

ESTUDO DE NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO DE CAMADA DUPLA DOPADOS COM CARBONO

TATIANE MANKE¹
MARCELO PEREIRA MACHADO²

¹Universidade Federal de Pelotas – tatianemanke@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – marcelo.machado@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O nitreto de boro (BN) é formado por átomos de boro e nitrogênio intercalados, podendo ser encontrado em diferentes formas, as mais importantes sendo a cúbica e a hexagonal. O nitreto de boro hexagonal (h-BN) possui uma estrutura cristalina similar ao grafite e é conhecido como um material cerâmico com importantes propriedades que favorecem a formação de nanoestruturas de BN.

Devido às excelentes propriedades mecânicas e a sua estabilidade química e térmica esse material possibilita sua aplicação na construção de diversos materiais, tais como sensores, transistores, entre outros (FERREIRA, 2010).

Já foi visto que nanoestruturas de BN tem um efeito lubrificante, que combinado com a alta estabilidade térmica e resistência à oxidação, favorecem algumas propriedades especiais, baixa toxicidade e boa compatibilidade em relação a outros materiais cerâmicos, tornando-o um material atraente assim como os nanotubos de carbono (CNT do inglês *carbon nanotubes*) descoberto por IJIMA (1991). Estes CNTs podem ser dopados de diversas formas, uma delas é a dopagem com BN, visto em vários trabalhos (ROSSATO, 2007), onde a proporção de adição do dopante torna a estabilidade controlável (MANKE, 2014).

Outro material bastante estudado são os nanotubos de nitreto de boro (BNNT do inglês *boron nitride nanotubes*), que são materiais mais estáveis química e termicamente do que os CNTs, além de não ser tóxicos em sistemas biológicos. Este material tem um grande potencial em aplicações, como armazenagem de moléculas de H₂ e emissão de luz quando a estrutura apresenta algum defeito.

Por causa de seu grande potencial, teve-se a ideia de investigar esses BNNTs quando fossem dopados com carbono, um elemento químico caracterizado por formar várias formas alotrópicas e ver quais seriam as suas propriedades para futuras aplicações.

2. METODOLOGIA

Os sistemas estudados neste trabalho são nanotubos de nitreto de boro dopados com carbono e saturados com hidrogênio (H), apresentando quiralidade zigue-zague e *armchair* (nomenclatura em inglês, sem tradução).

Primeiramente foram geradas quatro estruturas de camada simples (SWNT do inglês *single walled nanotubes*), sendo duas zigue-zague e duas *armchair*, com diâmetros diferentes, usadas como base para a construção de duas estruturas coaxiais de camada dupla (DWNT do inglês *double walled nanotubes*). Estas duas estruturas de camada dupla foram feitas com a seguinte configuração: a primeira, chamada arm@zig (tubo *armchair* dentro de um zigue-zague) contendo 552 átomos (500 átomos de BN e 52 átomos de H). Neste arranjo, o tubo interno tem o diâmetro de 7,41 Å e comprimento de 23,36 Å, enquanto o externo tem o diâmetro de 13,04 Å e comprimento de 22,45 Å. Além disso, a distância entre as camadas é de ~2,89 Å;

Na segunda, chamada zig@arm (nanotubo zigue-zague dentro de um *armchair*), temos 520 átomos de BN e 56 átomos de H (totalizando 576 átomos), onde o tubo interno tem um diâmetro de 6,49 Å e comprimento de 22,47 Å, enquanto o externo tem o diâmetro de 14,14 Å e comprimento de 23,30 Å. Para este arranjo a distância entre as camadas é de ~3,85 Å. A saturação destes tubos com átomos de H é feita no sentido de eliminar ligações pendentes.

Tais estruturas foram estudadas de duas formas: simples e dopadas com C, sendo que a dopagem foi feita por substituição, ou seja, um átomo de B ou N foi substituído pelo de C em cada tubo. Os sistemas gerados foram os seguintes: (i) arm@zig-d, onde um átomo de B (N) foi substituído por um de C no tubo interno (externo); (ii) zig@arm-d, onde um átomo de N (B) foi substituído por um de C no tubo interno (externo).

Para a simulação computacional, empregamos um método de primeiros princípios baseado na teoria do funcional da densidade (DFT do inglês *density functional theory*) para realização dos cálculos, utilizando o código computacional SIESTA apresentado por Artacho et al. (2002). O formalismo do código SIESTA é fundamentado na teoria do funcional da densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964), com o termo de troca e correlação tratado através da aproximação do gradiente generalizado (GGA) (PERDEW, 1996), com o uso de pseudo potenciais de norma conservada e de um conjunto de bases, obtidas da combinação linear de orbitais atômicos. Para a visualização e construção das figuras foi utilizado o programa Xcrysden (KOKALG, 2003).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os quatro tubos, dois DWNTs puros e dois DWNTs dopados (Figura 1), foram feitas duas análises, a energética e a de densidade de estados (DOS).

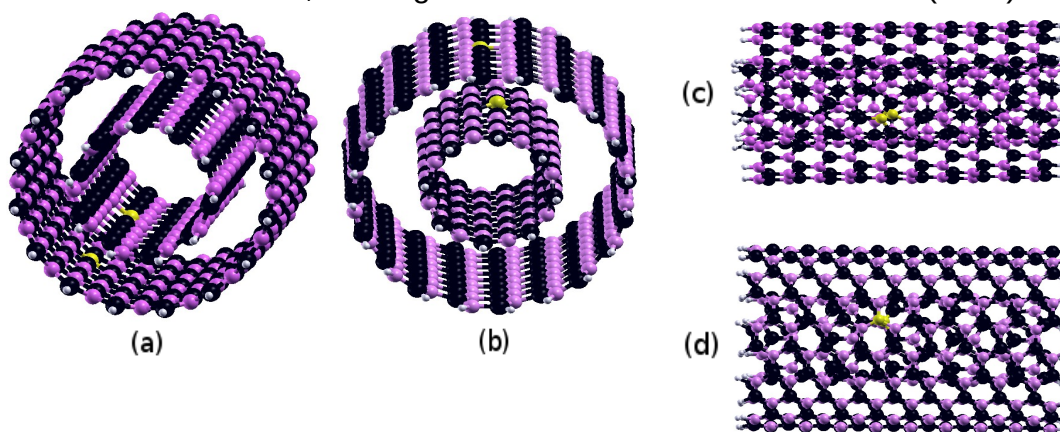


Figura 1: Estruturas DWNTs dopadas com carbono, a) e c) *arm@zig-d* (tubo interno *armchair* dentro do tubo externo zigue-zague), b) e d) *zig@arm-d* tubo interno zigue-zague dentro do tubo externo *armchair*. As esferas em branco, lilás e preto representam átomos de hidrogênio, nitrogênio e boro, respectivamente.

Energética:

Para comparar a estabilidade dos nanotubos, calculamos sua energia de formação (E_f) de acordo com a Equação 1, onde E_T é a energia total do tubo, n_x e E_x são o número de átomos e a energia de um único átomo da espécie química x e n_T é

o número total de átomos no tubo. Os resultados para estes cálculos são apresentados na Tabela 1.

$$E_f = \frac{E_T - n_B E_B - n_N E_N - n_C E_C - n_H E_H}{n_T} \quad (\text{Equação 1})$$

Tabela 1: Energias de formação por átomo (E_f) dos tubos de nitreto de boro simples e dopados.

Estruturas	E_f/a (eV/átomo)
arm@zig	-8,51
arm@zig-d	-8,50
zig@arm	-8,51
zig@arm-d	-8,50

A estabilidade dos nanotubos está relacionada com o número e tipo de ligações químicas, diâmetro e quiralidade. Observou-se que os tubos mais estáveis são os dois que possuem somente átomos de BN e H em sua estrutura. Com a substituição de um átomo de B e N por dois de C viu-se que o mesmo passou a ser levemente menos estável. Isto deve-se ao fato de que ligações BN são mais estáveis que ligações C-N e C-B.

Densidade de estados (DOS):

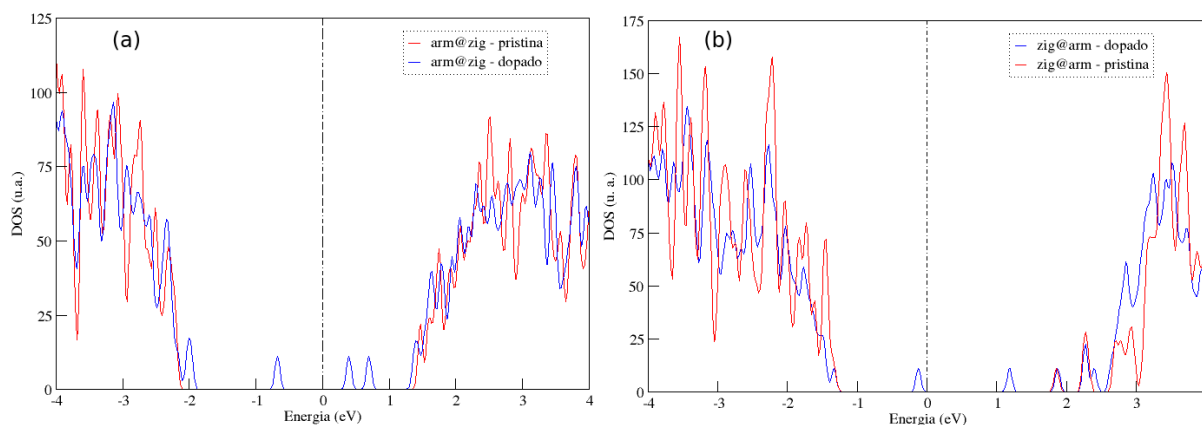


Figura 2: Densidade de estados (DOS) para os sistemas: a) arm@zig em vermelho e arm@zig-d em azul, b) zig@arm em vermelho e zig@arm-d em azul. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

Da análise da DOS podemos observar as diferenças causadas pelo dopante na estrutura eletrônica dos nanotubos. Observando a Figura 2 (a), para a estrutura arm@zig, pode-se notar que: (i) a estrutura pristine de paredes duplas apresenta um grande gap de energia (>3 eV); (ii) a presença do dopante introduz estados localizados no gap de energia do nanotubo pristine de BN de paredes duplas, dois abaixo (ocupados) e dois acima (desocupados) da energia de Fermi. Uma análise posterior irá indicar a quais átomos tais níveis são associados. Para a Figura 2 (b), onde temos o sistema zig@arm, temos uma situação semelhante, com um grande gap inicial e o aparecimento de dois níveis associados aos dopantes, um

desocupado (acima de 1 eV) e outro ocupado, logo abaixo do nível de Fermi. Tais resultados permitem inferir que a dopagem de nanotubos de BN de paredes duplas com átomos de C pode ser uma maneira simples de criar sistemas com gap de tamanho desejável.

4. CONCLUSÕES

Pode-se ver que os tubos mais estáveis são os dois que possuem somente BN e H em sua estrutura, uma vez que ligações B-N são mais estáveis que C-B e C-N. Porém a diferença na energia de formação é pequena (0,01 eV/átomo).

Já a análise da densidade de estados revelou que a dopagem substitucional de átomos de B e N por outros de C introduz níveis localizados na banda de energia de nanotubos de BN de paredes duplas. Esta é uma boa maneira de realizar-se a “engenharia de gap”, desejável para aplicações destes materiais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERREIRA, T. H.; SOUSA, E. M. B. Síntese e caracterização de nanotubos de nitreto de boro. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**, 19°. Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010. Anais CBECiMat... Campos do Jordão: Pró-reitoria de Pós-graduação e Pesquisa, 2010. v.1. p. 1428 – 1435.
- LIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Letters to Nature**, Japão, v.354, n.56, p56-58, (1991).
- ANSALONI, L. M. S.; SOUZA, E. M. B. Boron Nitride Nanostructured: Synthesis, Characterization and Potential Use in Cosmetics. **Scientific Research**, Universidade Federal De Minas Gerais, Brazil, v.4, p.22-28, 2013.
- ROSSATO J., BAIERLE R., ORELLANA W. **Nanotubos de BCN: estabilidade e propriedades eletrônicas**. 2007.III Escola de Inverno de física, UFSM.
- OKADA S., SAITO S. and OSHIYAMA A. Interwall interaction and electronic structure of double-walled BN nanotubes. **Physical Review**, Japan, v.65, n.165410, p.165410-1-165410-4, 2002.
- ARTACHO E. the SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.14, n.11, p.2745-2779, 2002.
- HOHENBERG P. And KOHN W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v.136, n.B864, p.864–871, 1964.
- PERDEW J. P., BURKE K. and ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple, **Physical Review**, v.77, n.3865, p.3865-3868, 1996.
- KOKALG A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Elsevier**, v.28, p.155-168, 2003.
- MANKE, T.; CAVALIN, R.R; MACHADO, M.P. Investigação das propriedades estruturais e energéticas de nanotubos BxCyNz camada simples e dupla. In: **XXIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**, 1., Pelotas, 2014. Anais 2014. Pelotas: Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, 2014.