواص ساختاری و الکترونی.

1 استادیار، گروه فیزیک، واحد بروجرد، دانشگاه آزاد اسلامی، بروجرد، ایران.
2 استادیار، مرکز تحقیقات پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
3 دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه تربیت معلم شهید رجایی، تهران، ایران.

نویسنده مسئول:

مریم گودرزی

رایانامه: maryam.Goudarzi@yahoo.com

استناد به این مقاله:

مریم گودرزی، سارا سادات پرهیزگار، جواد بهشتیان (1402). بررسی خواص الکترونی و ساختاری نانوخوشه‌های اکسید آهن بین دو لایه گرافن. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 29(2)، 36-29.

<https://jphys.journals.pnu.ac.ir>

1 Density Functional Theory

مقدمه

گرافن دولایه در حضور نانوکلاسترها انجام شده است و این ساختارها در حال حاضر همچنان از موضوعهای جذاب در تحقیقات هستند [38-39].

در این مقاله به دلیل اهمیت کلاسترهای اکسید آهن که بیشتر ذکر شد و افزایش روزافزون استفاده از گرافن در صنعت، ابتدا به بررسی خواص کلاسترهای Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Fe_4O_6 و Fe_6O_9 می‌پردازیم سپس تغییر خواص الکترونی و ساختاری گرافن دولایه را و اثر قرار گرفتن آنها را بین دو لایه گرافن بررسی می‌کنیم. در این پژوهش نظریه تابعی چگالی (DFT) برای بررسی خواص مورد نظر به کار گرفته شده و از بین ساختارهای مختلف هر کلاستر، ساختاری برای مطالعه انتخاب شده است که نسبت به بقیه پایدارتر است [39-42].

روش انجام محاسبات

در این پژوهش محاسبات با استفاده از ماژول‌های CASTEP و $Dmol^3$ از مجموعه نرم‌افزارهای Material Studio انجام شده که بر اساس نظریه تابعی چگالی نوشته شده است [45-43]. این کد بر اساس روش شبه پتانسل موج تخت² عمل می‌کند و ثابت شده است که علی‌رغم در نظر نگرفتن برهم‌کنش واندروالس بین لایه‌های گرافن، نتایج درستی از ساختار تعادلی می‌دهد و در محاسبه ساختار نواری از دقت کافی برخوردار است [46].

در این مدل‌سازی، از سوپرسل 5×5 گرافن دولایه که شامل 100 اتم کربن می‌باشد برای انجام محاسبات استفاده شده است که چینش اتم‌های دو لایه گرافن مطابق با روش برنال³ است [47-50 و 38]. با در نظر گرفتن شرایط مرزی دوره‌ای، ثابت‌های شبکه عبارت‌اند از $a=b=12/\text{\AA}$ ، $\gamma=120^\circ$ و برای جلوگیری از برهم‌کنش بین دولایه‌ای‌ها، فاصله⁴ بین دو دولایه‌ای گرافن $c=50\text{\AA}$ (در جهت عمود بر صفحات) در نظر گرفته می‌شود [51-52] و طول پیوند کربن-کربن برابر است با $C-C=1/42\text{\AA}$. پتانسیل به کارگرفته شده ultrasoft و برای جمله⁴ XC^4 از تقریب⁵ GGA پیشنهاد شده توسط پدرو⁶، براک⁷ و انزرهوف⁸ (PBE) [53] استفاده شده است. انرژی قطع (E_{cut}) در بهینه کردن ساختار برابر 340 eV و بیشینه فاصله

از زمان کشف گرافن در سال 2004 [1]، به دلیل خواص ویژه این لایه دو بعدی از اتم‌های کربن، گرافن به سرعت برای بسیاری از اهداف مورد استفاده قرار گرفت. از آنجا که ثابت شده است که خواص مغناطیسی و الکترونی گرافن با آلابیدن و جذب اتم‌ها یا مولکول‌های مختلف روی لایه گرافن و برهم‌کنش با کلاسترهای مختلف قابل تغییر است، تلاش‌های فراوانی در سراسر جهان برای توسعه این کشف جدید به عنوان یک کاندید امیدوارکننده برای کاربردهای مختلف در تکنولوژی مانند ابزارهای اسپینترونیک¹، حسگرهای گازی، ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، ابر خازن‌ها و... انجام شده است [2-20]. در سال‌های اخیر جذب اتم‌های فلزی، کلاسترهای فلزی و کلاسترهای اکسید فلز روی گرافن، علاقمندان زیادی را به خود جذب کرده است. از میان این کلاسترها، کلاسترهای اکسید آهن به دلایلی مانند قیمت پایین، اشباع مغناطیسی بالا، غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی، زیست سازگاری، سهولت در سنتز، حساسیت کمتر به اکسیداسیون و دارا بودن سطح فعال بسیار مورد توجه هستند و می‌توانند به عنوان نیمه رسانا، عایق و ابزار ذخیره اطلاعات به کار گرفته شوند [21-28]. در اکسیدهای آهن، نانو کلاسترها از نظر مغناطیسی رفتار سوپراپارامغناطیس دارند و با توجه به ساختارشان مغناطش آنها متفاوت است برای مثال در متن مقاله کلاسترهایی با نسبت آهن به اکسیژن 2 به 3 یعنی Fe_2O_3 و Fe_4O_6 دارای مغناطش (برحسب $\frac{\mu_B}{atom}$) به ترتیب متناسب با $1/32$ و $1/6$ هستند. لازم به ذکر است به دلیل اینکه مواد مغناطیسی یکدیگر را جذب می‌کنند، نانو مواد آنها به شکل زنجیره‌ای در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند که در این موارد باز هم به این زنجیره‌ها نام نانو خوشه داده می‌شود که به دلیل برهم‌کنش مغناطیسی بین ذرات، خواص آنها تغییراتی نشان می‌دهد. با این حال کاربردهای عملی اکسیدهای آهن به دلایل تجمع پس از واکنش، ظرفیت پایین و رسانایی الکترونیکی کم، مختل می‌شود، اما توزیع آنها بر روی گرافن نه تنها این مشکلات را حل می‌کند، بلکه خواص گرافن را تقویت یا بهبود می‌بخشد [29-35]. با وجود تحقیقات گسترده بر روی نانوکلاسترها و تأثیر آنها بر گرافن برای اصلاح خواص آن جهت استفاده در علوم مختلف، هنوز اثر و خواص مجموعه بزرگی از نانوکلاسترها بر روی گرافن به طور کامل بررسی نشده است. همچنین در مقایسه با گرافن تک لایه، تحقیقات کمتری روی

2 Plane-wave pseudopotential

3 Bernal

4 Exchange-Correlation

5 Generalized Gradient Approximation

6 Perdew

7 Burke

8 Ernzerhof

بحث و نتایج

همان طور که از شکل ساختارهای بهینه شده دیده می‌شود، در اثر قرار گرفتن کلاسترهای Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Fe_4O_6 و Fe_6O_9 بین دو لایه گرافن، این دولایه کمی دچار واپیچیدگی می‌شود ولی این اعوجاج باعث تغییر هیبریداسیون لایه‌ها نمی‌شود، همچنین دو لایه نسبت به یکدیگر جابه‌جا شده و فاصله دو لایه در اثر حضور کلاسترهای مختلف به ترتیب به $8/5 \text{ \AA}$ ، $6/7 \text{ \AA}$ ، $8/75 \text{ \AA}$ و $4/8 \text{ \AA}$ رسیده است. شکل ساختاری کلاسترها نیز در اثر قرار گرفتن بین دو لایه گرافن تغییر می‌کند به طوری که طول پیوندها و زاویه بین آنها به وضوح تغییر می‌کند.

بعد از بهینه شدن ساختارها، تمام کلاسترها به جز Fe_6O_9 با لایه‌های گرافن پیوند برقرار می‌کنند که این پیوند بین یکی از اتم‌های آهن کلاستر و اتم‌های کربن لایه گرافن به وجود می‌آید. همان طور که از شکل‌های 2 (الف) و (ب) دیده می‌شود، یکی از اتم‌های موجود در کلاستر Fe_2O_3 و Fe_3O_4 با دو اتم کربن مجاور تشکیل پیوند می‌دهند که طول آنها برای کلاستر Fe_2O_3 برابر $2/278 \text{ \AA}$ و $2/164 \text{ \AA}$ و برای کلاستر Fe_3O_4 برابر $2/295 \text{ \AA}$ و $2/459 \text{ \AA}$ است در حالی که در برهم‌کنش کلاستر Fe_4O_6 با لایه‌های گرافن (شکل 2 (ج))، دو تا اتم‌های آهن موجود در این کلاستر با یک اتم کربن از صفحه بالا و یک اتم کربن از صفحه پایین تشکیل پیوند می‌دهد که طول آنها به ترتیب برابر است با $2/231 \text{ \AA}$ و $2/235 \text{ \AA}$.

طول پیوندهای کربن-کربن در نزدیکی پیوند ایجاد شده بین لایه‌های گرافن و کلاسترها، برای پیوند با کلاستر Fe_2O_3

بین نقاط در نظر گرفته شده در شبکه معکوس (K points)، برابر $0/03 \text{ \AA}^{-1}$ و پهن‌شدگی ترازها (smearing) برابر $0/01 \text{ eV}$ است. بهینه کردن تا زمانی ادامه می‌یابد که نیروی وارد بر ساختار از $0/02 \text{ eV/\AA}$ تجاوز نکند.

انرژی جذب کلاسترها بین دو لایه گرافن از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

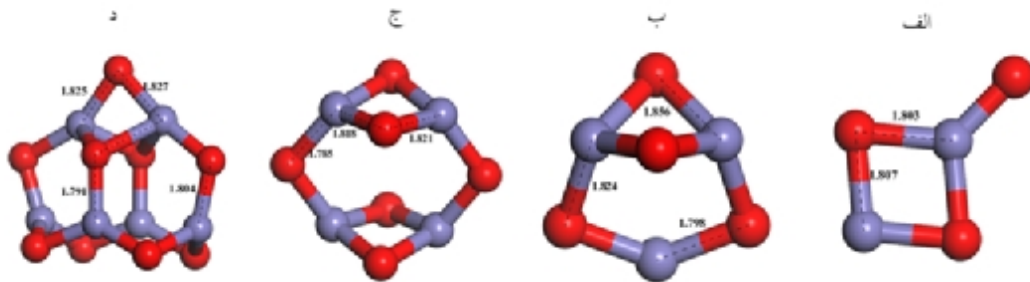
$$E_{\text{adsorption}} = E(\text{Fe}_n\text{O}_m + \text{graphene}) - E_{\text{bilayergraphene}} - E_{\text{Fe}_n\text{O}_m} \quad (1)$$

که در آن $E(\text{Fe}_n\text{O}_m + \text{graphene})$ انرژی کل گرافن دولایه در حضور کلاستر، $E_{\text{bilayergraphene}}$ انرژی کل گرافن دولایه خالص و $E_{\text{Fe}_n\text{O}_m}$ انرژی کل کلاستر اکسید آهن قرار گرفته بین دو لایه گرافن است [54-55].

در این مقاله ابتدا کلاسترهای مورد نظر را به روشی که گفته شد بهینه می‌کنیم. طبق اطلاعات به دست آمده از بهینه‌سازی، تمام کلاسترها دارای خاصیت مغناطیسی هستند. ساختار کلاسترها بعد از بهینه شدن در شکل 1 و اطلاعات به دست آمده از بهینه‌سازی آنها در جدول 1 آورده شده است که در توافق با یافته‌های پیترز¹ و همکاران [56] و آگیلورا² و همکاران [40] است.

بعد از بهینه‌سازی کلاسترهای مورد نظر آنها را بین دو لایه گرافن قرار می‌دهیم که در ابتدا فاصله بین آنها 10 \AA است، سپس ساختارهای جدید را بهینه‌سازی کرده و خواص الکترونی، اپتیکی و تغییر ساختار گرافن دو لایه و کلاسترها را بعد از قرار دادن آنها بین دولایه بررسی می‌کنیم.

ساختار بهینه شده گرافن دولایه با حضور کلاسترهای مختلف بین دو لایه گرافن بعد از بهینه‌سازی در شکل‌های 2 و نتایج به دست آمده از تحلیل ساختاری آنها در جدول 2 آورده شده است.



شکل 1. ساختار کلاسترها بعد از بهینه شدن (الف) کلاستر Fe_2O_3 ، (ب) کلاستر Fe_3O_4 ، (ج) کلاستر Fe_4O_6 و (د) کلاستر Fe_6O_9

از $1/416 \text{ \AA}$ تا $1/441 \text{ \AA}$ تغییر می‌کند و برای تمام ساختارهای بررسی شده فاصله پیوند کربن-کربن دور از محل پیوند برابر

1 L. Peters; et al

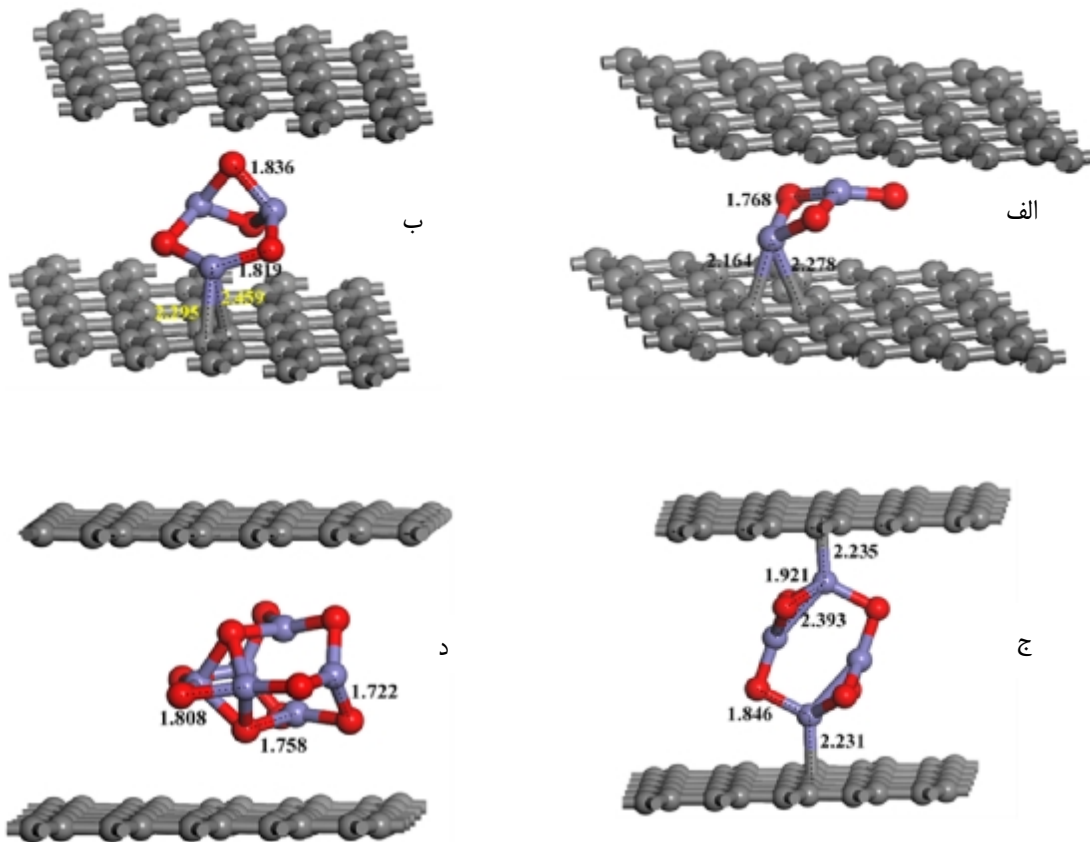
2 R. H. Aguilera-del-Toro; et al

جدول 1. اطلاعات به دست آمده از بهینه سازی کلاسترهای Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 ، Fe_4O_6 و Fe_6O_9

کلاستر	اسپین ($\hbar/2$)	انرژی کل (eV)	گاف انرژی (eV)
Fe_2O_3	6/6	-3034/1353	0/57 (اسپین بالا) 0/20 (اسپین پایین)
Fe_3O_4	12	-4335/2909	0/22 (اسپین بالا) 0/10 (اسپین پایین)
Fe_4O_6	16	-6072/1870	0/33 (اسپین بالا) 0/49 (اسپین پایین)
Fe_6O_9	24	-9111/2542	0/11 (اسپین بالا) 0/16 (اسپین پایین)

$1/42\text{\AA}$ است. برای کلاستر Fe_3O_4 از $1/418\text{\AA}$ تا $1/436\text{\AA}$ و برای کلاستر Fe_4O_6 از $1/419\text{\AA}$ تا $1/432\text{\AA}$ تغییر می کند.

از آنجا که گرافن دو لایه یک ساختار غیرمغناطیسی است و طبق نتایج به دست آمده از بهینه سازی، کلاسترهای Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Fe_4O_6 و Fe_6O_9 همگی مغناطیسی هستند، بنابراین با قرار دادن کلاسترها بین دو لایه گرافن، ترکیب به دست آمده یک ساختار مغناطیسی است که طبق داده های جدول 2 اسپین کل آنها برابر اسپین کلاستر قرار گرفته بین دو لایه گرافن است. با توجه به ساختار نواری ترکیب های بررسی شده که در شکل های 3 (الف) تا (د) نشان داده شده است، حالات اسپینی برای اسپین بالا و پایین این ساختارها با یکدیگر متفاوت است که همان طور که پیشتر گفته شد نشان دهنده مغناطیسی شدن



شکل 2. ساختارهای بهینه شده در اثر قرار گرفتن کلاسترهای (الف) Fe_2O_3 ، (ب) Fe_3O_4 ، (ج) Fe_4O_6 و (د) Fe_6O_9 بین دو لایه گرافن

کل ساختارها است. با توجه به شکل های 3 (الف) و (ب) که ساختار نواری حاصل از اضافه کردن کلاسترهای Fe_2O_3 و Fe_3O_4 بین دو لایه گرافن را نشان می دهد، درمی یابیم که در نزدیکی تراز فرمی باندها جابه جا می شوند و تعدادی تراز به دلیل حضور این کلاسترها اضافه می شود. در اثر این تغییرات ترازهای اسپین بالا و پایین از یکدیگر جدا می شوند به طوری که در حضور کلاستر Fe_2O_3 برای اسپین بالا گاف انرژی بین باند ظرفیت و رسانش در حدود $0/211\text{ eV}$ است در حالی که برای اسپین پایین گاف انرژی وجود ندارد، بنابراین این ساختار یک نیمه فلز است. در اثر حضور کلاستر Fe_3O_4

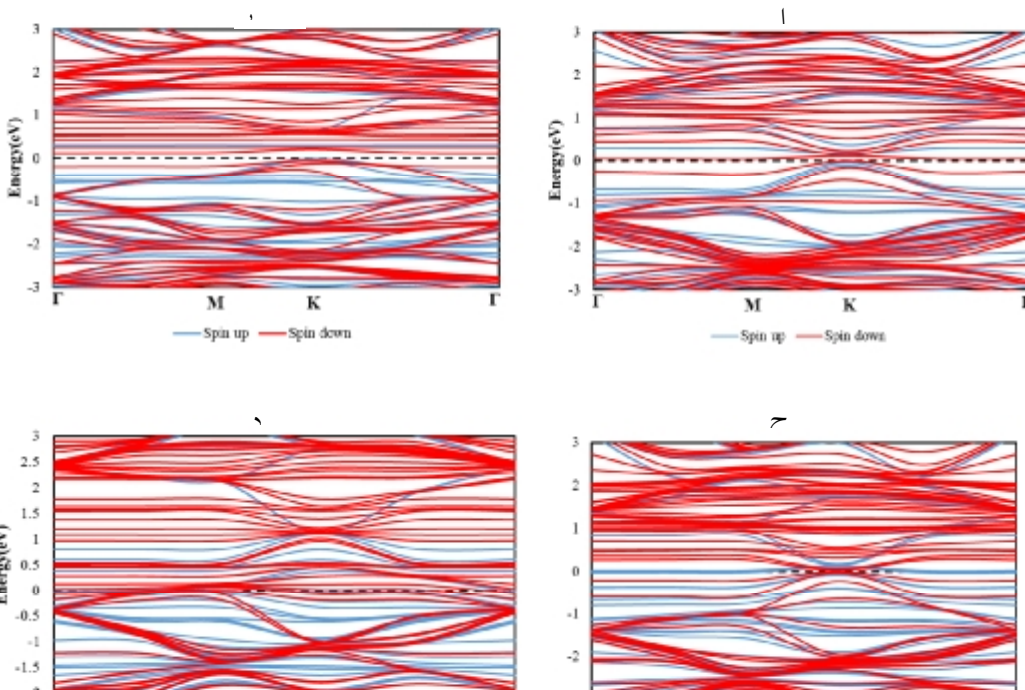
بیشترین مقدار بیرون زدگی اتم های کربن نسبت به مکان اولیه خود در صفحه گرافن، برای صفحه های بالا و پایین در پیوند با کلاسترهای Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Fe_4O_6 و Fe_6O_9 به ترتیب برابر است با $0/108\text{\AA}$ و $0/175\text{\AA}$ ، $0/104\text{\AA}$ و $0/179\text{\AA}$ ، $0/136\text{\AA}$ و $0/151\text{\AA}$ ، $0/143\text{\AA}$ و $0/108\text{\AA}$. با قرار گرفتن کلاسترهای بررسی شده بین دو لایه گرافن، کلاسترهای Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Fe_4O_6 و Fe_6O_9 به ترتیب دارای بار $0/07\text{ e}$ ، $0/54\text{ e}$ ، $0/87\text{ e}$ و $0/48\text{ e}$ و صفحات گرافن دارای همین بار با علامت مخالف می شود.

جدول 2. نتایج به دست آمده از تحلیل ساختاری حضور کلاسترهای Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Fe_4O_6 و Fe_6O_9 بین دو لایه گرافن.

گاف انرژی (eV)	فاصله بین دو لایه گرافن (Å)	بیشترین فاصله بین دو اتم کربن (Å)	انرژی جذب (eV)	اسپین ($\hbar/2$) بار روی کلاستر (e)	انرژی جذب (eV)	اسپین ($\hbar/2$) بار روی کلاستر (e)
0/000	3/131	1/42	---	---	---	Pure GG
0/211 (اسپین بالا) --- (اسپین پایین)	5/800	1/441	-1/625	0/86	6	GG- Fe_2O_3
0/308 (اسپین بالا) 0/176 (اسپین پایین)	7/600	1/436	-1/325	0/54	12	GG- Fe_3O_4
--- (اسپین بالا) --- (اسپین پایین)	8/750	1/432	-2/497	0/87	14	GG- Fe_4O_6
--- (اسپین بالا) --- (اسپین پایین)	8/400	1/421	-0/401	0/48	24	GG- Fe_6O_9

یک رسانا است. از اطلاعات مربوط به مشخصات ساختاری که در جدول 2 ارائه شده است، در می‌یابیم که انرژی جذب ناشی از قرار دادن کلاسترهای Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Fe_4O_6 و Fe_6O_9 بین دو لایه گرافن که با استفاده از رابطه (1) محاسبه می‌شود، به ترتیب برابر با $-1/625$ eV، $-1/325$ eV، $-2/497$ eV و $-0/401$ eV است؛ از آنجا که اگر انرژی جذب ساختار کمتر از $0/4$ eV باشد، جذب از نوع فیزیکی و اگر بین $0/4$ eV تا 1 eV باشد، جذب از نوع شیمیایی است و اگر این انرژی بیشتر از 1 eV باشد بین صفحات و کلاستر پیوند شیمیایی به وجود می‌آید، با قرار دادن کلاسترهای Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 و Fe_4O_6

انرژی برای اسپین بالا و پایین بین باند ظرفیت و رسانش به ترتیب در حدود $0/308$ eV و $0/176$ eV است؛ بنابراین این ساختار یک نیمه رسانا است. همان طور که از شکل 3 (ج) دیده می‌شود، در حالتی که کلاستر Fe_4O_6 بین دو لایه گرافن قرار دارد، با تغییر ترازهای اسپین بالا و پایین، برای اسپین بالا دو تراز دقیقاً روی تراز فرمی قرار می‌گیرد و باندهای خالی را کمی بالاتر از تراز فرمی قطع می‌کنند ولی در حالت اسپین پایین باند ظرفیت و رسانش یکدیگر را در تراز فرمی قطع می‌کنند، بنابراین این ساختار رسانا است. در ساختار آخر نیز که کلاستر Fe_6O_9 بین دو لایه گرافن قرار می‌گیرد، با توجه به شکل 3



شکل 3. ساختار نواری ترکیب‌های بهینه شده دو لایه گرافن در اثر گرفتن کلاسترهای (الف) Fe_2O_3 ، (ب) Fe_3O_4 ، (ج) Fe_4O_6 و (د) Fe_6O_9 بین دو لایه

بین دو لایه گرافن، بین آنها و لایه‌های گرافن پیوند شیمیایی به وجود می‌آید، در حالی که جذب کلاستر Fe_6O_9 بین دو لایه گرافن از نوع فیزیکی است.

(د) در می‌یابیم که برای هر دو حالت اسپین بالا و پایین ترازهای اضافه شده به دلیل حضور کلاستر Fe_6O_9 تراز فرمی را قطع می‌کنند و در نتیجه این ساختار نیز مانند ساختار قبل

دارای بار الکتربیکی می‌شوند و بار آنها با هم برابر و علامت‌شان مخالف یکدیگر است. در انتها، همان طور که پیشتر ذکر شد، در اثر جایگذاری کلاسترهای اکسید آهن بین دو لایه گرافن، ساختار حاصل مغناطیسی می‌شود که این خواص نشان دهنده این است که ساختارهای حاصل می‌توانند در ابزارهای اسپینترونیک و سیستم‌های تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرند.

نتیجه‌گیری

تحقیق ارائه شده که با استفاده از نظریه تابعی چگالی انجام شده است نشان می‌دهد که با قرار دادن کلاسترهای Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 ، Fe_6O_9 و Fe_4O_6 بین دو لایه گرافن، هم ساختار کلاسترها و هم دو لایه گرافن دچار تغییر می‌شود و بین آنها و لایه‌های گرافن پیوند ایجاد می‌شود. لایه‌های گرافن و کلاسترها در اثر این پیوندها

References

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, (2004) 666-669.
- [2] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Rouff, Graphene-based composite materials, *Nature* 442, (2006). 282-286.
- [3] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Moeozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on grapheme, *Nat. Mater.* 6, (2007) 652-655.
- [4] I. I. Barbolina, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, S. V. Dubonos, M. Missous, A. O. Volkov, D. A. Christian, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, Submicron sensors of local electric field with single-electron resolution at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 88, (2006) 013901.
- [5] C. A. Di, D. Wei, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, D. Zho, Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors, *Advanced Mater.* 20, (2008) 3289.
- [6] M. Goudarzi, S. S. Parhizgar, J. Beheshtian, Ab Initio Study of Mono-Layer Graphene as an Electronical or Optical Sensor for Detecting B, N, O and F Atoms, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Volume 48 Issue 7 (2019) 4265-4272.
- [7] M. Goudarzi, S. S. Parhizgar, J. Beheshtian, Electronic and optical properties of vacancy and B, N, O and F doped graphene: DFT study, *Opto-Electronics Review* 27 (2019) 130-136.
- [8] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490 (2012) 192-200.
- [9] C. Sealy, Graphene takes soft approach to energy storage, *Nano Energy* 2 (2013) 1391-1395.
- [10] Y. Peng, J. Zhong, K. Wang, B. F. Xue, Y.B. Cheng, A printable graphene enhanced composite counter electrode for flexible dye-sensitized solar cells, *Nano Energy* 2 (2013) 235-240.
- [11] X. Zhong, L. Liu, X. D. Wang, H. Y. Yu, G. L. Zhuang, D. H. Mei, X.N. Li, J. G. Wang, A radar-like iron based nanohybrid as an efficient and stable electrocatalyst for oxygen reduction, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 6703-6707.
- [12] C. Cao, M. Wu, J. Jiang, and H.-P. Cheng, Transition metal adatom and dimer adsorbed on graphene, *Phys. Rev. B* 81, 205424 (2010).
- [13] H. Valencia, A. Gil, and G. Frapper, Trends in the Adsorption of 3d Transition Metal Atoms onto Graphene and Nanotube Surfaces: A DFT Study and Molecular Orbital Analysis, *J. Phys. Chem. C* 114, (2010) 14141-14153.
- [14] D. H. Lim, A. S. Negreira, and J. Wilcox, DFT Studies on the Interaction of Defective Graphene-Supported Fe and Al Nanoparticles *J. Phys. Chem. C* 115, (2011) 8961-8970.
- [15] T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson, Transition-metal adatoms on graphene: Influence of local Coulomb interactions on chemical bonding and magnetic moments, *Phys. Rev. B* 84, (2011) 23511.
- [16] R. C. Longo, J. Carrete, J. Ferrer, and L. J. Gallego, Structural, magnetic, and electronic properties of Ni_n and Fe_n nanostructures ($n=1-4$) adsorbed on zigzag graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B* 81, 115418 (2010).
- [17] H. Jöhl, H. C. Kang, and E. S. Tok, Density functional theory study of Fe, Co, and Ni adatoms and dimers adsorbed on graphene, *Phys. Rev. B* 79, (2009) 245416.
- [18] H. Jöhl, J. Wu, S. W. Ong, H. C. Kang, and E. S. Tok, Graphene-adsorbed Fe, Co, and Ni trimers and tetramers: Structure, stability, and magnetic moment, *Phys. Rev. B* 83, (2011) 205408.
- [19] A. Quandt, C. Ozdogan, J. Kunstmann and H. Fehske, Functionalizing graphene by embedded boron clusters, *Nanotechnology* 19 (2008) 335707.
- [20] X. QiDai, Y. Tang, J. Zhao and Y. Dai, Absorption of Pt clusters and the induced magnetic properties of graphen, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 316005.
- [21] Q. Sun, M. Sakurai, Q. Wang, J.Z. Yu, G.H. Wang, K. Sumiyama, Y. Kawazoe, Geometry and electronic structures of magic transition-metal oxide clusters M_9O_6 ($M=Fe, Co, and Ni$), *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8500.
- [22] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki, Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 235.
- [23] D.N. Shin, Y. Matsuda, E.R. Bernstein, On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. I. Detection through 193 nm multiphoton ionization, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 4150.
- [24] D.N. Shin, Y. Matsuda, E.R. Bernstein, On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. II. Detection through 118 nm single photon ionization, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 4157-4164.
- [25] N.M. Reilly, J.U. Reveles, G.E. Johnson, S.N. Khanna, A.W. Castleman, Influence of charge state on the reaction of $FeO_3^{+/-}$ with carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.* 435 (2007) 295-300.
- [26] N.M. Reilly, J.U. Reveles, G.E. Johnson, S.N. Khanna, A.W. Castleman, Experimental and

- Theoretical Study of the Structure and Reactivity of $\text{Fe}_{1-2}\text{O}_{\leq 6}$ - Clusters with CO, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 4158-4166.
- [27] N.M. Reilly, J.U. Reveles, G.E. Johnson, J.M. del Campo, S.N. Khanna, A.W. Castleman, Experimental and Theoretical study of the Structure and Reactivity of Fe_mO_n^+ ($m=1, 2$; $n=1-5$) with CO., *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 19086.
- [28] K.S. Molek, C. Anfuso-Cleary, M.A. Duncan, Photodissociation of iron oxide cluster cations, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 9238-9247.
- [29] J. P. Cheng, Q. L. Shou, J. S. Wu, F. Liu, V. P. Dravid, X. B. Zhang, Influence of component content on the capacitance of magnetite/reduced graphene oxide composite, *J. Electroanal.Chem.*698 (2013) 1-8.
- [30] Q. T. Qu, S. B. Yang, X. L. Feng, 2D Sandwich-like Sheets of Iron Oxide Grown on Graphene as High Energy Anode Material for Supercapacitors, *Adv.Mater.*23 (2011) 5574-5580.
- [31] W. H. Shi, J. X. Zhu, D. H. Sim, Y. Y. Tay, Z. Y. Lu, X. J. Zhang, Y. Sharma, M. Srinivasan, H.Zhang, H. Hng, Q. Y. Yan, Achieving high specific charge capacitances in Fe_3O_4 /reduced graphene oxide nanocomposites, *J. Mater.Chem.*21(2011)3422-3427.
- [32] D. W. Wang, Y. Q. Li, Q. H. Wang, T. M. Wang, Nanostructured Fe_2O_3 -graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors, *J. SolidState Electrochem.*16 (2011) 2095-2102.
- [33] Z. Wang, C. Y. Ma, H. L. Wang, Z. H. Liu, Z. H. Hao, Facilely synthesized Fe_2O_3 -graphene nanocomposite as novel electrode materials for supercapacitors with high performance, *J. Alloys Compd.* 552 (2013) 486-491.
- [34] K. K. Lee, S. Deng, H. M. Fan, S. Mhaisalkar, H. R. Tan, E. S. Tok, K. P. Loh, W. S. Chin, C. H. Sow, α - Fe_2O_3 nanotubes-reduced graphene oxide composites as synergistic electrochemical capacitor materials, *Nanoscale* 4 (2012) 2958-2961.
- [35] Q. H. Wang, L. F. Jiao, H. M. Du, Y. J. Wang, H. T. Yuan, Fe_3O_4 nanoparticles grown on graphene as advanced electrode materials for supercapacitors, *J. Power Sources* 245 (2014) 101-106.
- [36] D. Perco, F. Loi, L. Bignardi, L. Sbuelz, P. Lacoving, E. Tosi, S. Lizzit, A. Kartouzian, U. Heiz, A. Baraldi, The highest oxidation state observed in graphene-supported sub-nanometer iron oxide clusters, *Commun Chem* 6 (61) (2023).
- [37] R. Muhammad, Y. Shuai, A. Irfan, T. Ping, First-principles investigations of manganese oxide (Mn_nO_x) complex-sandwiched bilayer graphene systems, *RSC Adv.* 8 (2018) 23688-23697.
- [38] A. V. Rozhkov, A. O. Sboychkov, A. L. Rakhmanov, F. Nori, Electronic properties of graphene-based bilayer systems, *Physics Reports* 648 (2016) 1-104.
- [39] S. Alaei, Structural, Electronic And Magnetic Properties Of Various Nanosystems: Molecular Dynamics Simulations And Density Functional Theory Calculations, Ph.D Thesis, (2014).
- [40] R. H. Aguilera-del-Toro, F. Aguilera-Granja, M. B. Torres, A. Vega, Relation between structural patterns and magnetism in small iron oxide clusters:reentrance of the magnetic moment at high oxidation ratios, *Phys. Chem. Chem. Phys* 23(1) (2020).246-272.
- [41] D. N. Shin, Y. Matsuda and E. R. Bernstein, On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. I. Detection through 193 nm multiphoton ionization, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120,4150-4156.
- [42] D. N. Shin, Y. Matsuda and E. R. Bernstein, On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. II. Detection through 118 nm single photon ionization *J. Chem. Phys.*, 2004, 120,4157-4164.
- [43] M. S. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P.J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (11), (2002) 2717.
- [44] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Modern Phys.* 64 (4), (1992) 1045.
- [45] B. Leng, Simulation Of Electronic And Optical Properties Of Graphene, Ph.D Thesis, (2015).
- [46] W. Kohn, L. J. Shem, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 A, (1965) 1133.
- [47] F. Kadi, E. Malic, Optical properties of Bernal-stacked bilayer graphene: A theoretical study, *Phys Rev B* 89, (2014) 045419- 045425.
- [48] J. G. McHugh, P. Mouratidis, K. Jolley, Stacking-mediated diffusion of ruthenium nanoclusters in bilayer graphene and graphite, *Applied Surface Science* 607 (2023) 154912-154921.
- [49] H. Sadeghi, D. T. H. Lai, J. M. Redoute, A. Zayegh1, Classic and Quantum Capacitances in Bernal Bilayer and Trilayer Graphene Field Effect Transistor, *Journal of Nanomaterials* (2013), 127690-127697.
- [50] H. Santos, A. Ayuela, L. Chico, E. Artacho, van der Waals interaction in magnetic bilayer graphene nanoribbons, *Phys Rev B* 85 (2012) 245430-245436.
- [51] J. Charlier, J.P. Michenaud, X. Gonze, First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4531.
- [52] S. Latil, L. Henrard, Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 036803.
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. L* 77 (1996) 3865-3868.
- [54] M. Goudarzi, S. S. Parhizgar, J. Beheshtian, Electronic and optical properties of vacancy and B, N, O and F doped graphene:DFT study, *Opto-Electronics Review* 27, (2019) 130-136.
- [55] M. Goudarzi, S. S. Parhizgar, J. Beheshtian, Ab initio study of mono-layer graphene 1 as an electronical or optical sensor for detecting B, N, O and F atoms, *Journal of Electronic Materials* 48, (2019) 4265-4272.
- [56] L. Peters, E. Sastoglu, S. Rossen, C. Friedrich, S. Blugel, M. I. Katsnelson, Nonconventional screening of the Coulomb interaction in Fe_xO_y clusters: An ab-initio study, *Phys. Rev. B* 95, (2017) 155119-155127.