



# بررسی ویژگی ساختاری و الکترونی گرافن دولایه پیچ خورده با ناخالصی مس به عنوان حسگر اکسیژن

حسین رخس بهار و ابراهیم محمدی منش\*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، شهر ملایر، استان همدان

**چکیده:** گرافن دو لایه پیچ خورده هنگامی تشکیل می شود که دو لایه گرافن در یک زاویه کوچک پیچ خورده باشند. در این مقاله ساختار الکترونی، مکانیسم جذب، چگالی حالات الکترونی، چگالی حالات جزئی، فرایند انتقال بار، ساختار نواری و زمان بازیابی گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس برای شناسایی اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته است. تغییرات انرژی، انرژی جذب، افزایش سطح زیر نمودارهای چگالی حالات الکترونی موید افزایش ویژگی حسگری گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس است. همچنین، نتایج نشان داد نیم رسانای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس با جذب اکسیژن ویژگی رسانایی پیدا می کند. از سوی دیگر، نتایج محاسبه شده برای زمان بازیابی گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس نشان می دهد، جذب اکسیژن بر این ساختار ثبات بیشتری در مقایسه با گرافن دو لایه پیچ خورده دارد. بر این اساس ترکیب گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس برای کاربردهای حسگری در دماهای بالاتر از دمای اتاق و گرافن دو لایه پیچ خورده در دماهای کمتر از دمای اتاق معرفی می شوند. دمای کاری حسگر اکسیژن برای گرافن دو لایه پیچ خورده ۶۰ کلوین با زمان کاری ۲۸ ثانیه و برای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس ۱۶۰۰ کلوین با زمان کاری ۱۱۸ ثانیه بدست آمد.

**واژگان کلیدی:** مس، نظریه تابعی چگالی اکسیژن، گرافن دولایه پیچ خورده.

[e.manesh@malayeru.ac.ir](mailto:e.manesh@malayeru.ac.ir)

این اساس در سال های اخیر پیچ خوردگی گرافن با زاویه های پیچش متفاوت  $\theta$  با عنوان گرافن دو لایه پیچ خورده مورد توجه محققان قرار گرفته است [۵ و ۶]. چنین ساختاری به طور عمده در رشد همبافته لایه های گرافن و یا با در یک ردیف قرار دادن تک لایه های گرافن و روش انتقال تولید می شود [۷]. نتایج مطالعات نشان می دهد اندازه زاویه چرخش لایه های گرافن بر روی یکدیگر بر ویژگی فیزیکی آنها از جمله ویژگی الکتریکی، ارتعاشات گرمایی و نوری تاثیر گذار است [۸ و ۹]. زمانی که دو صفحه مشبک بر یکدیگر قرار گیرند، با چرخش صفحات نسبت

## ۱- مقدمه

لایه های گرافن از طریق نیروی ضعیف و اندروالس با یکدیگر پیوند برقرار می کنند [۱ و ۲]. دو پیکربندی متداول گرافن دولایه با برهم چینش AA و AB معرفی شده است که این دو حالت، نوارهای انرژی متفاوتی دارند [۳]. برای ایجاد ساختار دو لایه ای گرافن، در عمل به ندرت اتفاق می افتد که لایه های روی هم قرار گرفته کاملاً بر یکدیگر منطبق باشند و معمولاً یک پیچ خوردگی بین لایه های گرافن نسبت به یکدیگر وجود دارد [۴]. بر

چگالی حالات الکترونی، ساختار باند، فرآیندهای انتقال بار و زمان بازیابی از جمله ویژگی است که برای ساختارهای مورد مطالعه بررسی شده‌اند.

## ۲- شرایط محاسبه و ساختار

در این مجموعه محاسبات، در مرحله نخست هندسه اتمی و ساختار الکترونی گرافن دو لایه پیچ خورده با زاویه چرخش  $21/78$  درجه ساخته و این ساختار با اضافه کردن ناخالصی مس مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله دوم جذب اکسیژن بر پیکربندی‌های متفاوت مطالعه شد. محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی و نرم افزار کوانتوم اسپرسو و با استفاده از بسط تابع موج تخت انجام شد [۲۳]. خلاء بین صفحات ۲۰ آنگستروم بهینه سازی شد تا از اثرات صفحات موازی صرف نظر شود. شبه پتانسیل استفاده شده در این مجموعه محاسبات از نوع غیر خطی PAW-GGA است که پس از بهینه‌سازی انتخاب شد. انرژی جنبشی قطع نیز ۴۰ ریدبرگ و چگالی بار ۳۶۰ ریدبرگ در نظر گرفته شد. برای مش بندی نقاط  $k$  از روش مونخورست استفاده شده است [۲۴].

گرافن دو لایه پیچ خورده در حالت کلی به دلیل اینکه دوره تناوب لایه اول با لایه دوم یکسان نیست، تناوبی ناست. هندسه انباشت گرافن دو لایه پیچ خورده با زاویه پیچش  $\theta$  و انتقال جانبی دو صفحه نسبت به هم  $T$  مشخص می‌شود. این ساختار در برخی زاویه‌ها با توجه به اینکه دوره تناوب صفحات بر یکدیگر منطبق می‌شود، منجر به ایجاد یک ساختار دوره‌ای خواهد شد. سلول واحدی که منجر به ایجاد این ساختار می‌شود به ازای هر زاویه از تعداد مشخصی اتم تشکیل شده است. برای ساخت سلول مورد نظر با توجه به زاویه پیچش صفحات از رابطه (۱) استفاده خواهد شد [۲۵].

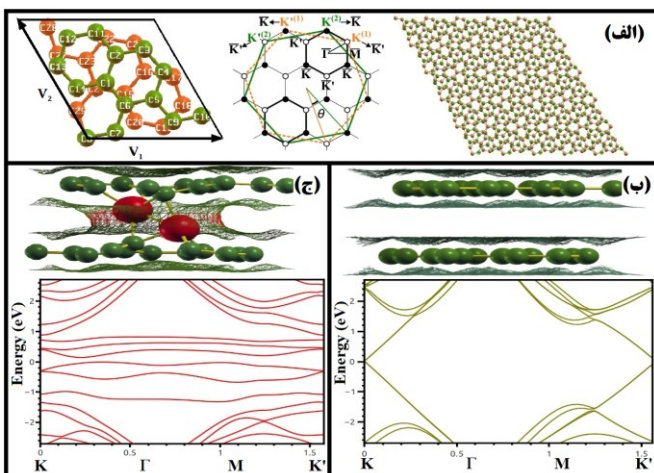
$$\cos(\theta) = \frac{m^2 + n^2 + 4mn}{2(m^2 + n^2 + mn)} \quad (1)$$

در این معادله  $m$  و  $n$  اعداد صحیح غیر منفی و  $n \leq m$  است. با در نظر گرفتن تقارن چرخشی گرافن، زاویه‌ها می‌توانند بین ۰ تا ۶۰ درجه در نظر گرفته شوند. از طرفی،  $\theta$  و  $60 - \theta$  معادل یکدیگرند [۲۶]. بردارهای  $V_1 = na_1 + ma_2$  و

به یکدیگر الگوهای متفاوت و جالبی ایجاد می‌شود که به آنها الگوی مویره می‌گویند. بنابراین چرخش نسبی لایه‌های گرافن نسبت به یکدیگر منجر به ایجاد یک الگوی مویره با تناوب مکانی می‌شود که با زاویه پیچش رابطه عکس دارد [۱۰]. در اثر این الگوی مویره، نوارهای مسطحی در ساختار نواری مشاهده می‌شود [۱۱]. این سطوح انرژی باعث ایجاد همبستگی الکترونی قوی در ساختار می‌شود که با مطالعات تجربی نیز سازگار است [۱۲]. به عنوان مثال، برای گرافن دو لایه پیچ خورده با زاویه پیچش  $1/1$  درجه ویژگی ابررسانایی مشاهده شده است [۱۳]. ویژگی نوری گرافن دو لایه پیچ خورده با زاویه پیچش متفاوت تغییر می‌کند. شدت جریان فوتون‌ها برای زاویه پیچش  $13$  درجه حدود  $6/6$  برابر زاویه پیچش  $7$  درجه گزارش شده است [۱۴]. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که ویژگی الکتریکی گرافن دو لایه پیچ خورده با افزایش زاویه پیچش کاهش می‌یابد [۱۵]. با افزایش زاویه پیچش به  $32$  درجه هدایت گرمایی آن نسبت به حالت متقارن  $50$  درصد کاهش می‌یابد [۱۶]. البته در ساختارهای گرافن دو لایه ویژگی عایق‌های توپولوژیک نیز مشاهده شده است. عایق‌های توپولوژیک دسته‌ای از مواد الکترونیکی هستند که در سطح رسانا و در حجم عایق هستند [۱۷]. گرافن دو لایه با زاویه پیچش  $21/78$  درجه نیز یکی از این ترکیبات است که بدلیل تقارن فضایی و ویژگی توپولوژیکی می‌توان از آن به عنوان عایق استفاده کرد [۱۸].

از سوی دیگر یکی از راهکارهای موثر برای کاربردی کردن نانو ساختارهای گرافنی در حسگرها و منابع ذخیره انرژی، افزودن ناخالصی‌های فلزی به آنها است [۱۹]. ماهیت شیمیایی ناخالصی، موقعیت اتم‌های ناخالصی در ساختار ماده و غلظت ناخالصی‌ها از عوامل بسیار مهمی هستند که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی گرافن آلاینده شده را تغییر می‌دهند [۲۰]. مس ماده‌ای با ویژگی الکتروکاتالیستی بالا و غیرسمی است. مطالعات تجربی نشان می‌دهد استفاده از مس به عنوان ناخالصی ویژگی انتقالی ساختار را افزایش می‌دهد [۲۱ و ۲۲]. بر این اساس و با هدف کاربرد حسگری گرافن دو لایه پیچ خورده، ناخالصی مس به آن افزوده و ویژگی الکترونی و ساختاری آن مورد بررسی قرار گرفت. مکانیسم جذب،

نتایج بدست آمده برای گرافن دو لایه پیچ خورده با مطالعات انجام شده مطابقت دارد [۲۷]. وجود مس در ساختار باعث تقویت پیوند بین دو صفحه شده و فاصله دو صفحه کاهش می‌یابد. همچنین ساختار نواری گرافن دولایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس محاسبه و نمودار آن در شکل (ب-۱) و (ج) رسم شده است. نوار انرژی برای گرافن دولایه پیچ خورده در نزدیکی نقاط  $K'$  و  $K$  پراکندگی خطی دارد و برای این ساختار گاف نواری در حدود  $0.1$  الکترون ولت مشاهده می‌شود. برای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس، در نقطه  $K$  و به طور معادل  $K'$  پراکندگی خطی دستخوش تغییر شده و فاصله نوارها در این نقاط به  $0.71$  الکترون ولت افزایش می‌یابد. مقدار محاسبه شده برای گاف انرژی این ساختار  $0.16$  الکترون ولت است که در مقایسه با گرافن پیچ خورده افزایش یافته است.



شکل ۱: الف) شبکه بلوری، منطقه اول بریلوئن گرافن و یاخته بسیط گرافن دولایه پیچ خورده با زاویه پیچش  $21.78$  درجه. ب) نمای کناری گرافن دو لایه پیچ خورده و ساختار باند الکترونی آن. ج) نمای کناری گرافن دو لایه پیچ خورده با آلاینده مس و ساختار باند الکترونی آن. (در شکل های مربوط به ساختار باند الکترونی تراز فرمی بر انرژی صفر منطبق شده است).

نتایج ساختار نواری نشان می‌دهد با اضافه کردن مس، ساختار از شبه رسانا به نیم‌رسانا در حال تغییر ویژگی است. چگالی حالات الکترونی و جزئی برای هر دو ساختار، شکل (۲-الف) نشان می‌دهد. هنگامیکه اتم های مس به جای اتم های کربن جایگزین می‌شود نحوه شرکت الکترون‌ها در پیوندها باعث تغییر در چگالی حالات الکترونی و چگالی حالات جزئی می‌شود که توزیع چگالی حالات الکترونی برای ساختار با ناخالصی مس بیش از  $40$  درصد افزایش یافته است. شرکت الکترون‌ها در پیوندها باعث تغییر

$V_2 = -ma_1 + (n+m)a_2$  یاخته بسیط ساختار را می‌سازند که بردارهای انتقال بسیط گرافن هستند. همچنین، تعداد اتم‌های موجود در هر سلول از رابطه  $N = 4(n^2 + mn + m^2)$  بدست می‌آید [۲۵]. بر این اساس ساختار مورد نظر برای گرافن دو لایه پیچ خورده با زاویه  $21/78$  درجه ساخته و ساختار بلوری، سلول بسیط و منطقه بریلوئن آن در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. پس از اینکه ساختار گرافن دو لایه پیچ خورده با زاویه مورد نظر و سلول بسیط آن ساخته شد، پیکربندی های متفاوت بهینه-سازی و انرژی جذب از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$E_{Ads} = E_{Tot} - E_{Add} - E_{TBAM} \quad (2)$$

در این رابطه  $E_{Tot}$  انرژی کل ساختار نهایی،  $E_{Add}$  انرژی جذب شونده ایزوله که در اینجا مولکول اکسیژن است و  $E_{TBAM}$  انرژی جذب یعنی پیکربندی های حاصل از گرافن دو لایه با و بدون ناخالصی مس است. با توجه به اینکه در اثر افزودن ناخالصی به ساختار زمان بازیابی حسگر افزایش می‌یابد بنابراین زمان بازیابی نیز مورد بررسی قرار گرفت. زمان بازیابی، پارامتری برای ارزیابی زمان صرف شده برای جداسازی مولکول گاز از سطح می‌باشد. زمان بازیابی به انرژی جذب وابسته است و از رابطه  $\tau = A^{-1} e^{\frac{E_a}{k_B T}}$  محاسبه می‌شود. در این رابطه  $E_a$  انرژی جذب بر حسب الکترون ولت،  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $T$  دما بر حسب کلون است [۲۷].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس

شبکه بلوری و ابریاخته تشکیل شده برای گرافن دو لایه پیچ خورده در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. ابریاخته گرافن دولایه پیچ خورده از  $28$  اتم تشکیل شده است که در هر لایه  $14$  اتم کربن قرار دارد. بر اساس محاسبات انجام شده برای گرافن دولایه پیچ خورده با زاویه  $21/78$  درجه پارامترهای یاخته بسیط  $v_1 = 6.498i$  و  $v_2 = -3.249i + 5.627j$  بدست آمد. پس از بهینه سازی ساختار و انجام محاسبات لازم، در مرحله دوم ناخالصی مس جایگزین اتم های کربن شماره  $1$  از صفحه بالا و کربن شماره  $15$  از صفحه پایین و بهینه‌سازی ساختار انجام شد، ساختار بهینه در شکل (ب-۱) و (ج) نشان داده شده است. در جدول ۱، طول و زوایای پیوندی اتم‌ها پس از بهینه‌سازی ارائه شده است.

در این بخش به بررسی جذب مولکول اکسیژن بر ساختار گرافن دو لایه با و بدون ناخالصی مس پرداخته شده است. مولکول اکسیژن با حالات متفاوت می‌تواند به سطح گرافن دو لایه پیچ خورده نزدیک شود. چهار حالت متفاوت برای نزدیک شدن اکسیژن به سطح در نظر گرفته شده است. حالت نخست، وقتی که مولکول اکسیژن به صورت عمود بر صفحات گرافن و بالای اتم کربن  $C_1$  قرار گیرد (I). حالت دوم وقتی که مولکول اکسیژن به صورت عمود بر صفحات گرافن و وسط پیوند کربن  $C_2-C_1$  قرار گیرد (II). حالت سوم وقتی که مولکول اکسیژن به صورت عمود بر مرکز شش ضلعی  $C_1$  تا  $C_6$  ساختار گرافن به سطح نزدیک شود (III).

جدول ۱: طول پیوند و زاویه پیوند در گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس، قبل (B) و بعد (A) از جذب مولکول اکسیژن.

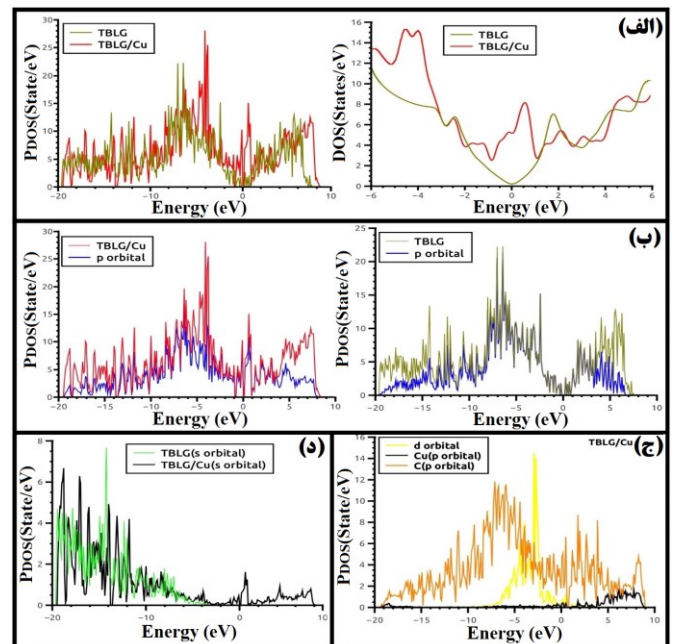
طول پیوند (آنگستروم)					
TBLG		TBLG/Cu			
	B	A	B	A	
C1-C2	۱/۴۱۸۰	۱/۴۲۲۱	Cu1-C2	۱/۸۶۰۳	۲/۳۵۰۱
C2-C3	۱/۴۱۸۰	۱/۴۱۷۷	C2-C3	۱/۴۰۰۳	۱/۴۹۲۶
C3-C4	۱/۴۱۸۰	۱/۴۱۶۹	C3-C4	۱/۴۲۲۰	۱/۴۲۵۵
C4-C5	۱/۴۱۸۰	۱/۴۲۲۱	C4-C5	۱/۴۲۲۰	۱/۴۱۹۶
C5-C6	۱/۴۱۷۹	۱/۴۱۷۷	C5-C6	۱/۴۱۳۱	۱/۴۹۶۲
C6-C1	۱/۴۱۸۰	۱/۴۱۶۸	C6-Cu1	۱/۹۱۲۸	۲/۳۳۱۸

زاویه پیوند (درجه)					
TBLG		TBLG/Cu			
	B	A	B	A	
C1-C2-C3	۱۲۰/۰۰۵°	۱۲۰/۰۲۰	Cu1-C2-C3	۱۱۷/۳۸۹	۸۰/۲۴۵
C2-C3-C4	۱۱۹/۹۷۷	۱۱۹/۹۴۲	C2-C3-C4	۱۲۲/۸۵۲	۱۲۵/۳۹۱
C3-C4-C5	۱۲۰/۰۲۰	۱۲۰/۰۳۰	C3-C4-C5	۱۲۱/۸۵۸	۱۲۰/۰۹۰
C4-C5-C6	۱۲۰/۰۰۰	۱۲۰/۰۱۸	C4-C5-C6	۱۲۲/۹۸۰	۱۲۵/۲۸۵
C5-C6-C1	۱۱۹/۹۹۶	۱۱۹/۹۳۹	C5-C6-Cu1	۱۱۹/۶۸۹	۷۹/۱۹۰
C6-C1-C2	۱۲۰/۰۰۰	۱۲۰/۰۱۸	C6-Cu1-C2	۹۱/۵۰۶	۷۵/۹۶۷

برای این سه حالت انرژی جذب محاسبه شده و با توجه به مقدار انرژی جذب (جدول ۲) حالت (III) به عنوان بهینه-ترین حالت جذب نسبت به دو حالت دیگر انتخاب شد. حالت چهارم (IV) را بدین صورت در نظر گرفتیم که مولکول اکسیژن به صورت افقی بالای شش ضلعی  $C_1$  تا  $C_6$  ساختار گرافن قرار گیرد. در مورد جذب اکسیژن بر گرافن

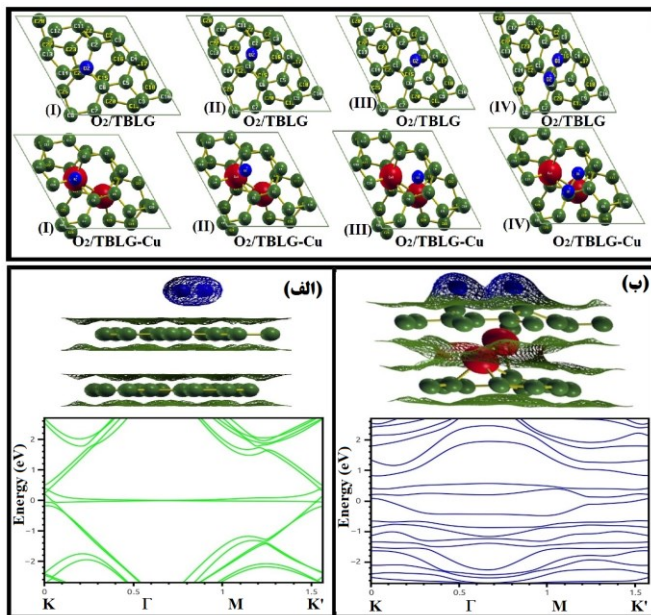
شکل اوربیتال‌ها و به دنبال آن پهن شدگی چگالی حالات می‌شود. این تغییر چگالی حالات می‌تواند عاملی برای شناسایی بهتر گازها به عنوان یک جذب باشد. از سوی دیگر همانطور که در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود، بیشترین سهم چگالی حالات جزئی به اوربیتال  $p$  اختصاص دارد. همچنین، از شکل (۲-ج) مشاهده می‌شود اوربیتال‌های  $d$  اتم‌های مس در چگالی حالات جزئی به عنوان ناخالصی در گرافن دو لایه پیچ خورده قله‌ای را ایجاد می‌کند که می‌تواند به افزایش قابلیت ساختار برای جذب مولکول‌های دیگر کمک کند. همان‌طور که در شکل (۲-د) مشاهده می‌شود اوربیتال  $s$  اتم‌های مس چگالی حالاتی در انرژی‌های مثبت ایجاد کرده‌اند که سبب افزایش امکان جذب خواهد شد.



شکل ۲: الف) مقایسه چگالی حالات الکترونی و چگالی حالات جزئی برای دو ساختار گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس. ب) مقایسه سهم اوربیتال  $p$  در چگالی حالات جزئی برای گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس. ج) مقایسه سهم اوربیتال‌های  $d$  و  $p$  اتم‌های مس و کربن در گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس. د) مقایسه سهم اوربیتال‌های  $s$  برای دو ساختار گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس. (در تمامی نمودارها انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.)

## ۲-۳- جذب اکسیژن بر گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس

نتایج این محاسبات نشان دهنده افزایش چشمگیر قابلیت جذب اکسیژن توسط گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس دارد. با نزدیک شدن اکسیژن به گرافن دو لایه با ناخالصی مس، پیوند اکسیژن-اکسیژن شکسته شده و اتم های اکسیژن بر سطح ساختار جذب می شوند. در عین حال بدلیل فعل و انفعالات کوولانسی بین کربن و اکسیژن شاهد حرکت اتم های کربن به سمت بالا می باشیم. انرژی فرمی نیز برای گرافن دو لایه پیچ خورده بعد از جذب اکسیژن از  $-0.51$  الکترون ولت به  $-0.88$  الکترون ولت تغییر کرده است. این تغییرات برای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس از  $-0.38$  الکترون ولت به  $-0.98$  الکترون ولت است. با توجه به تاثیر تغییرات انرژی فرمی بر ویژگی گرمایی و نوری ترکیبات می توان نتیجه گرفت که گرافن دو لایه با ناخالصی مس خاصیت حسگری گرمایی و نوری بهتری نسبت به گرافن دو لایه پیچ خورده در تشخیص مولکول اکسیژن دارد. با توجه به بهینه ترین حالت، ساختار باند الکترونی پس از جذب برای پیکربندی (IV) محاسبه و در شکل ۳ (الف و ب) رسم شده است.



شکل ۳: (الف) موقعیت قرار گرفتن مولکول اکسیژن بر ساختار گرافن دو لایه پیچ خورده بعد از جذب و ساختار باند الکترونی آن. (ب) موقعیت قرار گرفتن مولکول اکسیژن بر ساختار گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس بعد از جذب و ساختار باند الکترونی آن. (تراز فرمی بر انرژی صفر منطبق شده است.)

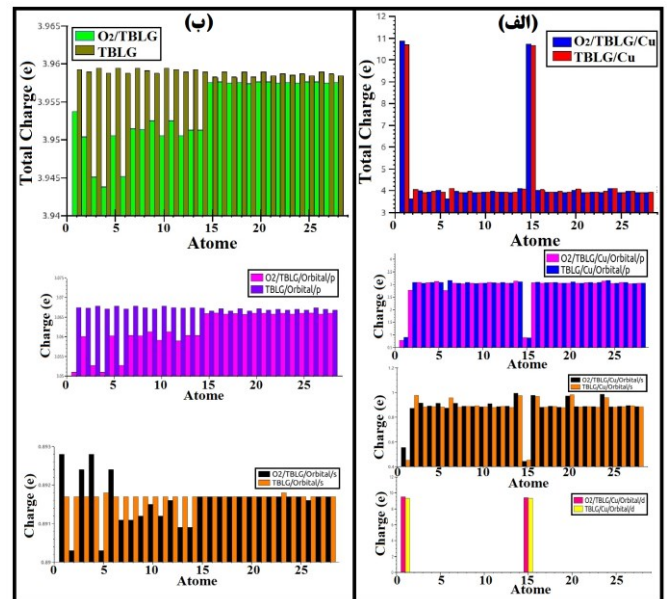
پس از جذب مولکول اکسیژن ساختار باند الکترونی گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس تغییر کرده و تراکم نوارها در نزدیکی انرژی فرمی ایجاد شده که می توان آن را در نتیجه

دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس نیز چهار حالت را برای نزدیک شدن مولکول اکسیژن در نظر گرفتیم. حالت اول وقتی که مولکول اکسیژن به صورت عمود بر صفحات گرافن و بالای اتم کربن  $Cu_1$  قرار گیرد (I). حالت دوم وقتی که مولکول اکسیژن به صورت عمود بر صفحات گرافن و وسط پیوند کربن  $Cu_1-C_2$  قرار گیرد (II). حالت سوم وقتی که مولکول اکسیژن به صورت عمود بر مرکز شش ضلعی  $Cu_1-C_2-C_3-C_4-C_5-Cu_1$  به سطح نزدیک شود (III). برای این سه حالت انرژی جذب محاسبه شده و با توجه به مقدار انرژی جذب (جدول ۲) حالت (III) به عنوان بهینه ترین حالت جذب نسبت به دو حالت دیگر انتخاب شد. حالت چهارم (IV) را بدین صورت در نظر گرفتیم که مولکول اکسیژن به صورت افقی بالای شش ضلعی  $Cu_1-C_2-C_3-C_4-C_5-Cu_1$  قرار گیرد. با توجه به انرژی های جذب محاسبه شده، حالت چهارم به عنوان بهینه ترین پیکربندی جذب برای گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی انتخاب شد و سایر محاسبات را برای این حالت انجام می دهیم. با جذب مولکول اکسیژن طول و زوایای پیوندی تغییر کرد که نتایج حاصل در جدول ۱ آمده است. تغییرات این پارامترهای فضایی را می توان در نتیجه تفاوت طول پیوند مس و کربن دانست. انرژی جذب و انرژی فرمی برای پیکربندی های متفاوت در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به نتایج حاصل از انرژی جذب، بهینه ترین پیکربندی ها برای جذب اکسیژن در دو حالت عمودی و موازی بر گرافن دو لایه پیچ خورده به پیکربندی III و IV اختصاص دارد که انرژی جذب آن برابر  $-0.12$  و  $-0.16$  الکترون ولت می باشند. برای پیکربندی IV طول پیوند اکسیژن-اکسیژن  $1.24$  آنگستروم شده است که در نتیجه انتقال بار صورت گرفته از گرافن دو لایه پیچ خورده به مولکول اکسیژن می باشد. فاصله عمودی مولکول جذب شده نیز  $2.68$  آنگستروم محاسبه شد. با اضافه شدن ناخالصی مس به ساختار گرافن دو لایه پیچ خورده بهینه ترین حالت جذب به دو پیکربندی III و IV اختصاص یافت (شکل ۳). انرژی جذب برای این دو پیکربندی در مقایسه با گرافن دو لایه خالص به ترتیب به  $3.68$  و  $4.46$  الکترون ولت افزایش یافت.

چگالی حالات جزئی می توان این قله تیز را به سهم اوربیتال های p اکسیژن در هنگام جذب بر گرافن دولایه پیچ خورده ارتباط داد. شکل ۵-ج ود) زمان بازیابی حسگر اکسیژن بر پایه گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس در دماهای متفاوت محاسبه شد. زمان بازیابی برای جذب اکسیژن بر گرافن دو لایه پیچ خورده خالص در دماهای کمتر از دمای اتاق در محدوده ثانیه است و بالاتر از دمای اتاق بسیار کوچک و در حد نانوثانیه است. از طرفی محاسبات زمان بازیابی جذب اکسیژن بر گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس نشان می دهد که نتایج در دمای کمتر از دمای اتاق بسیار بزرگ و در دماهای بالاتر از دمای اتاق در حدود چند صد ثانیه است. بر این اساس ثبات اکسیژن بر گرافن دولایه پیچ خورده با آلاینده مس بیشتر از گرافن دو لایه پیچ خورده خالص است.

نتایج این محاسبات برای تعدادی از دماها در جدول ۳ ارائه شده است. بر این اساس دمای کاری برای حسگر با ترکیب گرافن دو لایه پیچ خورده ۶۰ کلین محاسبه شد که در این دما، زمان کاری ۲۸/۳۱ ثانیه برای اکسیژن می باشد. برای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس، دمای کاری ۱۶۰۰ کلین محاسبه شد که برای این دما، زمان کاری ۱۱۸ ثانیه محاسبه شد. با توجه به اینکه زمان بازیابی در حدود چند ثانیه تا چند صد ثانیه زمان های قابل قبول هستند [۲۸] می توان نتیجه گرفت که حسگرهای مبتنی بر گرافن دولایه پیچ خورده در دماهای پایین و گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس در دماهای بالا برای سنجش مولکول اکسیژن مناسب هستند.

جذب مولکول اکسیژن دانست. نمودار باند الکترونی گرافن دولایه پیچ خورده با ناخالصی مس بعد از جذب اکسیژن حکایت از رسانا شدن ساختار دارد. با جذب مولکول اکسیژن بر گرافن دو لایه پیچ خورده خالص، انتقال باری برابر با ۰/۱۵ الکترون از گرافن دولایه پیچ خورده به مولکول اکسیژن انجام شده است که سهم هر کدام از اوربیتال ها در شکل ۴ قابل مشاهده است.



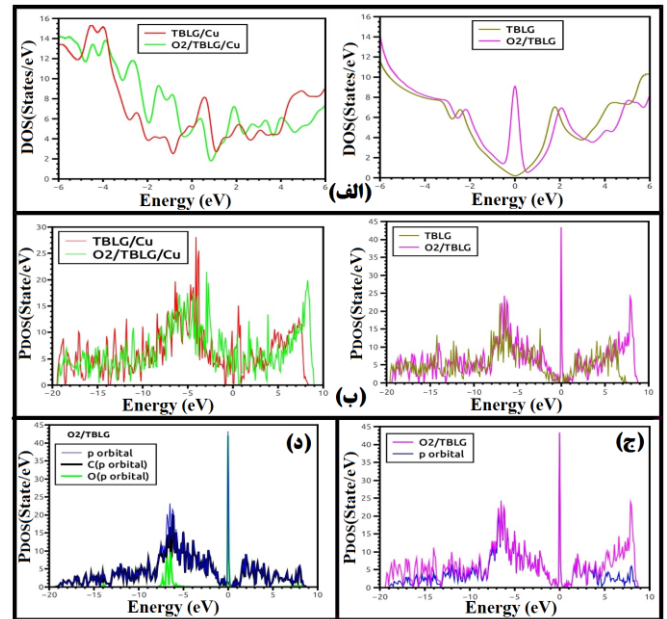
شکل ۴: انتقال بار پیش و پس از جذب اکسیژن، پیش از جذب، بار الکترونی اتم ها با رنگ قرمز و بعد از جذب با رنگ مشکی مشخص شده است. محور افقی در نمودارها شماره اتم را نشان می دهد. الف) انتقال بار صورت گرفته پیش و بعد از جذب مولکول اکسیژن بر گرافن دولایه پیچ خورده با ناخالصی مس و اوربیتال های متفاوت. ب) انتقال بار صورت گرفته پیش و بعد از جذب مولکول اکسیژن بر گرافن دولایه پیچ خورده با ناخالصی مس و اوربیتال های متفاوت.

برای جذب مولکول اکسیژن بر گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس، انتقال بار صورت گرفته ۰/۶۵ الکترون است که بیش از ۴ برابر مقدار محاسبه شده برای گرافن دو لایه پیچ خورده خالص است. بنابراین، می توان بیان کرد که گرافن دولایه پیچ خورده با ناخالصی مس قابلیت بیشتری در شناسایی و جذب مولکول اکسیژن دارد. نمودار چگالی حالات بهینه ترین حالت جذب مولکول اکسیژن بر گرافن دولایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس در شکل ۵-الف و ب) نشان داده شده است. تغییرات ایجاد شده در چگالی حالات نشان دهنده جذب مولکول اکسیژن بر هر دو پیکربندی است. با جذب اکسیژن بر گرافن دولایه پیچ خورده قله تیزی در نزدیکی انرژی فرمی مشاهده می شود، (شکل ۵-ب) که با مشاهده افزایش سطح زیر نمودار

در ساختار می شود. برای بهینه ترین پیکربندی، انرژی جذب اکسیژن برای گرافن دو لایه پیچ خورده ۰/۱۶- الکترون ولت و برای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس ۴/۴۶- الکترون ولت محاسبه شد. انرژی فرمی برای گرافن دو لایه پیچ خورده بعد از جذب اکسیژن از ۰/۵۱- الکترون ولت به ۰/۸۸- الکترون ولت و برای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس از ۰/۳۸- الکترون ولت به ۰/۹۸- الکترون ولت تغییر کرد. همچنین پس از جذب مولکول اکسیژن ساختار باند الکترونی گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس تغییر کرده و تراکم نوارها در نزدیکی انرژی فرمی ایجاد شد که می توان آن را در نتیجه جذب مولکول اکسیژن دانست. با جذب مولکول اکسیژن بر گرافن دو لایه پیچ خورده خالص، باری برابر با ۰/۱۵ الکترون از گرافن دو لایه پیچ خورده به مولکول اکسیژن منتقل شد و این مقدار برای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس ۰/۶۵ الکترون محاسبه شد. انرژی جذب، تغییرات انرژی فرمی، ساختار باند نواری و چگالی حالات الکترونی و جزئی همگی حکایت از افزایش حسگری گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس نسبت به گرافن دو لایه پیچ خورده خالص دارد. نتایج محاسبات زمان بازیابی حسگری ساختارهای گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس نشان داد حسگر مبتنی بر گرافن دو لایه خالص پیچ خورده در دماهای کمتر از دمای اتاق و گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس در دماهای بالاتر از دمای اتاق کاربرد دارند. دمای کاری حسگر اکسیژن برای گرافن دو لایه پیچ خورده ۶۰ کلوین با زمان کاری ۲۸ ثانیه و برای گرافن دو لایه پیچ خورده با ناخالصی مس ۱۶۰۰ کلوین با زمان کاری ۱۱۸ ثانیه بدست آمد.

## مراجع

- [1] J. Sarabadani, A. Naji, R. Asgari, R. Podgornik, "Many-body effects in the van der Waals-Casimir interaction between graphene layers," *Physical Review B*, 84, 155407, 2011.
- [2] L.Huang, "Van Der Waals Stacking of Two-Dimensional Materials," Cornell University, 2017.
- [3] M. Junaid, W. Gunawan, "Analysis of band gap in AA and Ab stacked bilayer graphene by



شکل ۵: الف) مقایسه چگالی حالات الکترونی گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس پیش و بعد از جذب مولکول اکسیژن. ب) مقایسه چگالی حالات جزئی گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس پیش و بعد از جذب مولکول اکسیژن. ج) مقایسه سهم اوربیتال **p** در چگالی حالات جزئی برای پیکربندی جذب مولکول اکسیژن بر گرافن دو لایه پیچ خورده. د) مقایسه سهم اوربیتال **p** اتم های کربن و اکسیژن نسبت اوربیتال **p** در پیکربندی جذب اکسیژن بر گرافن دو لایه پیچ خورده.

جدول ۲: انرژی فرمی، انرژی جذب و فاصله مولکول اکسیژن تا جذب برای حالات مختلف جذب بر گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس. (انرژی ها بر حسب الکترون ولت و فاصله بر حسب آنگستروم)

O2/TBLG			O2/TBLG/Cu			پیکربندی
d	$E_{fermi}$	$E_{Ads}$	d	$E_{fermi}$	$E_{Ads}$	
۳/۶۴	-۰/۹۵۲۳	-۰/۱۰۰۸	-	-۰/۶۳۳۴	-۳/۳۵۱۸	(I)
۳/۵۹	-۰/۹۵۰۵	-۰/۱۰۲۹	-	-۰/۶۳۳۷	-۳/۵۴۰۱	(II)
۳/۳۴	-۰/۹۱۰۴	-۰/۱۱۷۴	-	-۰/۷۱۸۷	-۳/۶۸۵۸	(III)
۲/۶۸	-۰/۸۸۲۴	-۰/۱۶۰۲	-	-۰/۹۷۶۷	-۴/۲۶۸۸	(IV)

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از نظریه تابعی چگالی، ویژگی ساختاری و الکترونی گرافن دو لایه پیچ خورده با و بدون ناخالصی مس برای شناسایی و جذب اکسیژن مطالعه شد. پیکربندی های ممکن بهینه سازی و مکانیسم جذب، چگالی حالات الکترونی، چگالی حالات جزئی، فرایند انتقال بار، نواری انرژی و زمان بازیابی حسگر برای بهینه ترین ساختار محاسبه و نتایج ارائه شد. نتایج حاصل از محاسبات نشان داد افزودن ناخالصی مس به گرافن دو لایه پیچ خورده منجر به افزایش قابلیت جذب اکسیژن

- [11] S. Lisi, X. LU, T. Benschop, T. de Jong, P. Stepanov, J. Duran, F. Margot, I. Cucchi, E. Cappelli, A. Hunter, "Observation of flat bands in twisted bilayer graphene," *Nature Physics*, 17, 189-193, 2021.
- [12] A. Sharpe, E. Fox, A. Barnard, J. Finney, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Kastner, D. Goldhaber-Gordon, "Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene," *Science*, 365, 605-608, 2019.
- [13] Y. Saito, J. Ge, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Young, "Independent superconductors and correlated insulators in twisted bilayer graphene," *Nature Physics*, 16, 926-930, 2020.
- [14] J. Yin, "Selectively enhanced photocurrent generation in twisted bilayer graphene with van Hove singularity," *Nature communications*, 7, 1-8, 2016.
- [15] L. Brown, R. Hovden, P. Huang, M. Wojcik, D. Muller, J. Park, "Twinning and twisting of tri- and bilayer graphene," *Nano letters*, 12, 1609-1615, 2012.
- [16] F. Müller-Plathe, "A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity," *The Journal of chemical physics*, 106, 6082-6085, 1997.
- [17] C. Kane, J. Moore, "Topological insulators," *Physics World*, 24, 32, 2011.
- [18] M. Park, Y. Kim, G. Cho, S. Lee, "Higher-order topological insulator in twisted bilayer graphene," *Physical review letters*, 123, 216803, 2019.
- [19] S. Varghese, S. Lonkar, K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala, "Recent advances in graphene based gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 218, 160-183, 2015.
- [20] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones, M. Dresselhaus, "The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons," *Reports on Progress in Physics*, 75, 062501, 2012.
- Hamiltonian tight binding method," 2019 IEEE International Conference on Sensors and Nanotechnology. IEEE, 2019.
- [4] J. L. Dos Santos, N. M. R Peres, A. C. Neto, "Graphene bilayer with a twist: Electronic structure," *Physical review letters*, 99, 256802, 2007.
- [5] S. Lisi, X. Lu, T. Benschop, T. de Jong, P. Stepanov, J. Duran, F. Margot, I. Cucchi, E. Cappelli, A. Hunter, "Observation of flat bands in twisted bilayer graphene," *Nature Physics*, 17, 189-193, 2021.
- [6] L. Sun, Z. Wang, Y. Wang, L. Zhao, Y. Li, B. Chen, S. Huang, S. Zhang, W. Wang, D. Pei, F. Hongwei, S. Zhong, H. Liu, J. Zhang, L. Tong, Y. Chen, Z. Li, M. Rümmele, K. Novoselov, H. Peng, L. Lin, Z. Liu, "Hetero-site nucleation for growing twisted bilayer graphene with a wide range of twist angles," *Nature Communications*, 12, 1-8, 2021.
- [7] A. Scarcello, F. Alessandro, M. Polanco, C. Gomez, D. Perez, E. Curcio, L. Caputi, "Evidence of massless Dirac fermions in graphitic shells encapsulating hollow iron microparticles," *Applied Surface Science*, 546, 149103, 2021.
- [8] P. Novelli, I. Torre, F. Koppens, F. Taddei, M. Polini, "Optical and plasmonic properties of twisted bilayer graphene: Impact of interlayer tunneling asymmetry and ground-state charge inhomogeneity," *Physical Review B*, 102, 125403, 2020.
- [9] F. Yang, B. Song, "Near-field thermal transport between twisted bilayer graphene," *arXiv preprint arXiv:2103.00477*, 2021.
- [10] I. Torre, D. Barcons-Ruiz, H. Herzig-Sheinfux, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Krishna Kumar, F. Koppens, "Nano-imaging photoresponse in a moiré unit cell," *Nature Communications*, 12, 1640, 2021.



- [21] D. Düzenli, “A comparative density functional study of hydrogen peroxide adsorption and activation on the graphene surface doped with N, B, S, Pd, Pt, Au, Ag, and Cu atoms.” *Physical Chemistry C*, 120, 20149-20157, 2016.
- [22] E. Mohammadi-Manesh, M. Vaezzadeh, M. Saeidi, “Cu-and CuO-decorated graphene as a nanosensor for H<sub>2</sub>S detection at room temperature,” *Surface Science*, 636, 36-41, 2015.
- [23] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, R. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Condensed matter*, 21, 395502, 2009.
- [24] H. Monkhorst, J. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, 13, 5188, 1976.
- [25] G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, L. Magaud, “Localization of Dirac electrons in rotated graphene bilayers,” *Nano letters*, 10, 804-808, 2010.
- [26] E. Mele, “Interlayer coupling in rotationally faulted multilayer graphenes,” *Applied Physics*, 45, 154004, 2012.
- [27] A. Roy, P. Hridis K, “Tetrahedral bonding in twisted bilayer graphene by carbon intercalation,” *The European Physical Journal B*, 90, 1-6, 2017.
- [28] A. Gaiardo, P. Bellutti, B. Fabbri, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, G. Zonta, “Chemoresistive gas sensor based on SiC thick film: possible distinctive sensing properties between H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>,” *Procedia Engineering*, 168, 276-279, 2016.

# Investigation of Structural, Electronic Properties of Cu-doped twisted bilayer graphene as Oxygen sensor

H.Rakhshbahar; E. Mohammadi-Manesh\*

Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

**Abstract:** Twisted Bilayer Graphene (TBLG) is formed when two layers of graphene are twisted at a small angle. In this paper, the electrical structure, adsorption mechanism, density of states (DOS), partial density of states (PDOS), charge transfer process, band structure and TBLG recovery time with and without copper impurities have been investigated to identify oxygen. Changes in Fermi energy, adsorption energy, increase in the area under the DOS confirm the increase in sensory properties of Cu-doped TBLG. The results also showed that Cu-doped TBLG semiconductor acquires conductive properties by adsorbing oxygen. On the other hand, the calculated results for Cu-doped TBLG recovery time show that oxygen adsorption on this structure is more stable compared to TBLG. Accordingly, the Cu-doped TBLG compound for sensor applications at temperatures above room temperature and TBLG at temperatures below room temperature are introduced. The working temperature of the oxygen sensor was 60 K for TBLG with a working time of 28 S and 1600 K for the Cu-doped TBLG with a working time of 118 S.

**Keywords:** Copper, Density Functional Theory (DFT), Oxygen, Twisted bilayer graphene.