

Dopagem de sistema DLC unidimensional

Gustavo Doretto Ribeiro, Patrícia Regina Pereira Barreto
Laboratório Associado de Plasma, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, CP515, São José dos Campos, SP CEP 12247-970, Brazil;
gustavo.doretto@outlook.com.

Keywords: Diamond-like-carbon; doped DLC; Ab initio; Geometric properties. Electrical properties.

Abstract

In this work we study the influence of different dopants: boron, chromium, titanium and aluminum, on the electrical and geometric properties of Diamond-Like-Carbon (DLC) structures in one-dimensional systems (1-D), via Gaussian software. For the ab initio calculations we used the Density Functional Theory (DFT), M06L/6-311+g(d,p).

Introdução

Diamond-Like Carbon (DLC) é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém ligações do tipo sp , sp^2 e sp^3 [1], com isso suas propriedades físico-químicas estão relacionadas com esses estados de hibridização, sendo de grande interesse para a indústria de tecnologia, pois possui propriedades físicas e químicas como: alta resistência ao desgaste, estabilidade química, alta dureza mecânica e baixo coeficiente de atrito [1].

Os denominados DLC dopados são materiais nos quais ocorre a inserção de átomos diferentes de C e H em sua estrutura. Quando inseridos, os dopantes são capazes de alterar as propriedades estruturais, influenciando tanto em suas propriedades microscópicas quanto em suas propriedades macroscópicas. Estudos, principalmente experimentais, sobre a influência de diferentes dopantes são encontrados na literatura como em [2], onde o filme de DLC é dopado com cromo, obtendo-se menor coeficiente de atrito e aumentando-se a resistência à corrosão.

Metodologia

Para os cálculos ab initio usamos método M06L/6-311+g(d,p) [3,4] e nosso foco são as análises das propriedades geométricas e elétricas.

Foram estudadas cadeias com diferentes números de átomos de carbono, variando entre 9–21, e considerando somente quantidades ímpares desses átomos. A

tabela 1 apresenta os resultados obtidos para o estudo de cadeia.

Além disso, foram empregados como dopantes os átomos de Boro, Alumínio, Cromo e Titânio, que foram inseridos no centro da cadeia, pela substituição do nono átomo de carbono.

Resultados e Discussão

A) Definição do tamanho da cadeia

De acordo com a tabela 1, observa-se significativas variações nas distâncias interatômicas (comprimento de ligação) para sistemas contendo menos de 15 átomos de carbono. Porém, para sistemas contendo 15 ou mais átomos de carbono, observa-se uma tendência de estabilidade dessas distâncias. Outro ponto importante refere-se à diminuição da barra de erro nos resultados com o aumento da quantidade de átomos.

Também observa-se a estabilização dos ângulos CCC e HCH para sistemas com mais de 15 átomos de carbono bem como a diminuição da barra de erro. Da tabela 1, ainda verifica-se que o momento de dipolo (μ) permanece praticamente constante e as demais grandezas elétricas aumentam de acordo com o aumento do tamanho da cadeia. Isso é justificado pois são grandezas extensivas.

A partir dos resultados apresentados e comparando com a molécula de heptano (C_7H_{16})[5] e levando-se em consideração o custo computacional, optou-se pela

utilização de cadeias constituídas por 17 átomos de carbono.

A figura 1 ilustra o modelo unidimensional de 17 átomos de carbono.

Tabela 1: Parâmetros geométricos, momento de dipolo (μ), momento de quadruplo (Θ), polarizabilidade (α), energia de E_{GAP} para cadeias de diferentes tamanhos.

N	r_{CH} [Å]	r_{CC} [Å]	A_{CC} [Deg]	A_{HCC} [Deg]	A_{HCH} [Deg]	μ [ua]	α [ua]	Θ [ua]	GAP [eV]
9	1.102 ± 0.001	1.532 ± 0.0004	113.2 ± 0.9	109.4 ± 1.0	107.1 ± 1.3	0.0981	118.8281	109.9697	0.2920
11	1.102 ± 0.001	1.532 ± 0.0004	113.4 ± 0.6	109.3 ± 0.8	106.4 ± 0.7	0.0982	144.9574	133.8190	0.2875
13	1.102 ± 0.001	1.532 ± 0.0004	113.4 ± 0.7	109.3 ± 0.8	106.5 ± 0.7	0.0982	171.1927	157.6730	0.2844
15	1.102 ± 0.001	1.532 0.0003	113.4 ± 0.7	109.3 ± 0.7	106.4 ± 0.7	0.0982	197.4840	181.5280	0.2821
17	1.102 ± 0.001	1.532 0.0003	113.4 ± 0.6	109.3 ± 0.7	106.3 ± 0.6	0.0980	223.8162	205.3836	0.2804
19	1.102 ± 0.001	1.533 0.0003	113.5 ± 0.6	109.3 ± 0.7	106.3 ± 0.6	0.0981	250.1862	229.2436	0.2791
21	1.102 ± 0.001	1.533 ± 0.0003	113.5 ± 0.6	109.3 ± 0.6	106.3 ± 0.6	0.0981	276.5785	253.1046	0.2781
$C_7H_{16}[4]$	1.121	1.534		109.8	112.6				

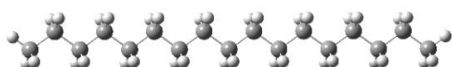


Figura 1: Modelo unidimensional com 17 átomos de carbono

B) Estudo do DLC dopado em modelo unidimensional (1-D)

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos para os sistemas dopados. O comprimento de ligação C – H diminui devido à dopagem do sistema, sendo que seu valor é praticamente o mesmo para os diferentes dopantes. Além disso, observa-se que a dopagem é acompanhada no aumento do erro na determinação do comprimento dessa ligação. Já o comprimento de ligação C – C é praticamente inalterado devido à dopagem do sistema. Em relação aos ângulos de ligação, não se verifica grandes alterações devido à dopagem. A alteração mais significativa, dentre os ângulos, foi para CCC, obtendo-se um valor mínimo para a dopagem com o elemento boro.

Em relação às propriedades elétricas dos sistemas dopados, a dopagem com alumínio apresenta o maior momento de

dipolo, 3.34 ua, enquanto que com cromo apresenta o menor valor, 1.23 ua, já em relação a polarizabilidade, com boro apresenta o menor valor, 177.6 ua, contra a maior dopagem, com alumínio de 201.9 ua. O momento de quadrupolo apresenta o menor valor para a dopagem com boro, 194.4 ua e o maior valor para o titânio, 222.2 ua. Quando se trata de material semiconductor, a propriedade de maior interesse é a energia de gap, que nesse caso apresenta menor valor para o cromo, 0,15 eV e maior valor para titânio, 0,23 eV.

A figura 2 compara as densidades eletrônicas para os sistemas dopados. Ela ilustra onde a quantidade relativa de carga negativa está localizada na molécula. No caso do sistema não dopado, a carga está bem distribuída e tem uma pequena concentração positiva nas bordas. Para os sistemas dopados com boro, alumínio e titânio, há uma concentração de carga negativa na posição do átomo dopante, e o aspecto qualitativo desses sistemas são bem parecidos. Uma grande diferença é observada para o sistema dopado com

romo. Essa alteração na distribuição eletrônica é a responsável pelas diferenças nas propriedades elétricas dos sistemas.

Tabela 2: Parâmetros geométricos, momento de dipolo (μ), momento de quadruplo (Θ), polarizabilidade (α), energia de E_{GAP} para cadeias dopadas.

	r_{CC} [Å]	r_{CH} [Å]	r_{CX} [Å]	r_{XH} [Å]	A_{HCH} [°]	A_{HCC} [°]	A_{CCC} [°]	A_{CXC} [°]	A_{HXH} [°]	A_{CCX} [°]	μ [ua]	A [ua]	Θ [ua]	GAP [eV]
C	1.532	1.102			106.3	109.3	113.4				0.08	174.9	201.7	0.27
Ti	1.522	1.098	2.061	1.733	106.1	109.6	113.4	109.3	114.7	107.90	1.43	201.8	222.2	0.23
Al	1.521	1.097	2.188	1.592	106.5	109.5	113.1	95.92	107.9	108.65	3.34	191.3	211.1	0.22
B	1.523	1.096	1.706	1.200	106.5	109.9	112.5	110.7	114.4	98.52	1.61	177.6	194.9	0.22
Cr	1.470	1.097	1.985	1.614	105.9	110.0	113.7	84.9	102.7	82.24	1.23	196.1	215.8	0.15

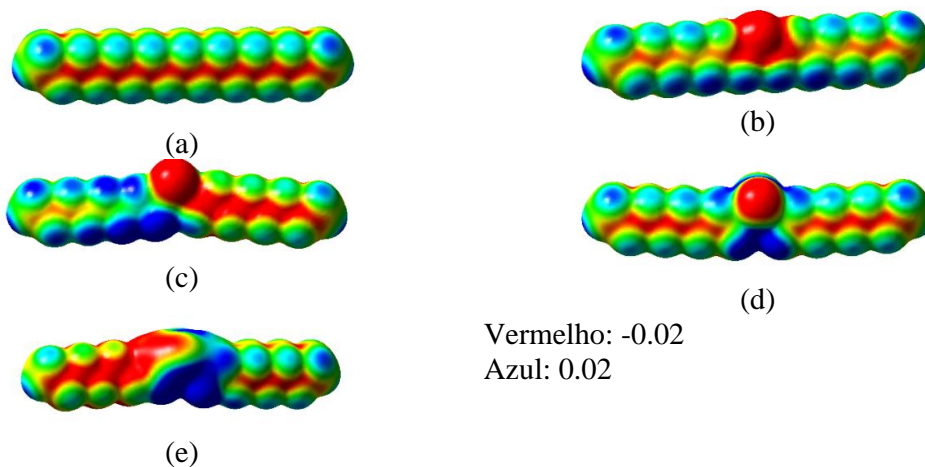


Figura 1: Comparação da densidade eletrônica para o modelo unidimensional dopado, (a) sem dopagem, (b) dopagem com boro, (c) dopagem com alumínio, (d) dopagem com titânio, (e) dopagem com cromo

Conclusões

No que se refere ao estudo da cadeia, levando em consideração a referência para o heptano (C_7H_{16}) e o custo computacional, conclui-se que o sistema contendo 17 átomos seria o ideal, nesse estudo. Em relação ao efeito da dopagem, as propriedades geométricas não sofrem grandes alterações, com valores muito próximos do sistema não dopado, ao passo que as propriedades elétricas apresentam grandes variações, apresentando a menor energia de GAP para a dopagem com cromo, sendo que a maior energia de GAP ocorre para o sistema sem dopagem.

Agradecimentos

Agradecemos à Capes pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] ROBERTSON, J. review article in Mater. Sci. Eng. 2002;37:129
- [2] WU Z., TIAN Z., GUI G., GONG C., YANG S., CU P. K., Applied Surface Science, 276, 31-36, 2013.
- [3] Y. ZHAO AND D. G. TRUHLAR, J. Chem. Phys., 125 (2006), 194101: 1-18.
- [4] MCLEAN A. D. AND CHANDLER G. S., J. Chem. Phys., 72 (1980) 5639-48.
- [5] CCCBDB, <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp>. Acessado em: 14 de junho de 2022.