

Universidade Federal do Maranhão  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Departamento de Química  
Curso de Química Bacharelado

Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva

**Nanotubos de nitreto de gálio interagindo com as moléculas  $FeCl_3$   
e  $CrO_3$ : um estudo *ab initio***

São Luís - MA

2017

Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva

Nanotubos de nitreto de gálio interagindo com as  
moléculas  $FeCl_3$  e  $CrO_3$ : um estudo *ab initio*

Monografia apresentada ao Curso de  
Química da Universidade Federal do  
Maranhão, como requisito para a  
obtenção do grau de Bacharel em  
Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Silvete  
Coradi Guerini

São Luís - MA

2017

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Silva, Caio Vinicius Caetano Ribeiro da.  
Nanotubos de nitreto de gálio interagindo com as  
moléculas  $FeCl_3$  e  $CrO_3$  : Um estudo ab initio / Caio  
Vinicius Caetano Ribeiro da Silva. - 2017.  
38 f.

Orientador(a): Silvete Coradi Guerini.  
Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade  
Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

1. DFT. 2. Nanotubo de GaN. 3. Propriedades  
eletrônicas. I. Guerini, Silvete Coradi. II. Título.

Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva

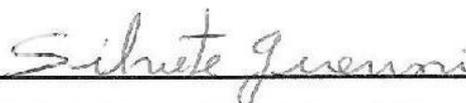
## Nanotubos de nitreto de gálio interagindo com as moléculas $FeCl_3$ e $CrO_3$ : um estudo *ab initio*

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvete Coradi Guerini

Aprovada em 19/01/2017

Banca Examinadora



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvete Coradi Guerini (orientadora)  
Universidade Federal do Maranhão



Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz  
Universidade Federal do Maranhão



Prof. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior  
Universidade Federal do Maranhão

A minha família e amigos.

Inicialmente, gostaria de agradecer a Deus pela existência e por ter conseguido realizar esta monografia.

Aos meus pais, por sempre me apoiarem e sempre terem me ajudado no que quer que eu tivesse precisado de ajuda na vida.

Agradeço também à Universidade Federal do Maranhão pela oportunidade de realizar este trabalho. E de modo especial à professora Silvete Coradi Guerini pela paciência, presença, críticas e principalmente por ter sido minha orientadora neste trabalho.

Aos meus amigos, por sempre terem me estimulado e me influenciarem a ser quem eu sou hoje. E em especial, aos amigos do curso de Química Bacharelado por sempre terem me ajudado quando precisei de ajuda em alguma disciplina ou trabalho.

À FAPEMA, pelo apoio financeiro e pela concessão da minha bolsa de iniciação científica.

Ao LSIM (Laboratório de Simulação) pelo espaço concedido para a realização das minhas pesquisas.

E a todos que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento, evolução e formação dentro desta universidade, ao longo destes 4 anos.

*O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.*

Isaac Newton

## Resumo

Este trabalho apresenta um estudo teórico de nanotubo de GaN interagindo com as moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  através de simulação de primeiros princípios, baseada na teoria do funcional da densidade. Os cálculos de simulação foram realizados utilizando o programa computacional Siesta. Analisamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas das moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  adsorvidas no nanotubo de GaN. Os resultados mostram que as propriedades eletrônicas são afetadas pela interação das moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  com o nanotubo de GaN. Em todos os casos observou-se que os novos níveis de energia aparecem na região do gap e o gap de energia diminui devido à introdução de níveis de defeitos das moléculas na região do gap de energia. Os cálculos também indicam que ambas as moléculas adsorvidas no exterior do GaN interagem com a superfície do nanotubo através de um processo de adsorção química. As moléculas quando colocadas na superfície dos nanotubos de GaN são previstas para se comportarem como aceitadoras de elétrons.

Palavras chave: nanotubo de GaN, DFT, propriedades eletrônicas.

## Abstract

This work presents a theoretical study of nanotube GaN interacting with the molecules  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  through first principles simulations based on density functional theory. The simulation calculations were performed by using the Siesta computer program. We analyzed the structural, energetic and electronic properties of  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  molecules adsorbed on the GaN nanotube. The results show that the electronic properties are affected by the interaction of the  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  molecules with the GaN nanotube. In all cases was observed that new energy levels appear in the gap region and the energy gap was decreases due to the introduction of defect levels of the molecules in the energy gap region. The calculations indicate that both molecules interacts with the GaN nanotube surface through a stronger adsorption process called chemisorption. When the  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$  molecules are interacting with the GaN nanotube surface, they are predicted to be an electron acceptor.

Keywords: GaN nanotube, DFT, electronic properties.

# Lista de Figuras

2.1.	Ilustrações representando na parte (a) a estrutura na fase wurtzita, onde as esferas pretas representam os átomos de Ga e as brancas os átomos de N e na parte (b) estrutura na fase zinc blende, onde as esferas amarelas representam os átomos de Ga e as azuis os átomos de N.....	14
2.2.	Aplicações do GaN e compostos baseados em gálio: (a) LED azul (GaN); (b) Sinal de trânsito (InGaN); (c) Displays extraluminosos: Azul (InGaN), Verde (InGaN) e Vermelho (GaAlAs).....	17
3.1.	Tipos de nanotubos: (a) Nanotubo com configuração Armchair; (b) Nanotubo com configuração ZigZag; (c) Nanotubo com configuração Mista ou Quiral.....	19
3.2.	Imagem dos nanotubos de GaN através de um microscópio eletrônico, a figura inserida mostra uma fratura na interface entre o nanotubo de GaN e o substrato.....	20
5.1.	Ilustração das moléculas (a) $\text{FeCl}_3$ e (b) $\text{CrO}_3$ .....	26
5.2.	Esquema das configurações consideradas.....	27
5.3.	(a) Estrutura otimizada do nanotubo de GaN (10,0) zig-zag interagindo com a molécula $\text{FeCl}_3$ . (b) Esquema estrutural em torno da posição da molécula e o nanotubo.....	28
5.4.	Densidade de estado projetada para o nanotubo de GaN (a) puro e (b) interagindo com a molécula $\text{FeCl}_3$ . Em (b) as linhas preta, vermelha, azul e verde representam os estados do Ga, N, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.....	29
5.5.	Em amarelo, isosuperfície (0,01 estados/Ry) para a densidade de carga do nanotubo de GaN interagindo com a molécula $\text{FeCl}_3$ . O plot refere-se à configuração eletrônica da Figura 5.4 (b) na região entre -6,08 eV a -4,15 eV.....	30

5.6. Configuração relaxada do nanotubo de GaN (10,0) zig-zag interagindo com a molécula CrO <sub>3</sub> .....	31
5.7. Densidade de estados projetada para o nanotubo de GaN (a) puro (b) intercalado com a molécula CrO <sub>3</sub> . Em (b) as linhas preta, vermelha, verde e azul representam os estados do Ga, N, Cr e O, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.....	32
5.8. Em amarelo, isosuperfície (0,01 estados/Ry) para a densidade de carga do nanotubo de GaN interagindo com a molécula de CrO <sub>3</sub> . O plot refere-se à configuração eletrônica da Figura 5.7 nas regiões entre (a) -4.9 eV a -4.5 eV , (b) -3,5 eV a -2,0 eV e (c) -6,4 eV a -5,7 eV.....	33

# Sumário

1	Introdução.....	11
2	Nitreto de Gálio.....	14
3	Nanotubos de Nitreto de Gálio (GaN).....	18
4	Metodologia.....	21
	4.1 Sistemas Multieletrônicos.....	21
	4.2 Teoria do Funcional da Densidade.....	22
5	Resultados.....	24
	5.1 Procedimento de Cálculo.....	25
	5.2 Nanotubos de GaN interagindo com a molécula $FeCl_3$ .....	27
	5.3 Nanotubos de GaN interagindo com a molécula $CrO_3$ .....	31
6	Conclusão.....	34
	Referências.....	37

# Capítulo 1

## Introdução

Materiais na escala nanométrica podem apresentar propriedades interessantes devido as suas dimensões, como por exemplo, maior condutividade elétrica, maior resistência mecânica, estabilidade em temperaturas elevadas e etc [1]. Os efeitos quânticos passam a ser predominantes nesta escala dimensional, e por esta razão, surge a necessidade de se compreender os processos físicos e químicos a nível atômico.

Dentre esses novos materiais, o carbono foi o elemento pioneiro devido a sua grande versatilidade química. Em particular os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas e eletrônicas bastante interessantes, devido a sua dimensionalidade, estrutura e topologia, e por serem os compostos mais rígidos, flexíveis e resistentes a tensões.

Em razão das propriedades apresentadas pelo nanotubo de carbono, iniciou-se uma busca por novos materiais com propriedades iguais ou mais interessantes que as do nanotubo de carbono. O nitreto de boro (BN) foi um dos materiais primeiramente estudados devido ao boro e o nitrogênio serem os primeiros vizinhos do carbono a ganhar destaque, pois possuem algumas propriedades muito semelhantes às do carbono [1]. Em seguida, começou-se a estudar os demais nitretos do grupo III, como o nitreto de alumínio (AlN) e o nitreto de gálio (GaN). O gálio pertence à mesma família do boro, logo propriedades semelhantes poderiam ser encontradas [2]. O nitreto de gálio é um semicondutor importantíssimo para a microeletrônica devido a sua capacidade de conduzir altas quantidades de energia, ter uma

boa resistência térmica, ocupar menos espaço, ser mais leve que a maioria dos semicondutores, extremamente rígido e entre outras características [3].

Atualmente, o GaN é utilizado na fabricação de lâmpadas LED's, discos blu-ray, radares, Televisores LED, amplificadores de alta frequência e etc. Apesar de todas essas aplicações, ele possui um grande gap, o que o torna inviável para algumas aplicações. Para potencializar a sua aplicação é preciso que haja uma redução desse gap. Haja visto que estudos teóricos recentes sobre nanotubos demonstram que estes nanomateriais quando interagem com átomos de outras espécies químicas ou moléculas mostram-se mais estáveis e favoráveis termodinamicamente [4]. Assim, neste estudo, através de simulação computacional, adsorvemos as moléculas de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  no nanotubo de GaN (10,0) com o objetivo de reduzir o gap de energia. Atualmente, através dessas simulações, tornou-se possível o estudo de situações realistas, de sistemas que possuem centenas a milhares de átomos, com um resultado bastante preciso de suas propriedades físicas e químicas, principalmente devido ao avanço das técnicas da mecânica quântica computacional.

No estudo de nanoestruturas, tais simulações, exercem um papel fundamental, visto que tanto a síntese quanto a manipulação de tais materiais exigem o uso de equipamentos muito caros, logo os estudos teóricos além de economizar reagentes, são capazes de prever, previamente, a possibilidade de tal nanoestrutura existir ou não, e as propriedades físicas e químicas destes materiais antes da síntese dos mesmos. Assim, como aconteceu com o nanotubo de nitreto de boro, os nanotubos de nitreto de gálio foram preditos antes da sua síntese [5], sendo assim, os pesquisadores já previam as propriedades que poderiam ser exploradas em tais materiais através das simulações computacionais. Deste modo, os pesquisadores não necessitam sintetizar e testar às cegas todo e qualquer material até obter tal propriedade e poder explorá-la, basta que se faça uma simulação com o material e desta maneira, obter-se-á uma prévia do resultado que ele teria caso houvesse feito a síntese.

Portanto nesta monografia prevemos as propriedades físicas e químicas do nanotubo de nitreto de gálio adsorvido com as moléculas de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  deixando em aberto a síntese destes sistemas.

Esta monografia está organizada de maneira que no capítulo 2 será feita uma breve apresentação sobre o nitreto de Gálio mostrando suas principais fases e aplicações. O capítulo 3 contém informações sobre as características e propriedades dos nanotubos de uma forma geral e mais especificamente do nanotubo de nitreto de gálio. A metodologia aplicada para a realização desse estudo está no capítulo 4. No capítulo 5, serão mostrados os resultados encontrados a partir da investigação das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do sistema estudado. Por fim, no capítulo 6 apresentaremos as conclusões referentes aos resultados obtidos.

## Capítulo 2

### Nitreto de Gálio

O nitreto de Gálio (GaN) é um composto binário constituído de iguais proporções de nitrogênio (N) e de gálio (Ga). É um material extremamente rígido, resistente e semiconductor. É utilizado desde a década de 90 em lâmpadas de LED, mas nos últimos anos, ele tem sido aplicado cada vez mais em projetos de inovação tecnológica devido ao seu potencial para condução de alta energia e fabricação de amplificadores de alta frequência, além de reduzir custos de produção, pois é um material mais leve que ocupa menos espaço que a maioria dos semicondutores [3].

O GaN é um composto sintetizado em laboratório, então de acordo com as condições experimentais de crescimento, a sua forma cristalina pode ser obtida sob diferentes fases. As duas fases cristalinas mais conhecidas são a fase hexagonal (wurtzita) que é a estrutura termodinamicamente mais estável em condições ambientais normais (Figura 2.1 (a)) e a fase cúbica (zinc-blend) que é metaestável (Figura 2.1 (b)). São essas estruturas que geram ao material uma alta resistência.

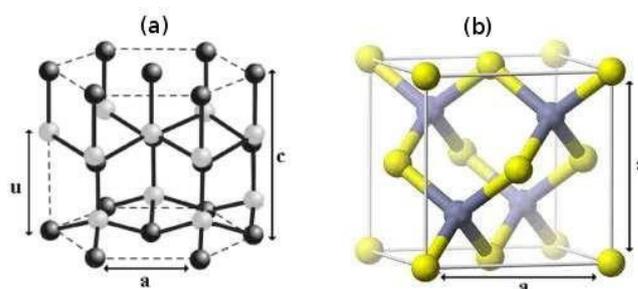


Figura 2.1: Ilustrações representando (a) a estrutura na fase wurtzita e (b) estrutura na fase zinc blende.

Atualmente, a síntese do GaN pode ser realizada de inúmeras formas, no entanto a primeira síntese deste composto ocorreu através de uma autoclave com alta pressão e contendo nitrogênio. O autoclave é configurado para a temperatura de 550°C e pressão de 5000 atm, e em seguida, a solução de amônia é inserida dentro da máquina. Nestas condições, a amônia forma uma solução supercrítica capaz de atacar o Gálio e dissolvê-lo. Após o gálio ser dissolvido em amônia, esta solução é transportada para um compartimento refrigerado por meio de correntes de convecção. Nesta parte do processo, o nitreto de gálio separa-se da solução e começa a formar cristais [6].

Entretanto, existe um grande problema nesta técnica: O tamanho final de cada cristal formado tende a ser muito pequeno (com dimensões entre 25 a 38 mm). Portanto, os pesquisadores, atualmente, buscam novas técnicas de síntese para este composto, com o objetivo de conseguir gerar cristais maiores, mas também com um baixo custo.

A fase hexagonal (cristais wurtizita) do GaN possui gap direto com variação de 3,50 eV a 4K até 3,44 eV a 295K [7]. A sua densidade é equivalente a 6150 kg/m<sup>3</sup>, possui condutividade térmica alta em torno de 130 W/mK a 300K, estabilidade térmica com ponto de fusão de 1973K e alta mobilidade eletrônica em torno de 440 cm<sup>2</sup>/Vs a 300K, logo com tais características pode-se afirmar que este material pode operar em frequências altas e temperaturas elevadas [2]. Um exemplo real desta aplicação são os atuais aparelhos telemóveis que operam em frequências que variam entre 20, 30 ou 40 Gigahertz (GHz). O uso do nitreto de gálio permitiria multiplicar centenas de vezes estas frequências podendo, inclusive, alcançar a faixa de Terahertz [8].

Em relação aos materiais semicondutores, e em especial ao silício que é o material mais utilizado na indústria eletrônica e na indústria de semicondutores de um modo geral, o Nitreto de Gálio apresenta uma enorme vantagem, visto que ele suporta até dez vezes mais voltagem que o silício. Esta característica é de extrema importância para a indústria

eletrônica, pois ela permite a criação de dispositivos que funcionem numa frequência superior à que estamos habituados. Assim como outros semicondutores, o GaN é capaz de emitir luz (do azul ao ultravioleta, no caso do nitreto de gálio) quando estimulado ou conduzir corrente elétrica se submetido a uma diferença de potencial. Tais propriedades fazem do GaN um material bastante cogitado para a construção de dispositivos optoeletrônicos, que se valem tanto dos elétrons condutores de corrente elétrica, quanto dos fótons para processar informação, dispositivos eletrônicos em nanoescala, o qual este trabalho contribui para a sua futura aplicação, e dispositivos detectores bioquímicos [3].

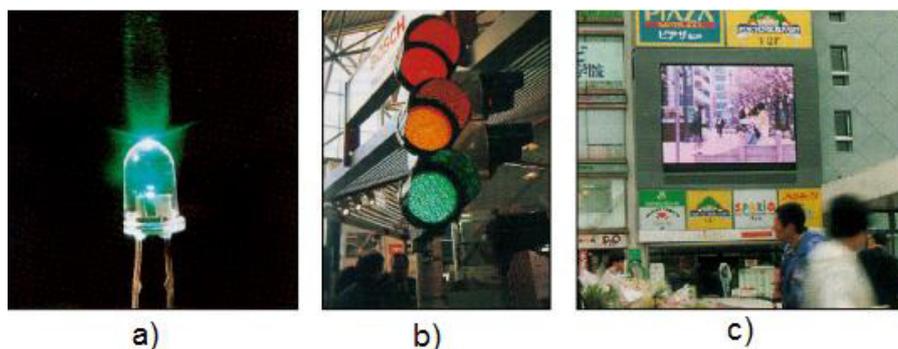
Por esta razão que o GaN possui outra aplicação importante: O setor de LEDs, visto que as lâmpadas fabricadas com o nitreto de gálio podem ser utilizadas em voltagens, correntes e temperaturas superiores do que as lâmpadas de LED fabricadas com silício, que são muito sensíveis a variações no sistema. [6]. Além disso, esta aplicação possui grande importâncias para a economia mundial e para o desenvolvimento sustentável de um modo geral, pois segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), tantas as lâmpadas quanto os transformadores produzidos com esse semicondutor, teriam a capacidade de reduzir em até 25% o consumo de energia mundial [8].

Além dos LEDs, os LASERs baseados em GaN já apresentam viabilidade técnica. No entanto, esta aplicação ainda não possui muita viabilidade comercial, devido à baixa vida útil e ao custo dos LASERs azuis ser bastante alto. A principal aplicação do LASER azul está na substituição dos LASERs vermelhos e infravermelhos. O comprimento de onda da luz azul é menor que o comprimento de onda do vermelho e do infravermelho que são normalmente utilizados para a leitura e gravação em CDs e DVDs.

O LASER usado em aparelhos de CDs é obtido através do arseneto de gálio (GaAs) ou outros semicondutores. Estes materiais ao serem energizados eletricamente, emitem luz com um comprimento de onda em torno de 860 nm. No entanto, esta luz, no comprimento de onda do

infravermelho só pode ler trilhas de gravação que não sejam menores que um micrão de espessura. Em contrapartida, o comprimento de onda que o LASER azul emite equivale a 460 nm, o que permite ler trilhas bem mais estreitas. Isto significa que uma maior quantidade de informações pode ser lida ou armazenada em trilhas de leitura e gravação com a utilização de um LASER baseado em GaN [9].

As aplicações do GaN são das mais variadas dentro da indústria eletrônica, contudo é um material muito utilizado como fonte geradora em dispositivos que emitem luz azul (LEDs e LASERs). Na figura 2.2, é possível visualizar algumas das atuais aplicações do GaN em sistemas luminosos, que vão desde sinais de trânsito até displays comerciais.



*Figura 2.2: Aplicações do GaN e compostos baseados em gálio: (a) LED azul (GaN); (b) Sinal de trânsito (InGaN); (c) Displays extraluminosos: Azul (InGaN), Verde (InGaN) e Vermelho (GaAlAs)*

Os principais implementadores de pesquisas em síntese e propriedades do Nitreto de Gálio são as indústrias de equipamentos eletrônicos como Xerox, Sony, Siemens, Bosch, Hewlett-Packard, Samsung, Nichia, Hitachi e Fujiatsu, além disso também existem grupos de tecnologia ligados a algumas universidades [9].

## Capítulo 3

# Nanotubos de Nitreto de Gálio

A nanociência pode ser definida como o estudo e o conhecimento das técnicas e aplicações das nanotecnologias e está relacionada a diversas áreas do conhecimento humano. Enquanto que a nanotecnologia é a tecnologia que trabalha em escala nanométrica, aplicada à produção de circuitos e dispositivos eletrônicos com as dimensões de átomos ou moléculas.

Os nanomateriais são materiais estruturados com ao menos uma dimensão menor que 100 nm. Este conceito é bastante interessante, visto que ele nos mostra que um nanomaterial não necessariamente deve ser extremamente pequeno, por exemplo, pode-se construir um nanotubo com dez metros de comprimento mas desde que o seu diâmetro seja menor que 100 nm, este material continua sendo uma nanoestrutura.

As nanoestruturas de um modo geral têm chamado muita atenção, desde o final do século XX, devido as suas características peculiares, onde poderão ser utilizadas para a construção de novos dispositivos eletrônicos, tais como sensores, diodos emissores de luz, entre outras aplicações.

Dentre esses materiais, um dos mais estudados é o nanotubo de carbono, o qual possui grande aplicabilidade na indústria e pesquisa em geral, devido as suas propriedades bastante peculiares como a sua alta resistência mecânica e seu caráter metálico ou semicondutor definido apenas pela geometria.

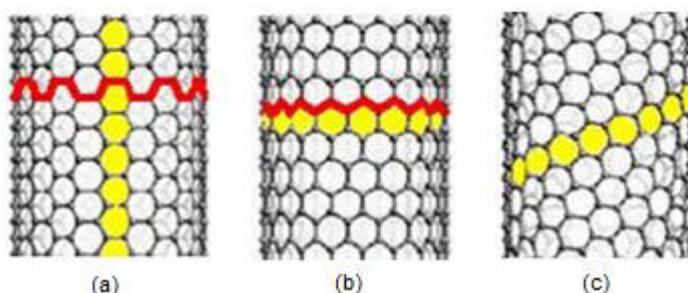
Desde a descoberta dos nanotubos de carbono [10], iniciou-se uma grande busca por novos materiais que também pudessem formar

nanotubos, com o intuito de descobrir neles propriedades tão ou mais interessantes que as do nanotubo de carbono.

Os nanotubos de nitreto de boro (BN) foram um dos primeiros materiais a serem estudados devido ao nitrogênio e o boro serem os primeiros vizinhos do carbono. Este material teve destaque por possuir algumas propriedades muito semelhantes as do nanotubo de carbono. Em seguida, começou-se a estudar os demais nitretos do grupo III, como o nitreto de alumínio e o nitreto de gálio.

Os nanotubos de GaN, assim como os nanotubos de carbono, podem ser descritos como uma folha de GaN do tipo grafeno (hexagonal) enrolada na forma de cilindros com ao menos uma dimensão menor que 100nm [11].

Dependendo da forma como a folha for enrolada podemos obter três tipos de nanotubos, conforme ilustra a Figura 3.1, tem-se a configuração Armchair na Figura 3.1 (a), configuração ZigZag na Figura 3.1 (b) e configuração Mista ou Quiral na Figura 3.1 (c).



*Figura 3.1: Tipos de nanotubos: (a) Nanotubo com configuração Armchair; (b) Nanotubo com configuração ZigZag; (c) Nanotubo com configuração Mista ou Quiral.*

Os trabalhos experimentais e teóricos, realizados com os nanotubos de nitreto de gálio, mostraram que este material é um semicondutor com largo gap de energia. O nanotubo de GaN é uma substância metaestável em relação à fase mais estável do GaN que é o cristal na fase wurtzita. Além disso, os trabalhos de Lee e colaboradores [11] demonstraram que os nanotubos zigzag apresentam gap direto de 2,16 eV que decresce com o decréscimo do diâmetro, enquanto que os nanotubos armchair possuem um

gap indireto de 2,15 eV que permanece constante com a variação do diâmetro.

Do ponto de vista teórico, o nanotubo de GaN é tratado como uma folha hexagonal enrolada na forma de cilindro, porém esta é apenas uma forma de facilitar a compreensão sobre a sua estrutura. Mas, na prática a sua síntese de nanotubos depende de técnicas específicas [2]. Por exemplo, o método do modelo direcionado consiste em, primeiramente, realizar o crescimento vertical de nanofios de Óxido de Zinco (ZnO) com formato hexagonal para servir como molde durante a deposição de GaN. Ao submeter estas nanoestruturas a uma reação de deposição de vapor químico, o GaN cresce por camadas, nos planos laterais destes nanofios de ZnO, o que forma uma fina camada. Após todos os nanofios forem revestidos com uma fina camada de GaN, os moldes de ZnO são removidos por um processo térmico [13].

A Figura 3.2 mostra os nanotubos de GaN, através de um microscópio eletrônico de varredura, sintetizados por Goldberger e colaboradores [13]. De acordo com os autores, uma análise de difração de elétrons da amostra revelou que os nanotubos apresentam estrutura monocristalina orientada ao longo do eixo c e com estrutura da wurtzita. Fazendo uma análise da composição final, constatou-se pouco sinal de Zn. A Figura 3.2 mostra que a maioria das nanoestruturas apresentam forma tubular e possuem apenas uma extremidade aberta, no entanto, alguns nanotubos foram observados com ambas as extremidades abertas

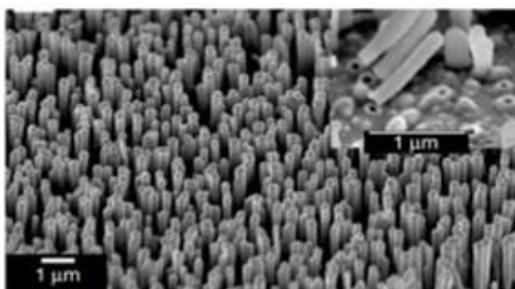


Figura 3.2: Imagem dos nanotubos de GaN através de um microscópio eletrônico.

# Capítulo 4

## Metodologia

### 4.1 - Sistemas Multieletrônicos

Conhecer as propriedades dos materiais tem oferecido à física dos materiais um grande campo de pesquisa. É possível através de simulações computacionais de primeiros princípios determinar as propriedades eletrônicas e estruturais de sólidos e moléculas. Para se determinar estas propriedades é necessário conhecer a função de onda do sistema que esteja sendo investigado. A solução da equação de Schrödinger fornece a função de onda do sistema. A equação de Schrödinger a ser resolvida tem seguinte forma:

$$H\Psi(r,R) = E\Psi(r,R), \quad (4.1)$$

Sendo  $r$  e  $R$  representam as posições dos elétrons e núcleos respectivamente e  $H$  é o operador de Hamilton que pode ser escrito como:

$$H(r; R) = T_n(R) + V_{nn}(R) + T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ne}(r; R) \quad (4.2)$$

Sendo que  $T_n(R)$  corresponde a energia cinética nuclear,  $V_{nn}(R)$  é o potencial repulsivo entre os núcleos,  $T_e(r)$  representa a energia cinética dos elétrons,  $V_{ee}(r)$  refere-se ao potencial repulsivo entre os elétrons e  $V_{ne}(r; R)$  corresponde ao potencial de atração entre o núcleo e os elétrons.

A equação (4.1) possui solução exata apenas para sistemas simples. Para outros sistemas, é necessário fazer uso de métodos teóricos e computacionais da mecânica quântica, além de utilizar aproximações. A primeira aproximação a ser considerada é a aproximação de Born-

Oppenheimer [13] que está fundamentada no fato que os núcleos são muitos mais pesados que os elétrons. Desta forma, os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons. Assim, podemos considerar os elétrons em cada instante de tempo sujeitos a um campo de núcleos fixos. Portanto, pode-se desprezar o termo de energia cinética dos núcleos na Equação (4.2) e considerar constante o termo de energia potencial de interação núcleo-núcleo. Os termos restantes na Equação (4.2) são conhecidos como hamiltoniano eletrônico:

$$H(r; R) = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ne}(r; R) \quad (4.3)$$

A Equação (4.1) com o hamiltoniano descrito pela Equação (4.3) é ainda um problema de solução não viável, devido ao acoplamento eletrônico decorrente da energia potencial elétron-elétron. Uma forma alternativa de resolver a equação de Schrödinger, para o estado fundamental do sistema, é através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual redefine a variável básica do problema como sendo a densidade eletrônica, ao invés da função de onda.

## 4.2 – Teoria do Funcional da Densidade

Esta teoria é adequada para a obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas com muitos elétrons e por isso é muito útil para tratar átomos, moléculas e sólidos em cálculo de estrutura eletrônica na física do estado sólido, visto que reduz o custo computacional e a sua precisão possibilita que sistemas com um maior número de átomos possam ser tratados.

Hohenberg e Kohn (HK) [15] mostraram que a energia do estado fundamental de um sistema pode ser unicamente determinada por sua densidade eletrônica e que toda a informação sobre o mesmo pode ser transferida da função de onda para a densidade eletrônica. E a partir desta densidade pode-se calcular qualquer outra propriedade.

A teoria proposta por Hohenberg e Kohn não incluía a forma explícita para o funcional da densidade, a qual foi proposta por Kohn e Sham ao postularem que o funcional poderia ser decomposto como a soma das contribuições da energia cinética dos elétrons não interagentes, a interação colombiana entre os elétrons e o termo de troca e correlação. O termo de troca surge devido ao princípio de exclusão de Pauli e o termo de correlação aparece devido à interação elétron-elétron ser tratada como uma média, isto é, cada elétron participa do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons. O formalismo de Kohn-Sham expressa a densidade eletrônica em termos de um conjunto de orbitais não interagentes permitindo que a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental sejam obtidas desde que exista uma aproximação razoável para o termo de troca e correlação.

Existem diversas aproximações para o termo de troca e correlação, e uma vez escolhido isto o procedimento adotado é via método autoconsistente.

A aproximação que representa a melhor alternativa quando a densidade eletrônica não for variável é a aproximação do gradiente generalizado (GGA - Generalized gradient approximations), onde o termo de troca e correlação é expresso em termos do gradiente da densidade de carga total, ou seja, através das conhecidas expansões generalizadas em termos de gradiente (GGA).

Outra aproximação que foi utilizada nos cálculos é a do pseudopotencial, na qual os elétrons que circundam o núcleo atômico mais internamente (camadas preenchidas), são fortemente ligados ao núcleo, tendo pouca participação nas ligações químicas (região do caroço). As funções de onda dos elétrons do caroço contribuem principalmente com a ortogonalização das funções de onda dos elétrons de valência com relação aos autoestados do caroço. Na parte mais externa, os elétrons de valência que tem grande participação nas ligações químicas, são fortemente ligados ao núcleo e desta forma determinam a maior parte das propriedades físicas dos sólidos e moléculas. Além disto, os seus orbitais apresentam formas mais suaves.

O método do pseudopotencial foi introduzido com o objetivo de simplificar os cálculos da estrutura eletrônica, o qual consiste em substituir os elétrons do caroço e do forte potencial iônico por um pseudopotencial que atua em pseudofunções de onda de valência. As funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente na região do caroço, a fim de manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons dessa região. Sendo assim, torna-se custoso uma representação das funções de onda de valência nessa região por ondas planas, pois muitas dessas são necessárias para uma representação adequada das funções de onda na região de caroço. Com o método dos pseudopotenciais, tornou-se possível, na prática, a representação por ondas planas. Isto justifica a substituição do forte potencial coulombiano por um potencial mais suave, o pseudopotencial, e a substituição das funções de onda de valência por uma pseudofunção de onda suave e sem nodos, igual a função de onda dos elétrons de valência além de um dado raio de corte. Com isso, o número de ondas planas necessárias para a representação da pseudofunção de onda é menor que o necessário para representar a função de onda de valência, fazendo com que o tempo computacional seja reduzido.

# Capítulo 5

## Resultados e discussões

### 5.1 – Procedimento de cálculo

Como dito anteriormente, com a finalidade de melhor entender as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de nitreto de gálio (GaN) quando moléculas são adsorvidas em sua parede externa, realizamos um estudo de primeiros princípios para descrever o comportamento dos nanotubos interagindo com o  $\text{FeCl}_3$  e com a molécula  $\text{CrO}_3$  em diferentes configurações.

Para investigarmos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do nanotubo de GaN (10,0) interagindo com as moléculas de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  consideramos um nanotubo com 80 átomos (40 Ga e 40 N) mais os 4 átomos da molécula, com célula unitária de aproximadamente 8,50 Å. Para tanto, fizemos uso de simulações computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT) [15] implementada no programa computacional Siesta [16]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação linear de orbitais pseudo-atômicos dupla zeta mais polarização (DZP), com uma energia de *shift* de 0,05 eV. Para o potencial de troca e correlação utilizamos a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [17] e o pseudopotencial de norma conservada foi utilizado para descrever a interação entre os elétrons do caroço e os elétrons de valência [18]. Um raio de *cutoff* de 250 Ry foi empregado para representar a densidade de carga.

A zona de Brillouin foi representada por 18 pontos *k*'s ao longo da direção  $\Gamma$ -X na forma proposta por Monkhorst-Pack [19]. Em todas as configurações estudadas, os átomos envolvidos foram completamente

relaxados até que a força sobre cada coordenada atômica fosse menor que  $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$ .

Como descrito anteriormente, estudos tem relatado que as propriedades das moléculas em escala nanométrica são fortemente dependentes da geometria e da presença de defeitos e impurezas em sua estrutura. Portanto, neste trabalho propomos a adsorção de duas moléculas na superfície do nanotubo de GaN com o intuito de modificar as suas propriedades físicas e químicas. Desta forma, consideramos o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e o trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ), as quais foram escolhidas devido as suas peculiaridades de comportar-se tanto como aceitadoras de elétrons (ácido de Lewis) quanto doadoras de elétrons (base de Lewis).

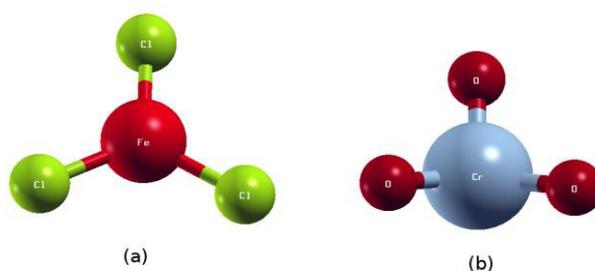


Figura 5.1: Ilustração das moléculas (a)  $\text{FeCl}_3$  e (b)  $\text{CrO}_3$ .

As moléculas de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  foram colocadas na superfície externa do nanotubo em diferentes posições como mostrado na Figura 5.2, o que gerou cinco sistemas diferentes: o átomo de Fe (Cr) ocupando a posição em cima do átomo de Ga (N) (denominada configuração AA), o átomo de Fe (Cr) ocupando a posição no centro do hexágono (configuração CH), o átomo de Fe (Cr) ocupando a posição no centro da ligação Ga-N (configuração CL).



Figura 5.2: Esquema das configurações consideradas.

A estabilidade energética das configurações consideradas foi determinada através da energia de ligação ( $E_{lig}$ ) definida pela expressão:

$$E_{lig} = E_T[tubo + M] - E_T[tubo] - E_T[M], \quad (5.1)$$

sendo  $E_T[tubo + M]$  representa a energia total para o sistema formado pelo nanotubos de GaN mais a molécula ( $FeCl_3$  ou  $CrO_3$ ).  $E_T[tubo]$  é a energia total do nanotubo de GaN puro e  $E_T[M]$  equivale a energia total da molécula isolada.

## 5.2 – Nanotubo de GaN interagindo com a molécula $FeCl_3$

A análise das propriedades estruturais das configurações estudadas mostrou que nas configurações em que o átomo de Fe aproximava-se da parede do tubo, ou seja, nas configurações AA, CH e CL a molécula migrou para a configuração onde o cloreto férrico é adsorvido na parede do nanotubo através de uma ligação intermolecular entre o átomo de Fe da molécula  $FeCl_3$  e o átomo N do nanotubo, como mostrado na Figura 5.3. Podemos inferir que a migração da molécula para formar a ligação Fe-N deve-se ao fato do N ser mais eletronegativo que o Ga, além disso, ele possui um par de elétrons desemparelhado, o que em adsorção, é um sítio ativo propício à adesão de moléculas eletrofílicas ou ácidos de Lewis (moléculas receptoras de elétrons). Determinamos que a ligação formada entre os átomos de Ferro e Nitrogênio após a relaxação estrutural é da ordem de 1,99 Å, a qual inicialmente era de 2,40 Å. Na Figura 5.3 (b) mostramos as ligações Ga-N mais relevantes formadas, sendo que as ligações formadas entre os átomos 1-2 e 1-3 são da ordem de 1,92 Å, enquanto que a ligação formada entre os átomos 1-4 é da ordem de 2,04 Å, sendo que no nanotubo puro essas ligações são da ordem de 1,81 Å e 1,88

Å, respectivamente. As ligações encontradas para o nanotubo puro estão em boa concordância com a literatura [20].

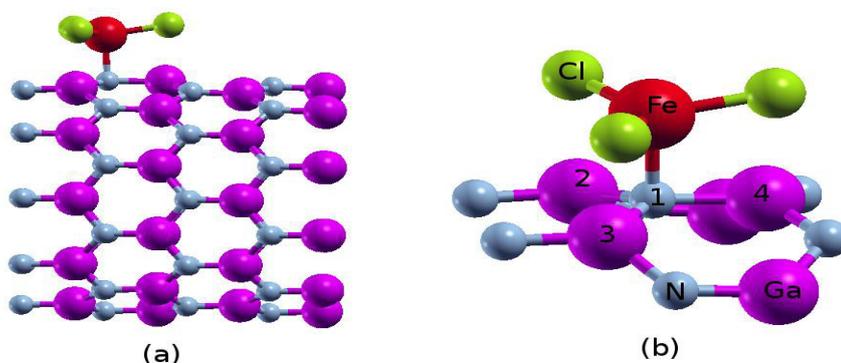


Figura 5.3: (a) Estrutura otimizada do nanotubo de GaN (10,0) zig-zag interagindo com a molécula FeCl<sub>3</sub>. (b) Esquema estrutural em torno da posição da molécula e o nanotubo.

A energia de ligação calculada através da Equação 1 para a configuração mais estável que no caso é a configuração em que o átomo de Fe liga-se ao átomo de N, foi de -2,71 eV.

As propriedades eletrônicas do nanotubo de GaN interagindo com a molécula FeCl<sub>3</sub> são analisadas através da densidade de estados projetada (PDOS). Na Figura 5.4 (a) plotamos a PDOS para o spin up e spin down para o nanotubo de GaN puro, para fins de comparação. Podemos observar que há a mesma contribuição do spin up e spin down, ou seja, este sistema não apresenta magnetização. O sistema puro é semicondutor com um gap de energia de aproximadamente 2,35 eV, o qual está em boa concordância com o obtido por Chen e colaboradores [21]. Na Figura 5.4 (b) plotamos a PDOS do nanotubo de GaN interagindo com a molécula FeCl<sub>3</sub>, onde a Ga (linha preta), N (linha vermelha), Fe (linha azul) e Cl (linha verde) representam os átomos com spin up e spin down. Quando a molécula FeCl<sub>3</sub> interage com o nanotubo de GaN mudanças significativas ocorrem nas propriedades eletrônicas. A primeira mudança que observamos é que níveis de defeitos aparecem, devido à presença da molécula, na região do gap de energia fazendo com que o de gap de energia seja reduzido para 0,26 eV. A Figura também mostra um deslocamento de 1,07 eV do nível de Fermi para a banda de valência, quando comparamos diretamente a PDOS dos dois

sistemas. Este comportamento evidencia que a molécula atua como doadora de elétrons. Os níveis localizados na região do gap de energia recebem maior contribuição principalmente dos estados de spin down do átomo de Fe e menor contribuição do átomo de Cl. Na região entre -9,0 eV e -7,5 eV os níveis de energia sofrem modificações devido à hibridização entre os orbitais da molécula e do nanotubo, o que sugere uma interação covalente entre a molécula e o nanotubo.

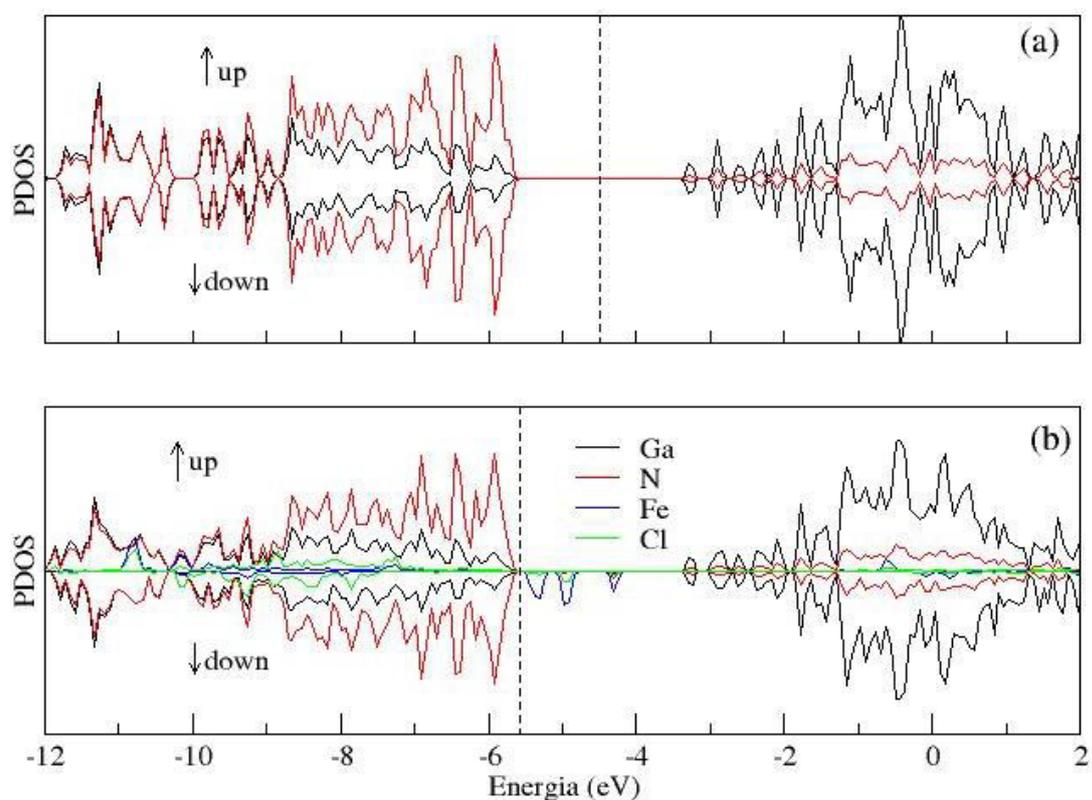


Figura 5.4: Densidade de estado projetada para o nanotubo de GaN (a) puro e (b) interagindo com a molécula  $\text{FeCl}_3$ . Em (b) as linhas preta, vermelha, azul e verde representam os estados do Ga, N, Fe e Cl, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.

Através da população de Mülliken, determinamos que a molécula  $\text{FeCl}_3$  transfere 0,1  $e^-$  para o nanotubo de GaN. A transferência de carga ocorre devido à adsorção química dos átomos Fe e Cl com os átomos Ga ou N do nanotubo de GaN. Neste sistema, através da população de Mülliken calculamos o momento magnético total para a molécula  $\text{FeCl}_3$  interagindo com o nanotubo de GaN sendo o momento magnético total igual a 4,42  $\mu\text{B}$ ,

o que está próximo do momento magnético total da molécula isolada, por nós calculado, que vale  $5,00 \mu\text{B}$ . Portanto, podemos inferir que a magnetização do sistema deve-se exclusivamente à molécula de  $\text{FeCl}_3$ .

Na Figura 5.5 apresentamos a densidade de estados de energia que aparecem na Figura 5.4 (b) na região de  $-6,08 \text{ eV}$  a  $-4,15 \text{ eV}$  (ver Figura 5.4 (b)) para a isosuperfície de  $0,01$  estados/Ry. Sendo que a Figura 5.5 (c) mostra a densidade de carga para o estado que aparece na região entre  $-5,03 \text{ eV}$  a  $-4,15 \text{ eV}$  da PDOS (ver Figura 5.4 (b)). Este nível tem maior contribuição do átomo de Fe, com menor contribuição do átomo de N. Na Figura 5.5 (b) mostramos a densidade de carga para o estado localizado entre  $-5,48 \text{ eV}$  a  $-5,15 \text{ eV}$ , este estado corresponde ao orbital molecular mais baixo desocupado (*lowest unoccupied molecular orbital – LUMO*), e a contribuição deste nível é exclusiva do átomo de Fe, para a isosuperfície considerada. O plot do orbital molecular mais alto ocupado (*highest occupied molecular orbital – HOMO*), na Figura 5.5 (a), mostra que a contribuição deste nível é dos orbitais “p” dos átomos de nitrogênio do nanotubo.

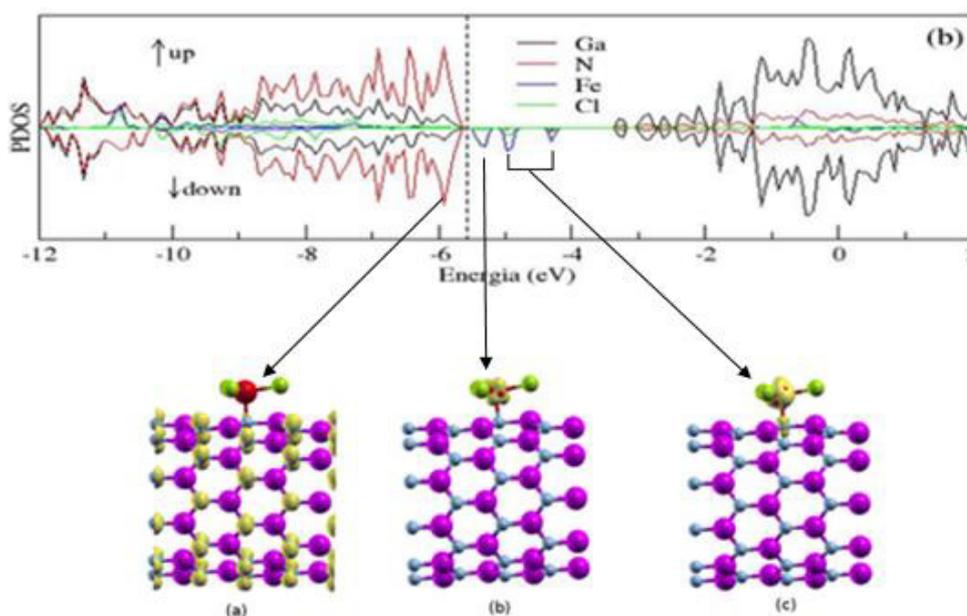


Figura 5.5: Em amarelo, isosuperfície ( $0,01$  estados/Ry) para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de GaN interagindo com a molécula  $\text{FeCl}_3$ . O plot refere-se à configuração eletrônica da Figura 5.4 (b) na região entre  $-6,08 \text{ eV}$  a  $-4,15 \text{ eV}$ .

### 5.3 – Nanotubo de GaN interagindo com a molécula $\text{CrO}_3$

As configurações analisadas para o nanotubo de GaN interagindo com a molécula  $\text{CrO}_3$  foram as mesmas consideradas para o nanotubo de GaN interagindo com a molécula  $\text{FeCl}_3$ , conforme mostra a Figura 5.6. De maneira similar ao que ocorreu na configuração com o  $\text{FeCl}_3$ , a molécula de  $\text{CrO}_3$  deslocou-se para cima do átomo de nitrogênio. Nesta configuração observamos que a molécula  $\text{CrO}_3$  é adsorvida na parede do nanotubo deformando a estrutura do nanotubo nesta região. O átomo de Cr forma uma ligação com o átomo de N de 1,68 Å, sendo que a distância inicial entre o nanotubo de GaN e a molécula era de 2,40 Å.

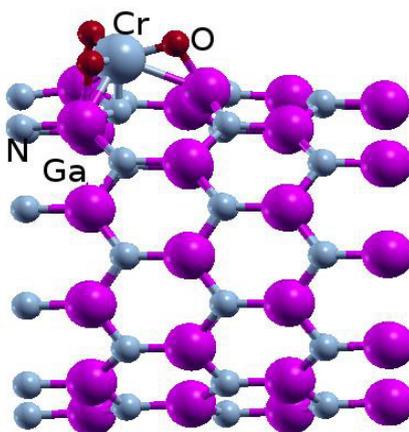


Figura 5.6: Configuração relaxada do nanotubo de GaN (10,0) zig-zag interagindo com a molécula  $\text{CrO}_3$ .

A energia de ligação do nanotubo de GaN interagindo com a molécula de  $\text{CrO}_3$  foi calculada através da Equação 1 e equivale a -5,33 eV. Este valor de energia de ligação mostra que adsorção ocorre via processo químico. Através da população de Mülliken determinamos que a molécula  $\text{CrO}_3$  doa 0,09  $e^-$  para o nanotubo de GaN.

As propriedades eletrônicas dos sistemas do nanotubo de GaN interagindo com a molécula de  $\text{CrO}_3$  foram analisadas através da densidade

de estados projetada (PDOS). Sendo que na Figura 5.7 (a) plotamos a PDOS para o nanotubo de GaN puro. A Figura 5.7 (b) mostra a PDOS do nanotubo de GaN mais a molécula de  $\text{CrO}_3$ , onde as linhas preta, vermelha, verde e azul representam os átomos de Ga, N, Cr e O, respectivamente.

O gap de energia calculado para o nanotubo de GaN puro vale 2,35 eV, enquanto que para o sistema do nanotubo mais molécula encontramos um gap de energia de 1,31 eV. A Figura 5.7 (b) também mostra o deslocamento de 0,82 eV do nível de Fermi para a banda de valência, quando comparamos diretamente com a PDOS do nanotubo puro. De acordo com nossos cálculos, este comportamento evidencia que o  $\text{CrO}_3$  atua como um doador de elétrons.

Outra mudança que ocorre quando comparamos o sistema puro com o sistema com a molécula de  $\text{CrO}_3$  adsorvida é que níveis aparecem na região do gap de energia. Estes novos níveis aparecem devido à presença da molécula e são os responsáveis pela redução do gap de energia.

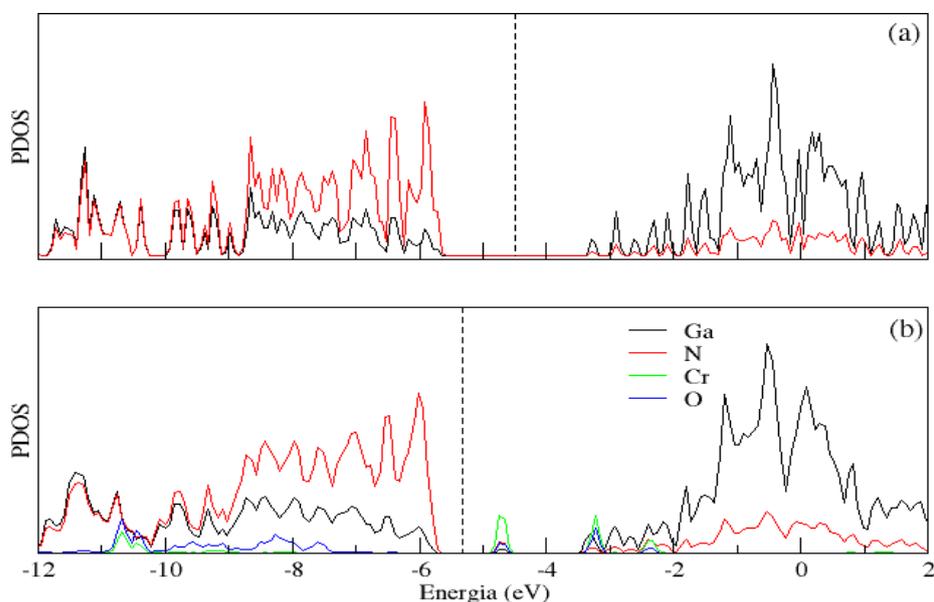


Figura 5.7: Densidade de estados projetada para o nanotubo de GaN (a) puro (b) intercalado com a molécula  $\text{CrO}_3$ . Em (b) as linhas preta, vermelha, verde e azul representam os estados do Ga, N, Cr e O, respectivamente. A linha vertical pontilhada representa o nível de Fermi.

Na Figura 5.8 (a), (b) e (c) apresentamos a densidade de carga no local do nanotubo de GaN interagindo com a molécula  $\text{CrO}_3$ . Para os estados compreendidos nas regiões entre -6,4 eV a -5,7 eV, -4,9 eV a -4,5 eV e -3,5 eV a -2,0 eV, respectivamente, da PDOS mostrada na Figura 5.7 (b), podemos observar que para o valor de 0,01 estados/Ry, em que os estados na região do gap de energia pertencem principalmente aos átomos da molécula (Figura 5.8 (b) e (c)), enquanto que na Figura 5.8 (a) os estados pertencem unicamente aos átomos de nitrogênio do nanotubo de GaN. Todos esses estados estão em concordância com os resultados encontrados na PDOS.

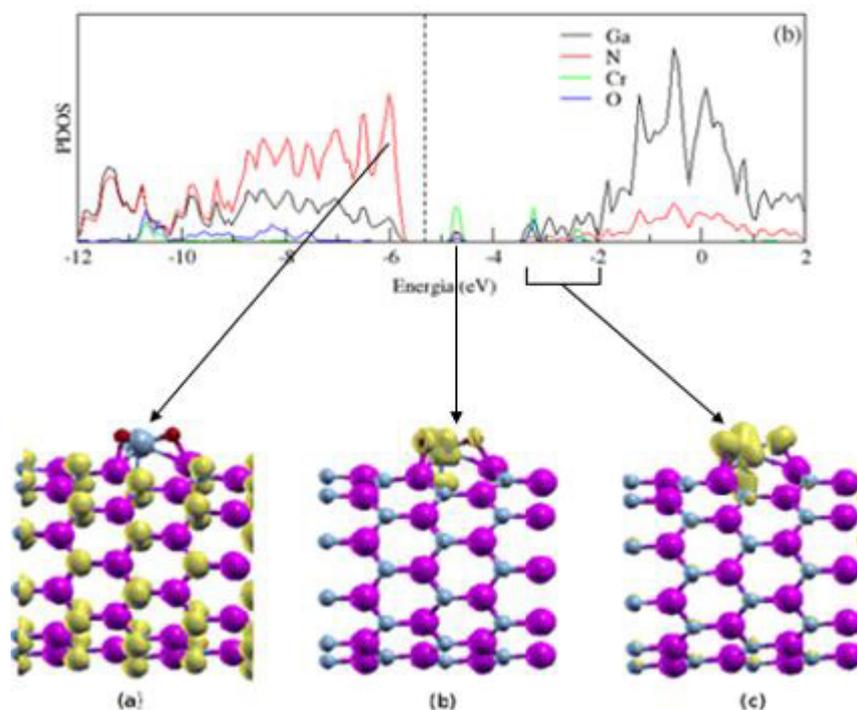


Figura 5.8: Em amarelo, isosuperfície (0,01 estados/Ry) para a densidade de carga local dos estados do nanotubo de GaN interagindo com a molécula de  $\text{CrO}_3$ . O plot refere-se à configuração eletrônica da Figura 5.7 nas regiões entre (a) -6,4 eV a -5,7 eV, (b) -4,9 eV a -4,5 eV, (c) -3,5 eV a -2,0 eV.

# Capítulo 6

## Conclusão

Na análise estrutural dos sistemas estudados, verificamos que na configuração mais estável, para cada sistema, ocorre a formação de ligações Fe-N e Cr-N quando as moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ , respectivamente são adsorvidas na superfície externa dos nanotubos de GaN. Foi observado também, a deformação na estrutura do nanotubo na adsorção da molécula de  $\text{CrO}_3$  no nanotubo, o que indica que esta molécula possui tendência a reagir com o nanotubo.

As propriedades eletrônicas do nanotubo de GaN puro são afetadas pela adsorção das moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ . Ao analisar a densidade de estados projetada (PDOS), é possível observarmos que no caso do nanotubo de GaN puro interagindo com as moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ , o nível de Fermi é deslocado para região da banda de valência, e ao comparar diretamente a PDOS do nanotubo de GaN puro com a do nanotubo de GaN mais a molécula, pode-se afirmar que as moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  possuem o comportamento de um ácido de Lewis (aceitadoras de elétrons). Além disso, também é possível observar, através da PDOS, que novos níveis de energia aparecem na região do gap de energia e o gap diminui, em ambos os casos, quando as moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  são adsorvidas na parede do nanotubo.

O cálculo da energia de ligação indica que ambas as moléculas na parede externa do nanotubo de GaN interagem com a superfície do nanotubo de GaN através de um processo de adsorção química, também chamado de quimissorção, que se caracteriza por ser um processo irreversível, ao contrário de uma adsorção física. Em razão das moléculas de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$  serem capazes de modificar as propriedades eletrônicas do nanotubo de GaN através de um processo de quimissorção, novas

possibilidades são abertas para aplicações deste material em nanodispositivos eletrônicos, no futuro.

## REFERÊNCIAS

- [1] SEREJO, J. A. S. **Nanotubos de BN interagindo com moléculas  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrO}_3$ : uma abordagem de primeiros princípios**. 47 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [2] COLUSSI, M. L. **Investigação teórica sobre possíveis aplicações na eletrônica de nanofios de AlN, GaN e InN: Um estudo de primeiros princípios**. 122 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências Exatas Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, 2012.
- [3] HECKE, C. **Nitreto de gálio: indispensável na sua vida e você nem sabia**. Disponível em: <<https://www.tecmundo.com.br/ciencia/28822-nitreto-de-galio-indispensavel-na-sua-vida-e-voce-nem-sabia.htm>>. Acesso em: 10 Jan. 2017.
- [4] CHERMAHINI, A. T. A. N.; FARROKHPOUR, H. **Applied Surface Science**, 320, 2014.
- [5] BLASE, X. et al. Stability and Band-gap Constancy of Boron Nitride nanotubes. **Europhysics Letters**, n. 2, p. 335-340, 1994.
- [6] FERNANDES, V. K.; MARTENDAL, C. P. **O novo coração dos eletrônicos**. Disponível em: <<http://engenheirodemateriais.com.br/tag/nitreto-de-galio>>. Acesso em: 12 Jan. 2017.
- [7] MONEMAR, B. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. **Physical Review B**, v. 10, n. 2, p. 676, 1974.
- [8] INMESOL. **O nitreto de gálio: firme candidato para a eletrônica moderna**. Disponível em: <<http://www.inmesol.pt/blog/o-nitreto-de-galio-firme-candidato-para-a-eletronica-moderna>>. Acesso em: 28 Dez. 2016.
- [9] DI LELLO, B. C. **Síntese de pós de nitreto de gálio por reação gás-sólido utilizando carbono como agente redutor**. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.
- [10] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, UK, v.354, n.6348, p.56-58, 1991.
- [11] SAITO, R. et al. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Imperial College Press (London), 1999.

- [12] LEE, S. M. et al. Stability and electronic of GaN nanotubes from density-functional calculations, **Physical Review B**, v. 60, n. 11, p. 7788-7791, 1999.
- [13] GOLDBERGER, J. et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes. **Nature**, v. 422, p. 599-602, 2003.
- [14] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, 84:457-484, 1927.
- [15] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, USA, v. 136, p. B864, 1964.
- [16] ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, 215:809-817, 1999.
- [17] PERDEW et al. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, 77(18):3865-3868, 1996.
- [18] TROULLIER N.; MARTINS, J. L. **Physical Review B**, 43:1993–2006, 1991.
- [19] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. **Physical Review B**, 13:5188–5192, 1976.
- [20] KHAN, M. S.; SRIVASTAVA, A. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 775 (2016) 243- 250.
- [21] CHEN, G-X. ZHANG, Y. WANG, D-D. Zhang, J-M. **Physica E**, 43, 2010.