

ORIGINAL ARTICLE

Theoretical Modeling, Computational Simulation and Electronic Properties of Graphene Doped with Group III Elements

Ghasem Forozani^{1*}, Dastan Hormozinejad²

1 Associate Proffessor, Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

2 Ph.D. Student, Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Correspondence

Ghasem Forozani

Email: forozani@pnu.ac.ir

ABSTRACT

Graphene, with its exceptional properties, is a pivotal material in modern technologies. However, its zero band gap limits its use in advanced applications like optoelectronics and quantum computing. This study investigates the doping graphene with group III elements (boron, aluminum, gallium, and indium) to enhance its properties. Using Density Functional Theory (DFT) and the Generalized Gradient Approximation (GGA) in Quantum Espresso, along with BURAI and YAMBO tools, structural and electronic properties analyzed. Moderate boron doping (~16.68%) introduced a 0.6-0.8 eV band gap, while high gallium doping (50%) achieved ~2 eV, enhancing visible light absorption. Aluminum and indium doping improved optoelectronic properties, with indium increasing the density of states near the Fermi level and infrared absorption. Molecular dynamics simulations confirmed that doping preserves graphene's structural stability and performance. This work highlights the potential of precise doping to optimize graphene for sensors, optoelectronic devices, and quantum technologies.

KEY WORDS

Graphene, Doping, Group III Elements, Band Gap, Density Functional Theory, Optoelectronics.

How to cite

Forozani, Gh. Hormozinejad, D. (2025). Theoretical Modeling, Computational Simulation and Electronic Properties of Graphene Doped with Group III Elements, Optoelectronic, 8(1), 9-22.

فصلنامه علمی
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

مدل سازی نظری، شبیه سازی محاسباتی و خواص الکترونی گرافن آلاییده شده با عناصر گروه III

قاسم فروزانی^{۱*}، دستان هرمزی نژاد^۲

چکیده

گرافن با ویژگی های استثنایی خود، ماده ای پیشرو در فناوری های مدرن محسوب می شود. با این حال، صفر بودن نوار ممنوعه انرژی در ساختار الکترونی آن، استفاده از گرافن را در کاربردهای پیشرفته مانند اپتوالکترونیک و محاسبات کوانتومی محدود می کند. این تحقیق اثر آلایش گرافن با عناصر گروه III (بور، آلومینیوم، گالیوم و ایندیم) را برای بهبود خواص آن بررسی می کند. با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) در نرم افزار Quantum Espresso و ابزارهای BURAI و YAMBO، خواص ساختاری و الکترونی تحلیل شدند. آلایش متوسط بور (~۱۶/۶۸٪) منجر به ایجاد نوار ممنوعه انرژی ۰/۶ تا ۰/۸ الکترون ولت شد، در حالی که آلایش زیاد گالیوم (۵۰٪) نوار ممنوعه حدود ۲ الکترون ولت ایجاد کرد که موجب بهبود جذب نور مرئی شد. آلایش آلومینیوم و ایندیم باعث بهبود خواص اپتوالکترونیکی شد و ایندیم چگالی حالات نزدیک به سطح فرمی و جذب مادون قرمز را افزایش داد. شبیه سازی دینامیک مولکولی تأیید کرد که آلایش، پایداری ساختاری گرافن و عملکرد آن را حفظ می کند. این پژوهش پتانسیل آلایش دقیق برای بهینه سازی گرافن در حسگرهای نوری، دستگاه های اپتوالکترونیکی و فناوری های کوانتومی را برجسته می کند.

واژه های کلیدی

گرافن، آلایش، عناصر گروه III، نوار ممنوعه نواری، نظریه تابعی چگالی، اپتوالکترونیک.

۱ دانشیار، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.
۲ دانشجوی دکتری، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

نویسنده مسئول:

قاسم فروزانی

رایانامه: forozani@pnu.ac.ir

استناد به این مقاله:

قاسم فروزانی، دستان هرمزی نژاد عقدا (۱۴۰۴). مدل سازی نظری، شبیه سازی محاسباتی و خواص الکترونی گرافن آلاییده شده با عناصر گروه III. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک،

۲۲-۹، (۱)۸

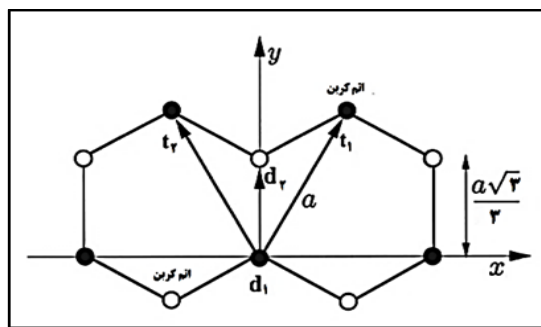
مقدمه

۲۰۰۴، آندره گایم^۹ و کنستانتین نووسلف^{۱۰}، از دانشگاه منچستر موفق به ساخت این ماده شدند و جایزه نوبل فیزیک ۲۰۱۰ نیز به خاطر ساخت ماده‌ای دوبعدی به این دو دانشمند تعلق گرفت [۹]. طول پیوند کربن در گرافن در حدود ۰/۱۲۴ نانومتر است [۱۰]. ساختار زیربنایی برای ساخت نانو ساختارهای کربنی، تک

جدول ۱. جدول زمانی پیشرفت‌ها در زمینه گرافن [۸]

سال	پیشرفت
۲۰۰۴	جداسازی گرافن توسط گایم و نووسلف.
۲۰۰۸	اولین ترانزیستور گرافن فرکانس بالا.
۲۰۱۱	کشف رفتار پلاسمونیک ^۶ قوی گرافن.
۲۰۱۵	نمایش گرافن دولایه پیچ خورده با زاویه جادویی.
دهه ۲۰۲۰	تولید گرافن در مقیاس صنعتی و تجاری سازی محصولات تقویت شده با گرافن.

لایه گرافن است که اگر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند که برهم‌کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی^{۱۱} با فاصله بین صفحه‌ای ۰/۳۳۵ نانومتر است [۱۱]. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود نانولوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود فلورین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد. لایه‌های گرافنی از ۵ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه و بین ۲۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن ضخیم یا نانو بلورهای نازک گرافیتی، می‌نامند [۱۲].



شکل ۱. ساختار هندسی دوبعدی گرافن و بردارهای یاخته بسیط آن که با حروف t_1 و t_2 نشان داده شده‌اند. اندازه این بردارها برابر a است که در رابطه (۱) آمده است.

اوربیتال هر اتم کربن بر صفحه گرافن عمود است. شبکه براوه گرافن را می‌توان به کمک یک سلول واحد هشت وجهی^{۱۲} دو اتمی بسط داد. طول بردار شبکه این سلول واحد، با توجه به رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$a = \sqrt{3} a_{(C-C)} = 2/46 \text{ \AA}, d = 1/24 \text{ \AA} \quad (1)$$

ساختار هندسی گرافن: گرافن دارای ساختار شش گوشه

کربن، ترکیبات دگرشکل^۱ و شبکه‌های پیچیده بی‌شماری را تشکیل می‌دهد که تداوم بخش حیات روی زمین است. علت توجه خاص محققان به گرافن، خواص فوق‌العاده منحصر به فرد آن است که از جمله این خواص این است که با ضخامت بسیار کم یک اتم، از الماس سخت‌تر است [۱] و در کنار این ویژگی‌ها ترابری الکتریکی بالستیک^۲ را هم داریم و همه این دلایل گرافن را یکی از کاندیدهای جدی برای جایگزینی سیلیکون در ساخت قطعات الکترونیکی مطرح کرده است. گرافن حتی در پزشکی هم استفاده شده است و به عنوان مثال گرافن در دارورسانی در بیماری‌ها از جمله سرطان کاربرد دارد [۲]. نکته عجیب در مورد رسانایی گرافن این است که گرافن خود نیم‌فلزی با نوار ممنوعه انرژی صفر است (زیرا چگالی حالات الکترونی در نقاط دیراک^۳ یعنی شش گوشه ناحیه بریلوئن^۴ صفر است). در صورتی که نیم رساناهای مورد استفاده در ابزار الکترونیکی نوار ممنوعه انرژی بین یک تا دو الکترون ولت دارند [۳].

مواد تک لایه: تمرکز بر مواد مبتنی بر گرافن

مواد تک لایه یا مواد دو بعدی از یک لایه اتمی تشکیل شده‌اند. ساختار اتمی خاص آن‌ها باعث ایجاد خواص استثنایی مانند استحکام مکانیکی بالا، خواص الکترونیکی قابل تنظیم و رسانایی گرمایی فوق‌العاده می‌شود. در این میان، گرافن شناخته‌شده‌ترین و مشهورترین ماده تک لایه است که به عنوان پایه‌ای برای اکتشاف سایر مواد دو بعدی عمل می‌کند [۴]. گرافن دارای شبکه لانه زنبوری^۵ کربنی است. لازم به ذکر است که تک لایه، یک لایه منفرد و نزدیک به هم از اتم‌ها، مولکول‌ها، یا سلول‌ها است [۵]. تک‌لایه‌های بلورهای لایه‌ای مانند گرافن و مولیبدن دی‌سولفید معمولاً مواد دوبعدی نامیده می‌شوند. گرافن به علت داشتن خواص فوق‌العاده در رسانندگی الکتریکی و رسانندگی گرمایی، چگالی بالا و تحرک‌پذیری حامل‌های بار، رسانندگی اپتیکی [۶] و خواص مکانیکی [۷] به ماده‌ای جالب تبدیل شده است. هر چند نخستین بار در سال ۱۹۴۷ فیلیپ والاس^۸ درباره گرافن نوشت و پس از آن زمان تلاش‌های زیادی برای ساخت آن صورت گرفته بود. در سال

- 1 Allotropes
- 2 Ballistic Electron Transport
- 3 Dirac's Points
- 4 Brillouin
- 5 Monolayer
- 6 Plasmonic
- 7 Honeycomb
- 8 Philip R. Wallace

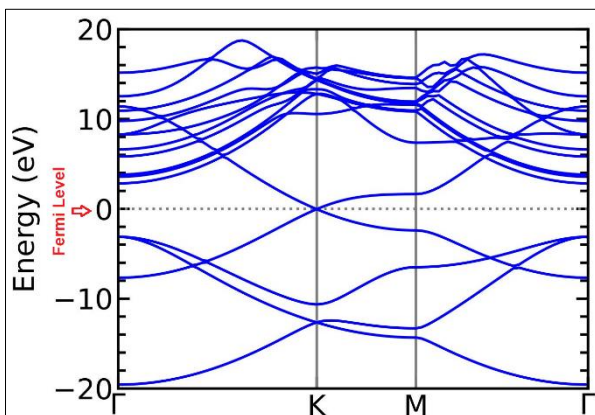
9 Andre Geim

10 Konstantin Novoselov

11 Van der Waals

12 Hexagonal

محاسبات ناخودسازگار این است که انرژی های الکترونی در نقاط مختلف شبکه بریلون با دقت بالا محاسبه شود، بدون این که دوباره نیاز به تکرار محاسبات خودسازگار باشد. این انرژی ها به طور مستقیم برای رسم ساختار نواری^{۱۲} استفاده می شوند. نتیجه این محاسبه ها با استفاده از کد پایتون^{۱۳} در شکل (۲) مصور شده است. در مورد این شکل، لازم به ذکر است که مسیر مذکور یک انتخاب متقارن از همه مسیرهای ممکن است. اما مورد بسیار مهم تحلیل مفاهیم فیزیکی حاصل از این نمودار است. چند مورد مهم از توجه عمیق به این نمودار، عبارتند از: ۱. ساختار نواری گرافن در نقطه های دیراک به شکل مخروطی است که این نقاط در مرزهای منطقه بریلون در گوشه های K و K' قرار دارند. در این نقاط، انرژی نوار رسانش و نوار ظرفیت به هم می رسند. به عبارت دیگر، برخلاف نیم رساناها، نیم فلزها فاقد شکاف نواری^{۱۴} هستند. این مشخصه از مشخصه های نیم فلزها^{۱۵} است [۱۵]. جمله مربوط به فقدان شکاف نواری در نیم فلزها یک ویژگی کلی برای نیم فلزهای کلاسیک است. با این حال، در برخی نیم فلزهای پیچیده مانند نیم فلزهای توپولوژیکی^{۱۶}، ممکن است گاف کوچک یا شبه گاف به دلیل اثرات نواری یا برهم کنش های پیچیده ظاهر شود.



شکل ۲. نمودار ساختار نواری گرافن خالص بدون نقص در مسیر $\Gamma-K-\Gamma$ که در فضای وارون به دست آمده است. تراز انرژی صفر همان انرژی فرمی است.

بنابراین، این ویژگی نمی تواند به طور مطلق برای تمام نیم فلزها صدق کند [۱۶]. ۱. چگالی حالت ها در این نقاط صفر است. ۲. با توجه به شبه فلز بودن آن، رفتار الکترون ها می تواند به شبه ذراتی^{۱۷} مانند فرمیون های دیراک^{۱۸} نزدیک شود، که این

لانه زنبوری است که در شکل (۱) دیده می شود. در این ساختار، پیوند هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر به صورت پیوند سیگما بوده، طول این پیوندها با تقریب قابل قبولی $1/24$ آنگسترم است و زاویه پیوندی برابر 120° است. اوربیتال هر اتم کربن بر صفحه گرافن عمود است [۱۳].

راستی آزمایی و آغاز محاسبات درباره گرافن خالص: در این ساختار، اتم های کربن به وسیله پیوندهای کووالانسی^۱ به هم متصل می شوند و هر اتم کربن به سه اتم کربن دیگر پیوند می خورد. با استفاده از واسطه های گرافیکی جاوا^۲، می توان نتایج محاسبات نظریه تابعی چگالی^۳ توسط بسته متن باز کوانتوم اسپرسو تحت لینوکس اوبنتو^۴ نسخه^۵ ۲۰۲۲/۰۴/۱ را با نمودارهای مناسب، نمایش داد. معمولاً اولین محاسبه بعد از برآورد انرژی یاخته بسیط بلور، محاسبات واهلش یاخته بسیط شبکه^۶ جهت بهینه سازی یاخته واحد بلور با کمترین انرژی ممکن است که با در نظر گرفتن حد همگرایی سری بسط امواج تخت به اندازه 10^{-8} و انتخاب مقادیر ۲ و ۱ در فضای وارون برای عدد موج، به نتیجه $2/466 \text{ \AA}$ برای ثابت شبکه منجر می شود و طبق رابطه (۱) فاصله دو اتم کربن مجاور در شبکه $1/424$ آنگسترم به دست می آید که با دقت خوبی با مقدار تجربی [۱۴] تطابق دارد و نشان از دقت مناسب روش شبه پتانسیل فوق نرم^۷ با تقریب شیب تعمیم یافته^۸ در محاسبه ثابت شبکه دارد. شاخص بسیار مهم بعدی، نمودار نوارهای انرژی برحسب نقاط شبکه وارون بلور با رعایت مسیرهای متقارن مناسب است که مبین خواص منحصربه فرد گرافن است. همان طور که مرسوم است، ثابت شبکه حاصل از نتیجه محاسبات خودسازگار^۹ و واهلش^{۱۰} سلول واحد است. جهت محاسبه ساختار نواری یک بلور علاوه بر محاسبات خودسازگار به محاسبات ناخودسازگار^{۱۱} نیز نیاز است چرا که در محاسبات خودسازگار، پتانسیل الکترونی به صورت خودسازگار با چگالی الکترونی تعیین می شود و حالت پایه سیستم به دست می آید. اما در محاسبات ناخودسازگار، از پتانسیل حاصل از محاسبات خودسازگار برای محاسبه انرژی های الکترونی در تعداد بیشتری از نقاط شبکه بریلون استفاده می شود. هدف از

1 Covalent Bonds

2 Java

3 Density Functional Theory(DFT)

4 UBUNTU

5 Version

6 Vc-Relax

7 Pseudopotential Ultra-Soft

8 (GGA)=Generalized Gradient Approximation

9 Self-Consistent Field

10 Relaxation

11 Non-Self Consistent Field

12 Band Structure

13 Python

14 Band Gap

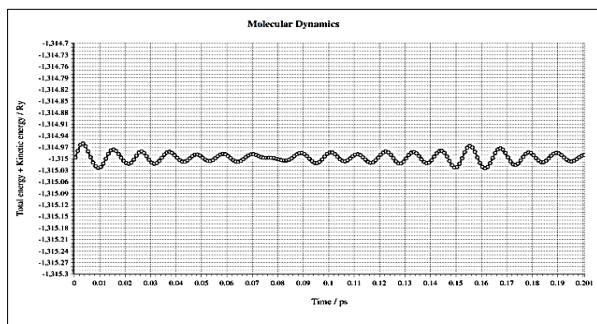
15 Semi-Metals

16 Topological

17 Quasi-Particles

18 Dirac's Fermions

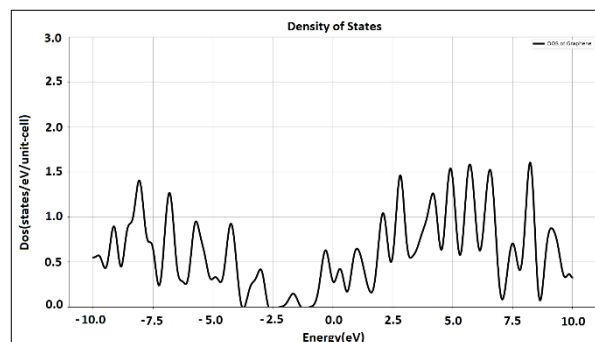
آلایش گرافن و بور ۱/۳۹٪: در این تحقیق درصد آلایش با رویکردی متفاوت از کارهایی که قبلاً انجام شده [Error! Bookmark not defined]، ۱/۳۹ درصد نظر گرفته شده است، چراکه از هر ۷۲ اتم کربن شبکه لانه زنبوری گرافن فقط یک اتم از عناصر گروه III با رعایت تقارن مناسب در یاخته واحد گرافن آلاییده با این مواد، مورد آلایش قرار می‌گیرد. از نظر تئوریک امکان پایداری این آلایش توسط شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کوانتومی^۳ سنجیده می‌شود. نتایج این شبیه‌سازی با استفاده از دستورات جاوا در شکل (۴) نشان داده شده است. این نمودار نشان‌دهنده پایداری در زمان‌های با گام بیشتر نیز است. در مورد این شکل لازم به ذکر است که ۱. نمودارها یک الگوی نوسانی را نشان می‌دهد که در آن انرژی کل همراه با انرژی جنبشی در طول زمان در نوسان است. پس سیستم دست‌خوش تغییرات دوره‌ای است، که در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی معمول است، یعنی این که دستگاه احتمالاً به حالت تعادل است؛ ۲. محدوده نسبتاً کوچک نوسانات نشان می‌دهد که انرژی کل سیستم کاملاً پایدار است و تنها تغییرات جزئی (کمتر از ۰/۰۶۰ ری‌برگر) با پیشرفت شبیه‌سازی رخ می‌دهد. پس می‌توان نتیجه گرفت که به نظر نمی‌رسد اثرات رسیده و حول آن حالت تعادل در حال نوسان است.



شکل ۴. نمودار شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کوانتومی گرافن آلاییده با ۱/۳۹٪ بور در مقیاس زمانی ۰/۲۰۱ پیکوثانیه. محور عمودی «انرژی جنبشی+ انرژی کل» را نشان می‌دهد.

آلایش بور با ۱/۳۹٪، گرافن را به طور قابل توجهی بی‌ثبات کند. در عوض، ممکن است اختلالات موضعی ایجاد کند که منجر به این نوسانات انرژی می‌شود. بنابراین به نوعی مجوز پایداری این ترکیب و امکان سنتز آن در آزمایشگاه صادر می‌شود و محاسبات نظری را سودمند و جهت‌مند می‌سازد. اکنون مراحل ذکر شده در مورد گرافن خالص بی‌نقص را در مورد این آلایش گرافن بررسی می‌کنیم. همان‌طور که ذکر شد پس از محاسبات خودسازگار، نوبت به اجرای واهلش یاخته بسیط شبکه جهت بهینه‌سازی یاخته بسیط با کمترین مقدار انرژی ساختار بلورین

ویژگی در گرافن به وضوح مشاهده می‌شود. این شبه‌ذرات می‌توانند رفتارهایی از خود نشان دهند که مشابه با ذرات بنیادی در فیزیک نظری است. مرحله بعدی محاسبات معمولاً محاسبه چگالی حالات الکترونی^۱ است. نتایج مصور شده توسط برنامه پایتون حاصل از محاسبات با بسته کوانتوم اسپرسو در شکل (۳) آمده است.



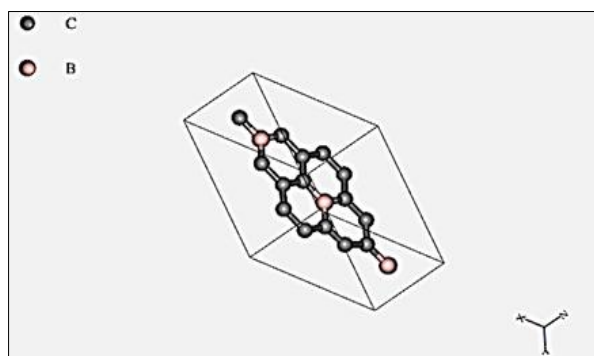
شکل ۳. نمودار چگالی حالات الکترونی گرافن. محور افقی انرژی برحسب الکترون ولت و محور عمودی تعداد حالت‌ها را نشان می‌دهد.

۳. بر خلاف نیم‌رساناها که در آنها یک شکاف نواری وجود دارد، در گرافن چنین شکافی وجود ندارد. در نتیجه، نمودار چگالی حالات نشان می‌دهد که تعداد حالات الکترونی در سطح انرژی فرمی نزدیک به صفر است؛ اما به سرعت با افزایش یا کاهش انرژی از سطح فرمی، افزایش می‌یابد. همین نوار ممنوعه انرژی صفر دلیل اصلی آلاییدن گرافن با عناصر دیگر جهت ایجاد نوار ممنوعه غیر صفر شبیه نیم رساناها است که در ادامه به آن می‌پردازیم. به فرآیند جایگزینی یا افزودن اتم‌های بور به شبکه شش‌ضلعی کربن آلایش^۲ گرافن با اتم‌های بور گفته می‌شود. این فرآیند منجر به تغییر خواص الکتریکی، شیمیایی و مکانیکی گرافن می‌شود. اتم بور، به دلیل داشتن یک الکترون کمتر نسبت به کربن، باعث ایجاد نقص‌های الکترونی در ساختار گرافن می‌شود. این نقص‌ها ویژگی‌هایی مانند رسانایی الکتریکی، و خواص اپتیکی را تغییر می‌دهند. در جدول (۲) شرح مختصری از برخی آلایش‌های انجام شده تاکنون آمده است [۱۷].

جدول ۲. جدول مربوط به غلظت بور و نوار ممنوعه انرژی محاسبه شده در برخی تحقیقات تاکنون

مدل پیکربندی یعنی تعداد شش ضلعی‌های متشکل از اتم‌ها	غلظت بور (%)	نوار ممنوعه انرژی (eV)
۲×۲	۱۲/۵	۰/۶۵۸
۳×۳	۵/۵۶	۰
۴×۴	۳/۱۳	۰/۱۹۰
۶×۶	۱/۳۹	۰

آلایش گرافن با استفاده از بور ۱۶/۶۸٪: با توجه به این که در درصدهای ۱۵/۲۹٪، ۱۶/۶۸٪، ۱۷/۳۳٪، ۱۸/۵۹٪، ۱۹/۷۳٪، ۲۰/۸۱٪، ۲۱/۹۰٪ و ۲۲/۹۹٪ نوار ممنوعه ای مشاهده نشد، در مرحله بعدی محاسبات با افزایش درصد آلایش به ۱۶/۶۸٪ و تغییر یافته بسیط از ۷۲ اتم به ۱۸ اتم مطابق پیکربندی شکل (۶) خواص الکترونی ساختار را بررسی نمودیم. نتیجه واهلش ثابت شبکه برابر $5/737 \text{ \AA}$ است.

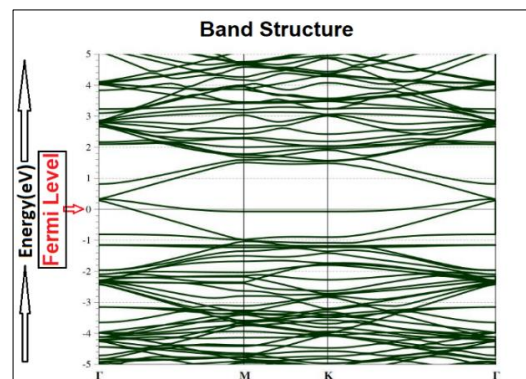


شکل ۶. نمودار پیکربندی ساختار اتمی گرافن آلاینده ۱۶/۶۸٪ با بور. در این مورد نیز نوار ممنوعه ای مطابق شکل (۷) دیده نشد.

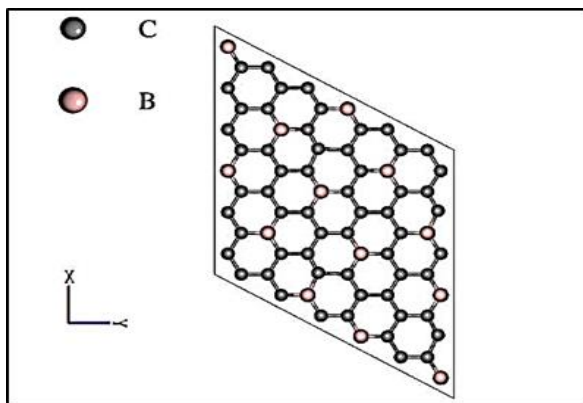
آلایش گرافن با استفاده از بور ۱۶/۶۸٪ در یک پیکربندی جدید: باید توجه داشت که پیکربندی های مختلف از یک درصد آلایش معین ممکن است دارای خواص بسیار متفاوت باشند که دلایل مختلفی دارد؛ از جمله این که اتم آلاییده ممکن است با اتم های اطراف خود هیبریداسیون متفاوتی (مانند sp^2 یا sp^3) تشکیل دهد. این تغییرات بر ساختار نواری و چگالی حالات اثر می گذارد. برای مثال، هیبریداسیون sp^3 می تواند باعث باز شدن نوار ممنوعه نواری شود؛ در حالی که sp^2 ممکن است ساختار نیم فلزی را حفظ کند. دلیل بعدی این است که حضور اتم های آلاییده می تواند تقارن شبکه را بشکند و باعث ایجاد ویژگی های جدیدی مانند قطبیت الکتریکی، خاصیت مغناطیسی، یا رفتار غیرعادی در انتقال الکترون شود. در پیکربندی شکل (۸) خوشبختانه نوار ممنوعه انرژی ۱/۰۰ الکترون ولت از محاسبات به دست آمد، که پس از واهلش یافته بسیط به ثابت شبکه $4/299 \text{ \AA}$ منجر شد و در شکل (۹) نمودار چگالی حالاتها مشاهده می شود.

می رسد. مقدار محاسبه شده برای ثابت شبکه $2/573 \text{ \AA}$ است.

مقایسه و تحلیل نمودار ساختار نواری گرافن - بور با گرافن خالص: نمودار ساختار نواری گرافن-بور ۱/۳۹٪ در شکل (۵) رسم شده است. در مسیر Γ -M-K- Γ در ناحیه اول بریلوئن تفاوت های مهمی را در خواص الکترونی و انرژی باندها نشان می دهد. این تفاوت ها ناشی از تغییرات در توزیع الکترونی و پتانسیل موضعی در اثر حضور اتم های بور است. ۱. حضور اتم های بور با الکترون کشانی کمتر نسبت به کربن، باعث ایجاد نواحی با پتانسیل الکتریکی متفاوت در شبکه گرافن می شود. این تغییرات می توانند منجر به اعوجاج باندها در مسیر Γ -M-K- Γ شوند؛ ۲. آلایش بور باعث می شود که توزیع الکترونی در شبکه گرافن ناهمسان گرد شود، که منجر به تغییراتی در ساختار باند شود و حتی ممکن است شکاف نواری کوچکی در نقاط K ایجاد کند. بر خلاف گرافن خالص که فاقد شکاف نواری است، آلایش با بور در این تراکم (یک اتم بور در ۷۱ اتم کربن) بیشتر به یک نیم فلز نزدیک است تا یک نیم رسانا با شکاف بزرگ؛ ۳. بور می تواند حالت های موضعی^۲ در باندهای نزدیک به سطح فرمی ایجاد کند. این حالت ها باعث تغییر در چگالی حالاتها در مسیرهای مشخصی از ناحیه بریلوئن می شوند. به عنوان یک نمونه در همین مسیر مذکور، نوارهای انرژی به دلیل تغییر در تقارن و ایجاد پتانسیل های متفاوت، می توانند ناهموار شوند. این تغییرات به ویژه در نزدیکی نقاط M و K محسوس است. همچنین نقاط دیراک ممکن است از مکان حالت گرافن خالص، تغییر مکان دهند یا به هم بریزند. پس به عنوان جمع بندی می توان گفت: آلایش ۱/۳۹٪ بور در گرافن باعث تغییراتی در ساختار نواری این ماده می شود که شامل تغییر در موقعیت و شکل نوارهای رسانش و ظرفیت، ایجاد ناهمواری در نوارها و ایجاد حالت های موضعی است. این تغییرات به دلیل اثرات الکترونیکی و شیمیایی بور در شبکه گرافن است که منجر به تغییرات موضعی در توزیع الکترونی و پتانسیل الکتریکی می شود.



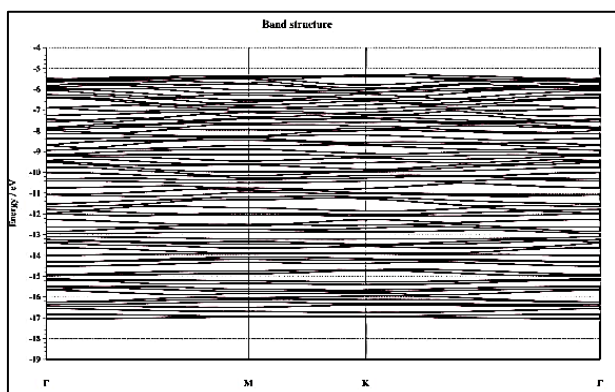
شکل ۵. نمودار ساختار نواری گرافن آلاینده ۱/۳۹٪ با بور. تراز انرژی صفر همان نوار انرژی فرمی است.



شکل ۱۰. پیکربندی متقارن در یاخته ۷۲ اتمی برای آلایش ۱۸/۶۰٪.

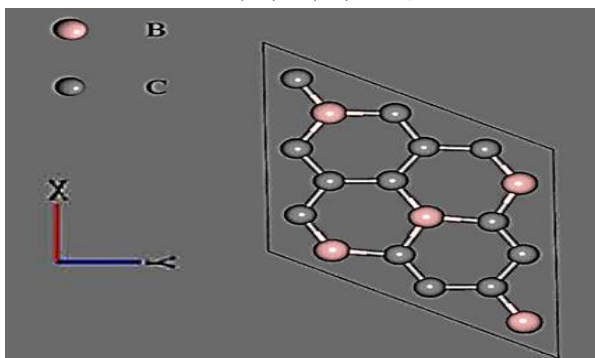
آلایش گرافن و بور ۲۷/۷۸٪:

فقط جهت ذکر گزارش کار و اطمینان از وجود نوار ممنوعه در این درصد از آلایش، نتایج در شکل (۱۱) آمده است.

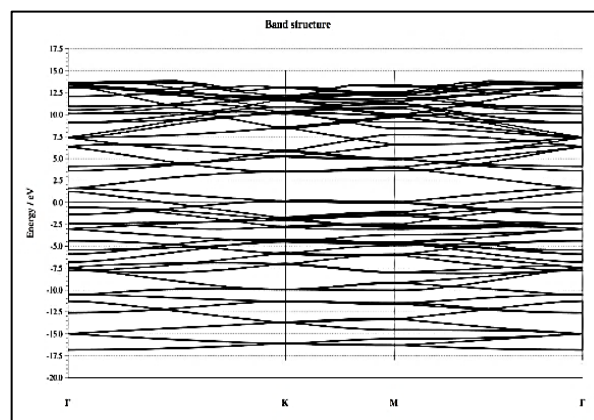


شکل ۱۱. عدم مشاهده نوار ممنوعه انرژی در پیکربندی متقارن در یاخته ۷۲ اتمی برای آلایش ۱۸/۶۰٪.

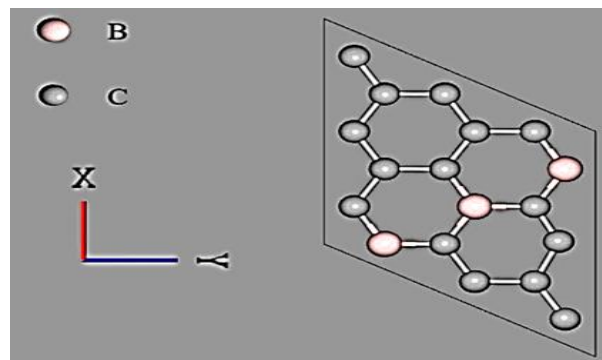
آلایش گرافن و بور ۵۰٪ یا تولید تک لایه کربن-بور (شبه گرافن) در ساختار لانه زنبوری: با توجه به این نکته که در آلایش ۲۷/۷۸٪ حالات مختلفی که پیکربندی یاخته بسیط فرضی می تواند داشته باشد یکتا نیست؛ بنابراین به درصدی از آلایش پرداختیم که فقط یک پیکربندی متقارن دارد و آن ساختار در شکل (۱۲) به تصویر کشیده شده است. نتیجه واهلش، به ثابت شبکه $4/259 \text{ \AA}$ رسید. بقیه اطلاعات حاصل از محاسبات در شکل های (۱۳) تا (۱۶) آمده است.



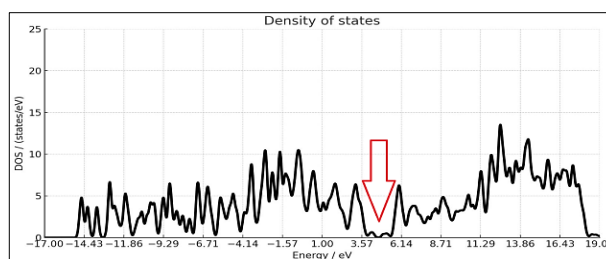
شکل ۱۲. پیکربندی متقارن لانه زنبوری در یاخته ۱۸ اتمی برای آلایش ۲۷/۷۸٪.



شکل ۷. به نظر می رسد باندهای متراکم زیادی در بازه انرژی های مثبت (مثلاً از ۳ eV تا ۱۰ eV) وجود دارد که نشان دهنده تراکم زیاد حالات الکترونی در این ناحیه است. عدم مشاهده نوار ممنوعه معنادار در آلایش گرافن و بور با درصد ۱۶/۶۸ نشان دهنده خاصیت شبه فلزی ماده است.



شکل ۸. پیکربندی جدید برای آلایش ۱۶/۶۸٪. ساختار شبکه لانه زنبوری است.

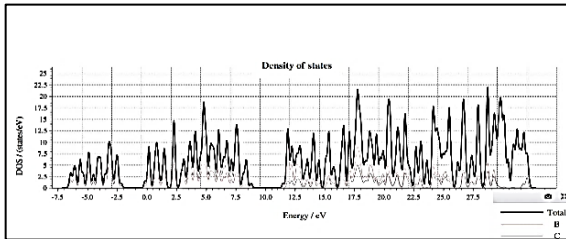


شکل ۹. اولین مشاهده نوار ممنوعه انرژی (فلش عمودی). نوار ممنوعه نواری ماده حدود ۱۰۰۰ eV است. سطح فرمی دقیقاً در وسط نوار ممنوعه قرار گرفته است، که نشان دهنده یک نیم رسانای متعادل یا ذاتی یعنی نیم رسانای بدون آلایش اضافی است. مواد با چنین نوار ممنوعه انرژی معمولاً در دستگاه های الکترونیکی مانند ترانزیستورها، حس گر ها (دستگاه های الکترونیکی با ویژگی های دقیق و خاص، مانند آشکارساز های نوری) و سلول های خورشیدی استفاده می شوند [۱۸].

آلایش گرافن و بور ۱۸/۶۰٪:

پیکربندی نسبتاً متقارن شکل (۱۰) را در نظر می گیریم. مطابق شکل (۱۱) نوار ممنوعه ای در این حالت مشاهده نشد.

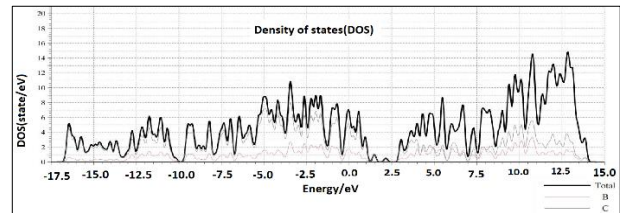
۱/۵eV است. نوار ممنوعه دوم (نوار ممنوعه بالاتر) در یک محدوده انرژی بالاتر از سطح فرمی و در بخش نوارهای رسانایی قرار دارد و ۲/۵eV است.



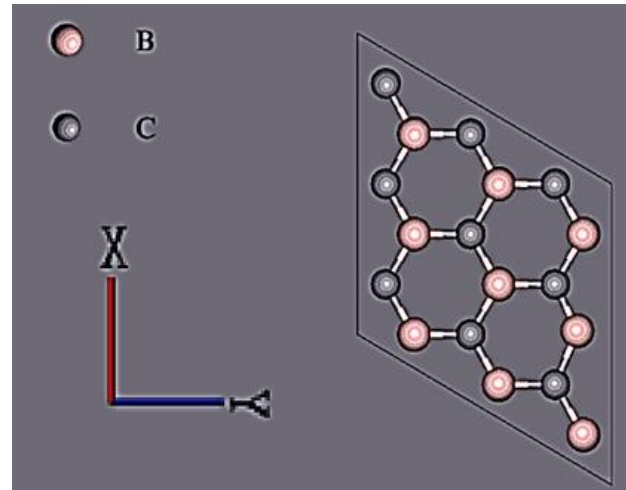
شکل ۱۶. چگالی حالت های الکترونی کلی آرایش گرافن یور ۵۰٪. وجود نوار ممنوعه اصلی ۱/۵۰۰ الکترون ولت مشهود است.

نوار ممنوعه اول یک نوار ممنوعه نیم رسانایی مستقیم است، زیرا نقاط کلیدی نوارهای انرژی در مسیر بلوری Γ قرار گرفته اند. این موضوع برای کاربردهایی مانند دیودهای نوری و سلول های خورشیدی اهمیت دارد؛ زیرا نوار ممنوعه مستقیم به انتقال بهتر فوتون ها کمک می کند. این نوار ممنوعه ماده را به یک نیم رسانای مناسب برای دستگاه های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی در دمای محیط تبدیل می کند. نوار ممنوعه دوم به اندازه ۲/۵ eV در نوارهای رسانایی بالاتر قرار دارد و معمولاً به دلیل تعاملات اوربیتالی در اتم های آلاینده و تغییر در تقارن شبکه ایجاد می شود. این نوار ممنوعه ممکن است در خواص نوری (مانند جذب فوتون های با انرژی بالا) یا رسانایی وابسته به دما تأثیر بگذارد. نقش عناصر آلاینده (بور و کربن) این است که باعث شکستن تقارن ذاتی شبکه گرافن شده و منجر به ایجاد نوار ممنوعه انرژی اصلی و همچنین تغییرات در نوارهای رسانایی بالاتر می شود. نوار ممنوعه دوم احتمالاً به تعاملات پیچیده بین اوربیتال های الکترونی بور و کربن مربوط است، که منجر به ایجاد فاصله انرژی اضافی در نوار رسانایی می شود. چگالی حالات نوار ممنوعه اول در این محدوده، به صفر نزدیک است که نشان دهنده وجود یک نوار ممنوعه انرژی است. اما انرژی بین ۱۰-۱۲/۵eV، کاهش قابل توجهی در چگالی حالات دیده می شود که نشان دهنده نوار ممنوعه دوم است. در مجموع وجود دو نوار ممنوعه انرژی نشان دهنده پیچیدگی در ساختار الکترونیکی ماده آلاینده شده است.

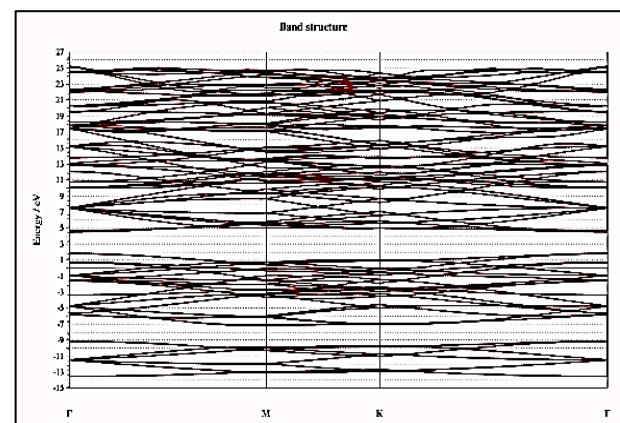
معرفی کد یامبو: باتوجه به این که استفاده از کوانتوم اسپرسو در زمینه خواص اپتوالکترونیکی برای این ماده شامل برخی موارد لازم برای این تحقیق نمی شد، از یامبو که یک نرم افزار متن باز و پیشرفته برای محاسبات خواص الکترونیکی و اپتیکی مواد در چارچوب نظریه های حالت جامد بر اساس نظریه



شکل ۱۳. مشاهده نوار ممنوعه انرژی در نمودار چگالی حالات کلی در پیکربندی در یاخته ۱۸ اتمی برای آرایش ۲۷/۷۸٪.



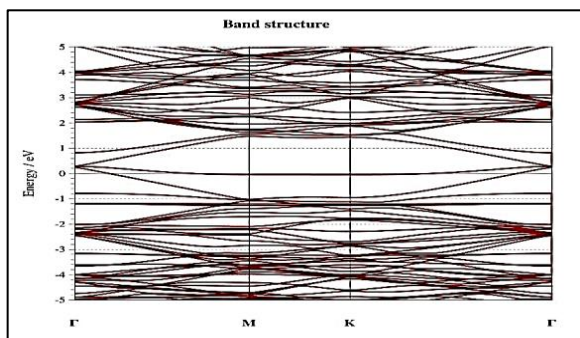
شکل (۱۴): پیکربندی متقارن در یاخته ۱۸ اتمی برای آرایش ۵۰٪.



شکل (۱۵): ساختار نواری آرایش گرافن بور ۵۰٪. اندازه نوار ممنوعه اصلی انرژی دقیق: ۱/۵۰۰ الکترون ولت مشاهده می شود. ماده رفتار یک نیم رسانای ذاتی با پتانسیل استفاده در دستگاه های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی را نشان می دهد. نوار ممنوعه دوم بالاتر از سطح فرمی است که به اندازه ۲/۵ الکترون ولت است که ممکن است در خواص نوری مؤثر باشد [۱۹].

تحلیل دقیق وجود دو نوار ممنوعه انرژی در ساختار نواری و چگالی حالات (DOS): شناسایی دو نوار ممنوعه انرژی در نمودارهای ساختار نواری شکل (۱۵) و چگالی حالت های شکل (۱۶) نشان می دهد که دو نوار ممنوعه انرژی در دو محدوده مختلف از محور انرژی وجود دارند: نوار ممنوعه اول (نوار ممنوعه اصلی) این نوار ممنوعه بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در نزدیکی سطح فرمی قرار دارد و اندازه آن

دلائل آن عبارتند از: ۱. شعاع اتمی آلومینیوم (در حدود $1/43 \text{ \AA}$) بزرگتر از کربن ($0/77 \text{ \AA}$) است. این تفاوت در اندازه اتمی موجب فشار در شبکه بلوری گرافن شده و باعث افزایش اندک در ثابت شبکه می‌شود؛ ۲. آلایش آلومینیوم می‌تواند موجب تغییرات در پیوندهای شیمیایی بین اتم‌های کربن شود، به‌طوری‌که برخی پیوندها کمی طولانی‌تر شده و در نتیجه ثابت شبکه کمی بزرگتر می‌شود. نمودار ساختار نواری در شکل (۱۸) آورده شده است.



شکل ۱۸. نمودار ساختار نواری گرافن آلاییده ۱/۳۹٪ با آلومینیوم.

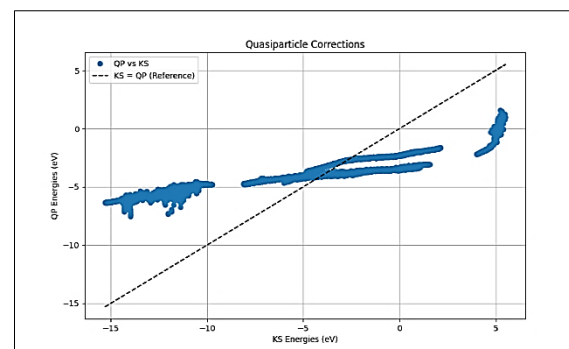
مقایسه ساختار نواری آلایش گرافن و بور با گرافن و آلومینیوم ۱/۳۹٪: با توجه به شکل‌های (۵) و (۱۸) به نتایج زیر می‌رسیم: ۱. در مورد موقعیت سطح فرمی در نمودار آلومینیوم گرافن (شکل ۱۸)، سطح فرمی به سطح انرژی نزدیک‌تر است و برخی از نوارهای انرژی در نزدیکی سطح فرمی قرار دارند. این موضوع نشان می‌دهد که آلایش با آلومینیوم ممکن است رسانایی الکتریکی را افزایش دهد. در مقابل، در نمودار بور گرافن (شکل ۵)، نوارهای انرژی در نزدیکی سطح فرمی کمتر به هم نزدیک شده‌اند که ممکن است به معنای کاهش رسانایی الکتریکی باشد؛ ۲. شکل و پراکندگی نوارها در این دو نمودار نشان‌دهنده تغییراتی در ویژگی‌های الکترونیکی ساختار است. نوارهای انرژی در نمودار آلومینیوم گرافن بیشتر به هم فشرده شده‌اند که ممکن است به افزایش هم‌پوشانی اوربیتال‌ها و بهبود رسانایی کمک کند. بنابراین، از این مقایسه می‌توان نتیجه گرفت که آلایش گرافن با آلومینیوم می‌تواند ویژگی‌های رسانایی بهتری را نسبت به آلایش با بور ارائه دهد و این ممکن است به دلیل تغییرات در ساختار نواری و موقعیت سطح فرمی باشد.

آلایش گرافن و گالیم ۱/۳۹٪: جهت اختصار موارد مهم را بیان می‌کنیم: ثابت شبکه حاصل از این مقدار آلایش برابر $2/59 \text{ \AA}$ است. این مقدار نشان‌دهنده تغییرات ساختاری در شبکه کریستالی گرافن به دلیل آلایش با گالیم است. تغییر ثابت شبکه نسبت به گرافن خالص (که معمولاً حدود $2/46 \text{ \AA}$ است) می‌تواند نشان‌دهنده تأثیر گالیم در بزرگ شدن یا انبساط ساختار شبکه باشد. دو دلیل عمده برای این افزایش وجود دارد: ۱. شعاع اتمی گالیم $1/26 \text{ \AA}$ بزرگتر از کربن $0/77 \text{ \AA}$ است.

تابعی چگالی است، سود بردیم. نکته مهم امکان اصلاح خطاهای ناشی از تقریب‌های ساده‌تر در نظریه تابعی چگالی توسط این بسته است. تصحیحات شبه‌ذره^۱ یکی از مفاهیم کلیدی در فیزیک محاسباتی مواد و نظریه ساختار باند الکترونی است که برای درک دقیق‌تر انرژی‌های الکترونی و برهم‌کنش‌های کوانتومی استفاده می‌شود. زمانی که الکترون‌ها در یک ماده حرکت می‌کنند، نه تنها رفتار مستقل دارند؛ بلکه به‌طور پیچیده با دیگر الکترون‌ها و محیط بلوری برهم‌کنش می‌کنند. شبه‌ذره‌ها حالت‌های مؤثر و ساده‌شده‌ای هستند که برای توصیف این رفتار پیچیده استفاده می‌شوند [۲۰].

نتایج استخراج خصوصیات الکترواپتیکی گرافن-بور

۵۰٪: پس از محاسبات مناسب در یامبو نتیجه در شکل (۱۷) به تصویر کشیده شده است. ویژگی‌های کلیدی نمودار عبارتند از سه ناحیه قابل تشخیص: ۱. ناحیه پایین‌تر از -5 eV انرژی‌های شبه‌ذره‌ای از مقادیر کوهن-شم^۲ انحراف بیشتری دارند و سمت پایین‌تر اصلاح شده‌اند (تصحیحات منفی قابل‌توجه)؛ ۲. ناحیه میانی حدود -5 eV تا 0 eV انرژی‌های شبه‌ذره‌ای به مقادیر کوهن-شم نزدیک‌تر هستند و انحراف کمتری از خط مرجع دیده می‌شود؛ ۳. در ناحیه بالاتر از 0 eV انرژی‌های شبه‌ذره‌ای مقادیر بزرگ‌تری نسبت به کوهن-شم دارند (تصحیحات مثبت). این تصحیحات معمولاً برای نوارهای رسانش اعمال می‌شوند.



شکل ۱۷. محور افقی: نشان‌دهنده انرژی‌های کوهن-شم بر حسب eV است. این مقادیر مستقیماً از روش DFT به دست می‌آیند. محور عمودی: نشان‌دهنده انرژی‌های شبه‌ذره‌ای بر حسب eV است. خط مرجع (خط چین) خط $(KS = QP)$ بیانگر حالتی ایده‌آل است که در آن انرژی‌های شبه‌ذره‌ای و کوهن-شم برابر هستند (یعنی هیچ تصحیحی اعمال نشده است). هر انحراف از این خط نشان‌دهنده تصحیحات ناشی از روش^۳ (GW) است.

آلایش گرافن و آلومینیوم ۱/۳۹٪: با توجه به تکراری

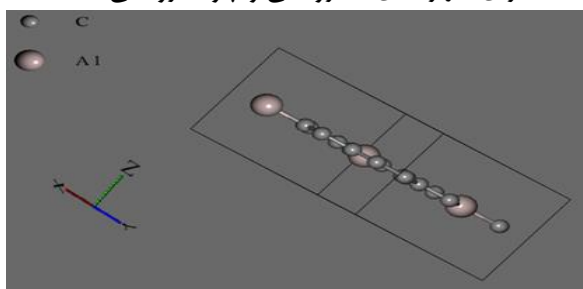
بودن مراحل محاسبات به صورت مختصری نتایج را شرح می‌دهیم. ثابت شبکه از $2/573 \text{ \AA}$ به $2/596 \text{ \AA}$ می‌رسد که

1 Quasiparticle

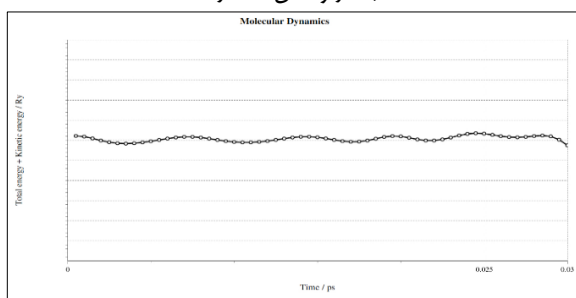
2 Cohen-Sham Equations

3 Screened Coulomb Interaction (W) and Green's Function (G)

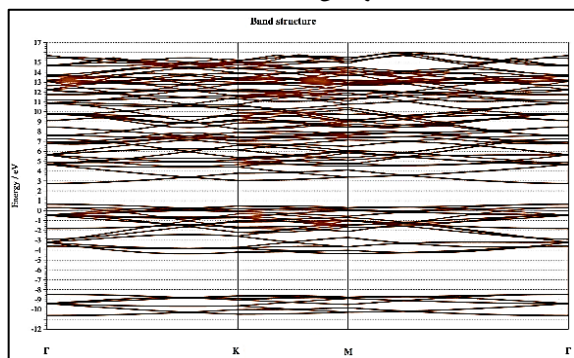
در ادامه به طرح جدیدی که از آلایش متقارن ۵۰ درصدی آلومینیوم با گرافن به دست می آید، می پردازیم. مطابق شکل های (۲۳) تا (۲۵) و توضیحات آن ها به این نتیجه می رسیم که ماده مناسب برای کاربردهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی است.



شکل ۲۲. دوبعدی ماندن پیکربندی گرافن آلاییده ۱۶/۶۸٪ با آلومینیوم بعد از واهلش ساختار.

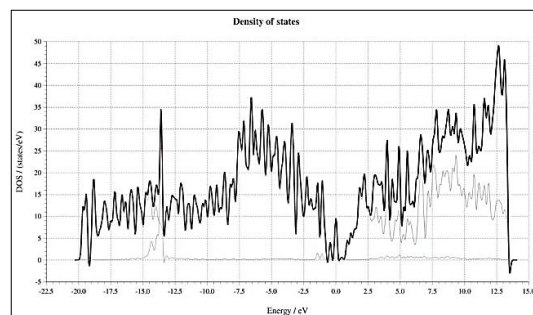


شکل ۲۳. امکان سنجی پایداری ترکیب گرافن آلاییده ۵۰٪ با آلومینیوم. پایداری ساختار توسط دینامیک مولکولی کوانتومی حول انرژی ۱۳۰۵- ریدبرگ (منفی بودن این انرژی خود معیاری از پایداری ترکیب است). تا حدود ۰/۳۰- پیکوثانیه بررسی شد. ضمناً ثابت شبکه ساختار لانه زنبوری برابر ۶/۳۱۴ Å در پیکربندی ترکیب گرافن آلاییده ۵۰٪ با آلومینیوم بعد از واهلش محاسبه شد.



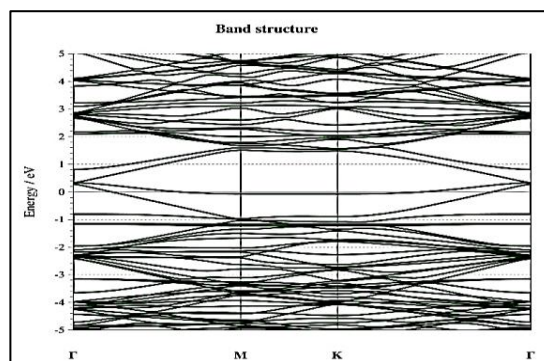
شکل ۲۴. نمودار ساختار نواری گرافن آلاییده با آلومینیوم ۵۰٪ نشان دهنده نوار ممنوعه پائین انرژی فرمی معادل تقریباً ۳/۰ eV است که ساختار یک نیم رسانا با نوار ممنوعه انرژی متوسط را نشان می دهد. نوار ممنوعه دوم به اندازه حدود ۲/۵ الکترون ولت بالاتر از انرژی فرمی است که در نوارهای رسانایی رخ می دهد و معمولاً به تعاملات پیچیده اوربیتالی مربوط است. این نوار ممنوعه بر خواص نوری ماده تأثیر می گذارد.

بین گرافن آلومینیوم و گرافن گالیم تفاوت های جزئی در موقعیت و توزیع نوارها وجود دارد که ممکن است به تفاوت های جزئی در ویژگی های رسانایی آن ها بینجامد. ساختار بعدی که در تشابه با شکل (۶) با جایگزینی آلومینیوم به جای بور مورد بررسی قرار گرفت در شکل (۲۱) آورده شده است.



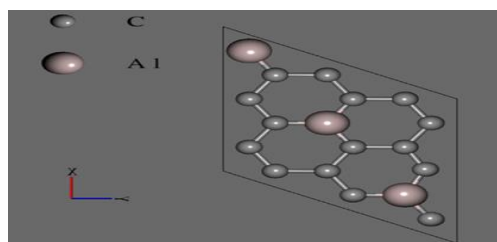
شکل ۲۵. نمودار چگالی حالت های کلی گرافن آلاییده ۱/۳۹ درصد با گالیم. (خط ضخیم مشکی)

در نتیجه، وقتی گالیم وارد شبکه می شود، پیوندهای گالیم-کربن کمی طولانی تر از پیوندهای کربن-کربن خالص هستند، که منجر به انبساط شبکه می شود؛ ۲. جایگزینی گالیم در ساختار گرافن ممکن است تنش هایی در شبکه ایجاد کند که باعث کشیده شدن پیوندها و افزایش ثابت شبکه شود. در شکل (۱۹) نمودار چگالی حالات الکترونی این آلایش از گرافن ترسیم شده. نمودار ساختار نواری این ترکیب نیز در شکل (۲۰) رسم شده است.



شکل ۲۰. نمودار ساختار نواری گرافن آلاییده ۱/۳۹٪ با گالیم در محدوده ۵- تا ۵+ الکترون ولت.

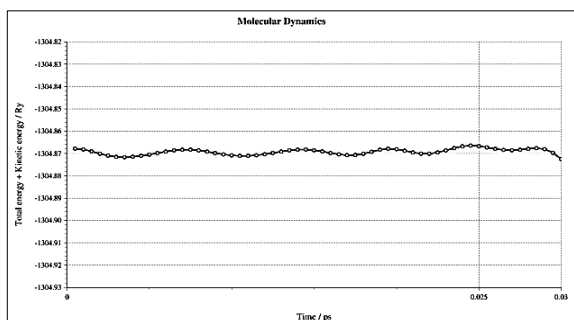
به صورت خلاصه نتایج مقایسه نمودارهای آلایش با آلومینیوم و گالیم عبارتند از: ۱. این نمودار نشان می دهد که نوارهای انرژی در نزدیکی سطح فرمی قرار دارند و مانند گرافن آلومینیوم، احتمال افزایش رسانایی وجود دارد؛ اما موقعیت و توزیع نوارها کمی متفاوت است که به تفاوت های دقیق تری در رسانایی اشاره می کند؛ ۲. گرافن آلومینیوم و گرافن گالیم هر دو رفتار رسانایی بهتری نسبت به گرافن بور دارند؛ اما نکته ای که در این پیکربندی مشاهده شد، حفظ ساختار لانه زنبوری است و ماده جدید همچنان دوبعدی باقی می ماند؛ شکل (۲۲). نوار ممنوعه ای نیز طبق شکل (۲۳) مشاهده نشد.



شکل ۲۱. طرح پیکربندی گرافن آلاییده ۱۶/۶۸٪ با آلومینیوم. ساختار لانه زنبوری است.

این تغییرات در ساختار نواری باعث می‌شوند که گرافن آلایش یافته بتواند الکترون‌ها و حفره‌ها را به صورت کارآمدتری کنترل کند، که برای عملکرد ترانزیستورها، دیودها و سایر قطعات اپتوالکترونیکی حیاتی است. علاوه بر این، انتقال‌های نوری بهبود یافته و افزایش گاف انرژی دوم به حدود $2/5$ الکترون ولت به افزایش جذب نوری در محدوده فرابنفش و مرئی کمک می‌کند، که این ویژگی برای سلول‌های خورشیدی و حسگرهای نوری بسیار مفید است [۲۱].

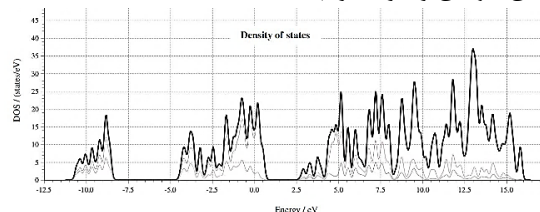
آلایش گرافن و ایندیم ۵۰٪ یا تولید تک لایه کربن- ایندیم در ساختار شش گوشه لانه زنبوری: با توجه به عناصر گروه III به بررسی آلایش گرافن با ایندیم که از فلزات پس‌گذار است، می‌پردازیم. از نظر رسانایی اپتیکی، اکسید ایندیم قلع (ITO) یکی از مواد کلیدی برای ساخت فیلم‌های شفاف و رسانا است. آلایه‌های ایندیم نیز به دلیل رفتار حرارتی ویژه و داشتن نقاط ذوب بسیار پایین، در ساخت آلایه‌های خاص کاربرد دارند [۲۱]. ثابت شبکه لانه زنبوری بهینه $3/81^\circ \text{A}$ محاسبه گردید.



شکل ۲۷. بررسی پایداری ساختار لانه زنبوری جدید در مدت زمان $0/30$ پیکوثانیه آزموده شد. دامنه تغییرات انرژی کل حدوداً بین $10403/6 \text{ eV}$ و $10403/8 \text{ eV}$ است. این تغییرات در مقایسه با انرژی کل سیستم بسیار کوچک بوده و معمولاً قابل قبول تلقی می‌شود. نوسانات این چینی عمدتاً به دلیل حرکت اتم‌ها و اندرکنش‌های حرارتی در دماهای شبیه‌سازی است.

نمودارهای ساختار نواری و چگالی حالت‌های گرافن آلایه‌شده با ۵۰٪ ایندیم که در شکل‌های (۲۸) و (۲۹) آورده شده، نشان‌دهنده تأثیرات قابل توجه آلایش بر خواص الکترونی این ماده هستند. در نمودار ساختار نواری، دو نوار ممنوعه انرژی بزرگ‌تر از یک الکترون‌ولت مشاهده می‌شود. اولین نوار ممنوعه در محدوده انرژی‌های پایین‌تر یعنی حدود (-14 eV) تا (-13 eV) قرار دارد و دومین نوار ممنوعه نزدیک به سطح فرمی (بین ۰ تا 2 eV) دیده می‌شود.

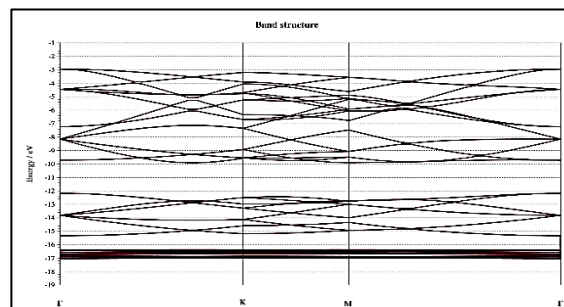
آلایش گرافن و آلومینیوم ۱۶/۶۸٪:



شکل ۲۵. نمودار چگالی حالت‌های الکترونی گرافن آلایه‌شده با آلومینیوم ۵۰٪ نشان‌دهنده نوار ممنوعه تقریباً $3/0 \text{ eV}$ است در نوار ظرفیت و نوار ممنوعه که در تطابق کامل با ساختار نواری است. نوار ممنوعه دوم که تقریباً به اندازه $2/5 \text{ eV}$ است، در انرژی‌های بالا می‌تواند باعث جذب نور با طول موج‌های خاص و برانگیختگی الکترون‌ها شود.

آلایش گرافن و گالیم ۵۰٪ یا تولید شبه-گرافن کربن-گالیم در ساختار لانه زنبوری: طبق ترتیب جدول تناوبی عناصر، نامزد بعدی گالیم از فلزات پس‌گذار است. گالیم یک فلز با کاربرد گسترده در صنایع الکترونیک و اپتیک است. این عنصر به دلیل خواص نیم‌رسانایی و واکنش‌پذیری خاص، در تولید ترانزیستورها، دیودهای نوری و سلول‌های خورشیدی نقش کلیدی دارد. از شکل (۲۶) تا (۲۸) نتایج شبیه‌سازی و توضیحات آن آورده شده است. بعد از بهینه‌سازی ساختار، ثابت شبکه برابر $2/788 \text{ \AA}$ در پیکربندی ترکیب گرافن آلایه‌شده با ۵۰٪ گالیم محاسبه شد.

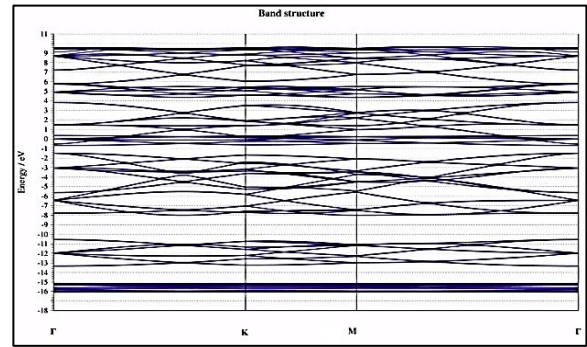
آلایش ۵۰٪ گالیم در گرافن باعث تغییرات اساسی در ساختار نواری آن شده و منجر به ایجاد گاف نواری مستقیم و قابل توجه می‌شود. در گرافن خالص، نوارهای والانس و رسانش در نقاط دیراک K و K' به هم می‌رسند، که این ویژگی باعث رفتار نیم‌فلزی آن می‌شود. اما با جایگزینی نیمی از اتم‌های کربن با گالیم، تقارن شبکه مختل شده و تعاملات الکترونی تغییر می‌کنند. این موضوع منجر به شکست واگنی باندهای انرژی در نقاط دیراک و ایجاد گاف نواری قابل توجه $1/5 \text{ eV}$ می‌شود، که نشان‌دهنده تبدیل گرافن از یک نیم‌فلز به یک نیم‌رسانای واقعی است.



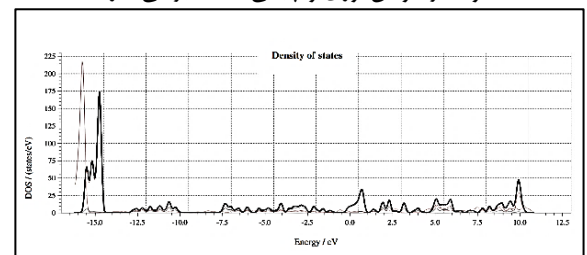
شکل ۲۶. نمودار ساختار نواری گرافن آلایه‌شده با ۵۰٪ گالیم نشان‌دهنده نوار ممنوعه پائین انرژی فرمی معادل تقریباً $3/0 \text{ eV}$ است که ساختار یک نیم رسانا با نوار ممنوعه انرژی متوسط را نشان می‌دهد. نوار ممنوعه دوم به اندازه $2/5 \text{ eV}$ بالاتر از انرژی فرمی است که در نوارهای رسانایی رخ می‌دهد و معمولاً به تعاملات پیچیده اوربیتالی مربوط است. این نوار ممنوعه بر خواص نوری و اپتیکی ماده تأثیر می‌گذارد.

چگالی حالت های غیر صفر در سطح فرمی آن نشان دهنده رفتار شبه فلزی یا نیم رسانا با نوار ممنوعه باریک است. این خواص الکترونی گرافن آلاییده را به ماده ای مناسب برای کاربردهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی؛ مانند ترانزیستورها و سنسورها تبدیل می کند. آلایش گرافن با ایندیم ۵۰٪ و گالیم ۵۰٪ تأثیرات متفاوتی بر ساختار نوری دارد. آلایش با ایندیم باعث باز شدن گاف انرژی بزرگتری شده و رفتار نیم رسانایی آن را بهبود می بخشد؛ در حالی که گالیم تأثیر کمتری بر گاف انرژی دارد و رسانایی بالاتری حفظ می کند. این تفاوت موجب می شود که گرافن آلاییده با ایندیم برای ترانزیستورها و حسگرهای نوری مناسب تر باشد؛ در حالی که گرافن آلاییده با گالیم در کاربردهای نیازمند رسانش بالا مفید است. همچنین، گرافن آلاییده با ایندیم جذب نوری بهتری دارد که برای سلول های خورشیدی مفید است. در مقابل، گالیم موجب حفظ خواص الکترونیکی نزدیک به فلزی شده که برای الکترودهای شفاف مناسب است.

آلایش گرافن و تالیم ۵۰٪ یا تولید شبه-گرافن کربن-تالیم در ساختار شش گوشه لانه زنبوری: ساختار لایه زنبوری گرافن با آلایش تالیم تغییرات قابل توجهی در خواص ساختاری و الکترونی آن ایجاد می کند. از آنجایی که تالیم خاصیت فلزی بالایی دارد، می تواند رسانایی ماده را بهبود بخشد. همچنین در مواد نیم رسانا، تالیم برای ایجاد نوار ممنوعه نوری و کنترل خواص نوری و مغناطیسی مواد استفاده می شود. در مجموع، تالیم به عنوان عنصری با خواص منحصر به فرد در صنایع پیشرفته و تحقیقات علمی کاربرد دارد، اما به دلیل خطرات زیست محیطی و سلامت، استفاده از آن محدودیت هایی دارد [۲۲]. متأسفانه پس از چند مرتبه بهینه سازی ساختار با مش بندی های^۲ مختلف به نتیجه ساختار لانه زنبوری منتج نشد و لذا تحلیل ویژگی های این ترکیب فعلاً قابل بررسی به روش های معمول نیست. آلایش گرافن با تالیم ۵۰٪ نتوانست ساختار شش گوشه لانه زنبوری را حفظ کند؛ احتمالاً به دلیل شعاع اتمی بزرگ تر تالیم، پیوندهای ضعیف تر TI-C و برهم کنش های واندروالسی قوی تر. این تغییرات باعث از بین رفتن پایداری ساختاری و الکترونی شده و امکان تحلیل آن با روش های معمول را دشوار می کند. برای بررسی دقیق تر می توان از روش های DFT+U یا تصحیح شبه ذره برای اصلاح خود انرژی الکترونی، دینامیک مولکولی آغازین^۳ برای مشاهده تغییرات ساختاری و تحلیل فونونی برای بررسی ارتعاشات شبکه استفاده کرد. همچنین، طیف سنجی رامان^۴ و پراش پرتو ایکس^۵ می توانند اطلاعات تجربی از تغییرات ساختاری فراهم کنند.



شکل ۲۸. نمودار ساختار نوری گرافن آلاییده با ۵۰٪ ایندیم نشان دهنده نوار ممنوعه پائین انرژی فرمی معادل تقریباً ۳/۰ eV است که ساختار یک نیم رسانا با نوار ممنوعه انرژی متوسط را نشان می دهد. نوار ممنوعه دوم به اندازه حدود ۲/۵ الکترون ولت بالاتر از انرژی فرمی است که در نوارهای رسانایی رخ می دهد و معمولاً به تعاملات پیچیده اوربیتالی مربوط است. این نوار ممنوعه بر خواص نوری و اپتیکی ماده تأثیر می گذارد.



شکل ۲۹. نمودار ساختار نوری (بالایی) و چگالی حالات (پائینی) الکترونی گرافن آلاییده با ۵۰٪ ایندیم.

وجود این نوارهای ممنوعه نشان دهنده خاصیت نیم رسانایی گرافن آلاییده است. نوار ممنوعه اول احتمالاً ناشی از ایجاد حالت های موضعی به دلیل آلایش ایندیم است؛ در حالی که نوار ممنوعه دوم تأثیر مستقیمی بر خواص رسانایی الکترونی دارد و نشان دهنده رفتار نیم رسانا با نوار ممنوعه باریک یا حتی شبه فلزی است. همچنین، در ساختار نوری، نوارهای تخت در نزدیکی انرژی های پایین تر (حدود ۱۶ eV-) مشاهده می شوند که بیانگر تراکم بالای حالت های موضعی است و ناشی از تغییرات ساختاری و اندرکنش های ناشی از آلایش ایندیم است. در نمودار چگالی حالت ها، چگالی حالت ها در نزدیکی سطح فرمی (۰ eV) غیر صفر است که این موضوع نشان دهنده رفتار فلزی یا شبه فلزی ماده است. این رفتار بیانگر قابلیت هدایت الکتریکی بالای گرافن آلاییده است. قله های اصلی در چگالی حالت ها در محدوده انرژی های حدود ۱۵- تا ۱۰ eV- مشاهده می شوند که نشان دهنده تراکم بالای حالت های الکترونی در این نواحی است و به احتمال زیاد ناشی از تغییرات ساختاری ایجاد شده توسط آلایش است. علاوه بر این، در محدوده بین ۰ eV و ۱۰ eV-، چگالی حالت ها به طور کلی پایین تر است؛ اما صفر نیست که می تواند ناشی از ایجاد حالت های درون نوار ممنوعه^۱ توسط آلایش باشد. به طور کلی، این نمودارها نشان می دهند که گرافن آلاییده با ۵۰٪ ایندیم دارای دو نوار ممنوعه انرژی بزرگ است و

2 Mesh

3 Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD)

4 Raman Spectroscopy

5 X-ray diffraction (XRD)

1 In-Gap States

شبکه را افزایش داده و نوار ممنوعه انرژی قابل توجهی ایجاد کرده است که نشان‌دهنده رفتار نیم‌رسانایی در این ترکیبات است. آلایش با ایندیم در غلظت ۵۰٪ در این تک‌لایه شبه-گرافن دو نوار ممنوعه انرژی بزرگ (۱/۵ و ۲/۵ الکترون‌ولت) نشان داد که کاربردهای اپتوالکترونیکی این ماده را برجسته می‌کند. در مورد تالیم، به دلیل شعاع اتمی بزرگ و خواص شیمیایی خاص آن، بهینه‌سازی ساختار شش‌گوشی گرافن به موفقیت نرسید و ساختار دچار تغییرات شدیدی شد. این چالش نشان می‌دهد که برای بررسی دقیق‌تر این ترکیب، استفاده از روش‌های پیشرفته‌تر شبیه‌سازی مانند اصلاحات شبه‌ذره‌ای و پیکربندی‌های متقارن‌تر ضروری است. به‌صورت خلاصه آلایش گرافن با عناصر گروه III تغییرات ساختاری و الکترونی متنوعی ایجاد می‌کند که در درصد‌های بالا به ایجاد نوار ممنوعه انرژی و رفتار نیم‌رسانایی منجر می‌شود. با این حال، کار با تالیم به دلیل خواص ویژه آن نیازمند روش‌های پیشرفته‌تر شبیه‌سازی و طراحی پیکربندی‌های جدید است. ضمناً لازم به ذکر است که در تمامی موارد فوق، پایداری سیستم‌ها بررسی شد.

بررسی آلایش‌های کمتر از ۵۰٪ یا ترکیب‌های هیبریدی ممکن است مسیر بهتری برای ایجاد ساختار پایدار و کاربردی در اپتوالکترونیک و نانوفناوری باشد.

نتیجه‌گیری

گرافن دارای ساختار شش‌گوشی لانه‌زنبوری است که هر اتم کربن با سه اتم دیگر پیوند برقرار می‌کند. طول پیوندهای کربن-کربن حدود $1.34 \text{ \AA}$ و زاویه پیوندی 120° درجه است. این ساختار هندسی خاص، رفتار شبه‌فلزی گرافن را تعیین می‌کند، به‌ویژه در نقطه دیراک که گرافن بدون شکاف انرژی است و چگالی حالات در سطح فرمی به صفر می‌رسد. برای اصلاح این ویژگی و ایجاد نوار ممنوعه انرژی، گرافن با عناصر مختلف آلایش می‌شود. در این پژوهش آلایش گرافن با عناصر گروه III (بور، آلومینیوم، گالیم، ایندیم، و تالیم) تغییرات متنوعی در ساختار و خواص الکترونی ایجاد کرده است. در آلایش با بور، در درصد‌های پایین گرافن همچنان رفتار شبه‌فلزی دارد، اما در درصد‌های بالاتر (۵۰٪) نوار ممنوعه انرژی ۱/۵ الکترون‌ولت مشاهده شد. آلایش با آلومینیوم و گالیم نیز ثابت

منابع

References

- [1] Lee, C. , Wei, X. , Kysar, J. W. , & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- [2] Kostarelos, K. , & Novoselov, K. S. (2014). Exploring the interface of graphene and biology. *Science*, 344(6181), 261–263. <https://doi.org/10.1126/science.1246736>
- [3] Wakabayashi, K. , Sasaki, K. , Akanishi, T. , & Enoki, T. (2010). Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions. *Physical Review B*, 81 (12), 125310.
- [4] Kumar, S. , Himanshi, H. , Prakash, J. , Verma, A. , Suman, S. , Jasrotia, R. , Kandwal, A. , Verma, R. , Godara, S. K. , Khan, M. A. M. , Alshehri, S. M. , & Ahmed, J. (2023). A review on properties and environmental applications of graphene and its derivative-based composites. *Catalysts*, 13(1), 111. <https://doi.org/10.3390/catal13010111>
- [5] Ter Minassian-Saraga, L. (1994). Thin films including layers: Terminology in relation to their preparation and characterization (IUPAC Recommendations 1994) [PDF]. *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1667–1738. <https://doi.org/10.1351/pac199466081667>
- [6] Allen, M. J. , Tung, V. C. , & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132–145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>
- [7] Bernevig, B. A. , Hughes, T. L. , & Zhang, S. -C. (2017). Topological states of condensed matter. *Nature Materials*, 16(11), 1105–1111. <https://doi.org/10.1038/nmat5012>
- [8] Varghese, S. S. , Swaminathan, S. , Singh, K. K. , & Mittal, V. (2016). Energetic stabilities, structural and electronic properties of monolayer graphene doped with boron and nitrogen atoms. *Electronics*, 5(4), 91. <https://doi.org/10.3390/electronics5040091>
- [9] Geim, A. K. , & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [10] Castro Neto, A. H. , Guinea, F. , Peres, N. M. R. , Novoselov, K. S. , & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [11] Kumar, A. , Kumar, A. , & Kar, K. K. (2021). Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review. *Materials*, 14(16), 4590. <https://doi.org/10.3390/ma14164590>
- [12] Bakhsh, S. (2023). Fullerene, Carbon Nanotubes, and Graphene: A comprehensive review. *Karbala International Journal of Modern Science*, 9(3), 1–15. <https://doi.org/10.34190/10.371996564>
- [13] Varghese, S. S. , Swaminathan, S. , Singh, K. K. , & Mittal, V. (2016). Energetic stabilities, structural and electronic properties of monolayer graphene doped with boron and nitrogen atoms. *Electronics*, 5(4), 91. <https://doi.org/10.3390/electronics5040091>
- [14] Allen, M. J. , Tung, V. C. , & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132–145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>

- [15] Yan, B. , & Felser, C. (2017). Topological semimetals. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 8(1), 337–354. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031016-025458>
- [16] Wehling, T. O. , Black-Schaffer, A. M. , & Balatsky, A. V. (2014). Dirac materials. *Advances in Physics*, 63(1), 1–76. <https://doi.org/10.1080/00018732.2014.927109>
- [17] Varghese, S. S. , Swaminathan, S. , Singh, K. K. , & Mittal, V. (2016). Energetic stabilities, structural and electronic properties of monolayer graphene doped with boron and nitrogen atoms. *Materials*, 9(12), 1011. <https://doi.org/10.3390/ma9121011>
- [18] Qian, Y. , Kan, E. , Deng, K. , & Wu, H. (2020). Moderate bandgap and high carrier mobility simultaneously realized in bilayer silicene by oxidation. *Europhysics Letters*, 131(3), 37002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/131/37002>
- [19] Song, S. H. , Kim, Y. D. , He, D. , Zhou, J. , Castellanos-Gomez, A. , Peeters, F. M. , Liu, Z. , Hinkle, C. L. , Oh, S. H. , Ye, P. D. , Koester, S. J. , Lee, Y. H. , Avouris, P. , Wang, X. , & Low, T. (2020). Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Materials and Applications*, 4, Article 29. <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00168-4>
- [20] Sangalli, D. , Ferretti, A. , Miranda, H. , Attaccalite, C. , Marri, I. , Cannuccia, E. , Melo, P. , Marsili, M. , Paleari, F. , Marrazzo, A. , Prandini, G. , Bonfà, P. , Atambo, M. O. , Affinito, F. , Palummo, M. , Molina-Sánchez, A. , Hogan, C. , Grüning, M. , Varsano, D. , & Marini, A. (2019). Many-body perturbation theory calculations using the yambo code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(32), 325902. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab15d0>
- [21] Zhang, Y. , Fu, Y. , Mao, Q. , Zhang, G. , Zhang, W. , Wang, Y. , & Yang, W. (2022). First-principle calculation of electronic structure and optical properties of (P, Ga, P–Ga) doped graphene. *Open Physics*, 20(1), 529–538. <https://doi.org/10.1515/phys-2022-0061>
- [22] Chen, Z. , Li, W. , Li, R. , Zhang, Y. , Xu, G. , & Cheng, H. (2023). Fabrication of highly transparent and conductive indium–tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(12), 4567–4575. <https://doi.org/10.1039/D3TC00456K>
- [23] Shinde, D. B. , Majumder, M. , Rajalakshmi, N. , & Ramaprabhu, S. (2019). Gallium dopant-induced tunable electrical properties of reduced graphene oxide using metal organic chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 504, 144500. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144500>