

## بررسی نظری ناخالصی‌های نیکل و طلا بر خواص الکترونیکی گرافن با

### استفاده از نظریه تابعی چگالی

الهام بهروزی کیا<sup>1\*</sup>، عزیزاله شفیع‌خانی<sup>2</sup>

<sup>1</sup>دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، تهران، ایران

<sup>2</sup>گروه فیزیک، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

دریافت: 1396/08/22 ویرایش نهائی: 1397/11/28 پذیرش: 1397/12/25

### چکیده

در این مقاله، خواص الکترونی گرافن در حضور و غیاب ناخالصی‌های نیکل و طلا با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی بررسی می‌شود. در تمامی موارد با استفاده از نتایج به‌دست آمده ساختار الکترونی، چگالی حالت‌ها، پایداری، گاف انرژی و گشتاور مغناطیسی مطالعه شده است. محاسبات ما با استفاده از نرم افزار SIESTA انجام شده و از تقریب‌های LDA و GGA برای پتانسیل تبدیلی-همبستگی استفاده شده است. گرافن بدون ناخالصی فاقد گشتاور مغناطیسی است ولی در گرافن نامنظم این مقدار به‌محل قرارگیری ناخالصی‌های طلا و نیکل بستگی دارد. همچنین ناخالصی‌های نیکل و طلا، سطح را از حالت تخت خارج می‌کند. هیبریداسیون در گرافن با ناخالصی‌های طلا و نیکل بین اوربیتال s اتم هیدروژن با اوربیتال p اتم کربن وجود دارد. همچنین بین اوربیتال d اتم‌های طلا و نیکل با اوربیتال p اتم کربن نیز هیبریداسیون وجود دارد.

**کلیدواژگان:** گرافن، نظریه تابعی چگالی، گرادیان تعمیم یافته

سال 2004 میلادی، گروهی از فیزیکدان‌های دانشگاه

منچستر، به‌سرپرستی اندری گایم و نووسولوف موفق شدند گرافن را در آزمایشگاه تولید کنند. روشی که آنها به‌کار بردند شکافت میکرومکانیکی نام دارد که به‌وسیله آن تک لایه گرافن را از توده گرافیت جداسازی کردند [3و2]. آنچه که موجب اهمیت تحقیقاتی گرافین شده است، خطی بودن طیف انرژی آن (البته در حد انرژی‌های پایین) می‌باشد که بسیار شبیه طیف میدان دیراک برای فرمیون‌های بدون جرم است [4]. با توجه به خطی بودن طیف برای گرافن مشاهده می‌شود که

### مقدمه

کربن به‌عنوان یک عنصر غیرفلزی و فراوان در طبیعت دارای دگرشکلی‌های گوناگون مانند الماس، گرافیت، فولرین‌ها و کربن بی‌شکل می‌باشد. گرافیت یکی از دگرشکلی‌های کربن با ساختار لایه-لایه به‌رنگ سیاه است که از قرار گرفتن شش اتم کربن به‌صورت شش ضلعی‌های منظم پدید آمده است. گرافن یک تک لایه از لایه‌های تشکیل دهنده گرافیت با هیبریداسیون  $Sp^2$  است که در یک ساختار شش ضلعی لانه زنبوری دو بعدی به‌ضخامت یک اتم کربن قرار دارد [1]. در

\*نویسنده مسئول: katrin\_19862000@yahoo.com

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تخصصی 4.0 بین‌المللی می‌باشد.



می‌توان این خواص را مهندسی نمود. به‌همین دلیل ما در این گزارش بر آن هستیم تا اثر ناخالصی نیکل و طلا را بر روی خواص گرافن بررسی کنیم.

### محاسبات

محاسبات خواص ساختاری و الکترونیکی با روش اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی<sup>2</sup> بر اساس تقریب شبه‌پتانسیل<sup>3</sup> انجام شده است. برای این منظور از کد SIESTA [7] با تقریب‌های چگالی موضعی<sup>4</sup> و گرادیان تعمیم یافته<sup>5</sup> و تابع همبستگی-تبادلی<sup>6</sup> PBE استفاده شده است [8]. مجموعه پایه‌ها به‌صورت DZP<sup>7</sup> و انرژی قطع به‌منظور مش‌بندی فضای حقیقی 200Ry است. همه محاسبات در یک ابریاخته با ضخامت 47Å انجام می‌شود. برای بررسی پایداری ساختارها از انرژی همدوسی که عبارت است از مقدار انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوند بین اتم‌ها و تبدیل آن‌ها به اتم‌های منزوی استفاده می‌شود که از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$E_c = \frac{\left( E_{tot} - \sum_i n_i E_i \right)}{n_{tot}}$$

$E_c$  انرژی همدوسی،  $E_{tot}$  انرژی کل،  $n_i$  و  $n_{tot}$  به‌ترتیب تعداد اتم‌های نوع  $i$  و تعداد کل اتم‌ها در ساختار و  $E_i$  انرژی اتم‌های منزوی نوع  $i$  هستند. در واهلش ساختار از روش شیب تعمیم یافته تا جایی که نیروهای بین اتمی این محاسبات کمتر از 0,04eV/Ang شوند، استفاده می‌شود. اندرکنش هسته

شبه‌ذره‌ها در گرافن خیلی متفاوت از آنچه در نیم‌رساناها و فلزات معمول می‌بینیم، رفتار می‌کنند. چرا که طیف انرژی در مورد نیم‌رساناها و فلزات به‌صورت سهموی است. معادله دیراک، ذرات کوانتوم نسبیتی را با اسپین 1/2 توصیف می‌کند. مشخصه اصلی طیف دیراک که از اصول اساسی مکانیک کوانتومی و تئوری نسبیتی حاصل می‌شود، حضور پاد ذرات است. جالب‌تر این که شبیه به آنچه در نظریه میدان‌ها مشاهده می‌شود، حالات با انرژی مثبت و منفی (الکترون‌ها و پوزیترون‌ها) به‌طور عمیقی با هم<sup>1</sup> در ارتباط هستند. این حالات به‌وسیله مؤلفه‌های مختلفی از توابع موج اسپینوری توصیف می‌شوند [5].

حال دیگر روشن است که به‌دلیل ساختار بلوری گرافن، حاملان بار در آن به‌وسیله معادله دیراک توصیف می‌شوند نه به‌وسیله معادله معمول شرودینگر برای ذرات کوانتومی غیرنسبیتی. پدیده‌ای که در مورد گرافن بسیار جالب توجه به‌نظر می‌رسد آن است که حتی هنگامی که سطح انرژی فرمی آن در نقطه دیراک قرار دارد و هیچ حامل بار الکترون یا حفره‌ای در شبکه موجود ندارد، گرافن از خود رسانش نشان می‌دهد، با آن که این رسانش بسیار کمتر از هنگامی است که سطح انرژی فرمی بالاتر یا پایین‌تر از نقطه دیراک قرار دارد [6]. یکی از پرسش‌هایی که از ابتدای پژوهش‌ها بر روی گرافن مطرح بوده و هست، تغییر بعضی از خواص الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی گرافن برای کاربردهای مختلف است. لذا با افزودن ناخالصی

<sup>5</sup>GGA (Generalized Gradient Approximation)

<sup>6</sup> PBE (Perdew Burke and Ernzerhof)

<sup>7</sup>Double Zeta Plus Polarization

<sup>1</sup>Conjugate

<sup>2</sup>Density Functional Theory

<sup>3</sup> Pseudopotentials

<sup>4</sup> LDA (Local Density Approximation)

## نتایج

گرافن‌های  $C_{24}H_{12}$  و  $C_{54}H_{18}$  را به اختصار  $m1$  و  $m2$  می‌نامیم. مدل‌های  $m1$  و  $m2$  در حضور و غیاب ناخالصی نیکل و طلا در شکل‌های 1 تا 5 نشان داده شده است. در تمامی موارد بر اساس نتایج به دست آمده چگالی حالت‌های انرژی، پایداری، گاف انرژی، گشتاور مغناطیسی مدل‌ها مورد بحث قرار گرفته است. از مقدار انرژی هم‌دوسی می‌توان پایداری ساختار را مورد بررسی قرار داد. گاف انرژی تفاوت بین انرژی HOMO و LUMO است. همچنین با مطالعه مراحل شبیه‌سازی در می‌یابیم که صفحه کربن با ورود اتم نیکل و طلا منبسط شده و نیکل و طلا از سطح دور می‌شوند.

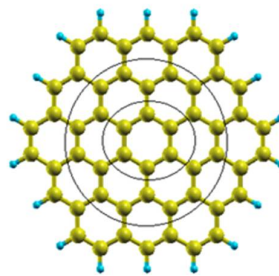
جدول 1. نتایج شبیه‌سازی گرافن بدون ناخالصی

نام مدل	نوع تقریب	Gap(eV)	انرژی هم‌دوسی (eV)
m1	GGA	2,794	-9,367
m1	LDA	1,852	-8,824
m2	GGA	2,808	-9,335
m2	LDA	1,858	-8,778

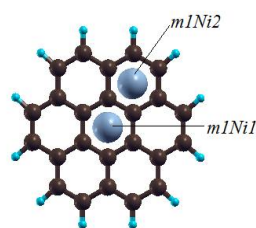
## گرافن

نتایج محاسبات  $m1$  و  $m2$  در جدول 1 نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه مدل، انرژی هم‌دوسی افزایش یافته و مدل ناپایدارتر و گاف انرژی بیشتر می‌گردد. به طوری که محاسبات نشان می‌دهد، با افزایش اندازه گرافن می‌توان انتظار گاف نزدیک به صفر را داشت. تمامی این ساختارها با دقت چهار رقم اعشار مسطح هستند. همچنین گشتاور

اتم‌ها به وسیله شبه پتانسیل‌های بقای نرم ترولیر-مارتینز که توابع غیرموضعی هستند، در فرم کلینمن-بایلندر در نظر گرفته می‌شوند.

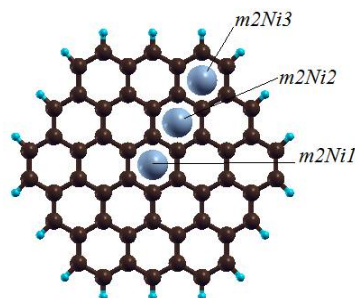


شکل 1. گرافن‌های  $m1$  و  $m2$



شکل 2. گرافن بی‌نظم شده با نیکل مدل  $m1$

همچنین در محاسبات از شبه پتانسیل با الکترون‌های ظرفیت  $H: 1s^1$ ,  $Ni: [Ar] 4s^2 3d^8$ ,  $C: 1s^2 2s^2 2p^2$  و  $Au: [Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$  استفاده شده است [9]. در این مقاله گرافن‌های  $C_{24}H_{12}$  و  $C_{54}H_{18}$  را در حضور و غیاب ناخالصی‌های طلا و نیکل را با استفاده از نرم افزار SIESTA بر اساس نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار می‌دهیم.

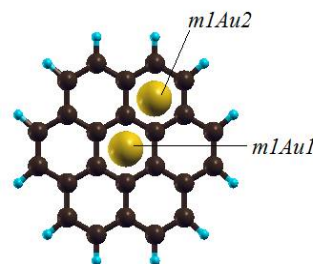


شکل 3. گرافن بی‌نظم شده با نیکل مدل  $m2$

مغناطیسی این مدل‌ها صفر است و اسپین قطبیده نیستند.

جدول 2 نتایج شبیه‌سازی مدل‌های m1 و m2 در حضور نیکل

نام مدل	نوع تقریب	Gap (eV)	انرژی (همدوسی eV)
m1Ni1	GGA	1,487	-9,466
m1Ni1	LDA	1,621	-3,925
m1Ni2	GGA	2,231	-9,440
m1Ni2	LDA	1,449	-3,929
m2Ni1	GGA	0,229	-9,373
m2Ni1	LDA	1,112	-3,680
m2Ni2	GGA	1,090	-9,387
m2Ni2	LDA	1,200	-3,681
m2Ni3	GGA	0,152	-9,379
m2Ni3	LDA	1,085	-3,683



شکل 4. گرافن بی‌نظم شده با طلا مدل m1

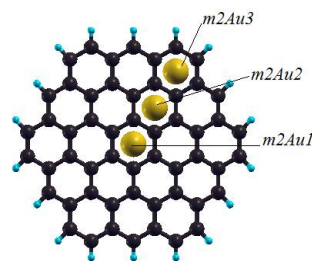
### گرافن بی‌نظم شده با نیکل

در این مرحله از شبیه‌سازی ناخالصی نیکل را وارد صفحه گرافن می‌کنیم. نتایج محاسبات مدل‌های m1 و m2 در حضور ناخالصی نیکل در جدول 2 نشان داده شده است. در همه مدل‌ها پایداری نسبت به مدل‌های بدون ناخالصی افزایش یافته است. در مدل‌های m1Ni1 و m1Ni2 پایداری نسبت به موارد بدون نیکل به ترتیب  $977/648\text{eV}$  و  $976/675\text{eV}$  افزایش یافته است. همچنین مشاهده می‌شود که در مدل‌های m1Ni تأثیر یک نیکل در مرکز گرافن بیشتر از وقتی است که آن نیکل در لبه گرافن قرار داشته باشد. جذب سطحی در m1Ni1 با

شدتی بیشتر از m1Ni2 رخ می‌دهد. گاف انرژی مدل m1Ni2 از مدل m1Ni1 کمتر بوده و ترازهای ساختار گرافن در حضور نانوذره نیکل دارای گشتاور مغناطیسی است. در حالی که ساختار گرافن در غیاب نانوذره نیکل فاقد گشتاور مغناطیسی است. در همه مدل‌ها ناخالصی نیکل سطح را از حالت تخت خارج کرده است. در مدل‌های m2Ni پایداری، گشتاور مغناطیسی و جذب سطحی نسبت به مدل‌های m1Ni کاهش یافته و تأثیر یک نیکل در لبه گرافن بیشتر از وقتی است که آن نیکل در مرکز گرافن قرار داشته باشد. گشتاور مغناطیسی کل مدل‌ها هم‌چنان نسبت به مدل‌های بدون نیکل بیشتر بوده و اوربیتال‌های الکترونی این مدل‌ها اسپین قطبیده هستند. آرایش بار به اینکه محل نیکل نزدیک لبه یا وسط مدل باشد، بستگی ندارد و این نکته بسیار مهم و قابل توجهی است که در دسته مدل‌های قبل نیز دیده شد. با اینکه شکل کلی نمودارهای DOS آنها با هم و با نمونه‌های بدون نیکل مشابه است اما انرژی تراز فرمی موارد نیکل‌دار بیشتر است. بر اساس نتایج جدول 1 و 2 مجموعه پایه GGA در مقایسه با مجموعه پایه LDA ساختار، مکان و نحوه بهینه‌شدن سیستم‌های نیکل‌دار را پایدارتر پیش‌بینی می‌کند. با افزایش اندازه گرافن و افزودن ناخالصی نیکل در صفحه گرافن، مدل ناپایدارتر شده، گاف انرژی و انرژی فرمی کم‌تر شده و فاصله مکان تعادل نیکل از آن کاهش می‌یابد. در نمودار 1 فاصله نیکل از صفحه گرافن در مدل‌های m2Ni2، m2Ni1 و m2Ni3 نشان داده شده است. در مدل‌های m1Ni2، m1Ni1، m2Ni1، m2Ni2 و m2Ni3 فاصله اتم نیکل در صفحه گرافن بعد از بهینه‌سازی به ترتیب 12/204، 3/5666، 2/4573، 2/1107 و 2/2245 آنگستروم به دست می‌آید. ترازهای ساختار گرافن در حضور نانوذره نیکل دارای گشتاور مغناطیسی است در حالی که ساختار گرافن در غیاب نانوذره نیکل فاقد گشتاور مغناطیسی است. چگالی حالت‌های انرژی گرافن با ناخالصی نیکل در

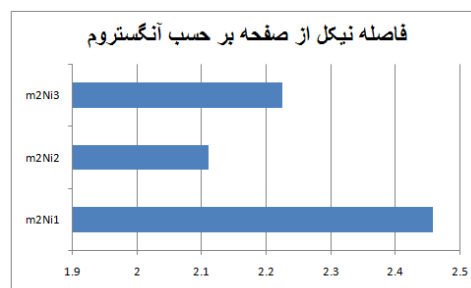
همچنین مشاهده می‌شود که در مدل‌های  $m1Au$  تأثیر یک طلا در مرکز گرافن بیشتر از وقتی است که آن طلا در لبه گرافن قرار داشته باشد. جذب سطحی در  $m1Au1$  با شدتی کمتر از  $m1Au2$  رخ می‌دهد. گاف انرژی مدل  $m1Au2$  از مدل  $m1Au1$  کم‌تر است. ترازهای ساختار گرافن در حضور نانوذره طلا دارای گشتاور مغناطیسی است در حالی که ساختار گرافن در غیاب نانوذره طلا فاقد گشتاور مغناطیسی می‌باشد. در همه مدل‌ها ناخالصی طلا سطح را از حالت تخت خارج کرده است. در مدل‌های  $m2Au$  پایداری، گشتاور مغناطیسی و جذب سطحی نسبت به مدل‌های  $m1Au$  کاهش یافته و تأثیر یک طلا در لبه گرافن بیشتر از وقتی است که آن طلا در مرکز گرافن قرار داشته باشد. گشتاور مغناطیسی کل مدل‌ها همچنان نسبت به مدل‌های بدون طلا بیشتر بوده و اوربیتال‌های الکترونی این مدل‌ها اسپین قطبیده هستند. آرایش بار به محل قرارگیری طلا در مدل بستگی ندارد. این نکته بسیار مهم و قابل توجهی است که در دسته مدل‌های قبل نیز دیده شد. با اینکه شکل کلی نمودارهای DOS آنها با هم و با نمونه‌های بدون طلا مشابه است اما انرژی تراز فرمی موارد طلا دار بیشتر است. بر اساس نتایج جدول 1 و 2 مجموعه پایه‌های GGA در مقایسه با مجموعه پایه‌های LDA ساختار، گاف انرژی، مکان، نحوه بهینه شدن سیستم‌های طلا دار را مقادیری نزدیک به هم پیش‌بینی می‌کند. با افزایش اندازه گرافن و افزودن ناخالصی طلا در صفحه گرافن، مدل پایدارتر شده، گاف انرژی و انرژی فرمی کمتر شده و فاصله مکان تعادل طلا از آن کاهش می‌یابد. در نمودار 2 فاصله طلا از صفحه گرافن در مدل‌های  $m2Au1$ ،  $m2Au2$  و  $m2Au3$  نشان داده

نمودار 3 نشان داده شده است. در گرافن با ناخالصی نیکل هیبریداسیون میان اوربیتال  $s$  اتم هیدروژن و اوربیتال‌های  $s$  و  $p$  اتم‌های کربن هیبریداسیون وجود دارد. همچنین در ساختار گرافن با ناخالصی نیکل هیبریداسیون بین اوربیتال  $d$  اتم نیکل با اوربیتال  $p$  اتم کربن وجود دارد. نوع و طول پیوندهای کربنی در این ساختارها مشابه یکدیگر است. به طوری که محاسبات نشان می‌دهد تمام این ساختارها با دقت چهار رقم اعشار مسطح هستند.



شکل 5. گرافن بی‌نظم شده با طلا مدل  $m2$ .

نمودار 1. فاصله نیکل از گرافن  $m2Ni$ .



### گرافن بی‌نظم شده با طلا

در این مرحله از شبیه‌سازی ناخالصی طلا را وارد صفحه گرافن می‌کنیم. نتایج محاسبات مدل‌های  $m1$  و  $m2$  در حضور ناخالصی طلا در جدول 3 نشان داده شده است. در همه مدل‌ها پایداری نسبت به مدل‌های بدون ناخالصی کاهش یافته است. مدل‌های  $m1Au1$  و  $m1Au2$  پایداری نسبت به موارد بدون طلا به ترتیب  $962,974eV$  و  $962,978eV$  افزایش یافته است.

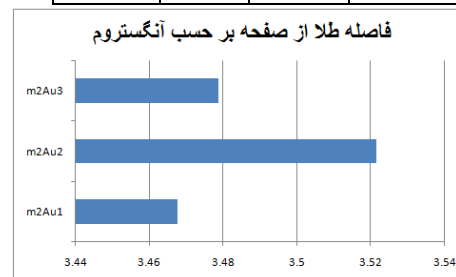
کربن وجود دارد. نوع و طول پیوندهای کربنی در این ساختارها مشابه یکدیگر است. به طوری که محاسبات نشان می‌دهد تمام این ساختارها با دقت چهار رقم اعشار مسطح هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود پایداری و جذب سطحی در ساختارهای گرافن با ناخالصی نیکل بیش‌تر از ساختارهای گرافن با ناخالصی طلا است. هم‌چنین گاف انرژی در صفحات گرافین با ناخالصی طلا کم‌تر از ناخالصی نیکل است. با افزایش اندازه گرافن، فاصله مکان تعادل طلا و نیکل از آن کاهش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری

ما در این مقاله به شبیه‌سازی ساختار گرافن در حضور ناخالصی‌های طلا و نیکل پرداختیم. در این شبیه‌سازی از نرم‌افزار SIESTA که بر پایه نظریه تابعی چگالی می‌باشد، استفاده شد. در ساختارهای گرافن با ناخالصی نیکل پایداری و جذب سطحی از ساختارهای گرافن با ناخالصی طلا بیشتر است. مدل‌های نیکل‌دار و طلا‌دار اسپین قطبیده هستند. گاف انرژی در صفحات گرافن با ناخالصی طلا کمتر از ناخالصی نیکل است. مقدار گاف انرژی به ناخالصی و مکان آن بستگی دارد. در تمامی مواردی که نیکل و طلا روی سطح قرار دارد، چینش بار در وضعیتی بسیار نزدیک به مدل بدون ناخالصی است. گشتاور مغناطیسی با افزایش اندازه مدل، افزایش می‌یابد. هیبریداسیون در ساختارهای گرافن با ناخالصی‌های طلا و نیکل بین اوربیتال s اتم هیدروژن و اوربیتال‌های s و p اتم‌های کربن وجود دارد. هم‌چنین بین اوربیتال d اتم‌های طلا و نیکل با اوربیتال p اتم کربن هیبریداسیون وجود دارد.

شده است. در مدل‌های m1Au1، m1Au2، m2Au1، m2Au2 و m2Au3 فاصله اتم طلا از صفحه گرافن بعد از بهینه‌سازی به ترتیب 3,5562، 3,5204، 3,4676، 3,5215 و 3,4787 آنگستروم به دست می‌آید. جدول 3. نتایج شبیه‌سازی مدل‌های m1 و m2 در حضور طلا.

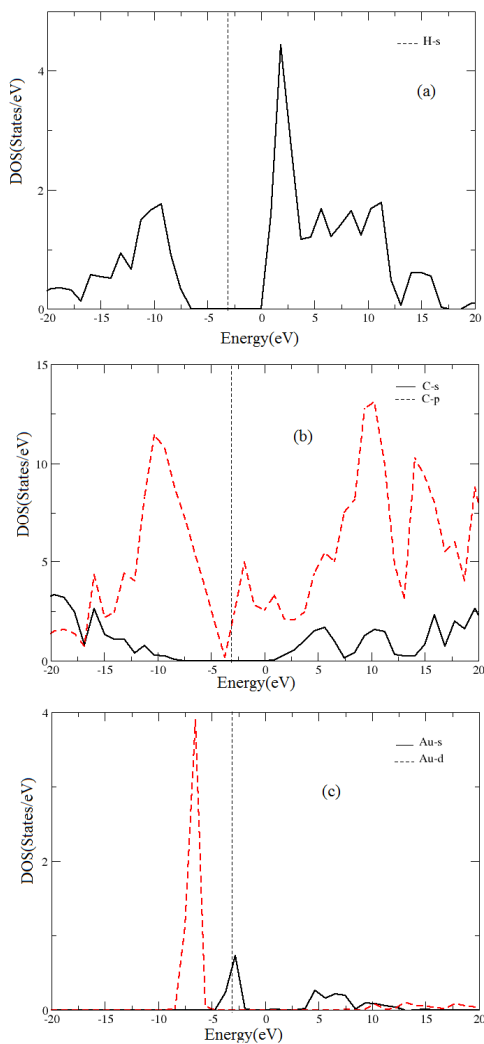
نام مدل	نوع تقریب	Gap (eV)	انرژی هم‌دوسی (eV)
m1Au1	GGA	1,006	-9,124
m1Au1	LDA	0,732	-8,514
m1Au2	GGA	0,951	-9,124
m1Au2	LDA	0,655	-8,514
m2Au1	GGA	1,678	-9,210
m2Au1	LDA	0,265	-8,621
m2Au2	GGA	0,483	-9,212
m2Au2	LDA	0,264	-8,622
m2Au3	GGA	0,452	-9,213
m2Au3	LDA	0,255	-8,622



نمودار 2. فاصله طلا از گرافن m2Au2.

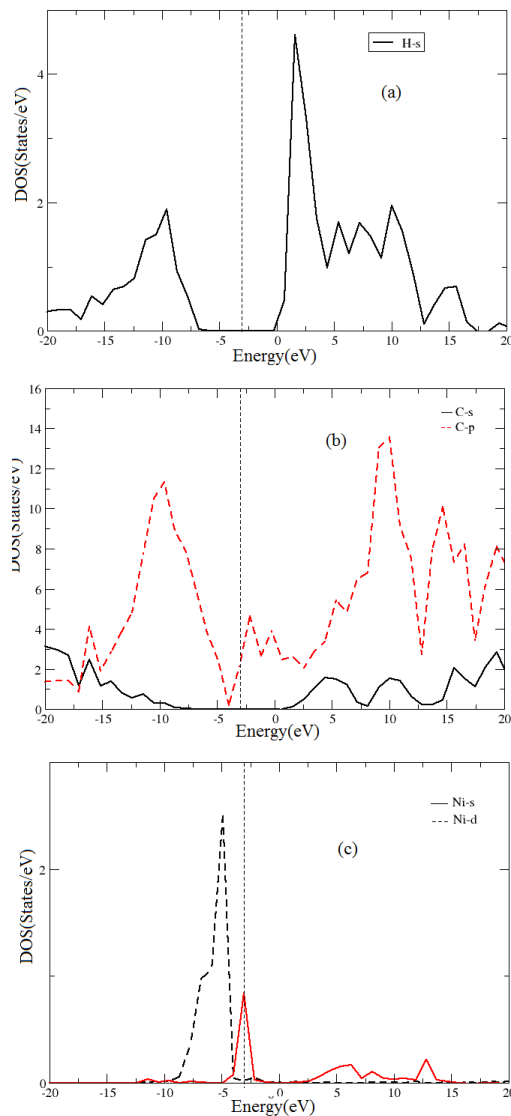
ترازهای ساختار گرافن در حضور نانوذره طلا دارای گشتاور مغناطیسی است در حالی که ساختار گرافن در غیاب نانوذره طلا فاقد گشتاور مغناطیسی است. چگالی حالت‌های انرژی گرافن با ناخالصی طلا در نمودار 4 نشان داده شده است. در گرافن با ناخالصی طلا هیبریداسیون میان اوربیتال s اتم هیدروژن و اوربیتال‌های p و s اتم‌های کربن هیبریداسیون وجود دارد. هم‌چنین در ساختار گرافن با ناخالصی طلا هیبریداسیون بین اوربیتال d اتم طلا با اوربیتال p اتم

نمودار 4. چگالی حالت‌های گرافن با ناخالصی طلا (a) چگالی حالت‌های اتم هیدروژن (b) چگالی حالت‌های اتم کربن (c) چگالی حالت‌های اتم طلا.



مرجع‌ها

نمودار 3. چگالی حالت‌های گرافن با ناخالصی نیکل (a) چگالی حالت‌های اتم هیدروژن (b) چگالی حالت‌های اتم کربن (c) چگالی حالت‌های اتم نیکل.



[1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 6 (2007) 183-191.

[2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Film, *Science* 306 (2004) 666-669.

- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438 (2005) 197-200.
- [4] M.W.C. Dharma-Wardana, M.Z. Zgierski, Magnetism and structure at vacant lattice sites in graphene, *Physica E* 41 (2008) 80-83.
- [5] S. Rumyantsev, G. Liu, M. Shur, R.A. Potyrailo, A. Balandin, Selective Gas Sensing with a single Pristine Graphene Transistor, *Nano Letters* 12(2012) 2294-2298.
- [6] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* 81 (2009) 109-162.
- [7] M.S. José, A. Emilio, D.G. Julian, G. Alberto, J. Javier, O. Pablo, et al., The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *Condensed Matter* 14 (2002) 2745.
- [8] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B* 45 (1992) 13244.
- [9] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient Pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B* 43 (1991), 1993-2006.