

ESTUDO COMPUTACIONAL DE PROPRIEDADES ENERGÉTICAS DE NANOFITAS BCN SELECIONADAS

CARINA DE SOUZA TEIXEIRA PERAÇA¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²;
MARCELO PEREIRA MACHADO³

¹Universidade Federal de Pelotas – carinastperaca@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mzepelin@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Nanofitas de grafeno podem ser definidas como folhas de grafeno de largura finita, medindo poucos nanômetros. Tais estruturas podem possuir comprimento da ordem de micrômetros ao longo do qual sua estrutura geométrica se repete formando estruturas periódicas unidimensionais. A partir de tal geometria as nanofitas de grafeno podem apresentar diferentes quiralidades podendo ser classificadas em nanofitas de grafeno zigzag, armchair e quiral. É possível observar a quiralidade através da borda da estrutura que, por sua vez, possui influência direta em suas propriedades (Yu, S.; ZHENG, W, 2010).

Experimentalmente, nanofitas de grafeno podem ser obtidas através de diversos métodos como litografia por feixe de elétrons, processo físico-químico, deposição química a vapor ou através de nanotubos de carbono (GONÇALVES, R. D, 2013). O foco deste trabalho será mantido no último caso, pois buscamos realizar a análise das propriedades energéticas de estruturas criadas a partir de dois modelos de nanotubos de carbono (C), os quais foram dopados com boro (B) e nitrogênio (N). A presença de impurezas pode modificar significativamente as propriedades estruturais e energéticas destes materiais. Sendo boro e nitrogênio, os dopantes mais comuns para estruturas de carbono pelo fato de o nitrogênio possuir um elétron a mais e o boro um elétron a menos que o carbono, em suas camadas de valência (FREITAS, A. A, 2010). Estruturas compostas por concentrações de B, C e N vêm sendo amplamente estudadas devido as possibilidades de aplicações em tecnologia e desenvolvimento de novos materiais.

Apesar de, neste caso, tanto as nanofitas como os nanotubos possuírem a mesma composição, algumas diferenças são consideráveis como, por exemplo, a presença de bordas na estrutura das nanofitas. As mudanças realizadas nas bordas geram, na maioria dos casos, mudanças significativas nas propriedades do material. As nanofitas formadas a partir de nanotubos zigzag serão de quiralidade 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 como elemento base da estrutura, efetuamos a dopagem substitucional com boro e nitrogênio. Foram feitas então, variações na largura das nanofitas, no número de átomos e nas posições dos elementos dopantes a fim de realizarmos uma análise quanto à estabilidade das estruturas.

2. METODOLOGIA

Foram criadas, a partir dos modelos de nanotubos de carbono, $B_4C_{24}N_4$ -D e $B_4C_{24}N_4$ -L, 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 (KOKALJ, A, 2003) e Xmakemol foram utilizados para a confecção de vinte e duas fitas, as quais tiveram sua formação simulada através do código computacional SIESTA, que utiliza o formalismo da Teoria Funcional da Densidade (DFT), SOLER, J.M. et al. (2002). Os cálculos, baseados em DFT (HOHENBERG, P.; KOHN, W, 1964), (KOHN, W.; SHAM, L.J, 1965), foram realizados no ambiente computacional CENAPAD/SP. Desta forma, organizou-se as estruturas em um total de sete sistemas e as mesmas foram 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 as estruturas de tubo acompanhadas de três modelos de nanofitas criadas a partir do mesmo. Com a 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:

$$E_{fc} = \frac{E_T - [n_B(E_B) - n_H(E_H) - n_N(E_N) - n_C(E_C)]}{n_T} \quad (\text{equação 1})$$

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.

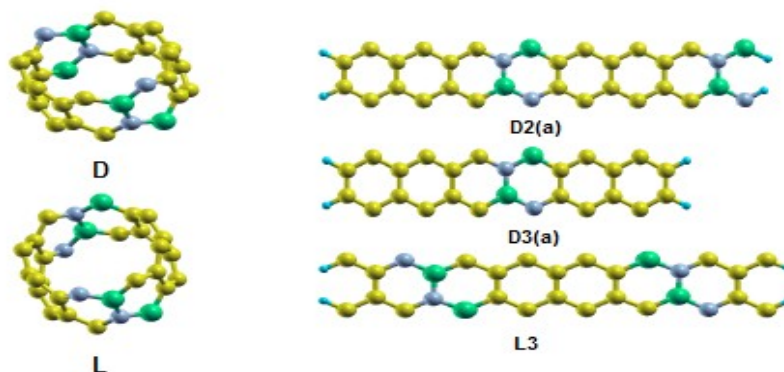


Figura 1: Esquerda: estruturas dos nanotubos modelos B₄C₂₄N₄-D e B₄C₂₄N₄-L com a disposição dos átomos anterior a formação das fitas. Direita: representação das nanofitas D-2(a), D-3(a) e L3; Átomos de carbono, boro e nitrogênio são apresentados nas cores amarelo, verde e azul, respectivamente.

De acordo com os valores de energia de formação foram realizadas análises a cerca da estabilidade de cada uma das estruturas visando buscar a nanofita que apresentasse maior estabilidade, consequentemente menor energia de formação. Para tal análise foram investigados parâmetros associados às variações na estabilidade das estruturas. Para estas análises considerou-se uma célula unitária da estrutura de nanofita.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como parâmetros associados a estabilidade das estruturas foram considerados a segregação dos átomos de BN, a quantidade de ligações com os átomos de hidrogênio, a quantidade de ligações B-N, C-C, N-C e B-C, a geometria da estrutura e a porcentagem de BN em relação a C. Os dados levantados para estas análises estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de energia de formação de cada estrutura. Da primeira a décima primeira coluna se encontram, respectivamente, o nome da estrutura, a energia de formação, a porcentagem de BN em relação ao carbono, o número de ligações B-H, N-H, C-H, B-N, B-C, N-C e C-C e o número total de átomos.

Fita	E _{fc} (eV)	BN%	B-H	N-H	C-H	B-N	B-C	N-C	C-C	nT
D-2(c)	-7,26	13,33%	0	0	4	3	2	2	29	34
D-2(d)	-7,21	20,00%	0	0	4	6	2	2	26	34
D-4(b)	-7,21	23,52%	0	0	4	6	4	4	27	38
D-4(c)	-7,21	23,52%	0	0	4	6	4	4	27	38
D-2(a)	-7,17	25,00%	1	1	2	6	3	3	26	36
D-2(b)	-7,17	20,00%	1	1	2	4	3	3	26	34
D-4(a)	-7,16	25,00%	0	0	4	6	4	4	24	36
D-3(a)	-7,14	15,38%	0	0	4	3	2	2	24	30
D-4(d)	-7,12	23,52%	0	0	4	6	4	4	27	38
D-4(e)	-7,12	23,52%	0	0	4	6	4	4	27	38
D-3(b)	-7,09	15,38%	0	0	4	3	2	2	24	30
L-2	-7,04	26,47%	2	0	2	6	4	4	26	38
L-3	-7,00	26,26%	0	0	4	6	4	4	21	34
L-4	-6,93	18,18%	0	0	4	3	2	2	18	26
D-6(a)	-6,79	22,22%	0	0	4	3	2	2	14	22
L-1	-6,69	36,36%	0	2	2	6	4	2	13	26
D-5(a)	-6,69	25,00%	1	1	2	3	1	1	13	20
D-5(b)	-6,63	14,28%	1	1	2	1	1	1	13	18
D-1(a)	-6,60	44,44%	2	2	0	6	2	2	10	22
D-5(e)	-6,59	44,44%	2	2	0	6	2	2	10	22
D-5(d)	-6,46	28,57%	2	2	0	2	2	2	10	18
D-5(c)	-6,46	28,57%	2	2	0	2	2	2	10	18

Realizando uma comparação entre as duas estruturas mais estáveis, D-2(c) e D-2(d), pode-se observar, de acordo com os dados da Tabela 1, que ambas possuem parâmetros coincidentes, contudo, a nanofita mais estável apresenta um maior número de ligações C-C, além disso, na estrutura pode-se encontrar maior número de hexágonos compostos somente por átomos de carbono. Analisando a estrutura quando replicada a célula unitária, observa-se que há, ao longo do comprimento da nanofita, um aumento no número de ligações B-N, consideradas ligações fortes.

Uma nova comparação pode ser feita entre as estruturas D2(d) e D2(b). Ambas possuem o mesmo número de átomos, o mesmo número de ligações C-C e mesma porcentagem de BN em relação ao carbono. No entanto, a nanofita D-2(b), que apresenta menor estabilidade, possui uma ligação B-H e uma ligação N-H, enquanto a nanofita D-2(d) tem os átomos de hidrogênio ligados ao carbono. Entre todas as estruturas analisadas, apresentaram maior estabilidade aquelas em que o BN se concentra na região central da fita, e que, por consequência, apresenta um maior número de ligações C-H.

Levando novamente em consideração a posição dos átomos, analisou-se as estruturas D-3(a) e D-3(b), estas apresentam parâmetros idênticos quando analisados o número de átomos, as ligações e a quantidade de BN, porém, suas

estruturas diferem apenas pela posição dos átomos de BN. Na estrutura D-3(b), os átomos de boro e nitrogênio foram afastados resultando em uma menor estabilidade se comparada à estrutura D-3(a) na qual os átomos de boro e nitrogênio se encontram mais próximos. Comparando novamente estas duas estruturas percebe-se que a variação na posição dos átomos de BN altera o número de dopantes presentes em cada hexágono que compõem a estrutura. Nas duas estruturas temos, na região dopante, 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.

4. CONCLUSÕES

Existem muitos fatores que influenciam a estabilidade de nanofitas de carbono quando dopadas com boro e nitrogênio. Sendo assim, em cada caso particular pode-se apontar parâmetros associados à estabilidade, no entanto, não há um fator predominante em todas as estruturas estudadas. Contudo, podemos concluir que é favorável à estabilidade das nanofitas armchair estudadas que haja proximidade entre os átomos de BN e que a concentração destes átomos esteja localizada na região central da estrutura, diminuindo a ocorrência de ligações B-H e N-H. Além disso, têm maior estabilidade as estruturas que ao longo do seu comprimento apresentam maior número de ligações C-C e B-N.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

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

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.

GONÇALVES, R. D. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nanotubos e Nanofitas BxCyNz: um estudo por primeiros princípios**. 2013. 86p. Tese (doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

FREITAS, A. A. **Estudo por Primeiros Princípios de Nanoestruturas com Composição BC₄N**. 2010. 99p. Monografia – Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2010.