

ANÁLISE DE NANOTUBOS BC₆N ARMCHAIR E ZIGZAG

ROBSON C. RODRIGUES¹; MARCELO MACHADO³

¹Universidade Federal de Pelotas – robson.fisico@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – mzepelin@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Um novo campo da física da matéria condensada, tanto experimental quanto relacionada a simulações computacionais, surgiu com a descoberta dos nanotubos de carbono (S. IIJIMA, 1991), que são basicamente folhas de grafeno enroladas de modo a formar tubos, com diferentes diâmetros e arranjos, podendo ter camadas múltiplas ou uma única camada. Nanotubos de carbono, apresentam propriedades físico-químicas únicas, tais como grande dureza e flexibilidade. Estudos teóricos e experimentais mostram que, dependendo do diâmetro e quiralidade, o tubo pode ser metálico ou semicondutor. Tal comportamento pode ser qualitativamente explicado em termos da estrutura de bandas e dos vetores de onda discretos permitidos pelas condições de contorno nos tubos de carbono. Similarmente ao carbono, os compostos III-V podem ser encontrados em estruturas hexagonais e tubulares microscópicas. O material com maior similaridade ao carbono é o nitreto de boro (BN), também podendo ser encontrado em estruturas sp^2 e sp^3 . Assim, pode-se criar combinações estequiométricas do tipo $B_xC_yN_z$. Devido à ionicidade do BN e ao seu grande *gap* de energia (~4,9 eV, independente do diâmetro e quiralidade), tubos desse material apresentam maior uniformidade nas propriedades eletrônicas se comparados ao carbono. Tubos de BN serão sempre semicondutores (quase) unidimensionais, o que pode ser tecnologicamente vantajoso porque amostras contendo tubos de tamanhos e estruturas diferentes podem ser crescidas com propriedades predeterminadas. Neste trabalho fizemos a substituição parcial do carbono por átomos de boro e nitrogênio, levando a formação de compostos ternários BC₆N de grandes diâmetros. Tais composições permitem a obtenção de estruturas de bandas com *gap* de energia intermediário entre os apresentados pelo grafite e pelo nitreto de boro. Mais especificamente, estudamos através de cálculos de primeiros princípios, a estabilidade das estruturas, através da determinação das energias de formação e coesão, bem como foram investigadas as propriedades eletrônicas de tais estruturas, através da análise de suas estruturas de bandas de energia.

2. METODOLOGIA

Primeiramente foram geradas as estruturas constituídas por carbono puro, através de modelagem computacional. Após foi realizada a substituição dos átomos de carbono pelos átomos de boro e nitrogênio, sendo esta substituição feita de forma arbitrária, o que nos permite colocar os átomos substitucionais nas posições e proporções que desejarmos. Sendo assim, foram geradas estruturas com estequiometrias BC₆N e quiralidades *armchair* e *zigzag* com duas faixas de BN intercaladas por duas faixas de C, como mostra a Figura 1. Para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica empregamos um método de primeiros princípios, utilizando o código computacional SIESTA (ARTACHO, 2002), que realiza cálculos auto consistentes. O formalismo do código SIESTA é fundamentado na teoria do funcional da densidade (HOHENBERG, 1964)(KOHN,

1965), com o termo de troca-correlação tratado através da aproximação da densidade local (LDA) (PERDEW, 1981) ou da aproximação do gradiente generalizado (GGA) (PERDEW, 1996), com o uso de pseudopotenciais de norma conservada e de um conjunto de bases, obtidas da combinação linear de orbitais atômicas. Para os cálculos aqui apresentados, utilizamos a base DZP.

Para a visualização das estruturas e construção das figuras foram utilizados os códigos computacionais Xmakemol e Xcrysden (KOKAL.J, 2003).

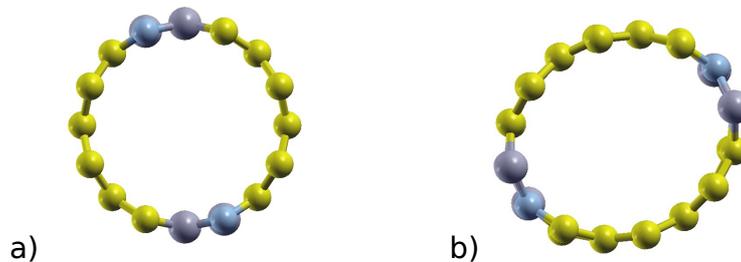


Figura 1: a) tubo zigzag antes dos cálculos. b) tubo zigzag depois dos cálculos. Este tubo contém 32 átomos em sua célula unitária.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise estrutural, medimos o diâmetro dos tubos antes da otimização geométrica e após a realização dos cálculos, realizamos uma nova medida do diâmetro dos tubos. Este passo nos mostrou que as estruturas analisadas sofreram um rearranjo atômico, causando assim uma deformação na estrutura tubular, que antes dos cálculos era perfeitamente esférica e após a otimização se mostrou mais achatada, tomando uma forma de elipse, como mostra a Figura. 1. Para o cálculo da excentricidade, utilizamos a equação 1:

$$e = \sqrt{1 - \left[\frac{(D2/2)^2}{(D1/2)^2} \right]}, \quad (1)$$

onde D1 é o diâmetro medido entre as faixas de BN e D2 é o diâmetro entre as faixas de carbono. Para o caso onde teríamos um valor negativo dentro da raiz, invertemos a ordem de D1 e D2 e representamos o valor da excentricidade acompanhado do símbolo (i). Valores mais próximos de zero significam estruturas menos deformadas e mais próximas de sua forma original, uma circunferência perfeita.

Os dados dos diâmetros, antes e após a convergência estão expostos na Tabela 1, onde podemos observar que tubos com menores diâmetros são os que sofrem maior deformação.

Para investigarmos a estabilidade dos tubos, calculamos as suas energias de coesão. Este cálculo é feito de acordo com a equação (2):

$$E_c = E_t - n_b \mu_b - n_c \mu_c - n_n \mu_n, \quad (2)$$

onde E_c é a energia de coesão, E_t é a energia total do tubo após a otimização, n_b, n_c e n_n representam os números de átomos de boro, carbono e nitrogênio e μ_b, μ_c e μ_n representam os potenciais químicos do boro, carbono e nitrogênio, respectivamente.

Para termos uma comparação entre compostos que não contenham o mesmo número de átomos, utilizamos a equação (3), que nos fornece a energia de coesão por átomo, com ela sabemos a energia que cada átomo ganha ou perde para formar a ligação química.

$$E_a = \frac{E_c}{n_T}, \quad (3)$$

onde E_a é a energia de coesão por átomo, $n_T = n_C + n_B + n_N$ é o número total de átomos e E_c é a energia de coesão calculada em (2). Os valores obtidos através destes cálculos estão descritos na Tabela 2, que também contém os valores dos *gaps* de energia, ou seja, a energia necessária para que um elétron possa ser excitado da banda de valência até a banda de condução. Estes valores são obtidos da análise da estrutura de bandas.

Tabela 1: Nanotubos estudados, onde a denominação Armi indica tubos armchair e zz tubos zigzag, seguidos do número de átomos da célula unitária. Na segunda coluna temos os vetores quirais. Na terceira, quarta e quinta colunas temos os valores dos diâmetros antes (D) e depois dos cálculos (D1 e D2), usando as aproximações GGA e LDA. Na última coluna temos as excentricidade obtidas através da equação (1) para os tubos analisados.

Nanotubo	(n,m)	D-antes	D1 - BN-BN		D2 - C-C		Excentricidade	
			GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
Armi32	(4,4)	5,42	5,9	5,95	5,35	5,15	0,42	0,5
Armi80	(10,10)	13,56	14,08	13,84	13,89	13,74	0,159	0,116
Armi112	(14,14)	18,96	19,53	18,95	19,40	19,23	0,115	0,168 i
Armi160	(20,20)	27,12	27,75	-----	27,61	-----	0,099	-----
zz32	(8,0)	6,26	6,95	6,82	6,06	6,05	0,487	0,46
zz80	(20,0)	15,66	16,05	15,78	15,90	15,83	0,136	0,08 i
zz112	(28,0)	21,92	22,14	22,03	22,40	22,12	0,15 i	0,094 i
zz160	(40,0)	31,31	31,54	31,58	32,01	31,52	0,17 i	0,06

4. CONCLUSÕES

Através da análise dos diâmetros contidos na Tabela 1 observamos que os tubos com menores diâmetros, ou seja, com menor número de átomos em sua estrutura, foram os que sofreram as maiores deformações. Podemos explicar este comportamento, devido ao fato de que folhas de carbono (grafeno) são mais estáveis do que nanotubos de carbono. O mesmo ocorre para os sistemas constituídos por BN. Entretanto, existe uma diferença energética entre as estruturas compostas somente por C ou BN, isto é, é menos custoso energeticamente enrolar os tubos de BN do que os de CC, dessa forma os tubos com a organização proposta conseguem minimizar sua energia ao desenrolar as partes de C, mesmo que para isso seja preciso aumentar a curvatura da parte constituída por BN. Já para os tubos de maior diâmetro, esta deformação não é tão intensa, pois à medida que o diâmetro aumenta, podemos considerar como se estivesse se aproximando de um plano, onde a estrutura seria mais estável.

Tabela 2: Nanotubos estudados, onde a denominação Armi indica tubos armchair e zz tubos zigzag, seguidos do número de átomos da célula unitária. Na segunda coluna temos os vetores quirais. Valores das energias de coesão e coesão por átomo para as aproximações GGA e LDA obtidas através das equações (2) e (3) e valores dos gaps de energia obtidos pela análise da estrutura de bandas, são mostrados nas colunas três, quatro e cinco.

Nanotubo	(n,m)	E coesão		E coesão por átomo		Gap	
		GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
Armi32	(4,4)	- 328,179	- 309,701	- 10,255	- 9,678	0,99	1,07
Armi80	(10,10)	- 839,785	- 793,414	- 10,497	- 9,917	0,64	0,67
Armi112	(14,14)	- 1178,085	- 1113,113	- 10,518	- 9,938	0,35	0,32
Armi160	(20,20)	- 1693,241	-----	- 10,583	-----	0,47	-----
zz32	(8,0)	- 331,121	- 312,341	- 10,347	- 9,760	0,66	0,58
zz80	(20,0)	- 844,573	- 797,606	- 10,557	- 9,970	0,48	0,36
zz112	(28,0)	- 1185,554	- 1119,890	- 10,585	- 9,999	0,42	0,30
zz160	(40,0)	- 1696,526	- 1602,758	- 10,603	- 10,017	0,47	0,34

A análise energética, nos mostra que a estabilidade dos tubos está diretamente ligada ao tipo e a quantidade de ligações que cada um possui. Ligações do tipo C-C e do tipo B-N são consideradas ligações favoráveis, já ligações do tipo C-B e C-N são desfavoráveis, pois aumentam a energia total só sistema. Pelos dados da Tabela 2, podemos notar que ao aumentar o diâmetro do tubo, a energia de convergência por átomo diminui cada vez mais, o que já era esperado devido a mantermos o mesmo número de ligações desfavoráveis para todos os tubos e aumentarmos o número de ligações favoráveis. A análise eletrônica mostra que os nanotubos são semicondutores com gaps direto de energia, variando entre ~0,3 até ~1,1 eV.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. **Letters to Nature** 354, 56, 1991
- Artacho, E. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14, 2745, 2002.
- Hohenberg, P; Kohn. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, 136 (3B): B864-B871, 1964.
- Kohn, W; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, 114 A1133-A1138, 1965.
- Perdew, J. P; Burke, K; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review. Lett.** 77 3865-3868, 1996.
- Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review. B** 23 5048-5079, 1981.
- Kokalj, A. *Comp. Mater Science* 28, 155 2003.