

# INFLUÊNCIA DO ARRANJO GEOMÉTRICO NA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE NANOTUBOS BC<sub>6</sub>N

ROBSON CAVALIN RODRIGUES<sup>1</sup>; MARCELO PEREIRA MACHADO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [robsonufpel@gmail.com](mailto:robsonufpel@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mzepelin@gmail.com](mailto:mzepelin@gmail.com)

## 1. INTRODUÇÃO

A comprovação experimental dos fulerenos, em 1985 por KROTO et al.(1985) e a identificação dos nanotubos de carbono em 1991 por IJIMA et al. (1991), foram o ponto de partida para um salto exponencial nas publicações de artigos científicos sobre estruturas de carbono em escala nanométrica e as infinitas possibilidades de aplicações destas estruturas nas mais diversas áreas, principalmente na nanotecnologia.

A constante busca por dispositivos tecnológicos cada vez menores, mais eficientes e com maior agilidade, levou a busca pela miniaturização na tecnologia, que nos dias atuais se aproxima da escala nanométrica. Nesta busca, os nanotubos de carbono ganharam papel de destaque pelo fato de serem estruturas quase unidimensionais e apresentarem propriedades físicas surpreendentes. Entretanto, problemas de ordem prática e de aplicação existem, visto que as propriedades eletrônicas destes tubos são significativamente afetadas pelas suas características geométricas e que a tecnologia atual não permite (ainda), com baixo custo, a manipulação de átomos individuais para a criação de estruturas uniformes.

Na busca por compostos similares, foram previstos teoricamente por RUBIO et al. (1994) e mais tarde sintetizados experimentalmente por CHOPRA et al. (1995) os nanotubos de nitreto de boro, que ao contrário dos nanotubos de carbono, apresentam grande uniformidade nas suas propriedades eletrônicas independente de sua geometria, sendo sempre semicondutores de grande *gap* de energia. Este fato, aliado a grande semelhança estrutural do nitreto de boro hexagonal (h-BN) com o carbono hexagonal (C), levou ao estudos de nanotubos formados por combinações estequiométricas do tipo B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, na busca de aliar a estabilidade e uniformidade de propriedades eletrônicas dos nanotubos de BN a variedade de propriedades apresentadas pelos nanotubos de C.

Com esse intuito, realizamos um estudo teórico a partir de cálculos de primeiros princípios, em estruturas de estequiometria BC<sub>6</sub>N onde variamos as posições dos átomos na busca de obter informações a respeito de que tipo de influência essa mudança teria nas propriedades eletrônicas das estruturas estudadas.

## 2. METODOLOGIA

Para este trabalho foram criadas quatro células unitárias com 32 átomos cada, todas de quiralidade zigue-zague e com estequiometria BC<sub>6</sub>N. Estas estruturas são geradas através de modelagem computacional, onde definimos a quantidade de hexágonos e o número de anéis na célula unitária, além de podermos escolher entre criação de planos e nanotubos, bem como entre as quiralidades *armchair* e zigue-zague. O código gera um tubo composto somente por átomos de carbono, o que nos possibilita a troca de forma arbitrária destes

átomos pelos dopantes de nossa escolha, no nosso caso boro e nitrogênio, nas posições e proporções que desejarmos. Nossa escolha foi por faixas de BN diametralmente opostas intercaladas com faixas de C. Ao fazer esta escolha, percebemos que poderíamos variar a organização das faixas de BN e formar quatro estruturas com diferentes arranjos. Primeiramente, definimos um par central de BN como referência gerando duas configurações distintas: uma onde um átomo de B está sobre outro átomo de B (e um átomo de N está sobre um átomo de N) no par diametralmente oposto, chamada configuração I (CI), conforme a Figura 1 a) e outra onde um átomo de N está sobre um átomo de B no par diametralmente oposto, chamada configuração II (CII), conforme Figura 1 b). Para estas duas configurações, analisamos duas possibilidades, gerando as quatro estruturas diferentes acima mencionadas: átomos adjacentes ao par central de BN localizados em um mesmo lado (CI<sub>A</sub> e CII<sub>A</sub>) ou para lados opostos (CI<sub>B</sub> e CII<sub>B</sub>).

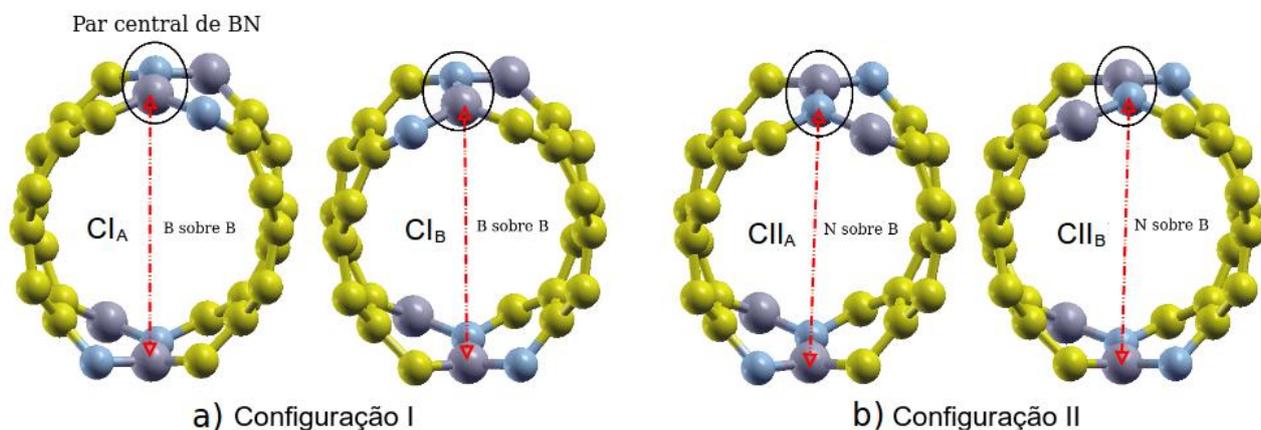


Figura 1: Estruturas analisadas. Definimos um par central de BN em duas diferentes configurações: a) Configuração I, um átomo de B sobre um átomo de B ou b) configuração II, um átomo de N sobre um átomo de B, nos pares diametralmente opostos. Para cada caso, temos dois arranjos possíveis: átomos adjacentes localizados em um mesmo lado (A) ou para lados opostos (B).

Para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica empregamos um método de primeiros princípios, para o qual utilizamos o código computacional SIESTA (ARTACHO, 2002), que realiza cálculos autoconsistentes. Este código tem seu formalismo fundamentado na teoria do funcional da densidade (HOHENBERG, 1964)(KOHN, 1965), com o termo de *exchange-correlação* tratado através 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 atômicos. Para os cálculos aqui apresentados, utilizamos a base DZP.

Para a visualização das estruturas e construção das figuras foi utilizado o código computacional Xcrysden (KOKAL, 1999).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise eletrônica foi realizada a partir da estrutura de bandas de energia dos nanotubos, que determinam o comportamento elétrico do material, onde podemos obter dados referentes aos *gaps* de energia. Obtivemos tubos com

características de semicondutores com *gap* variando entre 0,6 eV e 0,05 eV, tanto com *gap* direto como com *gap* indireto, como mostrado na Tabela 1.

Comparando as estruturas de banda dos tubos para os diferentes arranjos, podemos observar que o fato de o *gap* de energia ser direto ou indireto tem dependência com a organização dos átomos de BN na célula unitária, ou seja, para os arranjos do tipo  $CI_A$  e  $CII_A$  obtivemos *gaps* diretos, já para arranjos do tipo  $CI_B$  e  $CII_B$  obtemos *gaps* indiretos (ver Figura 2).

Tabela 1: Estruturas estudadas e seus respectivos *gaps* de energia.

Estruturas	Gaps (eV)
$CI_A$	0,60 direto
$CII_A$	0,42 direto
$CI_B$	0,44 indireto
$CII_B$	0,05 indireto

Outro ponto importante a ser discutido é o fato de que o par central de BN parece ter influência direta sobre o tamanho do *gap*. Comparando  $CI_A$  com  $CI_B$ , observamos que elas apresentam em comum o fato de seus *gaps* serem de maior valor (ver Tabela 1) e ambas terem o tipo de configuração I do par central de BN, conforme mostrado na Figura 1 a), já para estruturas com configuração II do par central de BN, como mostrado na Figura 1 b), observamos uma redução no tamanho do *gap* de energia.

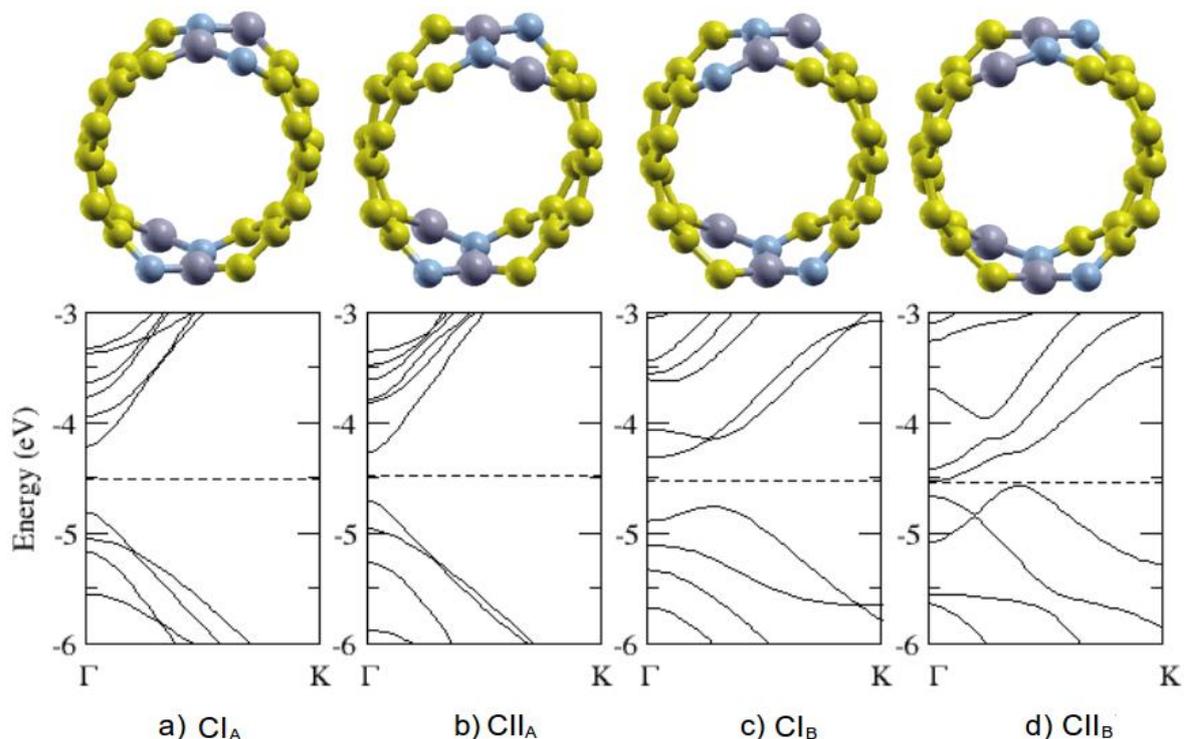


Figura 2: Células unitárias dos tubos estudados e abaixo suas respectivas estruturas de banda de energias. Em a) e c) temos os dois arranjos possíveis para a configuração I e em b) e d) os dois arranjos possíveis para a configuração II.

## 4. CONCLUSÕES

Até o presente momento, sabemos que as propriedades eletrônicas dos nanotubos têm dependências com a quiralidade, diâmetro e estequiometria, e neste trabalho comprovamos mais uma dependência, pois concluímos que a posição dos átomos de boro e nitrogênio na célula unitária também é um fator determinante para as propriedades eletrônicas dos nanotubos BC<sub>6</sub>N. Além disso, podemos variar a largura do gap de energia apenas variando as posições dos átomos no par central. Este comportamento, aliado ao avanço das técnicas experimentais de produção de nanotubos, pode ser de grande importância para futuras aplicações tecnológicas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C 60: buckminsterfullerene. **Nature**, London, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- IJIMA, S. et al. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, London, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- RUBIO, Angel; CORKILL, Jennifer L.; COHEN, Marvin L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Physical Review B**, v. 49, n. 7, p. 5081, 1994.
- CHOPRA, Nasreen G. et al. Boron nitride nanotubes. **Science**, v. 269, n. 5226, p. 966-967, 1995.
- ARTACHO, E. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. **Journal of Physics:Condensed Matter**, IOP Publishing, v.14, n.11, p.2745, 2002.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- PERDEW J. P. et al. generalized gradient approximation made simple. **Physical Review. Lett.** 77 3865-3868, 1996.
- KOKAL, J. A.: XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3, p. 176-179, 1999. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.