Optoelectronic (2026) 8(4): 87-97
DOI: 10.30473/jphys.2025.76062.1262
Received: 08 Oct 2025 Accepted: 29 Dec 2025

Optoelectronic

Open Access

ORIGINAL ARTICLE

Investigation of the Electronic and Structural Properties of the Adsorption of Boron Atoms and Nanoclusters on Monolayer Graphene and Between Two Graphene Layers

Maryam Goudarzi[1*], Sara Sadat Parhizgar[2], Javad Beheshtian[3]

1 Assistant Professor, Department of Physics, Bo.C., Islamic Azad University, Borujerd, Iran.
2 Assistant Professor, Plasma Physics Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3 Associate Professor, Department of Chemistry, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran.

Correspondence
Fatemeh Moslemi
Email: 2003020292@iau.ir

How to cite
Goudarzi, M. Parhizgar, S.S. Beheshtian, J. (2026). Investigation of the Electronic and Structural Properties of the Adsorption of Boron Atoms and Nanoclusters on Monolayer Graphene and Between Two Graphene Layers, Optoelectronic, 8(4), 87-97.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction: Graphene, a two-dimensional material with unique electronic and optical properties, has attracted extensive attention in nanoelectronics, optoelectronics, and sensing. However, its zero intrinsic band gap limits semiconductor applications. Boron doping and cluster adsorption are effective strategies for tuning graphene's electronic structure. Boron incorporation can induce p-type behavior, modify carrier properties, and enhance electrochemical, catalytic, and sensing performance. Small boron clusters, particularly B_{10} and B_{12}, also exhibit distinctive electronic and magnetic properties and can induce band-gap opening and changes in the density of states. Our previous studies showed that boron adsorption on monolayer graphene can generate band gaps of 0.4–1 eV. Here, the effects of B_2, B_3, B_{10}, and B_{12} clusters adsorbed on monolayer and bilayer graphene are systematically investigated using density functional theory (DFT) and the CASTEP code. This study provides comparative insights into the structural, electronic, and magnetic properties of boron–graphene systems.

Computational Methods: All structural optimizations and property calculations were performed using the CASTEP code. Monolayer and bilayer graphene were modeled using 5 × 5 supercells, with the bilayer configuration constructed according to the Bernal stacking method [1,2]. An initial interlayer distance of 10 Å was considered. Under periodic boundary conditions, the lattice parameters were set to $a = b = 12.3$ Å and $\gamma = 120°$. A vacuum spacing of 50 Å along the direction perpendicular to the graphene planes was introduced to prevent interactions between periodic supercells [3,4]. The C–C bond length was set to 1.42 Å.

Ultrasoft pseudopotentials were employed, and the exchange-correlation functional was described within the generalized gradient approximation (GGA), using the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional [5]. A plane-wave cutoff energy of 340 eV was used. The maximum spacing between reciprocal-space sampling points was set to 0.03 $Å^{-1}$, and an electronic smearing of 0.01 eV was applied. Structural optimization was continued until the residual forces on all atoms were below 0.02 eV/Å.

The adsorption energy for systems containing monolayer graphene was calculated using Eq. (1), while that for bilayer graphene systems was obtained from Eq. (2):

$$E_{adsorption} = E_{(B_n/nB+graphene)} - E_{graphene} - E_{B_n/nB} \quad (1)$$

$$E_{adsorption} = E_{(B_n+bilayergraphene)} - E_{bilayergraphene} - E_{B_n} \quad (2)$$

where $E_{(B_n/nB+graphene)}$ and $E_{(B_n+bilayergraphene)}$ represent the total energies of monolayer and bilayer graphene, respectively, with n boron

atoms or a boron cluster adsorbed on the graphene structure. $E_{graphene}$ and $E_{bilayergraphene}$ denote the total energies of pristine monolayer and bilayer graphene, respectively, while $E_{B_n/nB}$ represents the total energy of the isolated *n* boron atoms or boron cluster [6–8].

First, the selected boron clusters and pristine monolayer (G) or bilayer (GG) graphene structures were fully optimized. Subsequently, the structural and electronic properties of the resulting graphene–boron systems were investigated.

Results and Discussion: Optimization results indicate that the B_{10} cluster is stable and nonmagnetic, whereas B_{12} exhibits weak magnetism, consistent with previous theoretical studies [9,10]. These clusters retain their structural stability upon interaction with graphene.

After structural optimization, B_2, B_3, B_{10}, and B_{12} clusters were adsorbed on monolayer graphene or inserted between bilayer graphene sheets. For B_2 adsorption, the most stable configuration corresponds to the C–C bond site, where the adjacent C–C distance increases from 1.42 to 1.527 Å and a B–C bond of 1.609 Å is formed. B_3 adsorption increases the adjacent C–C distance to 1.504 Å and produces B–C bonds of approximately 1.602 Å. Adsorption of B_{10} substantially distorts the cluster and increases the neighboring C–C distance to 1.518 Å, with a maximum B–C bond length of 1.603 Å. When B_{10} is placed between graphene layers, it forms three bonds with each layer, resulting in a significant structural rearrangement and reducing the interlayer distance from 10 to 5.843 Å. In contrast, B_{12} undergoes only minor structural changes. Its adsorption on monolayer graphene produces a single B–C bond of 1.703 Å and is accompanied by an interatomic charge redistribution. Between two graphene layers, B_{12} forms two B–C bonds of 1.683 Å and decreases the interlayer distance to 7.611 Å.

Charge-transfer analysis shows that graphene acquires negative charges of 0.22, 0.38, 0.87, 0.59, 0.15, and 0.28 e for B_2, B_3, B_{10}/G, B_{10}/GG, B_{12}/G, and B_{12}/GG, respectively. The corresponding adsorption energies are −1.122, −1.013, −1.087, −2.020, −0.258, and −1.924 eV. Based on the conventional adsorption-energy criteria [11,12], all configurations exhibit chemisorption except B_{12}/G, which corresponds to physisorption.

Electronic-structure calculations reveal that B_2/G is spin-polarized and exhibits a pseudometallic character, with a magnetic moment of 0.83 μB. B_3/G is nonmagnetic and develops a band gap of 0.553 eV, converting graphene into a semiconductor. B_{10}/G is also nonmagnetic and shows a band gap of 0.870 eV, while B_{10}/GG exhibits a smaller indirect gap of 0.144 eV. B_{12}/G is weakly magnetic, with spin-dependent gaps of 0.075 and 0.057 eV. In contrast, B_{12}/GG becomes metallic because additional states cross the Fermi level.

Overall, magnetism is observed only in B_2/G, B_{12}/G, and B_{12}/GG. These results demonstrate that the type of boron cluster plays a decisive role in inducing magnetism and tuning the electronic properties of graphene, suggesting potential applications of B_2- and B_{12}-functionalized graphene in spintronic devices.

Conclusion: This study systematically investigated the structural, electronic, and magnetic properties of monolayer and bilayer graphene modified by boron atoms and clusters. The results show that B_{10} is stable and nonmagnetic, whereas B_{12} is stable and magnetic, with these characteristics largely preserved upon interaction with graphene. Boron adsorption significantly modifies graphene's electronic structure, including its band gap, density of states, and magnetic properties. In monolayer graphene, B_2 and B_{12} induce magnetism, with band gaps of 0.075–0.057 eV for B_{12}/G, while B_{10} produces a larger gap of 0.870 eV. In bilayer graphene, B_{10} and B_{12} substantially modify the interlayer distance and induce weak magnetism. The adsorption energies indicate predominantly chemisorptive

interactions, except for B_{12}/G. Overall, these findings demonstrate that boron-cluster selection provides an effective strategy for tailoring graphene properties for spintronics, field-effect transistors, gas sensors, catalysis, and energy-storage applications.

References

[1] Rozhkov, A. V., Sboychskov, A. O., Rakhmanov, A. L. & Nori, F. (2016) Electronic properties of graphene-based bilayer systems, Physics Reports 648 1–104.

[2] McHugh, J. G., Mouratidis, P. & Jolley, K. (2023) Stacking-mediated diffusion of ruthenium nanoclusters in bilayer graphene and graphite, Applied Surface Science 607. 154912-154921.

[3] Charlier, J., Michenaud, J.P. & Gonze, X. (1992) First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite, Phys. Rev. B 46 4531.

[4] Latil, S. & Henrard, L. (2006) Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films, Phys. Rev. Lett. 97.036803.

[5] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. L 77 3865-3868.

[6] Goudarzi, M., Parhizgar, S. S. & Beheshtian, J. (2019) Electronic and optical properties of vacancy and B, N, O and F doped graphene: DFT study, Opto-Electronics Review 27. 130–136.

[7] Goudarzi, M. & Tahamtan, Sh. (2022) AbInitio Studyof Mono-Layer Graphene as an Electronicalor Optical Sensor for Detecting Atoms in the Second Row of the Periodic Table, Optoelectronic. 4(1), 87-94

[8] 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.

[9] Pérez, L. A., & Ugalde, J. M. (2021). Structural and magnetic evolution of boron clusters: A DFT study of B10 and B12. Journal of Physical Chemistry A, 125(12), 2655–2662.

[10] Zhai, H. J., Kiran, B., Li, J., & Wang, L. S. (2009). Origin of the unusual stability of B12 and B13+ clusters. Inorganic Chemistry, 48(20), 9965–9967.

[11] Webb, P.A. (2003) Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and Their Applications to Catalysis (San Diego: MIC Technical Publications,), 1–12.

[12] M. Kralik. Adsorption, chemisorption, and catalysis. Chem. Pap. 68 (2014) 1625-1638**.**

A B S T R A C T

In this study, the effect of adsorption of two and three boron atoms as well as B_{10} and B_{12} clusters on the structure and properties of monolayer and bilayer graphene has been investigated. The results show that the adsorption of these clusters particularly B_2 on monolayer graphene and B_{12} both on monolayer and between bilayer graphene—induces magnetic properties in the structure. The adsorption of boron clusters also leads to significant changes in the electronic properties of graphene, including the opening of a band gap and alterations in spin characteristics. Most of the adsorption processes occur chemically; however, the adsorption of B_{12} on monolayer graphene is physical in nature and is with weaker bond. These findings highlight the high potential of boron clusters for engineering the properties of graphene in future electronic and spintronic applications.

K E Y W O R D S

Electronic Properties, Structural Properties, Boron Nanocluster, Monolayer Graphene, Bilayer Graphene.

© 2026, by the author(s). Published by Payame Noor University, Tehran, Iran.
This is an open access article under the CC BY 4.0 license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

سال هشتم، شماره چهارم، پیاپی بیست و پنجم، تابستان ۱۴۰۵ (۸۷–۹۷)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۸

DOI: 10.30473/jphys.2025.76062.1262

فصلنامه علمی

اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

بررسی خواص الکترونیکی و ساختاری جذب اتم‌ها و نانوکلاسترهای بور روی گرافن تک لایه و بین دو لایه گرافن

مریم گودرزی[1*]، سارا سادات پرهیزگار[2]، جواد بهشتیان[3]

۱ استادیار، گروه فیزیک، واحد بروجرد، دانشگاه آزاد اسلامی، بروجرد، ایران.

۲ استادیار، مرکز تحقیقات پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۳ دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت معلم شهید رجایی، تهران، ایران.

نویسنده مسئول:
مریم گودرزی
رایانامه: 2003020292@iau.ir

چکیده

در این مطالعه، تأثیر جذب دو و سه اتم بور و کلاسترهای B_{10} و B_{12} بر ساختار و خواص گرافن تک لایه و دولایه بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که جذب این کلاسترها به‌ویژه B_2 روی تک‌لایه گرافن و B_{12} هم روی تک‌لایه و هم بین دو لایه گرافن، موجب القای خاصیت مغناطیسی در ساختار می‌شود. جذب کلاسترهای بور همچنین باعث تغییرات قابل توجهی در خواص الکترونیکی گرافن از جمله ایجاد گاف باند و دگرگونی در ویژگی‌های اسپینی می‌شود. اغلب فرآیندهای جذب به‌صورت شیمیایی انجام می‌گیرند؛ اما جذب B_{12} روی تک‌لایه گرافن از نوع فیزیکی و با پیوند ضعیف‌تری همراه است. این نتایج نشان‌دهندهٔ پتانسیل بالای کلاسترهای بور برای مهندسی خواص گرافن در کاربردهای الکترونیکی و اسپینترونیکی آینده است.

واژه‌های کلیدی

خواص الکترونیکی، خواص ساختاری، نانوکلاستر بور، گرافن تک لایه، گرافن دو لایه.

استناد به این مقاله:

مریم گودرزی، سارا سادات پرهیزگار، جواد بهشتیان (۱۴۰۵). بررسی خواص الکترونیکی و ساختاری جذب اتم‌ها و نانوکلاسترهای بور روی گرافن تک لایه و بین دو لایه گرافن. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، ۸(۴)، ۸۷–۹۷.

© 2026, by the author(s). Published by Payame Noor University, Tehran, Iran.
This is an open access article under the CC BY 4.0 license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

مقدمه

گرافن یکی از پرکاربردترین مواد دوبعدی است که به‌دلیل ساختار لانه‌زنبوری، تحرک زیاد حامل‌های بار، گاف نواری صفر و خواص نوری و الکترونیکی منحصربه‌فرد، توجه گسترده‌ای را در زمینه‌های نانوالکترونیک، اپتوالکترونیک و حسگرهای مولکولی به خود جلب کرده است [۱-۵]. با این حال، نبود گاف انرژی ذاتی در گرافن، کاربرد آن را در بسیاری از سامانه‌های نیمه‌رسانا محدود کرده است. یکی از راهکارهای موثر برای کنترل خواص الکترونیکی گرافن، استفاده از آلاینده‌ها یا جذب کلاسترها و اتم‌های فعال بر سطح یا میان لایه‌های گرافن است [۶-۱۴].

بور یک عنصر جذاب در جدول تناوبی و همسایهٔ نزدیک کربن و تنها عضو غیر فلز در گروه III است که در سال‌های اخیر ترکیب آن با گرافن به‌عنوان یکی از راهبردهای مؤثر برای بهبود و تنظیم خواص این ماده دوبعدی مورد توجه گسترده قرار گرفته است. جایگزینی اتم‌های کربن با بور در شبکه گرافنی، ویژگی p-type القا می‌کند، گاف نواری ایجاد کرده و چگالی و تحرک حامل‌های بار را تغییر می‌دهد که در نهایت به بهبود خواص الکتروشیمیایی و فعالیت کاتالیستی منجر می‌شود [۱۵-۲۲]. علاوه بر آلایش اتمی، استفاده از کلاسترهای بور نیز به‌عنوان رویکردی نوین برای اصلاح خواص گرافن مطرح شده است. بور، به‌عنوان یک عنصر کم‌الکترون با توانایی تشکیل پیوندهای چندمرکزه، قابلیت بالایی در ایجاد ساختارهای کلاسترهای پایدار دارد [۲۳]. این کلاسترها، به‌ویژه در اندازه‌های کوچک مانند B_{10} و B_{12}، دارای ویژگی‌های الکترونیکی و مغناطیسی منحصربه‌فردی هستند که می‌توانند در تعامل با شبکه کربنی، موجب ایجاد گاف انرژی، تغییر چگالی حالات و بهبود پاسخ نوری ماده شوند [۲۴]. این قابلیت‌ها سبب شده است که کلاسترهای بور، به‌ویژه B_{10} و B_{12}، به‌عنوان عوامل اصلاح‌کننده و تقویت‌کننده در طراحی نانوکامپوزیت‌های گرافنی مورد توجه ویژه جامعه علمی قرار گیرند. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که جذب کلاسترهای بور – نیتروژن بر گرافن می‌تواند گاف اپتیکی قابل توجهی (حدود 1/72 eV) ایجاد کند و انرژی بستگی اگزی‌تونی بالا 0/65 eV را سبب شود که برای کاربردهای اپتوالکترونیکی پدیده‌ای ضروری است [۲۵]. در زمینه حسگرهای گازی، آلایش بور موجب افزایش چشمگیر حساسیت گرافن نسبت به گازهایی چون NO_2 و NH_3 می‌شود و امکان شناسایی این گازها در غلظت‌های بسیار پایین را فراهم می‌کند. از سوی دیگر، گرافن آلایش‌یافته با بور به‌عنوان یک کاتالیست غیرفلزی در واکنش‌های مهمی مانند کاهش نیتروژن (NRR)، کاهش اکسیژن (ORR) و تبدیل CO_2 به محصولات شیمیایی ارزشمند، عملکرد قابل توجهی از خود نشان داده است [۲۶]. همچنین، ترکیب گرافن آلایش‌یافته با بور با منابع زیستی علاوه بر ارتقاء عملکرد، رویکردی سازگار با محیط زیست و مبتنی بر اقتصاد چرخشی ارائه می‌دهد. در تحقیق دیگری ثابت شده است که جذب بور روی گرافن رسانش اسپینی را تغییر می‌دهد [۲۷-۲۸] و می‌تواند در ابزار اسپینترونیک به‌کار گرفته شود.

به طور کلی، آلایش گرافن با بور، با اصلاح ساختار الکترونیکی و شیمیایی آن، مسیرهای نوینی را برای استفاده از این ماده در حوزه‌های مختلف از جمله ابرخازن‌ها، باتری‌های فلزی، حسگرهای پیشرفته و کاتالیزورهای شیمیایی هموار کرده و به‌عنوان یک استراتژی کلیدی در توسعه فناوری‌های نوین انرژی و محیط زیست مطرح است.

ما در کار قبلی خود نشان دادیم که آلایش و جذب تک اتم بور درتک لایه گرافن می‌تواند گاف انرژی ۰/۴ تا 1eV ایجاد کند [۸ و ۹]. نتایج ما نشان دهندهٔ نقش ویژهٔ بور در مهندسی گاف نواری بود. در پژوهش حاضر، به‌منظور بررسی اثر تعداد اتم و نوع کلاسترهای بور، ساختارهای گرافن با جذب B_2، B_3، B_{10} و B_{12} در حالت‌های مختلف (سطح تک‌لایه و بین دولایه) به روش‌های محاسباتی DFT با کد CASTEP تحلیل و بررسی شده‌اند. تا جایی که اطلاع داریم، این مقاله نخستین مطالعه‌ای است که اثر جذب کلاسترهای بور مختلف را به صورت مقایسه‌ای روی گرافن تک‌لایه و دولایه بررسی کرده و تغییرات ساختاری، الکترونیکی و مغناطیسی حاصل را با روش محاسباتی DFT تحلیل می‌کند. این کار امکان شناسایی دقیق‌تر مکانیزم‌های تغییر در خواص ساختاری، الکترونیکی و مغناطیسی گرافن را فراهم می‌کند و می‌تواند دیدگاه جدیدی برای مهندسی مواد دوبعدی در حوزه‌های نانوالکترونیک و نانوفوتونیک ایجاد نماید.

روش انجام محاسبات

در این پژوهش برای همهٔ محاسبات بهینه‌سازی و محاسبهٔ خواص ساختارها از کد CASTEP استفاده شده است که تنظیمات آن بدین شرح است: برای مدل‌سازی از سوپرسل ۵×۵ گرافن تک لایه و دولایه استفاده شده که چینش اتم‌های دولایهٔ گرافن مطابق با روش برنال[1] است و فاصلهٔ اولیهٔ بین دولایه ۱۰Å در نظر گرفته شده است [۲۹-۳۰]. با در نظر

1 Bernal

گرفتن شرایط مرزی دوره‌ای، ثابت‌های شبکه عبارتند از a=b=۱۲/۳ Å، $\gamma=120^{\circ}$ و برای جلوگیری از برهمکنش بین دو سوپرسل، فاصلهٔ بین دو سوپرسل c=۵۰Å (در جهت عمود بر صفحات) در نظر گرفته می‌شود [۳۲–۳۱] و طول پیوند کربن–کربن برابر است با C-C=۱/۴۲ Å. پتانسیل به کار گرفته شده ultrasoft و برای جملهٔ XC[1] از تقریب GGA[2] پیشنهاد شده توسط پدرو[3]، براک[4] و انزرهوف[5] (PBE) [۳۳] استفاده شده است. انرژی قطع (E_{cut}) در بهینه کردن ساختار برابر eV ۳۴۰ و بیشینهٔ فاصله بین نقاط د رنظر گرفته شده در شبکه معکوس (K points)، برابر $^{-1}$ Å ۰/۰۳ و پهن‌شدگی ترازها (smearing) برابرeV ۰/۰۱ است. بهینه کردن تا زمانی ادامه می‌یابد که نیروی وارد بر ساختار از ۰/۰۲eV/Å تجاوز نکند.

انرژی جذب ساختارهای شامل گرافن تک لایه از رابطهٔ ۱ و برای ساختارهای شامل گرافن دولایه از رابطهٔ ۲ محاسبه می‌شود:

$$E_{adsorption} = E_{(B_n/nB+graphene)} - E_{graphene} - E_{B_n/nB} \quad (۱)$$

$$E_{adsorption} = E_{(B_n+bilayergraphene)} - E_{bilayergraphene} - E_{B_n} \quad (۲)$$

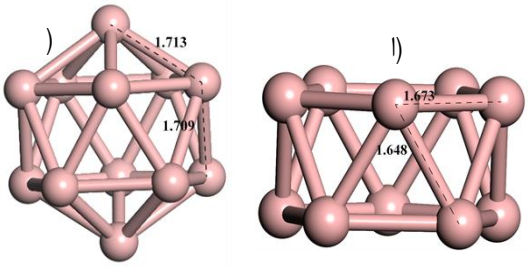
که در آن $E_{(B_n/nB+graphene)}$ و $E_{(B_n+bilayergraphene)}$ انرژی کل گرافن تک لایه یا دولایه در حضور n اتم بور یا کلاستر B_n، $E_{bilayergraphene}$ و $E_{graphene}$ انرژی کل گرافن تک لایه یا دولایهٔ خالص و $E_{B_n/nB}$ انرژی کل n اتم بور یا کلاستر B_n است [۱۰–۸].

در این مقاله ابتدا کلاسترهای مورد نظر و صفحات گرافن تک لایه (G) یا دولایه (GG) را به روشی که گفته شد، بهینه می‌کنیم و سپس خواص ساختاری و الکترونیکی ساختارهای جدید را مطالعه خواهیم کرد.

بحث و نتایج

الف) خواص ساختاری و الکترونیکی کلاسترهای بور

نتایج بهینه‌سازی نشان داد که کلاستری B_{10} پایدار و غیرمغناطیسی است؛ در حالی که کلاستر B_{12} خاصیت مغناطیسی ضعیفی دارد. ساختار کلاسترها بعد از بهینه شدن در شکل ۱ و اطلاعات به‌دست آمده از بهینه‌سازی آنها در جدول ۱ آورده شده است که این نتایج با گزارش Pérez و همکاران [۳۴] هم‌خوانی دارد که بیان کردند کلاسترهای B_{10} و B_{12} از پایدارترین ساختارهای بور با ویژگی‌های الکترونیکی و مغناطیسی متمایز هستند. همچنین Zhai و همکاران [۳۵] پایداری ویژهٔ B_{10} و B_{12} را تأیید کرده‌اند. نتایج پژوهش‌های این محققان انگیزه انتخاب این دو کلاستر خاص در برهمکش با گرافن در تحقیق حاضر بود. نتایج ما در ادامه نشان می‌دهد که این کلاسترها حتی در برهم‌کنش با گرافن نیز پایداری خود را حفظ می‌کنند.



شکل ۱. ساختار کلاسترها بعد از بهینه شدن (الف) کلاستر $\boldsymbol{B_{10}}$ (ب) کلاستر $\boldsymbol{B_{12}}$

جدول ۱. اطلاعات به‌دست آمده از بهینه سازی کلاسترهای B_{10} و B_{12}

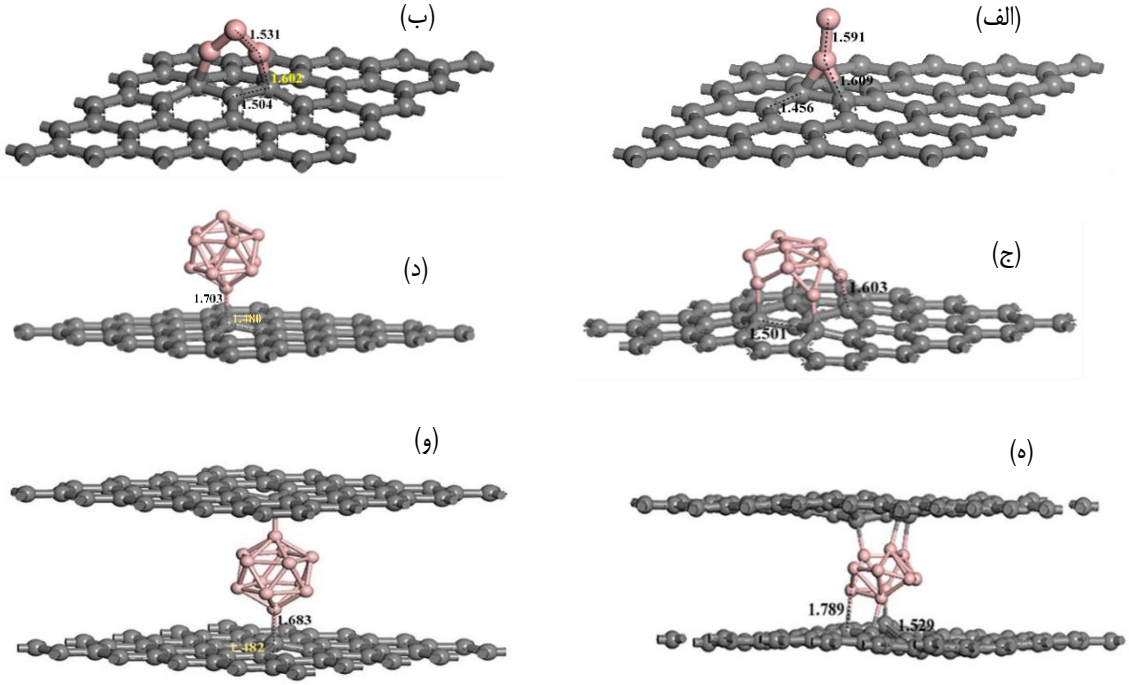
کلاستر	اسپین کل ($\hbar$/۲)	انرژی کل (eV)	گاف انرژی (eV)
B_{10}	–	-۳۰۳۴/۱۳۵۳	۰/۶۶۴
B_{12}	۰/۰۶۴	-۴۳۳۵/۲۹۰۹	۰/۳۰۴ (اسپین بالا) ۰/۲۱۶ (اسپین پایین)

بعد از بهینه‌سازی کلاسترهای مورد نظر و صفحات گرافن، کلاسترها یا اتم‌های بور را روی صفحات گرافن تک لایه یا بین دو لایهٔ گرافن قرار می‌دهیم که در ابتدا فاصلهٔ بین آنها Å ۱۰ است، سپس ساختارهای جدید را بهینه‌سازی کرده و خواص الکترونیکی و تغییر ساختار گرافن تک لایه، دو لایه و کلاسترها را بررسی می‌کنیم. ساختارهای جدید بعد از بهینه شدن در شکل‌های ۲ (الف) تا (و) و نتایج به‌دست آمده از تحلیل ساختاری آنها در جدول ۲ آورده شده است.

ب) خواص ساختاری و الکترونیکی کلاسترهای بور روی صفحات و بین صفحات گرافن

همان طور که ساختارهای بهینه‌شده کلاستر بور روی گرافن در شکل ۲ دیده می‌شود، پایدارترین حالت قرار گرفتن دو اتم بور روی لایهٔ گرافن، همانند قرار گرفتن یک اتم بور [۹]، بالای یک پیوند C-C است؛ به طوری‌که اگر آن را در هر مکانی قرار دهیم، بعد از بهینه‌سازی به سمت مکان گفته‌شده جابه‌جا می‌شود. با این جذب، اتم‌های کربن نزدیک مکان جذب به سمت بالا کشیده می‌شوند و فاصلهٔ بین آنها نیز از Å ۱/۴۲۰ به

1 Exchange-Correlation
2 Generalized Gradient Approximation
3 Perdew
4 Burke
5 Ernzerhof



شکل ۲. ساختار بهینه شدهٔ (الف) جذب دو اتم بور، (ب) جذب سه اتم بور، (ج) جذب کلاستر B_{10}، و (د) جذب کلاستر B_{12} روی گرافن تک لایه، (ه) جذب کلاستر B_{10} و (و) جذب کلاستر B_{12} بین دولایهٔ گرافن

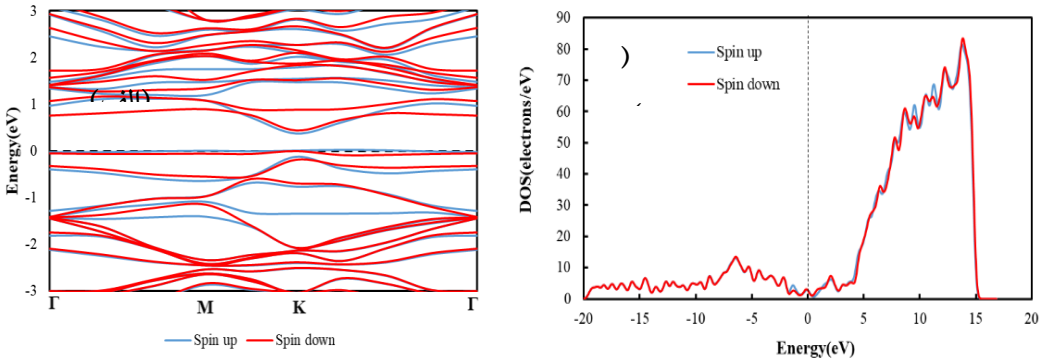
۱/۵۲۷ Å افزایش می‌یابد و اتم بور نزدیک لایهٔ گرافن با دو اتم کربن نزدیکش تشکیل پیوندی به طول ۱/۶۰۹ Å را می‌دهد. در اثر جذب سه اتم بور روی لایه گرافن، اتم‌های کربن نزدیک مکان جذب به سمت بالا کشیده می‌شوند و فاصلهٔ بین آنها نیز تا ۱/۵۰۴ Å افزایش می‌یابد و دو اتم بور نزدیک لایهٔ گرافن هر کدام با یک اتم کربن تشکیل پیوند می‌دهند که طول پیوند آنها برابر ۶۰۲/۱ Å است. با جذب نانو کلاستر B_{10} روی گرافن تک لایه ساختار این نانو کلاستر کاملا تغییر می‌کند و اتم‌های کربن نزدیک مکان جذب به سمت بالا کشیده می‌شوند و فاصلهٔ بین آنها نیز تا ۱/۵۱۸ Å افزایش می‌یابد. اتم‌های بور نزدیک لایهٔ گرافن نیز با اتم‌های کربن تشکیل پیوند می‌دهند که بزرگ‌ترین طول پیوند بین آنها برابر ۶۰۳/۱ Å است. با قرار گرفتن نانوکلاستری B_{10} بین دو لایهٔ گرافن، ساختار این نانو کلاستر تغییر می‌کند و با هر لایهٔ گرافن سه پیوند تشکیل می‌دهد که طول آنها ۱/۶۷۵ Å، ۱/۶۹۴ Å و ۱/۷۸۹ Å است. در نتیجه این جذب لایه‌های گرافن از حالت برنال خارج شده و اتم‌ها با دید از بالای ساختار روی یکدیگر قرار می‌گیرند و فاصلهٔ بین آنها از ۱۰Å به ۵/۸۴۳ Å می‌رسد. علاوه بر جابه‌جایی، لایه‌ها دارای کمی اعوجاج نیز می‌شوند و اتم‌های کربن نزدیک مکان جذب نانوکلاستر به طور تقریبا متقارن به سمت داخل کشیده می‌شوند و فاصلهٔ بین اتم‌های کربن در نزدیکی پیوندها نیز تا ۱/۵۳۱ Å افزایش می‌یابد. در اثر جذب نانوخوشهٔ B_{12} ساختار این نانوکلاستر تغییر چندانی نمی‌کند و در بیشترین تغییر طول پیوند بین دو اتم بور در این ساختار از ۱/۷۰۲ Å به ۱/۷۵۳ Å افزایش می‌یابد. و اتم کربنی که در زیر پایین‌ترین اتم بور نانوکلاستر قرار دارد، به اندازهٔ ۰/۴۳۳ Å به سمت بالا کشیده می‌شود و پیوندی به طول ۱/۷۰۳ Å بین دو اتم ایجاد می‌شود که تنها پیوند بین لایهٔ گرافن و نانوخوشهٔ B_{12} است. طول پیوند بین اتم‌های بور در نانوکلاستر با سه اتم کربن مجاورش با یکدیگر هم‌اندازه و برابر ۱/۴۸۰ Å است. با قرار دادن نانوکلاستر B_{12} بین دو لایهٔ گرافن، دو لایه طوری نسبت به هم جابه‌جا می‌شوند که دو اتم بالا و پایین نانوخوشهٔ B_{12} درست مقابل یک اتم کربن از لایه‌ها قرار بگیرند و با هر لایهٔ گرافن یک پیوند تشکیل دهند که طول هر دوی آنها ۱/۶۸۳ Å است و فاصلهٔ بین دو صفحه از ۱۰Å به ۷/۶۱۱ Å می‌رسد. علاوه بر جابه‌جایی، لایه‌ها دارای کمی اعوجاج نیز می‌شوند و اتم‌های کربن نزدیک مکان جذب نانوکلاستر به طور تقریبا متقارن به سمت داخل کشیده می‌شوند و فاصلهٔ بین اتم‌های کربن که با اتم بور تشکیل پیوند داده‌اند با سه اتم کربن مجاورش برابر ۱/۴۸۲ Å است. طول پیوندهای ساختار نانوخوشهٔ B_{12} نیز تغییر می‌کند به طوری‌که طول پیوند قسمت بالا و پایین نانوکلاستر ۱/۷۵۰ Å و برای قسمت مرکز آن ۱/۶۹۶ Å است. در نتیجهٔ تغییرات گفته‌شده لایه‌های گرافن به مقدار کمی دارای اعوجاج می‌شوند؛ بنابراین هیبریداسیون تمام ساختارهای بررسی‌شده بین sp^2 و sp^3 است.

بعد از بهینه‌شدن ساختارهای بررسی‌شده، لایهٔ گرافن دارای مقداری بار الکتریکی منفی می‌شود که مقدار آن برای ساختارهای نشان‌داده‌شده در شکل ۳ به ترتیب برابر است با

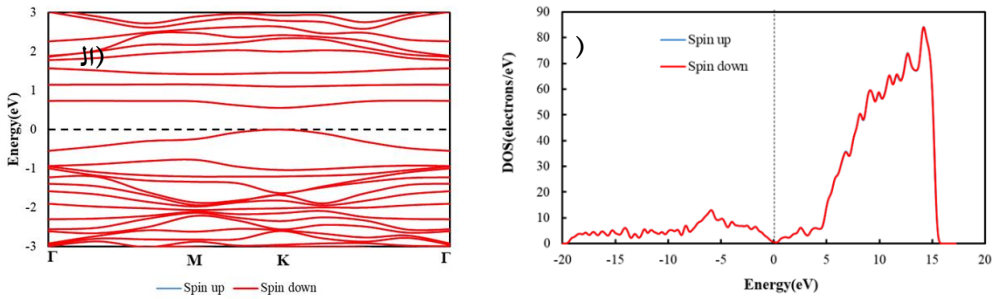
۰/۲۲e، ۰/۳۸e، ۰/۸۷e، ۰/۵۹e، ۰/۱۵e و ۰/۲۸e و انرژی جذب ساختارها که از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه شده است به ترتیب برابر است با ۱/۱۲۲ eV-، ۱/۰۱۳ eV-، ۱/۰۸۷ eV-، ۲/۰۲ eV-، ۰/۲۵۸ eV- و ۱/۹۲۴ eV-. از آنجا که اگر اندازهٔ انرژی جذب ساختار کمتر از ۰/۴ eV باشد، جذب از نوع فیزیکی و اگر بین ۰/۴ eV تا ۱ eV باشد، جذب از نوع شیمیایی است و اگر این انرژی بیشتر از ۱ eV باشد، بین صفحات و کلاستر پیوند شیمیایی به وجود می‌آید [۳۷-۳۶]، جذب بین اتم‌های بور و لایه‌های گرافن در تمام ساختارها جذب شیمیایی است و تنها در حالتی که نانوخوشهٔ B_{12} روی لایهٔ گرافن قرار می‌گیرد، جذب آن از نوع فیزیکی است.

ساختار نواری و چگالی حالات ترکیب‌های بررسی‌شده در شکل‌های ۳ تا ۸ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که از آنجا که مطابق بررسی‌های ما، محققی برهمکنش این کلاسترها را با گرافن بررسی نکرده است؛ بنابراین در تحلیل نتایج کار مقایسه‌ای دیده نمی‌شود. همان طور که از شکل ۳ (الف) و (ب) دیده می‌شود با جذب دو اتم بور روی گرافن تک لایه ساختار نواری اسپین بالا و پایین با یکدیگر متفاوت است و نمونه ممان مغناطیسی $0/82\ \hbar/2$ دارد. بین باند ظرفیت و رسانش به دلیل جذب بور در هر دو حالت باند اضافه وجود دارد که تراز فرمی را قطع می‌کنند؛ در نتیجه نمونه رفتار شبه‌فلزی دارد. همچنین برای اسپین بالا در نزدیکی تراز فرمی نوار تخت است و جرم الکترون در این نوار بیشتر از الکترون با اسپین پایین است؛ در نتیجه در دمای پایین ماده رسانایی با یک جریان پلاریزه اسپینی دارد. در اثر جذب سه اتم بور روی گرافن تک لایه، شکل ۴ (الف) و (ب)، ساختار نواری و چگالی حالات اسپین بالا و پایین با یکدیگر یکسان است و این ساختار دارای خواص مغناطیسی نیست. همچنین باند رسانش به سمت بالا جابه‌جا شده است که در نتیجه این ساختار دارای گاف نواری به اندازهٔ ۰/۵۵۳ eV است که گرافن را به یک نیم‌رسانا تبدیل کرده است.

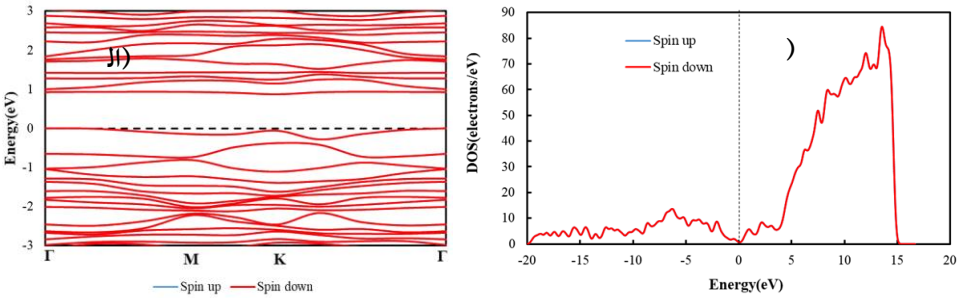
با قرار گرفتن نانوخوشهٔ B_{10} روی گرافن تک لایه، شکل ۵ (الف) و (ب)، ساختار نواری اسپین بالا و پایین با یکدیگر یکسان است و این ساختار دارای خواص مغناطیسی نیست. همچنین باند رسانش به سمت بالا جابه‌جا شده است که در نتیجه این ساختار دارای گاف نواری به اندازهٔ ۰/۸۷۰ eV است؛ در نتیجه این ساختار نیمه رسانای نوع p است. همان طور که از شکل ۶ (الف) و (ب) دیده می‌شود، در حضور نانوخوشهٔ B_{10} بین دو لایهٔ گرافن، ساختار نواری اسپین بالا و پایین با یکدیگر یکسان است و این ساختار دارای خواص مغناطیسی نیست. همچنین این ساختار دارای یک گاف نواری غیر مستقیم کوچک به اندازهٔ ۰/۱۴۴eV است که آن را به یک نیم‌رسانای نوع p تبدیل می‌کند. با قرار گرفتن نانوخوشهٔ B_{12} روی گرافن تک لایه، شکل ۷ (الف) و (ب)، ساختار نواری اسپین بالا و پایین به مقدار کمی با یکدیگر متفاوت است که در نتیجه این ساختار دارای خاصیت مغناطیسی است و باند ظرفیت به سمت پایین و باند رسانش به سمت بالای تراز فرمی جابه‌جا شده است. تعدادی تراز اضافه به دلیل وجود نانوخوشهٔ B_{12} بین دو باند رسانش و ظرفیت ایجاد شده است که باعث گاف نواری غیر مستقیم کوچک به اندازهٔ ۰/۰۷۵eV برای اسپین بالا و ۰/۰۵۷eV برای اسپین پایین شده است. با توجه به شکل ۸ (الف) و (ب) دیده می‌شود که در اثر حضور نانوخوشهٔ B_{12} بین دو لایهٔ گرافن، ساختار نواری اسپین بالا و پایین به مقدار کمی با یکدیگر متفاوت است. همچنین در این ساختار باند ظرفیت به سمت پایین و باند رسانش به بالای تراز فرمی جابه‌جا شده‌اند و تعدادی تراز اضافه به دلیل حضور نانوخوشهٔ B_{12} بین دو باند به وجود آمده که تراز فرمی را قطع می‌کنند؛ بنابراین رفتار فلزی نشان می‌دهد که جریان رسانشی در آن عمدتاً از اوربیتال‌های بور سرچشمه خواهد گرفت.



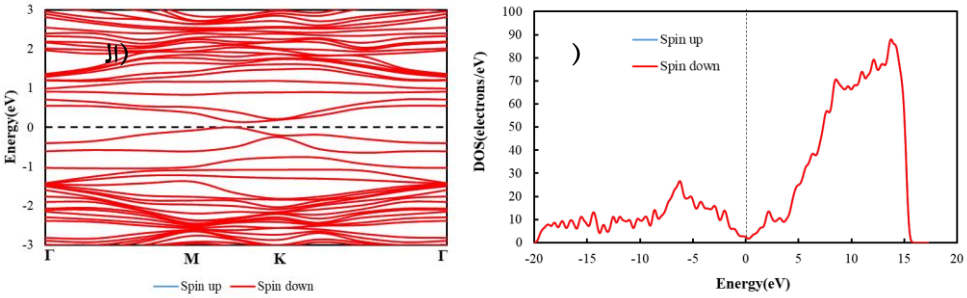
شکل ۳. (الف) ساختار نواری و (ب) چگالی حالات برای جذب دو اتم بور روی گرافن تک لایه



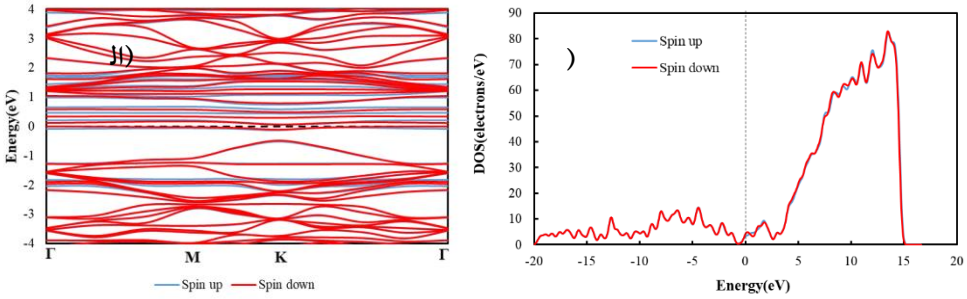
شکل ٤. (الف) ساختار نواری و (ب) چگالی حالات برای جذب سه اتم بور روی گرافن تک لایه



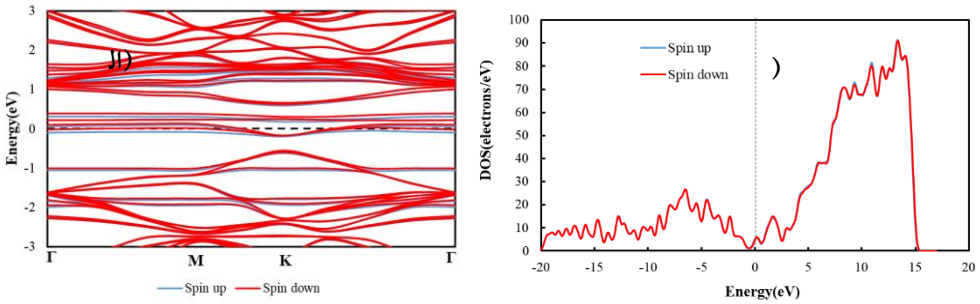
شکل ٥. (الف) ساختار نواری و (ب) چگالی حالات برای جذب کلاستر **B10** روی گرافن تک لایه



شکل ٦. (الف) ساختار نواری و (ب) چگالی حالات جذب کلاستر B_{10} بین دولایهٔ گرافن



شکل ۷. (الف) ساختار نواری و (ب) چگالی حالات برای جذب کلاستر B_{12} روی گرافن تک لایه



شکل ۸. (الف) ساختار نواری و (ب) چگالی حالات برای جذب کلاستر B_{12} بین دو لایهٔ گرافن

با توجه به اطلاعات جدول ۲ و نکات گفته شده، از بین ساختارهای بررسی‌شده تنها ساختارهای گرافن تک لایه با جذب دو اتم بور، گرافن تک لایه با جذب نانوخوشهٔ B_{12} و جذب حفظ می‌شوند؛ همچنین جذب اتم‌ها و کلاسترهای بور به طور قابل توجهی باعث تغییر در ساختار الکترونیکی گرافن شده است و گاف انرژی، توزیع چگالی حالت‌ها و خواص مغناطیسی را تحت

جدول ۲. نتایج به‌دست آمده از تحلیل ساختاری جذب دو اتم بور، جذب سه اتم بور، جذب کلاستر B_{10}، و جذب کلاستر B_{12} روی گرافن تک لایه، جذب کلاستر B_{10} و B_{12} بین دولایهٔ گرافن.

	اسپین کل ($\hbar/2$)	بار روی کلاستر(e)	انرژی جذب(eV)	بیشترین فاصلهٔ بین دو اتم کربن(Å)	فاصلهٔ بین دو لایهٔ گرافن(Å)	گاف انرژی(eV)
Pure G	-----	----	------	1/42	-------	0/000
Pure GG	–––	–––	–––	۱/۴۲	۳/۱۳۱	۰/۰۰۰
G-2B	0/830	-0/22	-1/122	1/527	---	0/000
G-3B	---	-0/38	-1/013	1/504	---	0/553
G-B_{10}	---	−۰/۸۷	−۱/۰۸۷	۱/۵۱۸	–––	۸۷۰0/
G-B_{12}	۰/۰۷۴	−۰/۱۵	−۰/۲۵۸	۱/۴۸۰	–––	۰/۰۷۵ (اسپین بالا) ۰/۰۵۷ (اسپین پایین)
GG-B_{10}	–––	−۰/۵۹	−۲/۰۲۰	۱/۵۳۱	۵/۸۴۳	۰/۱۴۴
GG-B_{12}	۰/۳۲۷	−۰/۲۸	−۱/۹۲۴	۱/۴۸۲	۷/۶۸۴	۰/۰۰۰

نانوخوشهٔ B_{12} بین دو لایهٔ گرافن دارای خاصیت مغناطیسی هستند. از آنجا که گرافن تک لایه و دولایه هر دو یک ساختار غیرمغناطیسی هستند، جذب دو اتم بور و کلاستر B_{12} روی یک لایهٔ گرافن و بین دولایهٔ گرافن عامل مغناطیسی‌شدن ساختار حاصل هستند.

در این پژوهش نشان دادیم که نوع کلاستر (B_2 یا B_{12}) عامل اصلی القای مغناطش در گرافن است؛ بنابراین ساختارهای گرافنی با جذب B_2 و B_{12} می‌توانند در ابزار اسپینترونیک به‌کار گرفته شوند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، خواص ساختاری و الکترونیکی ساختارهای گرافنی تک‌لایه و دولایه تحت تاثیر جذب اتم‌ها و نانوکلاسترهای بور به‌طور جامع بررسی شد. کلاسترهای بور به دلیل پایداری بالا، توانایی تشکیل پیوندهای چندمرکزه و قابلیت القای خاصیت مغناطیسی، گزینه‌ای ویژه برای اصلاح خواص مواد دوبعدی محسوب می‌شوند. نتایج نشان داد که کلاستر B_{10} پایدار و غیرمغناطیسی و کلاستر B_{12} ساختاری پایدار و مغناطیسی است و این ویژگی‌ها حتی در برهم‌کنش با گرافن نیز تاثیر قرار می‌دهد. در تک‌لایه گرافن، کلاسترهای B_2 و B_{12} موجب القای خاصیت مغناطیسی و ایجاد گاف نواری کوچک شدند؛ در حالی‌که در دولایه گرافن، کلاسترهای‌های B_{10} و B_{12} تغییرات عمده‌ای در فاصلهٔ بین لایه‌ها ایجاد کرده و خاصیت مغناطیسی ضعیفی را القا کردند. همچنین محاسبات انرژی جذب نشان داد که برهم‌کنش بور با گرافن عمدتاً از نوع شیمیایی است. در مجموع نانوکلاسترهای B_{12} نسبت به B_{10} اثرات بیشتری بر خواص الکترونیکی گرافن دارند که این موضوع می‌تواند ناشی از ساختار مغناطیسی و پیچیده‌تر بودن کلاستر B_{12} باشد. این نتایج بیانگر آن است که انتخاب نوع کلاستر بور می‌تواند به‌عنوان راهبردی مؤثر برای مهندسی خواص گرافن استفاده شود. چنین قابلیتی مسیرهای نوینی را برای کاربردهای گرافن در حوزه‌های مختلف از جمله طراحی ادوات اسپینترونیکی، توسعه ترانزیستورهای اثر میدان، ساخت حسگرهای فوق حساس گازی و تقویت فعالیت کاتالیستی در واکنش‌های مهم شیمیایی فراهم می‌کند. علاوه بر این، اصلاح ساختاری ناشی از کلاسترهای بور می‌تواند به ارتقای عملکرد گرافن در سامانه‌های ذخیره و تبدیل انرژی مانند باتری‌ها و ابرخازن‌ها کمک نماید.

منابع

[1] Niu, L., Conquest, O. J., Verdi, C., & Stampfl, C. (2024). Electronic and Optical Properties of 2D Heterostructure Bilayers of Graphene, Borophene and 2D Boron Carbides from First Principles. *Nanomaterials*, 14(20), 1659.

[2] Sahoo, P. K., Kumar, N., jena, A., Mishra, s., Lee, C., Lee, S., & Park, S. (2024). Recent progress in graphene and its derived hybrid materials for high-performance supercapacitor electrode applications. *RSC Advances* (14), 1284–1303.

[3] Kahvazi, M. (2024). Monolayer graphene: Revolutionizing graphene field effect transistors (GFETs) and graphene Hall sensor technologies in biomedical applications. *Journal of Manufacturing Innovations*.

[4] Krasheninnikov, A. V., Lin, Y. C., & S uenaga, K. (2024). Graphene bilayer as a template for manufacturing novel encapsulated 2D materials.

References

Nano Letters, 24(41), 12733–12740.
[5] Seiler, A. M., Jacobsen. N., Statz. M., Ferdinandez. N., Falarsi. F., Watanabe. K., Taniguchi. T., Dong. Zh., Levitov. L. S. & Weitz. R. T. (2024). Probing the tunable multi-cone band structure in Bernal bilayer graphene. *Nature Communications*, 15, Article 47342.
[6] Biswas, S., Adhikary, S., & Dutta, S. (2025). Excitonic circular dichroism in boron–nitrogen cluster decorated graphene. *Nanoscale Advances*, 7, 1368–1373.
[7] Janavika, K.; Thangaraj, R.P. Graphene and its Application: A Review. Mater. Today Proc. 2023.
[8] Goudarzi, M., Parhizgar, S. S. & Beheshtian, J. (2019) Electronic and optical properties of vacancy and B, N, O and F doped graphene: DFT study, *Opto-Electronics Review* 27. 130–136.
[9] Goudarzi, M. & Tahamtan, Sh. (2022) AbInitio Studyof Mono-Layer Graphene as an Electronicalor Optical Sensor for Detecting Atoms in the Second Row of the Periodic Table, *Optoelectronic*. 4(1), 87-94. DOI: 10.30473/JPHYS.2022.63863.1110
[10] 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.
[11] Novoselov, K.S., Fal'ko, V.I., Colombo, L., Gellert, P.R., Schwab, M.G. & Kim, K. (2012) A roadmap for graphene, *Nature* 490. 192–200.
[12] Sealy, C. (2013) Graphene takes soft approach to energy storage, Nano Energy (2)1391–1395.
[13] Peng, Y. J., Zhong, K., Wang, B., F. & Xue Y.B. (2013) A printable graphene enhanced composite counter electrode for flexible dye-sensitized solar cells, *Nano Energy* 2 235–240.
[14] Zhong, X., Liu, L., Wang, X. D., Yu, H. Y., Zhuang, G. L., Mei, D. H., Li, X.N. & J. G. (2014) Wang, A radar-like iron based nanohybrid as an efficient and stable electrocatalyst for oxygen reduction, *J. Mater. Chem*. A2. 6703–6707.
[15] Pontes R., Fazzio A. & Dalpian G. (2009) Barrier-free substitutional doping of graphene sheets with boron atoms: Ab initio calculations. *Phys Rev B* 79(3):033412.
[16] Fani S., Tavangar Z. & Kazempour A. (2019) Boron decorated graphene nanosheet as an ultrasensitive sensor: the role of coverage. *J Mol Model* 25(6):166.
[17] Li, Q., Lin, H., Lv, R., Terrones, M., Chi, L. & Hofer W. (2018) Locally induced spin states on graphene by chemical attachment of boron atoms. *Nano Lett* 18(9):5482–7.
[18] Kotakoski, J., Krasheninnikov, A., Ma, Y., Foster, A., Nordlund, K. & Nieminen, R. (2005) B and N ion implantation into carbon nanotubes: Insight from atomistic simulations. *Phys Rev B* 71(20):205408.
[19] Nakada, K. & Ishii, A. (2011) Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation. *Solid State Commun* 151(1). 13–6.
[20] Pašti, I., Jovanović, A., Dobrota, A., Mentus, S., Johansson, B. & Skorodumova N, (2018) Atomic adsorption on pristine graphene along the Periodic Table of Elements – from PBE to non-local functionals. *Appl Surf Sci* 436:433–40.
[21] Yan, W., Li, X., Zhang, X., Cao, X. & Deng M. (2019) Family-dependent magnetism in atomic boron adsorbed armchair graphene nanoribbons. *J Mater Chem C Mater* 7(21):6241–5.
[22] Jubin, S., Rau, A., Barsukov, Y., Ethier, S. & Kaganovich, I. (2022) Boron adatom adsorption on graphene: A case study in computational chemistry methods for surface interactions. *Front. Phys.* 10:908694.
[23] Pérez, L. A., & Ugalde, J. M. (2021). Structural and magnetic evolution of boron clusters: A DFT study of B10 and B12. *Journal of Physical Chemistry A*, 125(12), 2655–2662.
[24] Shams, S., Bindhu, B., Murali, A., Ramesh, R., Souwaileh, A. A., & Han, S. S. (2025). High performance boron nitride/graphene oxide composites modified with sodium thiosulfate for energy storage applications. *Nanoscale Advances*.
[25] Agnoli, S.& Favaro, M. (2016) Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 14. 5002-5025
[26] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I. & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9), 652–655.
[27] Jubin, S., Rau, A., Barsukov, Y., Ethier, S., & Kaganovich, I. (2022). Boron adatom adsorption on graphene: A case study in computational chemistry methods for surface interactions. *Frontiers in Physics*, 10, 908694.
[28] Li, Q., Lin, H., Lv, R., Terrones, M., Chi, L., Hofer, W., et al. (2018). Locally induced spin states on graphene by chemical attachment of boron atoms. *Nano Letters*, 18(9), 5482–5487.
[29] Rozhkov, A. V., Sboychskov, A. O., Rakhmanov, A. L. & Nori, F. (2016) Electronic properties of graphene-based bilayer systems, *Physics Reports* 648 1–104.
[30] McHugh, J. G., Mouratidis, P. & Jolley, K. (2023) Stacking-mediated diffusion of ruthenium nanoclusters in bilayer graphene and graphite, *Applied Surface Science* 607. 154912-154921.
[31] Charlier, J., Michenaud, J.P. & Gonze, X. (1992) First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite, Phys. Rev. B 46 4531.
[32] Latil, S. & Henrard, L. (2006) Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films, *Phys. Rev. Lett.* 97.036803.
[33] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. L 77 3865-3868.
[34] Pérez, L. A., & Ugalde, J. M. (2021). Structural and magnetic evolution of boron clusters: A DFT study of B10 and B12. *Journal of Physical Chemistry A*, 125(12), 2655–2662.
[35] Zhai, H. J., Kiran, B., Li, J., & Wang, L. S. (2009). Origin of the unusual stability of B12 and B13+ clusters. *Inorganic Chemistry*, 48(20), 9965–9967.
[36] Webb, P.A. (2003) Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and Their Applications to Catalysis (*San Diego: MIC Technical Publications*,), 1–12.
[37] M. Kralik. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chem. Pap.* 68 (2014) 1625-1638.