

## PROPRIEDADES ENERGÉTICAS DE NANOFITAS BCN SELECIONADAS

CARINA DE SOUZA TEIXEIRA PERAÇA<sup>1</sup>; MARCELO PEREIRA MACHADO<sup>1</sup>;

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – carinastperaca@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Nanofitas de carbono são estruturas bidimensionais, similares à folhas de grafeno, das quais diferem pelas dimensões: uma das direções é mantida com tamanho da ordem de micrômetros e a segunda dimensão, ortogonal a primeira, medindo poucos nanômetros. Assim como os nanotubos, as nanofitas são classificadas quanto sua quiralidade, onde se dividem em *armchair* e *zigzag*, sendo a diferença indicada pelo formato da borda da estrutura.

A obtenção das estruturas se dá experimentalmente através de métodos como litografia por feixe de elétrons ou a partir da ruptura das ligações de nanotubos de carbono. O foco deste trabalho será mantido neste segundo caso. Sabe-se que, apesar do comportamento semelhante, as nanofitas possuem algumas diferenças em relação aos nanotubos. Por exemplo: um nanotubo pode ser desenrolado e transformado em fita, porém, em contraste, uma nanofita não retornará a condição de tubo, pois não necessariamente possuirá simetria em suas bordas, já que o desligamento pode ocorrer em qualquer parte da estrutura do nanotubo. As mudanças realizadas nas bordas geram, na maioria dos casos, mudanças significativas nas propriedades eletrônicas do material. As nanofitas formadas a partir de nanotubos *zigzag* serão *armchair* e o contrário acontecerá com nanofitas *zigzag* que, por sua vez, têm origem nos tubos *armchair*.

Para este trabalho analisamos o comportamento de nanofitas *armchair* criadas a partir de nanotubos *zigzag*. Tendo o carbono (C) como elemento base da estrutura, realizamos a dopagem substitucional com boro (B) e nitrogênio (N) afim de verificarmos a estabilidade das estruturas para diferentes posições dos átomos dopantes. Como esperado, observamos que quanto maior o número de ligações do tipo B-N, maior a estabilidade das estruturas, caracterizada por uma menor energia de formação. Além disso observamos um melhor resultado quando há concentração de átomos de BN na região central da estrutura, comportamento este contrário ao de nanofitas *zigzag*, que possuem maior estabilidade quando a concentração de BN se encontra nas bordas. Procuramos, então, avaliar a interferência da geometria na estabilidade. Desta forma realizamos uma análise do comportamento energético dos sistemas conforme a composição dos hexágonos que compõem as nanofitas era alterada.

### 2. METODOLOGIA

Visando o estudo do comportamento de estruturas à base de grafeno dopadas com B e N criou-se, a partir de dois modelos de nanotubos de carbono, estruturas em forma de fita. Cada um dos modelos de nanofitas originou-se de variações feitas na disposição de alguns átomos do tubo que teve suas ligações rompidas formando bordas e dando forma às fitas. Após a quebra do tubo, as bordas

apresentaram ligações pendentes, as quais foram saturadas com átomos de hidrogênio. Os softwares XCrysden e Xmakemol foram utilizados para a confecção de vinte e duas fitas, as quais tiveram sua formação simulada através do código computacional SIESTA, sendo que os cálculos foram realizados no ambiente computacional CENAPAD/SP. Desta forma, organizou-se as estruturas em um total de sete sistemas e dispostas em grupos de acordo com a variação na posição dos átomos de boro e nitrogênio em relação aos modelos de tubos. A Figura 1 apresenta os nanotubos L e D que deram origem aos conjuntos de estruturas D1 à D6 e L1 à L4, respectivamente.

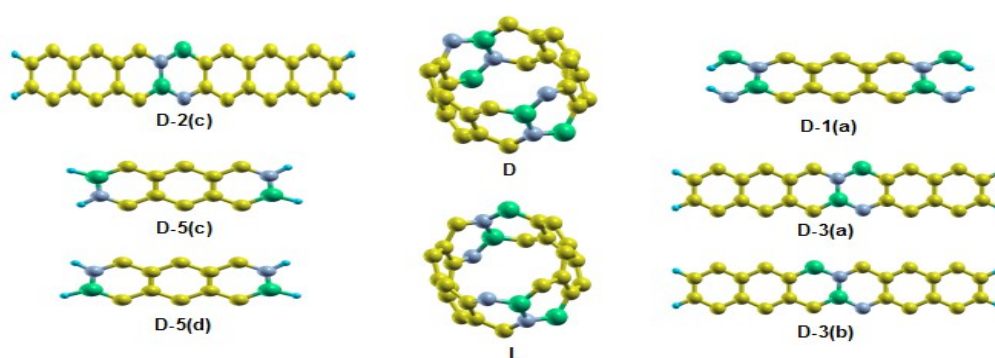


Figura 1: Centro: estruturas dos nanotubos modelos  $B_4C_{24}N_4$  - D e  $B_4C_{24}N_4$  - L com a disposição dos átomos anterior a formação das fitas. Borda esquerda: representação das nanofitas D-2(c), D-5(c) e D-5(d); Borda direita: nanofitas D-1(a), D-3(a) e D-3(b). Átomos de carbono, boro e nitrogênio são apresentados nas cores amarelo, verde e azul, respectivamente.

Cada um dos seis modelos teve a primeira estrutura gerada com a disposição original dos átomos. As demais nanofitas formaram-se com a variação da posição dos átomos de B e N. Inicialmente buscamos criar estruturas onde a concentração de nitreto de boro localizava-se nas bordas, em seguida, estruturas com concentrações localizadas no centro das fitas. Dentre estas formações, variações na geometria das bordas foram realizadas. Com isso, torna-se viável a análise da estabilidade em relação a estequiometria e a geometria da estrutura.

A partir da simulação, foi possível o levantamento dos dados de energia total de cada nanofita, viabilizando o cálculo das respectivas energias de formação ( $E_{fc}$ ). A energia de formação foi calculada através da equação 1.1:

$$E_{fc} = [E_T - (n_B(E_B) + n_H(E_H) + n_N(E_N) + n_C(E_C))]/n_T, \quad (\text{equação 1.1})$$

onde:  $n_X$  é o número de átomos do elemento X;  $n_T$  é o número total de átomos da nanofita e as energias de cada átomo são dadas por  $E_B = -82,45$  eV,  $E_C = -146,84$  eV,  $E_N = -265,28$  eV,  $E_H = -13,48$  eV.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada estrutura criada foi calculada a energia de formação, conforme pode ser observado na Tabela 1. Os dados destacados nas cores vermelho e azul, representam, respectivamente, a estrutura mais estável e a estrutura menos estável.

Tabela 1: Dados obtidos visando o cálculo da energia de formação das estruturas. Na primeira coluna estão dispostos os nomes dados a cada estrutura formada, da segunda à quinta coluna, os valores indicam a quantidade de cada elemento que compõe a respectiva estrutura. As energias de formação para cada nanofita estão dispostas na sexta coluna. A sétima coluna apresenta a quantidade de BN em relação à C para cada nanofita. As linhas destacadas nas cores vermelho e azul, representam, respectivamente, os dados das estruturas de maior e menor estabilidade.

Fita	nB	nH	nN	nC	E <sub>fc</sub> (eV)	BN%
D-1(a)	4	4	4	10	-6,60	44,44%
D-2(a)	4	4	4	24	-7,17	25,00%
D-2(b)	3	4	3	24	-7,17	20,00%
D-2(c)	2	4	2	26	-7,26	13,33%
D-2(d)	3	4	3	24	-7,21	20,00%
D-3(a)	2	4	2	22	-7,14	15,38%
D-3(b)	2	4	2	22	-7,09	15,38%
D-4(a)	4	4	4	24	-7,16	25,00%
D-4(b)	4	4	4	26	-7,21	23,52%
D-4(c)	4	4	4	26	-7,21	23,52%
D-4(d)	4	4	4	26	-7,12	23,52%
D-4(e)	4	4	4	26	-7,12	23,52%
D-5(a)	2	4	2	12	-6,69	25,00%
D-5(b)	1	4	1	12	-6,63	14,28%
D-5(c)	2	4	2	10	-6,46	28,57%
D-5(d)	2	4	2	10	-6,46	28,57%
D-5(e)	4	4	4	10	-6,59	44,44%
D-6(a)	2	4	2	14	-6,79	22,22%
L-1	4	4	4	14	-6,69	36,36%
L-2	5	4	4	25	-7,04	26,47%
L-3	4	4	4	22	-7,00	26,26%
L-4	2	4	2	18	-6,93	18,18%

Tendo em vista os valores apresentados na Tabela 1 é possível observar que a porcentagem de B e N em relação a quantidade de C contida na estrutura, embora relevante, pouco interfere na sua energia. Isto pode ser comprovado observando que o modelo mais estável possui apenas 13,33% de BN em sua estrutura, enquanto os menos estáveis são compostos por 28,57% de nitreto de boro. Além disso, podemos comparar estes dois casos ao modelo D-1(a) que contém 44,44% de BN em sua composição e é menos estável que a nanofita D-2(c) e mais estável que as estruturas D-5(c) e D-5(d).

No sentido de esclarecer fatores importantes para a estabilidade das nanofitas, realizou-se então, uma segunda comparação entre os valores de energia de formação obtidos e a estrutura de cada uma das nanofitas, levando em consideração a disposição dos seus átomos e o número e o tipo de ligações. Observou-se que as propriedades das fitas se modificam de acordo com a posição dos átomos de BN e sua concentração. Átomos de boro posicionados próximos aos átomos de nitrogênio dão a fita uma maior estabilidade. Isto pode ser observado através da comparação feita entre as estruturas D-3(a) ( $E_{fc} = -7,14$  eV) e D-3(b) ( $E_{fc} = -7,09$  eV), que possuem o mesmo número de átomos de B, C e N, mas diferem apenas pela variação da posição de um átomo de B que foi distanciado de um átomo de N. Comparando novamente estas duas estruturas, percebe-se que a

variação na posição dos átomos resulta em alterações na energia da nanofita. Na região do dopante temos dois hexágonos vizinhos, para o caso D-3(a) temos dois hexágonos compostos por quatro átomos de BN (C) e apenas dois átomos de C (BN). Já para o caso D-3(b) temos os dois hexágonos contendo três átomos de BN e três átomos de C. Nota-se também que quanto maior a largura das fitas, mais estável torna-se a estrutura e que nas mesmas condições há um maior número de ligações C-C em relação as fitas mais estreitas.

Os resultados obtidos apontam que os modelos mais estáveis possuem a concentração de BN na região central, mostrando que as nanofitas *armchair* tendem a se comportar de maneira distinta às nanofitas *zigzag*, já que estas possuem maior estabilidade quando dopadas nas bordas.

#### 4. CONCLUSÕES

Podemos concluir que nanofitas de carbono, quando dopadas com boro e nitrogênio, apresentam maior estabilidade se átomos dos mesmos estiverem próximos. Ainda, é energeticamente favorável para fitas do tipo *armchair*, que as concentrações de boro e nitrogênio estejam localizadas na região central da estrutura. Quanto a geometria da nanofita concluímos que possui menor energia de formação, logo maior estabilidade, a estrutura que apresenta a mesma quantidade de átomos de BN em relação aos átomos de C na região do dopante.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Yu, S.; ZHENG, W. Effect of N/B doping on the electronic and field emission properties for carbon nanotubes, carbon nanocones, and graphene nanoribbons. **Nanoscale**, v.2, n.7, p.1070-1082, 2010.

LIU, Z.M.; ZHU, Y.; YANG, Z.Q. Half metallicity and electronic structures in armchair BCN-hybrid nanoribbons. **The Journal of Chemical Physics**, USA, v.134, n.7, p.1-6, 2011.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v.136, n.3B, p.864-871, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v.140, n.4A, p.1133-1138, 1965.

SOLER, J.M.; ARTACHO, E.; GALE, J.D.; GARCÍA, A.; JUNQUEIRA, J.; ORDEJÓN, P.; SANCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics**, v.14, n.11, p.1-22, 2002.

CORNELL UNIVERSITY. **Appearance of Flat Bands and Edge States in Boron-Carbon-Nitride Nanoribbons**. Cornell University Library, 25 out. 2012. Acessado em 7 jul. 2015. Online. Disponível em: <http://arxiv.org/abs/1209.0258v2>

KOKALJ, A. Comp. Mater. **Sci.**, Vol. 28, p. 155, 2003.